

Entwicklung neuer latenter Beschleuniger für Epoxidklebstoffe

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Philipp Reuther

Geboren in Ludwigshafen am Rhein

Düsseldorf, Oktober 2021

aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Berichtersteller:

1. Frau Prof. Dr. Laura Hartmann

2. Herr Prof. Dr. Dr. h.c. Helmut Ritter

Tag der mündlichen Prüfung: 24.01.2022

Diese Arbeit wurde im Zeitraum zwischen Juli 2017 bis Oktober 2021 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Laura Hartmann angefertigt.

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Diese Dissertation wurde weder in der vorliegenden noch in ähnlicher Form bei einer anderen Institution eingereicht, noch wurden bisher anderweitige Promotionsversuche meinerseits unternommen.

Düsseldorf, den 14.10.2021.

Philipp Reuther

Danksagung

Zunächst möchte ich Frau Prof. Dr. Laura Hartmann für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in ihrer Arbeitsgruppe anfertigen zu können danken. Ich danke ihr für ihre Unterstützung und die motivierenden Gespräche während dieser Zeit, die mir geholfen haben fachlich, sowie persönlich zu wachsen.

Daneben gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Helmut Ritter für die Übernahme des Zweitgutachtens, für die vielen interessanten und anregenden fachlichen Gespräche und seine zahlreichen aufgewendeten Stunden, welche maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Weiterhin möchte ich Herrn Dr. Christian Schuh und Herrn Klaus Keite-Telgenbüscher für die gute Kooperation und sämtliche Unterstützung während dieser Zeit danken.

Mina Tabatabai danke ich für ihre Ansprechbarkeit bei sämtlichen fachlichen Fragen und auch für ihren Einsatz für den Arbeitskreis, sowie die Korrektur des Experimentalteils.

Ich bedanke mich bei Stephanie Scheelen und Sonja Coors neben den zahlreichen Aufnahmen der GPC-Spektren insbesondere für die Unterstützung im Laboralltag.

Außerdem möchte ich mich beim „Team Makro“ namentlich Sophia Boden, Markus Giesler, Dimitri Wilms und Alexander Banger bedanken, dafür, dass sie die vielen im Praktikum verbrachten Stunden zu einem Erlebnis gemacht haben.

Ich danke Katrin Glücks, Philipp Dünwald und David Sundermann, die im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten einen Beitrag an der Bearbeitung der Themenstellung dieser Arbeit hatten.

Ich danke Patrick Konietzny, Theresa Seiler, Michele Illmann, Christoph Gerke, Mischa Baier, Alexander Strzelczyk, Melina Feldhoff, Lorand Bonda, Luca-Cesare Blawitzki, sowie dem restlichen Arbeitskreis und allen die ich an dieser Stelle vergessen habe, die die Zeit zu einer unvergesslichen gemacht haben.

Ich danke Herrn Dr. Peter Tommes für die massenspektrometrischen Aufnahmen. Ich danke Frau Maria Breuer und Herrn Mohanad Aian für die Durchführung der NMR-Messungen.

Ganz besonders danke ich Tanja Paul für die gemeinsame Zeit, die gemeinsamen Kaffeepausen und dafür, dass man sich immer auf dich verlassen kann. Ohne dich wäre alles nur halb so schön gewesen.

Mein letzter Danke gilt meinen Eltern, die mich während des gesamten Studiums unterstützt haben und ohne die diese Arbeit unmöglich gewesen wäre.

Kurzzusammenfassung

Ein-Komponenten-Epoxidsysteme finden unter anderem in Klebefilmen Anwendung, diese weisen allerdings aufgrund der vorherigen Vermischung der Komponenten meist nur geringe Lagerfähigkeiten auf. Die vorliegende Arbeit befasst daher sich in ihrem Kern mit der Entwicklung neuer Beschleuniger für die Härtung von Epoxidharzen mit Dicyandiamid (DCDA), welche sowohl über eine hohe Latenz verfügen und damit lange Lagerzeiten bei Raumtemperatur ermöglichen, sowie gleichzeitig zu einer Reaktivitätssteigerung und somit zu einer effizienteren Aushärtung von Verklebungen beitragen. Niedermolekulare Imidazole werden bereits als Beschleuniger für mit DCDA härtende Epoxidsysteme eingesetzt, jedoch sind bisher keine polymeren Beschleuniger mit einer gewünschten hohen Latenz bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden höhermolekulare Beschleuniger synthetisiert, deren temperaturabhängiges Verhalten, sowie die Reaktion der Härtung von Epoxidharzen untersucht und die Eignung zum Einsatz in Ein-Komponenten-Epoxidsystemen überprüft. Dieses Konzept beruht auf der thermoresponsiven Schaltbarkeit der Beschleuniger, welche durch eine temperaturabhängige Kompatibilitätssteigerung dieser in Epoxidharzen erreicht wird.

In einem ersten Teil wurden zunächst Imidazol- und Pyridin-haltige Reaktivmonomere mit Co-Monomeren zur Einstellung der Polymereigenschaften frei radikalisch polymerisiert und die erhaltenen Methacrylat-basierten Copolymere als Beschleuniger der Epoxid-Härtungsreaktion eingesetzt. In der mikroskopischen Betrachtung lagen die polymeren Beschleuniger zunächst bei niedrigen Temperaturen phasensepariert vor, wobei eine spontane Löslichkeitserhöhung bei höheren Temperaturen zu beobachten war. Dies entspricht der gewünschten Schaltbarkeit der Beschleuniger, welche somit erst bei Temperaturerhöhung und unter Härtungsbedingungen reaktiv vorliegen. Dabei konnte ein Zusammenhang der jeweiligen Kompatibilität zwischen den polymeren Beschleunigern und dem eingesetzten Epoxidharz von der Polymerzusammensetzung festgestellt werden. Diese hatte einen direkten Einfluss auf die durch Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) untersuchte Lagerfähigkeit und Reaktivität im genutzten System und bestimmte die Effektivität der Beschleuniger durch den Gehalt an zugänglichen reaktiven Einheiten. Beispielsweise führte der Einbau von Monomeren mit polaren Funktionen zu einer verbesserten Stabilität der Copolymere, so konnte durch den Einsatz von Harnstoff- oder Imid-haltigen Monomeren die Latenz im eingesetzten System erhöht werden.

Im zweiten Teil wurden Imidazol-haltige Urethane synthetisiert und als eine weitere Beschleuniger-Klasse untersucht. Im Vergleich zu den Copolymeren aus dem ersten Teil der Arbeit können gezielt Urethane mit niedrigerem Molekulargewicht erhalten und der Einfluss dieses auf die Löslichkeit der Beschleuniger verfolgt werden. Hierzu wurden niedermolekulare,

oligomere und polymere Imidazol-haltige Urethane synthetisiert und als Beschleuniger in der Härtung mit DCDA eingesetzt. Für diese war ebenso, wie für die zuvor betrachteten Methacrylat-Systeme, eine Abhängigkeit der Reaktivität und Lagerfähigkeit von der Zusammensetzung zu verfolgen. Zudem konnte durch die Variation des Molekulargewichtes gezielt Einfluss auf die Löslichkeit im eingesetzten Epoxidharz und damit auf die genannten Parameter genommen werden. Vergleichbare niedermolekulare Beschleuniger waren hoch reaktiv, allerdings wenig lagerfähig, während lagerbeständige Imidazol-haltige Polyurethane eine geringere Reaktivität aufwiesen. Für Oligomere im Übergangsbereich konnte dagegen hohe Reaktivitäten bei gleichzeitig hoher Latenz erzielt werden. Im Vergleich mit den Methacrylat-basierten Beschleunigern aus dem ersten Teil war die Reaktivität der Imidazol-haltigen Oligourethane nochmals verbessert, die Lagerfähigkeit dabei nur geringfügig verringert.

Ausgewählte Beschleuniger beider Klassen wurden anschließend auf ihre Einsatzfähigkeit in Epoxid-Klebefilmen überprüft und mit einem industriellen Standardbeschleuniger verglichen. Hierzu wurden diese Beschleuniger einer industriell genutzten Klebmasse zugesetzt, welche anschließend zu Klebefilmen weiterverarbeitet wurde. Mit diesen Klebefilmen wurden Edelstahlprüfkörper verklebt und die mechanischen Eigenschaften der Verklebung nach der Härtung in einem Zug-Scher-Test, sowie die Reaktivität und Lagerfähigkeit durch DSC-Messungen untersucht. Hierbei wurde aufgrund der vorliegenden Phasenseparation bei niedrigen Temperaturen eine ausgezeichnete Latenz festgestellt, während der Kompatibilitätszugewinn unter Härtingsbedingungen die Erzielung hoher Klebefestigkeiten ermöglichte. Somit konnte erfolgreich die Eignung der entwickelten Beschleuniger für diese Anwendung gezeigt werden.

Ergänzend zur Entwicklung von neuen Beschleunigern wurde in ersten Ansätzen der Einsatz modifizierter Härter für Epoxid-Klebstoffe überprüft. Für Produkte aliphatischer Amine und Anhydride konnte dabei eine den entsprechenden Phasenübergängen zuzuordnende Reaktivität festgestellt werden. Diese Verbindungen waren allerdings wenig lagerfähig, jedoch könnte diese von der Phasenübergangstemperatur gesteuerte Reaktivität als Ansatz für zukünftige Arbeiten aufgegriffen werden.

Zusammenfassend präsentiert die vorliegende Arbeit ein neues Konzept zur Entwicklung latenter, hochreaktiver Beschleuniger für Epoxid-basierte Klebstoffe. Dieses Konzept kann für zwei Klassen - Polymethacrylate und Oligourethane – erfolgreich demonstriert werden. Basierend auf den vorliegenden Ergebnissen sind nun weitere polymere Beschleuniger, sowie potenziell Härter auch für andere Klebstoffsysteme denkbar.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen.....	4
2.1	Epoxidharze	4
2.1.1	Härtung von Epoxidharzen	5
2.1.2	Dicyandiamid als latenter Härter.....	7
2.1.3	Beschleunigung der Härtung von Epoxidharzen mit Dicyandiamid	10
2.1.4	Latente Imidazol-Beschleuniger für die Härtung mit Dicyandiamid	11
2.1.5	<i>N</i> -Aryl- <i>N'</i> , <i>N'</i> -dialkylharnstoffe als latente Beschleuniger für die Härtung mit Dicyandiamid.....	16
2.2	Epoxid-Klebstoffe.....	17
2.2.1	Theorien der Adhäsion	18
2.2.2	Adhäsion von Epoxidklebstoffen auf Metalloberflächen	20
2.2.3	Formulierung von Epoxidharzklebstoffen	20
2.3	Dynamische Differenzkalorimetrie	23
2.3.1	Grundlagen der dynamischen Differenzkalorimetrie.....	23
2.3.2	Untersuchung von Epoxid-Systemen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie.	23
3	Aufgabenstellung	25
4	Ergebnisse und Diskussion.....	26
4.1	Entwicklung neuer Beschleuniger für die Härtung von Epoxidharzen mit Dicyandiamid	26
4.1.1	Auswahl potenzieller Beschleuniger der Härtung mit Dicyandiamid.....	26
4.1.2	Polymethacrylat-basierte Beschleuniger	31
4.1.3	Urethan-basierte Imidazol-Beschleuniger.....	73
4.2	Einsatz von synthetisierten Beschleunigern in Epoxidklebefilmen	86
4.2.1	Herstellung der Klebmassen und Präparation von Klebefilmen	86

4.2.2	Untersuchung der mechanischen Belastbarkeit von Metall-Metall-Verklebungen	88
4.2.3	Untersuchung von Reaktivität und Lagerfähigkeit der hergestellten Klebmassen	92
4.2.4	Fazit	96
4.3	Evaluation der Anwendung modifizierter Härter für Epoxidharze	97
4.3.1	Modifikation von Dicyandiamid	97
4.3.2	Modifizierte aliphatische Aminhärter	99
4.3.3	Fazit	101
5	Zusammenfassung und Ausblick	102
6	Experimentalteil	107
6.1	Materialien	107
6.1.1	Grundchemikalien	107
6.1.2	Komponenten der Epoxidformulierungen	108
6.2	Analysemethoden	108
6.2.1	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	108
6.2.2	Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)	108
6.2.3	Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS)	109
6.2.4	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS)	109
6.2.5	Gelpermeationschromatographie (GPC)	109
6.2.6	Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (RP-HPLC-MS)	109
6.2.7	Mikroskopie	110
6.3	Synthesen	110
6.3.1	Synthese von Vorstufen von Methacrylat-Co-Monomeren	110
6.3.2	Synthese von Methacrylat-Co-Monomeren	112
6.3.3	Synthese von Vorstufen der Reaktiv-Monomere	118
6.3.4	Synthese von Reaktiv-Monomeren	120
6.3.5	Synthese von Homopolymeren	122

6.3.6	Synthese von Co-Polymeren durch freie radikalische Polymerisation	128
6.3.7	Synthese von Imidazol-haltigen Diolen.....	141
6.3.8	Synthese von Imidazol-haltigen Polyurethanen.....	145
6.3.9	Synthese niedermolekularer Urethane	147
6.3.10	Synthese von Oligo-Urethanen.....	150
6.3.11	Synthese von 1-(<i>p</i> -Tolyl)biguanid (20).....	153
6.3.12	Modifikation aliphatischer Amine	154
6.4	Sonstige Methoden	155
6.4.1	Formulierungen des Standard-Flüssigepoxidsystems	155
6.4.2	Formulierungen von Klebmassen	155
6.4.3	Verpressung der Klebmassen	156
6.4.4	Verklebung von Prüfkörpern	156
6.4.5	Durchführung von Zug-Scher-Versuchen	156
6.4.6	Lagerungstests	156
7	Anhang.....	157
7.1	Abkürzungsverzeichnis	157
7.2	Abbildungsverzeichnis	158
7.3	Analytik und Messungen.....	162
7.3.1	Analytik	162
7.3.2	DSC-Messungen	248
7.3.3	Sonstige Anhänge	287
7.4	Literaturverzeichnis.....	288

Publikationen

Im Rahmen dieser Doktorarbeit entstanden folgende Publikationen und Patente:

Philipp Reuther, Philipp Dünnwald, Monir Tabatabai, Christian Schuh, Laura Hartmann, Helmut Ritter

„Thermally controlled acceleration of epoxy resin curing through polymer-bound imidazole derivatives with high latency“.

Manuskript akzeptiert: ACS Applied Polymer Materials

Eigenanteile: Gemeinsame Konzeption, Synthese und Untersuchung der Polymere (mit Ausnahme von P1, P3 und P4 - Bezeichnungen in der Veröffentlichung), Durchführung der Modelluntersuchung mittels DSC, Durchführung und Auswertung der mikroskopischen Betrachtung der Löslichkeit, sowie der Lagerstudie mittels DSC. Herstellung von Klebefilmen und deren Untersuchung. Verfassen des Manuskriptes.

Hartmann Laura; Reuther Philipp; Ritter Helmut; Schuh Christian; Tabatabai Monir

„Hoch Tg Acrylatcopolymere mit Stickstoff enthaltender aromatischer heterocyclischer Gruppe“

DE102020201334

Eigenanteil: Gemeinsame Konzeption, alle im Patent dargestellten Synthesen und Untersuchungen.

1 Einleitung

Systeme auf der Basis von Epoxidharzen zählen aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften zu den wichtigsten strukturellen Klebstoffen. Sie sind in der Lage starke und langlebige Verbindungen mit einer Vielzahl von Materialien einzugehen und weisen insbesondere im Bereich der Verklebung metallischer Substrate hohe Verklebungsfestigkeiten auf.¹ Neben ihrer mechanischen Belastbarkeit verfügen ausgehärtete Epoxidharze über eine hohe thermische, sowie chemische Resistenz und setzen bei der Härtung nur sehr wenig an flüchtigen Stoffen frei.² In diesen Systemen werden neben den Epoxidharzen Härter, Beschleuniger und Additive eingesetzt (siehe Abbildung 1).

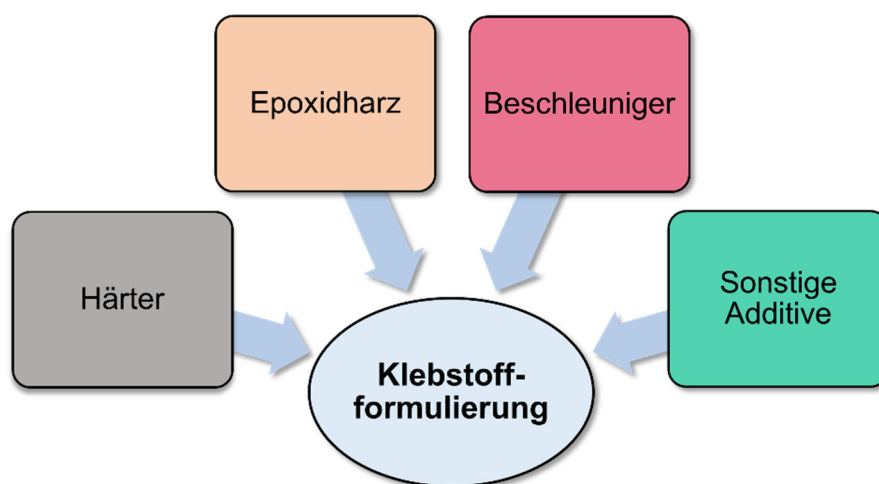


Abbildung 1: Bestandteile von Epoxid-Klebstoffen.

Epoxid-Klebstoffe können dabei sowohl als Zwei-Komponenten-Formulierungen, in denen das Epoxidharz erst kurz vor Verwendung mit einem Härter zusammengeführt wird, sowie als Ein-Komponenten-Formulierungen angewendet werden. Vorteile der Ein-Komponenten-Formulierungen liegen z.B. im Produktivitätszugewinn bei der Anwendung und einer sichergestellten guten Durchmischung der Komponenten, zudem können Additive zur Zähmodifikation des im ausgehärteten Zustand spröden Epoxidharzes direkt eingearbeitet werden. Verwendung finden diese Ein-Komponenten-Formulierungen im Bereich der Epoxid-Klebebänder, bei deren Herstellung Filme zwischen zwei Trennschichten aufgebracht werden. Da die Reaktivbestandteile im Gegensatz zu Zwei-Komponenten-Systemen bereits bei der Produktion zusammengeführt werden, hat dies einen Einfluss auf die Lagerstabilität der Reaktivklebebänder. Zum Beispiel müssen Epoxid-basierte Film-Klebstoffe häufig bei niedrigen Temperaturen von z.B. 0 °C gelagert werden, um eine vorzeitige Reaktion dieser zu unterbinden.³ Des Weiteren werden im Falle einer lösungsmittelfreien Verarbeitung in einem Extruder Temperaturen von über 70 °C erreicht, bei denen keine frühzeitige Reaktion eintreten darf.

Für latente Systeme, welche bei Raumtemperatur gelagert werden können, stellt Dicyandiamid (DCDA) den wichtigsten Härter dar.⁴ Dessen geringe Löslichkeit in Epoxidharzen bei niedrigen Temperaturen ermöglicht Lagerzeiten von > 6 Monaten. Allerdings benötigt DCDA zur vollständigen Aushärtung Temperaturen von > 150 °C und lange Aushärtungszyklen, was für viele Anwendungen von Nachteil ist.⁵ Deshalb werden diesen Systemen häufig Beschleuniger, wie zum Beispiel tertiäre Amine oder Imidazole zugesetzt, um die Härtungstemperatur zu erniedrigen. Für langzeitlagerstabile Formulierungen muss dabei auf besonders latente Beschleuniger zurückgegriffen werden, welche erst eine Reaktivität bei erhöhten Temperaturen aufweisen. Bei diesen Beschleunigern handelt es sich meist um *N*-Aryl-*N'*,*N'*-dialkylharnstoffe⁶ oder um modifizierte Imidazole⁷. Die Synthese und Anwendung von latenten Imidazol-Derivaten ist Gegenstand einer Vielzahl von Arbeiten. In diesen wurden verschiedene Konzeptansätze wie die Verkapselung⁸, Adduktbildung⁹ oder die Komplexierung¹⁰ von Imidazolen zur Erhöhung der Latenz verfolgt und optimiert. Durch Verfolgung dieser Ansätze wurden allerdings bisher keine hochreaktiven Systeme erhalten, welche gleichzeitig auch über eine hohe Lagerbeständigkeit von > 6 Monaten in Epoxidharzen verfügen.

Einen möglichen Ansatzpunkt zur Erfüllung der oben genannten Kriterien der hohen Lagerfähigkeit und Reaktivität stellt unter anderem die Substitution von DCDA durch verbesserte Härter oder der Einsatz neuer Beschleuniger für Epoxid-Systeme dar. Da durch die Substitution des Härters ein größerer Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des gehärteten Systems zu erwarten ist, befasst sich die vorliegende Arbeit in ihrem Schwerpunkt mit der Entwicklung neuer Beschleuniger für Ein-Komponenten-Systeme. Um eine Schaltbarkeit der Beschleuniger zu erreichen, sollte als Konzept zunächst ein phasensepariertes System von Beschleuniger und Epoxidharz vorliegen, welches thermisch induziert zu einer Vermischung der Phasen führt und damit schlagartig an Reaktivität gewinnt. Auslöser hierfür kann z.B. ein Schmelzen des Beschleunigers als Phasenübergang oder eine temperaturabhängige Löslichkeitserhöhung dieses in Epoxidharzen darstellen. Durch die Verfolgung dieses Ansatzes soll es möglich sein sowohl die Lagerfähigkeit zu erhöhen als auch eine hohe Reaktivität der Beschleuniger bei der Aushärtung zu ermöglichen.

Verbindungen, welche eine temperaturabhängige Löslichkeit aufweisen, sind daher von großem Interesse für diese Arbeit. Beispiele für diese sind im Bereich der Polymere zu finden. Für viele Polymere ist z.B. das Vorliegen von kritischen Lösungstemperaturen in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Zusammensetzung bekannt.¹¹ Oberhalb dieser Temperaturen nimmt die freie Gibbs Energie der Mischung negative Werte an und eine vollständige Löslichkeit der jeweiligen Polymere tritt ein.¹² Im Rahmen dieser Arbeit wurde aus diesem Grund unter anderem der Einbau reaktiver Pyridin- und Imidazol-Funktionen in Oligomere und Polymere verfolgt. Durch Variation der Eigenschaften und Zusammensetzung dieser höhermolekularen Beschleuniger wurde ein Einfluss auf die Kompatibilität mit Epoxidharzen und somit auf das

Reaktivitätsprofil vermutet. Diese Hypothese wurde innerhalb dieser Arbeit überprüft, erhaltene Verbindungen optimiert und auf die Eignung zur Anwendung in einer industriellen Klebmasse untersucht.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Epoxidharze

Mit dem Begriff Epoxidharz werden in der Praxis neben den eigentlichen, mindestens zwei Oxirangruppen enthaltenden Ausgangsverbindungen auch deren ausgehärtete und damit vernetzte polymere Produkte bezeichnet. Durch die vorliegende Ringspannung des Oxiranringes von ca. 54 kJ/mol liegt für diese Gruppe eine hohe Reaktivität vor, daher reagieren Oxiranfunktionen leicht unter nukleophiler oder elektrophiler Ringöffnung.¹³

Für ausgehärtete Epoxidharze besteht eine hohe Variabilität der Materialeigenschaften, welche aus den gewählten eingesetzten Komponenten, sowie Reaktionsbedingungen resultiert und sich auch in der Verwendung in den unterschiedlichen Anwendungsbereichen widerspiegelt. Beispiele der Nutzung von Epoxidharzen umfassen neben den genannten Klebstoffen auch die Verwendung in Leiterplatten in der Elektrotechnik, in der Beschichtung von Oberflächen oder als Matrix in Kompositwerkstoffen unter anderem im Automobil- und Flugzeugbau.^{4, 14-15}

Eine Vielzahl unterschiedlicher Epoxidharze ist kommerziell verfügbar, wobei die Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA) hierbei die wichtigste Gruppe darstellen.¹⁶ Deren Herstellung erfolgt industriell durch die Umsetzung von Bisphenol A, welches aus Phenol und Aceton gewonnen wird, mit Epichlorhydrin (siehe Abbildung 2). Anhand der Variation des Einsatzverhältnisses von Bisphenol A zu Epichlorhydrin kann die durchschnittliche Größe der Moleküle reguliert werden, wobei bei weniger als 2 Wiederholungseinheiten flüssige Epoxidharze (für niederviskose ist n ca. 0,2) und im Bereich der Oligomeren Feststoffe erhalten werden.¹⁷

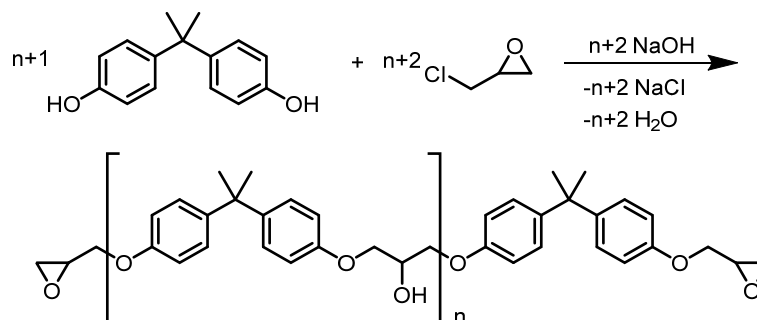


Abbildung 2: Synthese von Bisphenol-A-diglycidylether.

Weitere technisch relevante Glycidylether werden z.B. durch Umsetzung von Novolaken oder Aminophenolen mit Epichlorhydrin erhalten¹⁶ und sind in Abbildung 3 gezeigt:

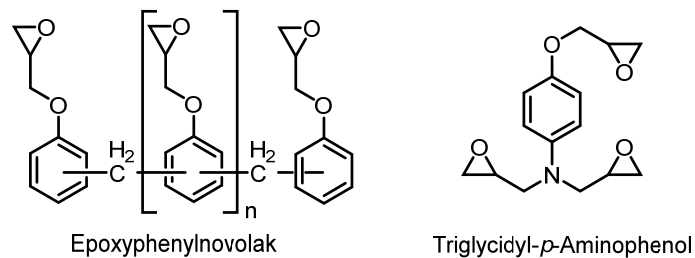


Abbildung 3: Beispiele technisch relevanter Glycidylether von Novolaken oder *p*-Aminophenol.

Eine weitere klassische Methode zur Synthese von Epoxidharzen ist die Epoxidierung von Olefinen mit Persäuren. Jedoch ist dieses Verfahren relativ kostenintensiv.¹⁸ Auch bio-basierte Epoxidharze, welche aus nachwachsenden Rohstoffen wie Lignin, Vanillin oder Pflanzenölen hergestellt werden, erfreuen sich aufgrund eines zunehmenden Nachhaltigkeitsbewusstseins eines verstärkten Interesses.¹⁹⁻²⁰

2.1.1 Härtung von Epoxidharzen

Erst durch die Aushärtung des Epoxidharzes wird ein Werkstoff mit den gewünschten Eigenschaften erhalten. Die Vernetzung wird dabei durch den Einsatz von Härtern erreicht, welche mit den Oxiranringen des Epoxidharzes reagieren. Kriterien für deren Auswahl sind die Verarbeitungszeit, die gewünschten Härtungstemperatur und die zu erfüllenden physikalischen Materialeigenschaften. Die Härtung von Epoxidharzen kann je nach Auswahl der Härtungsreagenzien sowohl thermisch oder photochemisch erfolgen. Technisch wird meist die thermische Härtung durch nukleophile Polyaddition eines multifunktionalen Härters an die Oxiranringe des Harzes bevorzugt. Während des Verlaufs der Härtung der Epoxidharze werden zunächst kleinere, auch schon verzweigte Ketten gebildet, bis im späteren Verlauf mit zunehmender Verzweigung dann der Gelpunkt erreicht wird, an dem ein polymeres Netzwerk vorliegt.²¹ Weitere Reaktionen der Gelpartikel mit niedermolekularen Bestandteilen führen dann zu einem hochvernetzten Polymer, wobei häufig die nahezu vollständige Umsetzung aller Gruppen erst bei einem weiteren Nachhärtungsschritt oberhalb der Netzwerkglasübergangstemperatur erfolgt.²² Als duroplastische Polymere mit starker Vernetzung weisen die ausgehärteten Epoxidharze eine gewisse Sprödigkeit auf, sind unlöslich und nicht mehr thermisch verarbeitbar. Zu den thermischen Härtern mit aktivem Wasserstoff zählen unter anderem Polyphenole, Carbonsäuren, Thiole und die wichtige Gruppe der Amine.^{4, 23} Beispiele für die Gruppe der Aminhärter sind in Abbildung 4 dargestellt:

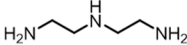
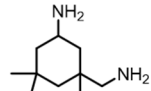
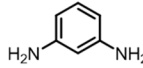
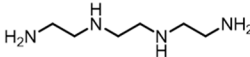
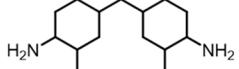
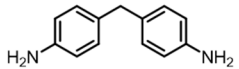
Aliphatische Amine	Cycloaliphatische Amine	Aromatische Amine
 Diethylentriamin	 Isophorondiamin	 Phenylendiamin
 Triethyltetramin	 Methylenbis(2-methylcyclohexylamin)	 Diaminodiphenylmethan

Abbildung 4: Beispiele von aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Aminhärtern für Epoxidharze.

Da Amine wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften Nachteile in ihrer Anwendung haben, wird meist auf modifizierte Varianten dieser zurückgegriffen. Beispiele hierfür sind Amin-Epoxid-Addukte²⁴ oder auch Polyamidoamine²⁵, die zum Beispiel durch Reaktion von Polyaminen mit dimerisierten Fettsäuren hergestellt werden können.^{15, 26}

Innerhalb der Amine nimmt die Reaktivität erwartungsgemäß in der Reihenfolge aliphatisch > cycloaliphatisch > aromatisch ab. Aliphatische Amine führen schon bei Raumtemperatur zur Härtung, während aromatische Amine aufgrund der geringeren Elektronendichte am Stickstoffatom Temperaturen von > 100 °C benötigen.⁴ Die Reaktion eines primären Amins mit einer Epoxidgruppe liefert zunächst ein sekundäres Amin, welches dann in einem zweiten Schritt mit einer weiteren Epoxidfunktion reagieren kann (Abbildung 5):²⁷

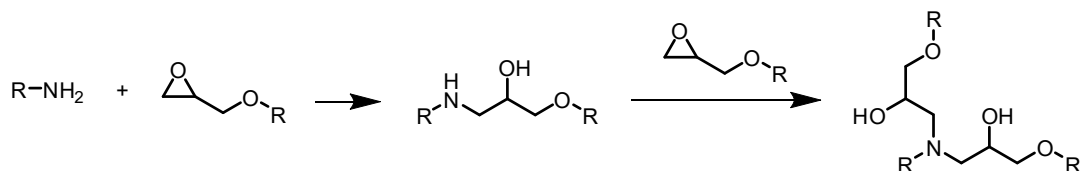


Abbildung 5: Zweistufige Reaktion eines primären Amins mit Glycidylverbindungen.

Durch die Ringöffnung der Oxiranfunktion entstehen dabei Hydroxygruppen, welche mit weiteren Oxiraneinheiten Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und diese dadurch elektrophil aktivieren können. Es handelt sich somit um eine Autokatalyse.²¹ Diese elektrophile Aktivierung kann auch gezielt genutzt werden um die Härtungsreaktion zu beschleunigen, z.B. durch Zusatz von Lewis-Säuren. Des Weiteren kann dies auch durch Verunreinigungen wie Wasser resultieren. Der Einfluss verschiedener Hydroxygruppen-enhaltender Moleküle auf die Härtung wurde 1970 von The Dow Chemical Company untersucht.²⁸ In dieser Arbeit wurde der Einfluss auf die Gelzeit eines Standardsystems von DGEBA im Vergleich zur nicht beschleunigten Härtung ermittelt. Es wurde eine zunehmende katalytische Aktivität in Abhängigkeit des pK_s-Wertes der Hydroxygruppen in der Reihenfolge Wasser < Ethylenglykol < Phenol ≈ Essigsäure beobachtet. Insbesondere die phenolischen Komponenten erwiesen sich bezogen auf die effektive OH-Stoffmenge als sehr gute Beschleuniger und wurden auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

Eine weitere Gruppe der Härter bilden die cyclischen Anhydride. Diese benötigen im Vergleich zu den Aminen lange Härtingszyklen bei über 200 °C, um eine vollständige Aushärtung zu erreichen. Mechanistisch erfolgt die Reaktion mit einem Epoxidharz durch die Bildung einer Esterbindung durch Angriff einer Hydroxyfunktion des Epoxidharzes. Die dadurch freigesetzte Carboxylgruppe ist dann in der Lage an eine weitere Epoxidfunktion zu addieren (Abbildung 6).²⁹

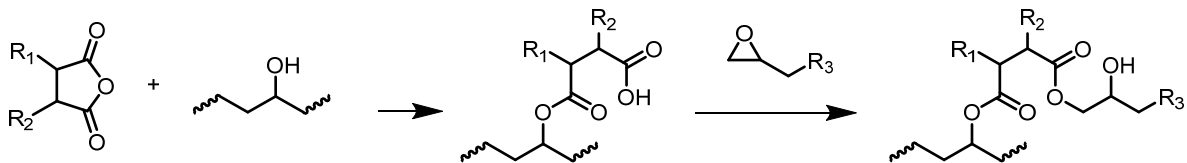


Abbildung 6: Schematische Härtingsreaktion des Epoxidharzes mit einem Anhydrid.

Neben der Härtung durch Polyaddition ist auch eine ringöffnende Kettenpolymerisation der Epoxideinheiten möglich. Diese kann sowohl anionisch durch Zugabe einer Base, als auch kationisch durch den Einsatz einer starken Lewis-Säure initiiert werden.³⁰ Im Gegensatz zu den Härtern der Stufenwachstumspolymerisation werden diese nur in geringen Mengen zugegeben. Die Reaktion erfolgt dann über die Bildung einer Alkoxy-, bzw. Oniumspezies. Aufgrund von Übertragungsreaktionen und Abbrüchen werden auf diese Weise allerdings nur relativ kurze Oligomere erhalten.³¹ Typische Beispiele für anionische Initiatoren sind Ammoniumsalze³², tertiäre Amine³³, Imidazole³⁴, sowie als Vertreter der photochemisch aktivierbaren Reagenzien die Gruppe der Oniumsalze³⁵. Als kationische Kettenstarter werden meist Bortrifluorid-Amin-Addukte genutzt.³⁶

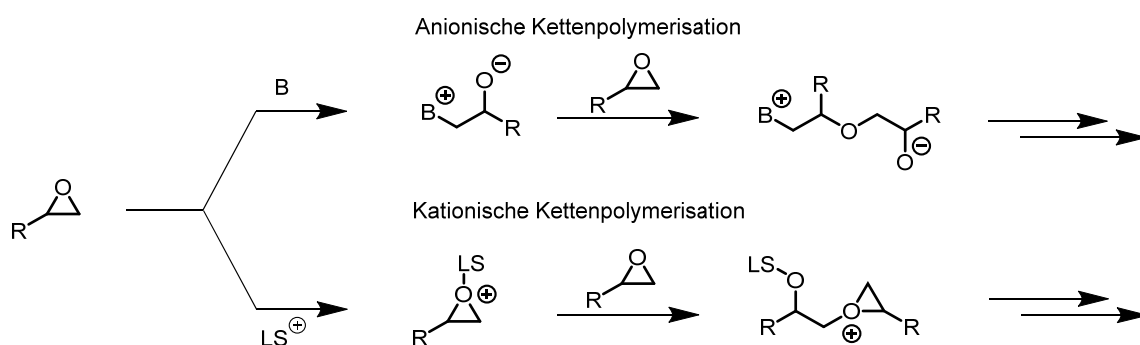


Abbildung 7: Mechanismen der anionischen und kationischen Kettenpolymerisation von Epoxidharzen.

2.1.2 Dicyandiamid als latenter Härter

Aufgrund der sehr guten mechanischen Eigenschaften der durch Dicyandiamid (DCDA) gehärteten Epoxidsysteme und der hohen Latenz von DCDA in Epoxidharzen nimmt dieses eine besondere Rolle unter den Härtern ein. DCDA ist zudem gut zu handhaben, einfach zu lagern und vergleichsweise kostengünstig. Die technische Synthese von Dicyandiamid erfolgt

durch Umsetzung von Calciumcyanamid mit CO_2 unter basischen Bedingungen.³⁷ Abbildung 8 zeigt die beiden tautomeren Formen von DCDA:

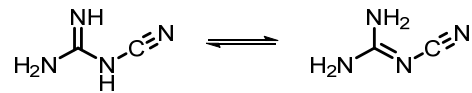


Abbildung 8: Tautomere Formen von Dicyandiamid.

Die hohe Lagerstabilität von DCDA in Epoxidharzen von > 6 Monaten lässt sich anhand der Stabilisierung der kristallinen Struktur durch Wasserstoffbrückenbindungen erklären. Daraus resultiert der hohe Schmelzpunkt von 208 °C, sowie eine geringe Löslichkeit in Epoxidharzen bei niedrigen Temperaturen.³⁸ Aus diesem Grund ist DCDA prädestiniert als Härter insbesondere für Ein-Komponenten-Systeme.⁵ Um gute mechanische Eigenschaften des resultierenden Werkstoffes zu ermöglichen und eine hohe Reaktivität zu erzielen, muss dieses fein vermahlen vorliegen und gut mit dem Epoxidharz vermischt werden.³⁹

In den letzten Jahrzehnten ist eine Vielzahl von Arbeiten zum Mechanismus der Epoxidhärtung mit Dicyandiamid erschienen.⁴⁰⁻⁴² Dabei konnten verschiedene Zyklisierungs-, sowie Additionsprodukte des Reaktionsablaufes isoliert und nachgewiesen werden. Ein vollständiger Mechanismus der Reaktion wurde erstmals 1993 von Güthner und Hammer basierend auf diesen Vorarbeiten vorgeschlagen (Abbildung 9).⁴³ Diese untersuchten den Reaktionsverlauf und die Produktbildung unter Variation des Verhältnisses von Epoxidgruppen zu DCDA. Anhand der jeweiligen Enthalpiezugewinne mit steigenden Epoxidäquivalenten wurde ein stufenartiger Reaktionsverlauf nachvollzogen. So wurde bei 4 Äquivalenten Epoxidharz eine Reaktionsenthalpie von 80 kJ/mol je Äquivalent erreicht, dies entspricht dem ersten Schritt und der Addition der Aminofunktionen. Zugabe eines zusätzlichen Äquivalents Epoxidgruppen führte zu einem Zugewinn von 150 kJ/mol, was der Addition an die Cyanogruppe im zweiten Schritt entspricht. Weitere Äquivalente wiederum führten zum Zugewinn von jeweils weiteren 80 kJ/mol bis hin zu 7 Äquivalenten, wonach eine Abnahme der Gesamtenthalpie festgestellt wurde. Weiterhin wurde der stufenweise Reaktionsablauf auch per Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometrie (FT-IR) verfolgt. Dabei wurde eine starke Erhöhung der Absorption, der nicht reagierten Epoxidgruppen ab 7 Äquivalenten Epoxidgruppen beobachtet. Zudem wurde ein Minimum der Absorption der Nitrilgruppen bei 5 Äquivalenten Epoxidharz, also nach der vorgeschlagenen Addition im zweiten Schritt und eine weitere Abnahme der Iminbande bis zu 7 Äquivalenten Epoxidgruppen in Übereinstimmung mit dem postulierten Reaktionsablauf detektiert. Ergänzend zur maximal feststellbaren Reaktionsenthalpie bei einem Einsatzverhältnis von Epoxidharz zu DCDA von 7 zu 1 wurde bei Verwendung von 7,7 Äquivalenten Epoxidgruppen auch die maximale Glasübergangstemperatur des Systems nach der Härtung gemessen.

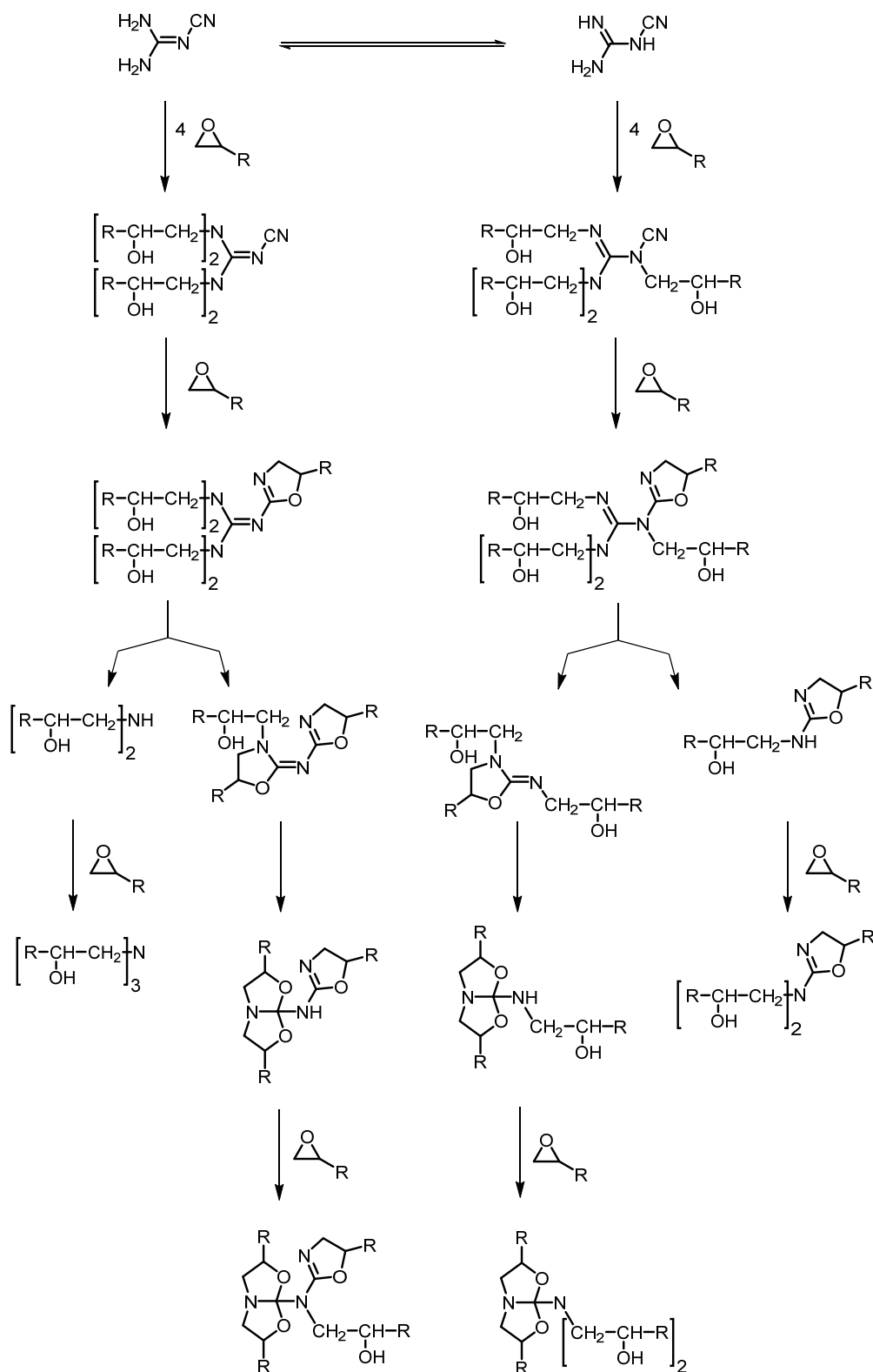


Abbildung 9: Postulierter Reaktionsmechanismus der Epoxidhärtung mit DCDA, angepasst nach Güthner und Hammer.⁴³

2.1.3 Beschleunigung der Härtung von Epoxidharzen mit Dicyandiamid

Die Härtung von Epoxidharzen mit Dicyandiamid benötigt eine Mindesttemperatur von ca. 150 °C, wobei diese dann meist auch nicht vollständig abläuft. Daher werden dem System häufig Beschleuniger zugesetzt. Bei diesen handelt es sich meist um tertiäre Amine, z.B. Dimethylaminoethanol⁴⁴, Benzyldimethylamin³⁹, 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol⁴⁴, sowie um Imidazol und dessen Derivate (siehe Abbildung 10).

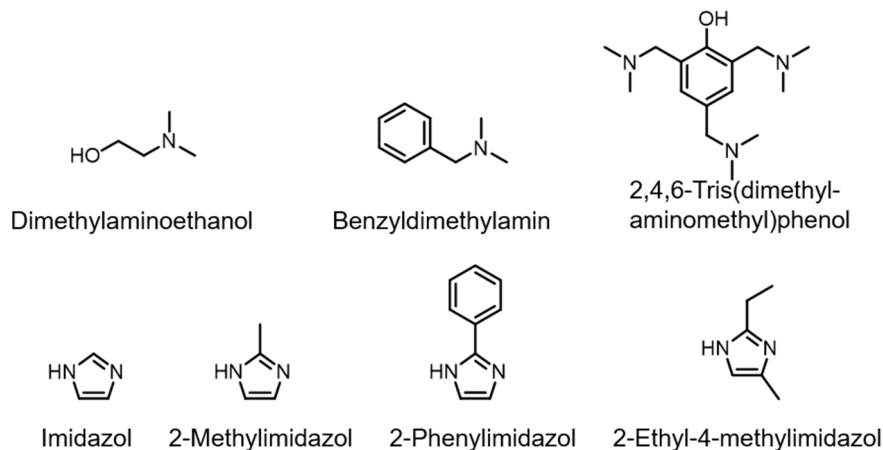


Abbildung 10: Beschleuniger für die Härtung von Epoxidharzen mit Dicyandiamid.

Insbesondere die Verwendung von Imidazol als Beschleuniger wurde in zahlreichen Arbeiten untersucht und ist Grundlage für die Entwicklung neuer Beschleuniger innerhalb dieser Arbeit. Der folgende Mechanismus (siehe Abbildung 11 und Abbildung 12) bildet dabei den Stand der Forschung ab.⁴⁵⁻⁴⁶ Zunächst wird ein Epoxid-Amin Addukt durch Reaktion des sekundärenamins gebildet. Während der nachfolgenden Quarternisierung des Imidazoles durch Reaktion mit einer weiteren Epoxidgruppe resultiert eine Alkoxidfunktion. Diese kann nun eine anionische Kettenpolymerisation initiieren, es kommt es zu einer Oligomerisierung durch Reaktion mit weiteren Epoxidfunktionen (siehe Abbildung 11):

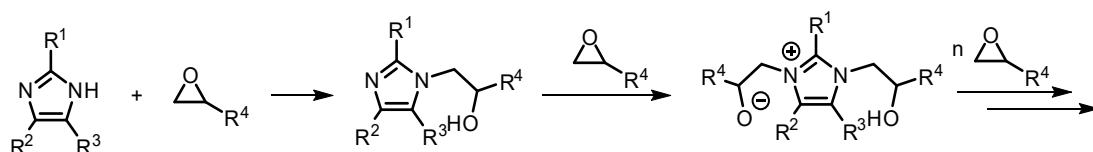


Abbildung 11: Anionische Homopolymerisation eines Epoxidharzes nach Initiation durch Imidazol.

Wird Dicyandiamid als Härter eingesetzt, kann die dadurch erhaltene Alkoxidfunktion bei erhöhten Temperaturen den Härter aktivieren (Abbildung 12).

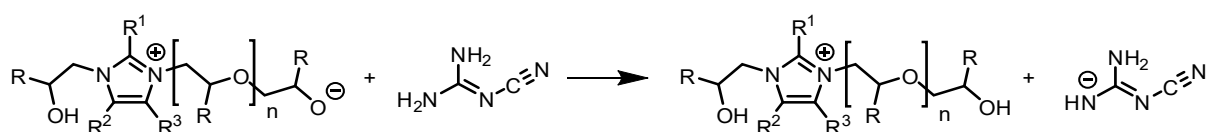


Abbildung 12: Aktivierung von Dicyandiamid durch Deprotonierung durch das gebildete Alkoxid.

Die Polyadditionsreaktion des Härters wird somit auch von einer teilweisen Homopolymerisation begleitet. Neben der Vernetzung über die Aminogruppen werden somit Ethergruppen gebildet, was zu einer Beeinflussung der Eigenschaften des späteren Materials durch die eingesetzte Menge an Beschleuniger führen kann.

Der zuvor postulierte Mechanismus der anionischen Polymerisation (Abbildung 10) beschreibt die Adduktbildung als initialen Schritt und den Einbau des Imidazols zu Beginn des Kettenwachstums, welches dann in den gebildeten Ketten verbleibt. Für Imidazol wurde allerdings auch eine katalytische Wirkung, welche unter Betrachtung des Ablaufes in Abbildung 12 nicht zu erklären ist, festgestellt. Nach Abbildung 12 würde das Imidazol nur einmalig am Kettenstart teilnehmen, also im klassischen Sinne keinen Katalysator darstellen, der regeneriert wird. Zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von Imidazolen wurde von Ricciardi et al. daher eine weitere Studie durchgeführt.⁴⁷ Anhand von verschiedenen gezielt synthetisierten Reaktionsprodukten von Imidazol wurde die weitere Umsetzung verfolgt und Mechanismen für die Regeneration des tertiären Amins vorgeschlagen: Zum einen kann dieses entweder durch eine Hoffmann Eliminierung oder durch eine *N*-Dealkylierung, welche durch einen Angriff einer Alkoxygruppe resultiert, regeneriert werden. Theoretisch ist auch in einem System mit nukleophilem Härter die nukleophile Substitution durch eine Aminofunktion des Härters postulierbar.

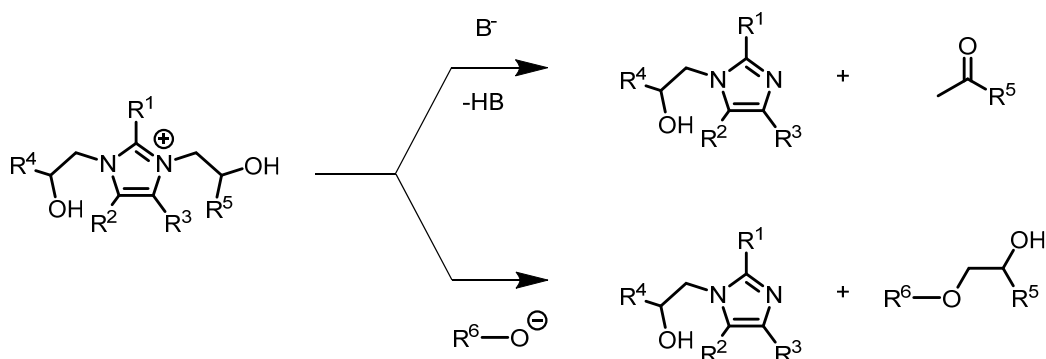


Abbildung 13: Postulierter Mechanismen der Regeneration des Imidazols im Laufe der Epoxidhärtung nach Ricciardi et al.⁴⁷

2.1.4 Latente Imidazol-Beschleuniger für die Härtung mit Dicyandiamid

Dicyandiamid wird aufgrund der ausgezeichneten Latenz in Epoxidharzen als Härter in 1-Komponenten-Systemen eingesetzt. Im Gegensatz zu 2-Komponenten-Systemen, welche wegen ihrer hohen Reaktivität erst unmittelbar vor ihrer Verwendung vermischt werden, werden 1-Komponenten-Systeme im Vorfeld zusammengeführt und müssen daher über eine wesentlich erhöhte Lagerbeständigkeit verfügen. Zudem müssen diese Formulierungen bei der Anwendung gezielt thermisch und/oder photochemisch aktiviert werden können. Wie zuvor beschrieben, werden im Falle der Härtung von Epoxidharzen mit DCDA Beschleuniger

eingesetzt, um die Härtungstemperatur und Dauer zu erniedrigen. Hierfür verwendete Beschleuniger müssen ebenso wie der Härter eine hohe Latenz aufweisen, um die Lagerbeständigkeit der Formulierung zu erhalten. Die Entwicklung neuer Konzepte zur Verbesserung der Lagerfähigkeit ist daher zentraler Fokus der Forschung. Auch die vorliegende Arbeit befasst sich mit genau dieser Thematik.

Die wichtigste Klasse latenter Beschleuniger für Dicyandiamid stellen Derivate von Imidazol dar. Verschiedenste Ansätze zur Erhöhung der Latenz des hoch reaktiven Beschleunigers Imidazol wurden bereits verfolgt und Beispiele dafür sollen nun im Folgenden nähergebracht werden. An dieser Stelle werden auch Arbeiten erwähnt, in denen Imidazolderivate als Härter der anionischen Kettenpolymerisation eingesetzt wurden. Da die zunächst initiierte Kettenpolymerisation den initialen Schritt des Mechanismus der Beschleunigung von DCDA darstellt, können diese auch analog als Beschleuniger für DCDA eingesetzt werden. Abbildung 14 zeigt eine entsprechende Übersicht literaturbekannter Arbeiten.

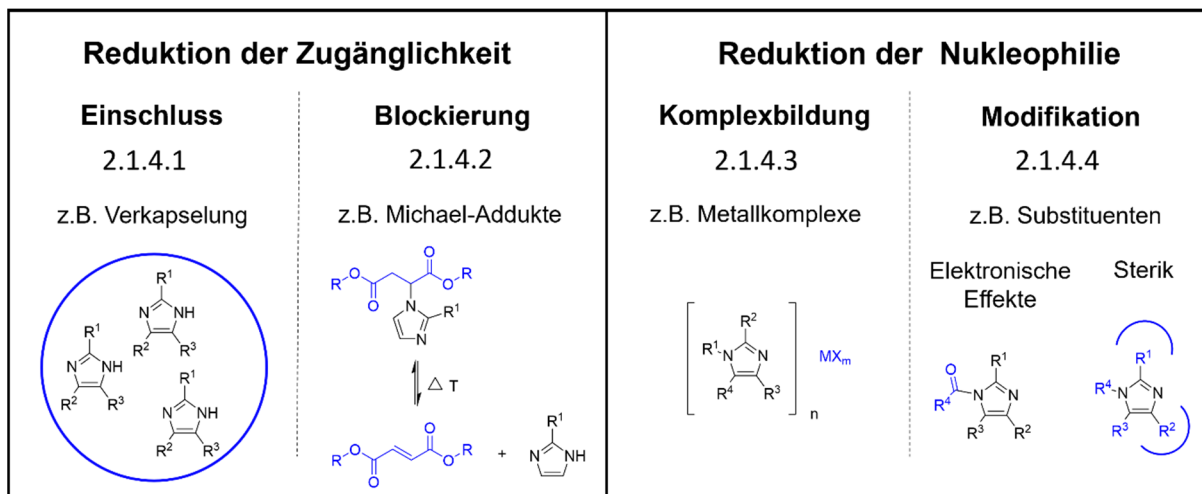


Abbildung 14: Zusammenstellung in der Literatur beschriebener Konzepte zur Erhöhung der Latenz von Imidazolen in Epoxidharzen.

2.1.4.1 Einschluss von Imidazolen

Eine Möglichkeit die Zugänglichkeit von Beschleunigern zu verringern, liegt in deren Verkapselung. Zum Einsatz als Hülle oder Matrix kommen zum Beispiel Polymere und anorganische Materialien. Polymerhüllen können dabei durch Sprühtrocknung, Lösungsmittelverdunstung oder in situ durch eine chemische Reaktion erzeugt werden.

Mehrere Arbeiten von Shin et al. befassen sich mit der Erhöhung der Latenz durch Verkapselung von Imidazolen. Diese Verkapselung wurde zum Beispiel durch Sprühtrocknung einer Lösung von Imidazolen und Polycaprolacton erreicht. Hierbei zeigte sich eine verringerte Durchlässigkeit der Hülle bei Erhöhung des Anteils oder des Molekulargewichtes des Polycaprolactons. Nachteilig ist allerdings die notwendige einzusetzende Menge des

Imidazolkomposites, diese lag bei 30 phr (parts per hundred resin – Gewichtsprozent pro 100 Gewichtsprozent Epoxidharz), zudem konnte lediglich eine Lagerfähigkeit von 15 Tagen bei 20 °C erreicht werden.⁴⁸ Auch die Verkapselung mit Polycaprolacton mittels Sprühtrocknung einer Wasser in Öl (W/O) Emulsion lieferte vergleichbar reaktive und lagerfähige Mikrokapseln⁴⁹, während mittels Lösungsmittelverdampfung einer W/O/W Emulsion eine wesentliche Steigerung der Lagerstabilität auf bis zu 30 Tage erreicht werden konnte.⁵⁰ In einer weiteren Arbeit wurden von Shin et al. durch Sprühtrocknung Mikrosphären mit einer Hülle von Copolymeren aus Dodecylmethacrylat und Methacrylsäure hergestellt. Diese wiesen eine Lagerfähigkeit von bis zu 18 Tagen auf, gleichzeitig konnte die Beladung mit Imidazol erhöht werden. Bei diesem System wurde den Carboxyl-Gruppen des Copolymers eine wichtige Rolle bei der Erhöhung der Latenz durch mögliche Ausbildung eines Salzes mit Imidazol zugeschrieben.⁵¹ Die Gruppe von Zhang befasste sich mit der Verkapselung von Imidazol durch chemische Reaktion unter Zuhilfenahme von Thiol-Klick-Chemie.⁵² Für die verkapselten Imidazole wurde eine Lagerfähigkeit von über 30 Tagen bei Raumtemperatur erhalten. Eine weitere Veröffentlichung von Zhang et al.⁵³ beschreibt die Doppelschalenverkapselung mittels Poly(methylmethacrylat-co-*n*-butylacrylat) durch Lösungsmittelverdampfung und die anschließende Polymerisation von Dopamin und Anlagerung auf den zuvor gebildeten Kapseln. Polydopamin erhöht hierbei die Lösungsmittelstabilität signifikant. Eine bei Raumtemperatur gelagerte Mischung konnte nach 4 Monaten noch gehärtet werden, allerdings wurde diese nicht weitergehend auf den Reaktionsfortschritt nach der Lagerung untersucht. Weitere Ansätze befassten sich unter anderem mit dem Aufbau einer Polyurethanhülle durch Grenzflächenpolymerisation.⁸ Zeolithische Imidazolatgerüste wurden in einer Arbeit von Lim et al. eingesetzt.⁵⁴ Diese anorganisch-organischen Netzwerke erwiesen sich als lagerstabiler in Epoxidharz als die reinen Imidazole und die Viskosität war bis zu 32 h bei 60 °C unverändert, allerdings wurde das Reaktionsmaximum der Reaktion von DCDA mit dem Epoxidharz durch den Beschleuniger kaum verringert.

2.1.4.2 Blockierung von Imidazolen

Ein weiterer Ansatz verfolgte als Konzept die Schaltbarkeit deaktivierter Beschleuniger. Die gezielte Aktivierung von Imidazolderivaten wird beispielsweise durch die kontrollierte Freisetzung mittels chemischer Reaktionen erreicht.

So befasste sich z.B. Endo et al. mit inaktivem Carbonyldiimidazol (CDI), welches erst durch Reaktion mit dem Härter Dicyandiamid oder mit Alkoxyfunktionen des Epoxidharzes aktives Imidazol freisetzt. Der Beschleunigungseffekt von Carbonyldiimidazol war hierbei größer als der von reinem Imidazol. Zugrunde lag dafür eine Acylierung von Dicyandiamid, welche zu

einer Verbesserung der Löslichkeit desselben führte.⁷ Durch eine Komplexierung von CDI mit Kupfersalzen konnte die Stabilität des Epoxidharz-Dicyandiamid-Beschleuniger-Systems wesentlich verbessert werden. Erhaltene Komplexe zeigten bei 35 °C erst nach 71 bzw. 61 Tagen eine bis zu 10-fach erhöhte Viskosität.⁵⁵

Des Weiteren wurden durch Umsetzung von Imidazolen mit Fumarsäuredialkylestern flüssige Additionsprodukte als Beschleuniger erhalten. Diese Additionsprodukte konnten bei 150 °C in einer Retro-Michael-Reaktion gespalten und das jeweilige Imidazol freigesetzt werden. Abhängig von den eingesetzten Imidazolen und den Alkylresten des Esters wurde eine Lagerfähigkeit von bis zu 20 Tagen bei Raumtemperatur erreicht.⁵⁶

2.1.4.3 Komplexierung von Imidazolen

Eine weitere Möglichkeit die Reaktivität von Imidazol-Beschleunigern zu kontrollieren, liegt in der Herstellung geeigneter Komplexe mit Metallen und Nichtmetallen. Diese Komplexe setzen erst bei Erhitzen den Beschleuniger frei, wodurch die Lagerfähigkeit der Ein-Komponenten-Systeme verbessert wird.

Zum Beispiel wurde durch Bildung von Einschlusskomplexen von Imidazolen in polyphenolischen Verbindungen die Reaktivität von Imidazol unterhalb des Zerfalls des Komplexes stark verringert.⁵⁷ Eine Untersuchung der Kristallstruktur zeigte die Einbindung von Imidazol über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Phenolprotonen des Komplexbildners und dem Stickstoff des Imidazols. Eine besondere Rolle in der Beschleunigung kommt auch den beim Zerfall freigesetzten Phenolprotonen zu, diese zeigten eine beschleunigende Wirkung auf die anionische Polymerisation durch Aktivierung der Glycidylgruppe. Zudem setzte bei Verwendung des Komplexes eine verzögerte Reaktion ein, während diese beim nicht komplexierten Imidazolderivat bereits vorzeitig abgeschlossen war. Kudo et al. machten sich eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung in der niedermolekularen Verbindung 2-(2-Hydroxyphenyl)imidazol zunutze. Diese besaß eine hohe Reaktivität, führte bei 20 °C aber nach 7 Tagen bereits zu einem starken Viskositätsanstieg.⁵⁸

Weitere latente organische Komplexe wurden mit Imidazolen und Carboxylverbindungen gebildet. Zum Beispiel wurde 1-(2-Cyanoethyl)-2-methylimidazol mit tris(2-Carboxyethyl)isocyanurat komplexiert und als Beschleuniger der Härtung mit Anhydriden eingesetzt. Die Lagerzeit des Ein-Komponenten-Systems wurde dadurch auf über einen Monat verlängert.¹⁰ In einer Arbeit von Wei et al.⁵⁹ wurde ein Cyclotriphosphazengerüst mit Carboxyphenylsubstituenten ausgestattet und damit 2-Methylimidazol komplexiert. In Kombination mit Dicyandiamid als Härter wurde bei 20 Gew.-% der Beschleunigerkomponente eine Lagerfähigkeit von nahezu einem Monat erreicht.

Auch verschiedenste Metall-Imidazol-Komplexe finden insbesondere bei der anionischen Härtung von Epoxidharzen Anwendung. Zum Beispiel werden Kupfer- oder Zinkverbindungen eingesetzt.⁶⁰ Abhängig von den genutzten Imidazolen und Salzen wurden veränderte Gelzeiten und eine erhöhte Lagerfähigkeit festgestellt. Bezüglich der Reaktivität der Verbindungen konnte kein direkter Zusammenhang mit dem Schmelzpunkt, der Zersetzungstemperatur in Substanz oder der Löslichkeit der Komplexe festgestellt werden. Die Kupfersalze von Addukten von Imidazolen mit Glycidylverbindungen erwiesen sich dabei als lagerstabiler als die reinen Addukte.⁶¹ Liu et al. modifizierten 1-Cyanethyl-2-ethyl-4-methylimidazol mit Kupferchlorid und verwendeten diesen flüssigen Komplex als Härter. Bei Raumtemperatur erhöhte sich die Viskosität allerdings merklich nach bereits ca. 4 Tagen.⁶² Döring und Arnold untersuchten eine große Zahl von Zink- und Kobaltkomplexen mit Imidazolen und Thiocyanat- bzw. Isocyanatanionen der Zusammensetzung $[M(XCN)_2(Imidazol)_2]$. Die Lagerbeständigkeiten der reaktiveren Verbindungen lagen bei unter 30 Tagen im Epoxidharz.⁶³

2.1.4.4 Modifikation von Imidazolen

Durch Funktionalisierung von Imidazolen mit elektronenziehenden Gruppen kann die Nukleophilie dieser und damit die Reaktivität bei geringen Temperaturen herabgesetzt werden. Ein Beispiel ist die Modifikation mit *N*-Acetyl-, *N*-Benzoyl- und *N*-Benzolsulfonylgruppen. Letztere ist darunter am stärksten elektronenziehend, daher ist die Reaktivität des resultierenden Imidazolderivates stark verringert. Ein Anstieg der Viskosität bei Raumtemperatur erfolgte für die Verbindungen mit Acetyl- und Benzoylgruppe erst nach 40 Tagen.⁶⁴ Vergleichbar damit ist die Addition von Imidazol an *N*-(4-Hydroxyphenyl)maleinimid. Gebildete Produkte führten in Epoxidharz erst nach über 90 Tagen zu einer Verdopplung der Viskosität. Der mögliche Einfluss der Phenolprotonen wurde von den Autoren in diesem Kontext nicht diskutiert.⁶⁵

Innerhalb der in Abschnitt 2.1.4 aufgezeigten Literatur wurden verschiedene Konzepte zur Erhöhung der Lagerfähigkeit von Imidazolen in Epoxidharzsystemen verfolgt und optimiert. Es finden sich allerdings keine Beispiele von Imidazol-Beschleunigern, welche eine hohen Lagerfähigkeit in Epoxidharzen im Bereich von > 6 Monaten bei gleichzeitigem Erhalt der Reaktivität aufweisen. Daher ist die Entwicklung neuer latenter Beschleuniger mit verbesserten Eigenschaften von großem Interesse für industrielle Anwendungen und bildet den Kern dieser Arbeit.

2.1.5 *N*-Aryl-*N*',*N*'-dialkylharnstoffe als latente Beschleuniger für die Härtung mit Dicyandiamid

Eine weitere wichtige, industriell genutzte Klasse latenter Beschleuniger für die Härtung von Epoxidharzen mit dem Härter Dicyandiamid stellen die Urone dar. Innerhalb dieser Arbeit wurden diese als Vergleichssubstanzen für neu entwickelte Komponenten eingesetzt und werden daher im Folgenden vorgestellt. Urone sind *N*-Aryl-*N*',*N*'-dialkylharnstoffe wie z.B. Monuron (*N*-(4-chlorophenyl)-*N*',*N*'-dimethylharnstoff) oder Produkte der Reaktionen von Diisocyanaten wie z. B. Toluoldiisocyanat (TDI) mit Dimethylamin. Die beschleunigende Wirkung der Urone liegt in der Freisetzung von Dimethylamin, welches dann in einem ersten Schritt mit einer Epoxidgruppe reagieren kann. Dadurch wird ein tertiäres Amin als eigentliche beschleunigende Funktion gebildet (analog zum Mechanismus der Imidazole, Abschnitt 2.1.3).⁶⁶ Erste Arbeiten nahmen eine thermisch induzierte Dissoziation der Harnstoffgruppe von Monuron als elementaren Schritt der Dimethylaminfreisetzung an (Abbildung 15 a)).^{6, 43} Dabei kann das freigesetzte Isocyanat mit einer weiteren Epoxidgruppe zu einem Oxazolidinon weiterreagieren.⁶⁷ Dem gegenüber steht die hohe Zersetzungstemperatur des reinen Monuron von über 200 °C. Son und Weber untersuchten daher den Einfluss von Dicyandiamid auf die Abspaltung von Dimethylamin und fanden eine erhöhte Freisetzung von Dimethylamin in Anwesenheit von Dicyandiamid. Es wurde zudem eine wesentlich schnellere Härtung als in Vergleichssystemen der beiden Einzelkomponenten erreicht. Der vorgeschlagene Mechanismus hierfür ist in Abbildung 15 b) zu sehen.⁶⁸

In einer Arbeit von Holubka und Carduner wurde mittels IR-Spektroskopie die Entstehung von Oxazolidinonfunktionen bei der mit Monuron beschleunigten Härtung durch DCDA nachgewiesen. Dies wurde aufgrund der hohen Zersetzungstemperatur des Monuron mit dem in Abbildung 15 c) dargestellten Mechanismus begründet.⁶⁹ Es wurde vermutet, dass die Addition des Harnstoffes an eine Epoxidfunktion und eine darauf folgende Zyklisierung zur Abspaltung von Dimethylamin führt. Dies zeigte sich auch im Verhältnis von Oxazolidinon zu quartärem Amin, welches nach der Reaktion mit einem Epoxidharz bei 120 °C wie erwartet bei 1:1 lag. Ab einer Temperatur von 180 °C kam es jedoch zur Bildung von Nebenprodukten. Von den Autoren wurden eine decarboxylierende Desaminierung gebildeter Carbamate bei erhöhten Temperaturen als Ursache dafür vermutet.

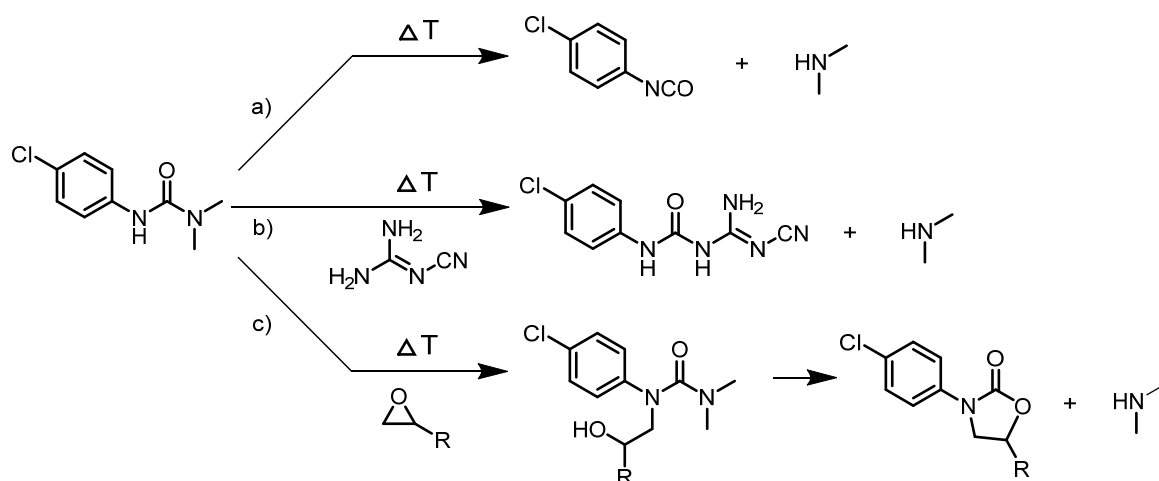


Abbildung 15: Postulierte Mechanismen der Freisetzung von Dimethylamin durch Reaktionen von Monuron.

In einer weiteren Arbeit von Endo et al.⁷⁰ wurde der Einfluss der Funktionalisierung des Aromaten, als auch der Alkylsubstituenten des freizusetzenden Amins auf die beschleunigende Wirkung des *N*-Aryl-*N*',*N*'-dialkylharnstoffes betrachtet. Der Austausch des Substituenten in para-Stellung des Aromaten hatte nur einen vernachlässigbaren Effekt, während der Austausch der Alkylgruppen des Amins einen großen Einfluss auf die Lage des Reaktionsmaximums und damit auf die Reaktivität hatte. Auch beim direkten Einsatz der Alkylamine konnte eine Abnahme der Reaktivität mit Erhöhung des räumlichen Anspruches der Alkylgruppen gefunden werden, was ebenfalls darauf hindeutet, dass das abgespaltene sekundäre Amin den Beschleuniger darstellt. Bei der Zersetzung des Harnstoffes wurde gegenläufig zur Reaktivität der Derivate der Zersetzungspunkt mit sterisch anspruchsvollen Alkylsubstituenten herabgesetzt. Der Einfluss von Dicyandiamid auf die Zersetzung nach Abbildung 15 b) war in dieser Untersuchung sehr gering und kann somit wohl gegenüber der Reaktion mit Epoxiden vernachlässigt werden.

2.2 Epoxid-Klebstoffe

Als Klebstoffe werden Stoffe definiert, welche im Stande sind zwei Fügeteile miteinander zu verbinden.⁷¹ Zu unterscheiden ist dabei zwischen strukturellen Klebstoffen, welche hohe Belastungen aushalten müssen und den nicht strukturellen Klebstoffen, welche zum Beispiel in Haftklebebander verwendet und nur temporär angebracht werden.⁷²

Strukturelle Klebstoffe auf Epoxidbasis wurden erstmals 1950 eingeführt und zählen zu den wichtigsten industriell genutzten Verbindungsklassen. Aufgrund ihrer außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften und chemischen, sowie thermischen Resistenz finden Epoxidklebstoffe unter anderem Verwendung bei der Verklebung von tragenden Bestandteilen im Automobil- und Flugzeugbau.⁷³ Ein weiterer Vorteil bei der Anwendung von Epoxid-

Klebstoffen ist zudem das Ausbleiben niedermolekularer Nebenprodukte und die Kompatibilität mit einer Vielzahl von Substraten.² Als Reaktivklebstoffe bilden diese erst nach Aushärtung durch chemische Reaktion ein vernetztes Polymer. Hierfür ist eine Vielzahl von Härtern verfügbar, so dass unterschiedlichste Bedingungen der Aushärtung, als auch Eigenschaften des gehärteten Materials erhalten werden können.⁷⁴ Neben Zwei-Komponenten System werden dabei auch Ein-Komponenten-Systeme verwendet, bei denen die Bestandteile bereits im Vorfeld vermischt wurden. Ein Beispiel hierfür stellen Klebefilme auf Epoxidbasis dar. Da bei diesen die Produktion von der Anwendung entkoppelt ist, besteht eine besonders hohe Anforderung an deren Lagerfähigkeit. Aus diesem Grund ist die Entwicklung neuer Komponenten mit verbesserten Eigenschaften von großem Interesse und stellt den zentralen Punkten dieser Arbeit dar.

Um eine gute Klebewirkung zu erzielen, ist eine starke Bindekraft des Klebstoffes zum Substrat (auch Adhäsion genannt) notwendig. Genauso wichtig ist auch die Betrachtung der inneren Festigkeit der Klebeschicht, welche als Kohäsion bezeichnet wird. Ein guter struktureller Klebstoff muss daher sowohl über eine hohe Adhäsion als auch eine hohe Kohäsion verfügen, im Optimalfall kann die Klebeschicht sogar eine stärkere Belastung als das verklebte Substrat aushalten, so dass dieses die Schwachstelle darstellt. Die Kohäsion wird dabei durch die Materialeigenschaften des Klebstoffes bestimmt. Diese resultieren aus den Wechselwirkungen innerhalb des verwendeten Materials, welche zum Beispiel kovalente Bindungen, sekundäre Wechselwirkungen oder mechanische Kräfte umfassen.⁷⁵ Die Untersuchung der Effekte welche einen Beitrag zur Adhäsion leisten ist aufgrund der Konzentrierung auf die Grenzfläche erschwert, einen Überblick über die Theorien der Adhäsion soll daher im Folgenden in Abschnitt 2.2.1 gegeben werden. Zudem ist die Verklebungsfestigkeit auch von einer Vielzahl von weiteren Parametern mit Einfluss auf Kohäsion und Adhäsion, wie dem Material der zu verklebenden Substratoberfläche, den Bedingungen bei der Verklebung selbst und den äußeren Einflüssen, denen das Material danach ausgesetzt ist, abhängig.⁷⁵ Entsprechend der Stelle an der eine Verklebung versagt, wird von einem adhäsiven Bruch (Ablösen an der Grenzfläche) oder einem kohäsiven Bruch (Bruch innerhalb der Klebeschicht) gesprochen.⁷⁶⁻⁷⁷

2.2.1 Theorien der Adhäsion

Die Interaktion eines Klebstoffes mit der Oberfläche des Substrates stellt ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Effekte dar. Dazu gehören sowohl mechanische als auch chemische und physikalische Kräfte. Aus diesem Grund ist das Verständnis dieser einzelnen Effekte von Bedeutung um gezielt die Adhäsion von Klebstoffen beeinflussen zu können.

Adsorption/Oberflächenreaktion

Zu den Kräften, die an der Zwischenphase von Substrat und Klebstoff wirken, zählen unter anderem Dispersionskräfte, Dipol-Dipol-Kräfte, Debye-Kräfte, Säure-Base-Interaktionen und Wasserstoffbrückenbindungen.⁷⁸ Die sekundären Wechselwirkungen sind dabei stark abhängig von der Distanz des Klebstoffes zur Oberfläche und beschränken sich meistens nur auf einen Bereich unter 100 Å. Daher ist eine gute Benetzung der Oberfläche notwendig, welche von der Oberflächenspannung, der Viskosität des Klebstoffes und der Struktur der Oberfläche abhängig ist.⁷⁷ Neben den physikalischen Wechselwirkungen mit der zu verklebenden Oberfläche können auch wesentlich stabilere kovalente Bindungen ausgebildet werden, dies ist insbesondere der Fall bei Reaktivklebstoffen, die mit den funktionellen Gruppen der Oberfläche des Substrates reagieren.⁷⁹

Häufig werden zur zusätzlichen Einführung funktioneller Gruppen auf der Substratoberfläche so genannte Primer eingesetzt, um die Adhäsion zu erhöhen. Meist handelt es sich dabei um Verbindungen der Klasse der Silane. Eine Ausbildung von kovalenten Al-Si-R Bindungen konnte zum Beispiel durch Infrarotspektroskopie für Aluminiumoberflächen nachgewiesen werden.⁸⁰ Die durch Verwendung des Haftvermittlers erreichten Stärken der Verbindung lassen sich zudem nicht alleine mit Sekundärwechselwirkungen erklären.⁸¹

Mechanische Adhäsion

In der Theorie der mechanischen Adhäsion wird eine mechanische Verankerung der Polymere in Poren, Vertiefungen und Unebenheiten der Oberfläche des Substrates beschrieben. Dies ist allerdings nicht auf alle Systeme anzuwenden, zudem führen Unebenheiten auch zu einer erhöhten Fläche und damit zu einem stärkeren Beitrag anderer von der Fläche abhängiger Effekte. Auch liegen genug Beispiele vor, bei denen trotz einer glatten Oberfläche eine vergleichbar starke Adhäsion erreicht werden konnte.⁸²

Elektrostatische Adhäsion

Diese Theorie geht von einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Klebstoff und Füge teil aus, die durch Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht zustande kommt. So kann zum Beispiel eine elektrische Entladung festgestellt werden, wenn ein Klebestreifen von einer Oberfläche abgezogen wird. Allerdings ist der Beitrag dieses Effektes insbesondere für nichtmetallische Strukturen gering und dessen Relevanz eher vernachlässigbar.⁸³

Diffusion

Liegen an beiden Kontaktflächen Polymere vor, so kann eine Diffusion zwischen den Schichten stattfinden, sofern die Polymerschichten miteinander kompatibel sind und eine Beweglichkeit dieser vorliegt. Dies ist zum Beispiel oberhalb der Glasübergangstemperatur

möglich und findet Anwendung beim Kontaktverkleben zweier Flächen, auf die zuvor Klebstoff appliziert wurde, ist aber aus Kompatibilitätsgründen fast ausschließlich zwischen Schichten des gleichen Polymers möglich.⁷⁹

2.2.2 Adhäsion von Epoxidklebstoffen auf Metalloberflächen

Epoxidklebstoffe verfügen über eine starke Adhäsion auf Metallen, daher nimmt die Untersuchung der Zwischenphase von Metallen und Epoxidharzen einen zentralen Punkt der Forschung ein. Eine wichtige Rolle kommen hierbei kovalenten Bindungen mit der Metalloxid- und Metallhydroxid-haltigen Oberflächenschicht der Metalle zuteil. Andrews und King stellten beispielsweise, im Falle der Verklebung einer Goldoberfläche mit einem mittels Aminen gehärteten Epoxidharz, bei Einsatzes eines Überschusses des Epoxidharzes, einen adhäsiven Bruch fest.⁸⁴ Dieser erfolgte im Gegensatz dazu bei Aluminium oder Stahl kohäsiv. Zudem wurde ein Auflösen von Oberflächenverunreinigungen durch das Epoxidharz vermutet, was ebenfalls zu einer besseren Verklebung führte. Kollek beobachtete bei der Härtung eines Bisphenol-A-diglycidylether mit Dicyandiamid neben der erwarteten Reaktion des Glycidylethers auch die Reaktion des Härters mit der Oxidschicht einer Aluminiumlegierung. So wurde nach Adsorption von Dicyandiamid eine Abnahme der Nitrilgruppen von DCDA bei gleichzeitiger Bildung von Amidfunktionen festgestellt.⁸⁵ Dillingham et al. untersuchten die Bruchflächen einer Epoxid-/Aluminiumverklebung durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Sie wiesen dabei eine Komplexbildung des aliphatischen Aminhärters nach Protonierung durch die aziden Hydroxygruppen des Aluminiums an den Bruchflächen des Klebstoffes und des Substrates nach. Zudem katalysierten die Hydroxygruppen die Härtungsreaktion und führten nahe der Oxidschicht des Aluminiums zu einer erhöhten Vernetzungsdichte.⁸⁶ Dichtefunktionaltheorieberechnungen (DFT) stellten zudem die Rolle der Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxygruppen des Epoxidharzes und einer Aluminiumoxidschicht als Hauptbeitrag zur Adhäsion heraus.⁸⁷ Somit kommt insbesondere der Oxidschicht an Metalloberflächen bei der Verklebung eine besondere Bedeutung zu.

2.2.3 Formulierung von Epoxidharzklebstoffen

Neben den Reaktivbestandteilen, welche Epoxidharze, Härter und möglich Beschleuniger umfassen, werden meist noch weitere Komponenten in Epoxidharzklebstoffen eingesetzt.⁸⁸ Die Eigenschaften des gehärteten Materials können gezielt mit Füllstoffen beeinflusst oder diese zur Kostenreduktion eingebracht werden. Beispiele für Füllstoffe sind etwa metallische Pulver zur Erhöhung der Leitfähigkeit oder Siliciumdioxid, welches die Schlagzähigkeit

verbessert.⁷⁴ Reaktive und nichtreaktive Verdünner finden Verwendung, um die Viskosität zu reduzieren und damit eine bessere Verarbeitbarkeit zu erreichen, zudem ermöglichen diese einen höheren Anteil an Füllstoffen. Da gehärtete Epoxidharze als Duroplasten eine gewisse Sprödigkeit, eine geringe Flexibilität, eine geringe Schlagzähigkeit und auch eine niedrige Rissfestigkeit aufweisen, ist insbesondere die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften elementar, um eine dauerhaft belastbare Verbindung zu erreichen. Komponenten zur Modifikation dieser führen unter anderem zu einer besseren Absorption von Energie bei Belastung der Verklebung und gewährleisten eine längere Haltbarkeit,⁴ diese werden im Folgenden genauer behandelt.

2.2.3.1 Additive zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften

Durch Zusatz von Additiven können die mechanischen Eigenschaften des ausgehärteten Epoxidsystems gezielt verbessert werden. Zum Beispiel kann durch diese eine Erhöhung der Zähigkeit, also der Fähigkeit der Energieaufnahme bis zum Materialversagen, erzielt werden. Auch kann eine Verbesserung der Steifigkeit, welche den Widerstand gegen Deformation unter Belastung angibt (Kenngröße hierfür ist z.B. der Elastizitätsmodul, auch Youngscher Modul genannt), erreicht werden.⁸⁹

Hauptsächlich werden zur Zähmodifikation Elastomere verwendet, welche in flüssiger Form oder als zuvor gebildete Partikel eingesetzt werden, je nach verwendeter Menge können diese allerdings auch den Elastizitätsmodul reduzieren. Als flüssige Elastomere kommen vor allem Carboxy-terminierte Butadien-Acrylnitril-Kautschuke (CTBN) zum Einsatz.⁹⁰⁻⁹¹ Diese sind zunächst im Epoxidharz löslich, während des Härtungsprozesses reagieren die Endgruppen der Elastomere und kleine Kautschukpartikel separieren sich aus. Die Kontrolle der Separation und der Morphologie, sowie der Größe der ausgebildeten Kautschukphase hat einen entscheidenden Einfluss auf die gewünschten Eigenschaften, kann sich aber als schwierig herausstellen.⁹² Aus diesem Grund werden auch durch Emulsionspolymerisation hergestellte, bereits unlösliche Partikel verwendet.⁹³⁻⁹⁴ Zudem werden thermoplastische Polymere eingesetzt, welche analog zu den Kautschukpartikeln eine separierte Phase bilden. Beispiele hierfür stellen Polyetherimide (PEI)⁹⁵, Polycarbonate (PC)⁹⁶ und Polyethersulfone (PES)⁹⁷ dar.

Neben den genannten Polymerbeispielen finden auch Blockcopolymere aufgrund ihrer hohen Effektivität – meist werden unter 5 Gewichtsprozent eingesetzt – zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften Verwendung. Diese separieren in Mizellen aus, wobei epoxyphobe Blöcke den Kern darstellen und epoxyphile Blöcke nach außen gerichtet sind. Dabei können je nach Einstellung der Eigenschaften der Blockcopolymere sphärische oder wurmartige Mizellen, sowie Vesikel mit einer Doppelschicht erhalten werden.⁹⁸⁻¹⁰⁰

Weitere eingesetzte Nanomaterialien sind Kohlenstoffnanoröhren, Graphen, Nanoton (engl. nanoclay), Aluminiumoxid und insbesondere Siliziumdioxid.¹⁰¹⁻¹⁰² Eine gute Dispersion dieser Nanomaterialien führt zu einer verbesserten Kraftübertragung zwischen Matrix und Nanopartikeln und damit zu verbesserten Eigenschaften.¹⁰³ Zum Beispiel bewirkt die Funktionalisierung von Siliziumdioxidpartikeln mit unpolaren Motiven eine Verringerung der Viskosität und auch eine erhöhte Belastbarkeit.¹⁰⁴

2.2.3.2 Effekte mit Beitrag zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften

Verschiedene Effekte, die zu einer Verbesserung der mechanischen Belastbarkeit führen, werden insbesondere auch abhängig von den eingesetzten Additiven in der Literatur diskutiert: Für harte Partikel, wie Siliziumdioxid, ist dies beispielsweise das Ablösen der Partikel von der umgebenden Matrix, welches eine Vorbedingung für das so genannte Scherfließen darstellt, welches als Deformationsmechanismus die Bewegung von Scherbändern innerhalb des Materials beschreibt.¹⁰⁵ Des Weiteren wird auch das plastische Wachstum von Hohlräumen um abgelöste Partikel als energieabsorbierender Mechanismus genannt, die höchsten Zähigkeitszuwächse wurden dafür bei Nanopartikeln festgestellt.¹⁰⁶ Das Scherfließen stellt auch bei den gummiartigen Partikeln zusammen mit der Hohlraumbildung (Kavitation) den wichtigsten Mechanismus dar, dabei kommt es aber auf Grund der elastomeren Eigenschaften nicht zu einer direkten Ablösung der Partikel.¹⁰⁷ Im Vergleich zu harten Partikeln ist die Verbesserung der Zähigkeit dabei wesentlich erhöht. Unter Ausrichtung der Polymerketten des Elastomers können sich orientierte verstreckte Fibrillen ausbilden, die außerdem die Vergrößerung von Haarrissen verhindern.¹⁰⁸ Für größere Partikel im Mikrometerbereich wird zudem die Umlenkung und das Aufhalten von Rissen genannt.⁸⁹ Bei Kohlenstoffnanoröhren als Füllstoff wurde als weiterer Mechanismus die Überbrückung von Rissen beobachtet.¹⁰⁹ Systeme in denen sowohl kleine als auch große Partikel vorliegen, wie zum Beispiel als harte Partikel Siliziumdioxid in Nanogrößenordnung, kombiniert mit Elastomerpartikeln in Mikrometergröße, liefern aufgrund der additiven Mechanismen nochmals verbesserte mechanische Eigenschaften im Vergleich zu einer Formulierung, die nur auf eine dieser Partikelarten zurückgreift.¹¹⁰⁻¹¹¹

2.3 Dynamische Differenzkalorimetrie

2.3.1 Grundlagen der dynamischen Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry = DSC) ist eine wichtige Methode der thermischen Analyse zur Untersuchung der temperaturabhängigen Eigenschaften von Materialien. Hierbei werden Proben- und Referenztiegel auf zwei separat heizbaren Einheiten platziert und als Messgröße die Differenz der Wärmeströme ΔQ ermittelt (der Messaufbau der DSC ist vereinfacht in Abbildung 16 dargestellt). Diese resultiert aus der aufgewendeten Leistung, die notwendig ist, um Referenz und Probe auf der gleichen Temperatur zu halten.¹¹² Mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie können somit verschiedenste Aussagen über das thermische Verhalten der Probe und deren Materialeigenschaften, wie Phasenübergänge (Schmelzpunkt, Erweichungstemperaturen etc.), Zusammensetzung und Wärmekapazität getroffen werden. Zudem ist es möglich Reaktionsverläufe zu verfolgen und die Enthalpie durch Integration der Peaks in den Thermogrammen zu bestimmen. Je nach Art des durchlaufenen Temperaturprogrammes wird zwischen einer dynamischen Messung, bei der Segmente mit einer definierten Heiz- oder Kühlrate durchlaufen werden und der isothermen Messung bei einer konstanten Temperatur unterschieden.

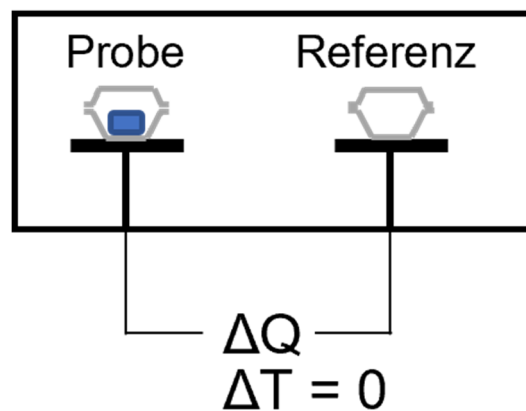


Abbildung 16: Schematische vereinfachte Darstellung des Messaufbaus der DSC.

2.3.2 Untersuchung von Epoxid-Systemen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie ermöglicht die Ermittlung der bestmöglichen Härtungsbedingungen von Epoxid-Systemen und der Vorhersage deren Lagerfähigkeiten. Beispielsweise kann das optimale Verhältnis von Epoxidharz zu Härter experimentell bestimmt werden. Durch Erhöhung des Härteranteils steigt auch die Glasübergangstemperatur des

ausgehärteten Epoxidharzes bis zu einem Maximum, an dem der höchste Grad der Vernetzung vorliegt und nimmt dann wieder ab.¹¹³

Um eine möglichst vollständige Aushärtung unter Praxisbedingungen zu erreichen, müssen Parameter wie Temperatur und Härtungsdauer je nach den verwendeten Komponenten angepasst werden. Die Kinetik der Härtung kann dabei mittels DSC über dynamische oder isotherme Temperaturprogramme verfolgt werden. Verschiedene Modelle und auch modellfreie Methoden erlauben die Vorhersagen des Ablaufes der Härtung, meist wird hier der komplexe Reaktionsverlauf vereinfacht.¹¹⁴ Durch Messung des Wärmestroms, welcher als proportional zur Reaktionsrate angenommen wird, kann der Umsatz α der Reaktion verfolgt werden.

$$\alpha = 1 - \frac{H_{Rest}}{H_{Gesamt}} \quad (1)$$

Die jeweilige Enthalpie H lässt sich durch Integration des Reaktionspeaks bestimmen, wobei die Reaktionsrate da/dt direkt abhängig vom Umsatz und der Temperatur ist.

Eine häufig angewendete Methode zur Ermittlung der Aktivierungsenergie (E_A) der Reaktion wurde von Kissinger eingeführt.¹¹⁵ Dabei wird ein für die gesamte Reaktion angenommener Wert der Aktivierungsenergie ermittelt, es handelt sich somit um eine vereinfachte Beschreibung, da die reale Aktivierungsenergie vom Umsatzgrad abhängig ist. A ist der präexponentielle Faktor, β die Heizrate, E_a die Aktivierungsenergie, R die ideale Gaskonstante und T_m die Temperatur des Maximums der Reaktionskurve.

$$\ln \left[\frac{\beta}{T_m^2} \right] = - \frac{E_a}{RT_m} + \ln \left[\frac{AR}{E_a} \right] \quad (2)$$

Durch Auftragung von $\ln \left[\frac{\beta}{T_m^2} \right]$ gegen $\frac{1}{T_m}$ kann die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Geraden ermittelt werden. Zur Anwendung der Gleichung (2) müssen mehrere Messungen bei verschiedenen Heizraten durchgeführt werden. Die Aktivierungsenergie lässt sich dann modellunabhängig berechnen.

3 Aufgabenstellung

Die Entwicklung von neuen, verbesserten Beschleunigern für die Härtung von Epoxidharzen mit Dicyandiamid stellt den zentralen Teil dieser Arbeit dar. Daneben soll in ersten Ansätzen die Anwendung modifizierter Amine als Härter untersucht werden. Aus den in der Einleitung genannten Zielsetzungen ergibt sich für die vorliegende Arbeit dabei die folgende Aufgabenstellung.

Entwicklung neuer Beschleuniger

- Screening und Bewertung potenzieller Verbindungsklassen
- Überprüfung des Konzeptansatzes des Einsatzes höhermolekularer Beschleuniger
- Überprüfung von Einflussfaktoren auf die Eigenschaften synthetisierter Beschleuniger

1) Imidazol- und Pyridin-haltige Copolymere

- Modifikation von im Screening ausgewählten Imidazol- und Pyridin-Derivaten mit einer polymerisierbaren Einheit
- Synthese Imidazol- und Pyridin-haltiger Copolymere mittels frei radikalischer Polymerisation und deren Charakterisierung
- Untersuchung von Reaktivität und Lagerfähigkeit in Epoxidsystemen

2) Imidazol-haltige Urethane

- Synthese von Imidazol-haltigen Diolen
- Synthese und Charakterisierung von Imidazol-haltigen Urethanen verschiedener Molekulargewichtsbereiche und Zusammensetzungen
- Untersuchung von Reaktivität und Lagerfähigkeit in Epoxidsystemen

Einsatz synthetisierter Beschleuniger in Klebefilmen

- Einsatz von Beschleunigern aus 1) und 2) mit bestem Reaktivitäts-/Latenzprofil in einer industriell genutzten Formulierung
- Untersuchung der mechanischen Belastbarkeit von Metall/Metall-Verklebungen
- Untersuchung von Reaktivität und Lagerfähigkeit

Modifizierte Amine als Härter

- Synthese erster modifizierter Amin-Härter als Modellkomponenten
- Evaluation des Einsatzes von Amin-Derivaten

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Entwicklung neuer Beschleuniger für die Härtung von Epoxidharzen mit Dicyandiamid

Dicyandiamid (DCDA) ist, wie bereits in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, einer der wichtigsten latenten Härter für Epoxidharze, welcher aufgrund der resultierenden mechanischen Materialeigenschaften in vielen Epoxidsystemen Anwendung findet. Innerhalb dieser Arbeit wurde der Fokus auf die Entwicklung neuer Beschleuniger und auf deren Anwendung in mit DCDA härtenden Systemen gelegt.

4.1.1 Auswahl potenzieller Beschleuniger der Härtung mit Dicyandiamid

In einem ersten Schritt wurden zunächst verschiedene Verbindungen auf ihre Eignung als Beschleuniger der Härtungsreaktion von Epoxidharzen mit DCDA untersucht. Komponenten, welche in diesem Screening ausgewählt wurden, bildeten dann die Grundlage für die Entwicklung neuer Beschleuniger.

Zur gezielten Wahl möglicher Beschleuniger ist die genauere Betrachtung der Reaktion des eingesetzten Härters mit einem Epoxidharz notwendig. Hierbei nimmt das Epoxidharz die Rolle des Elektrophils ein, während der Härter als Nukleophil fungiert. Die Aktivierung des Nukleophils bildet hierbei insbesondere bei dem im Standardsystem verwendeten DCDA den Stand der Technik ab. Viele der bereits in Kapitel 2.1.3 beschriebenen, literaturbekannten Epoxidharz-DCDA-Systeme greifen dabei auf tertiäre Amine oder Imidazol-Derivate als Beschleuniger zurück. Diese initiieren durch Reaktion mit einer Epoxidfunktion eine Homopolymerisation des Epoxidharzes. Die dadurch erhaltene Alkoxy-Endgruppen der gebildeten Homooligomere können den Härter Dicyandiamid anschließend deprotonieren und damit dessen Nukleophilie stark erhöhen (siehe Abbildung 17):⁷

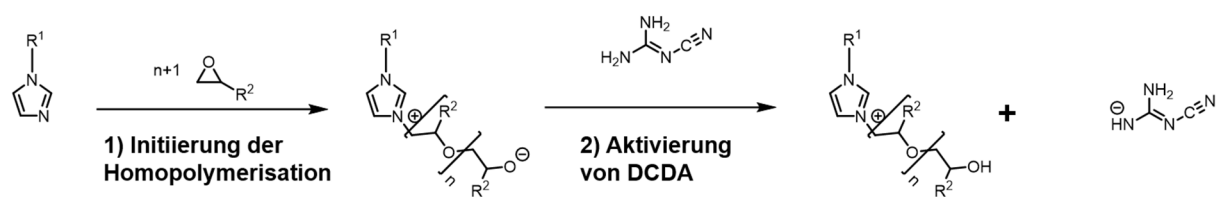


Abbildung 17: Mechanismus der Beschleunigung von DCDA durch Imidazolderivate.⁷

Die erfolgte Initiierung der Homopolymerisation ist abhängig von der Reaktivität des eingesetzten Beschleunigers. Über Substituenten kann daher durch elektronische oder sterische Effekte Einfluss auf dessen Nukleophilie genommen werden. So können zum Beispiel elektronendonierende Substituenten die Reaktivität erhöhen, während sterisch anspruchsvolle Substituenten diese verringern. Wird ein S_N2-Mechanismus durchlaufen, so ist insbesondere der sterische Anspruch des Nukleophils einzubeziehen, der den bevorzugten

Angriff am endständigen Kohlenstoff befördern kann. Die Aktivierung des Elektrophils, in diesem Fall der Epoxidfunktion, kann dagegen durch den Einsatz von Lewis-Säuren erfolgen. Als Lewis-Säuren sind zum Beispiel Metallsalze¹¹⁶ oder H-acide Verbindungen wie Phenole²⁸ zu nennen. Hierbei wird durch Koordination der Lewis-Säure an den Sauerstoff des Oxiranringes die Elektrophilie an den Kohlenstoffen des Oxiranringes erhöht und somit der Angriff des Nukleophils unter Ringöffnung begünstigt. Sowohl nukleophile als auch elektrophile Verbindungen wurden daher im folgenden Screening als potenzielle Beschleuniger untersucht.

Um die verschiedenen Systeme nach ihrer Reaktivität einstufen und vergleichen zu können, wurde eine Standardformulierung genutzt. Dazu wurde ein Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA) als Flüssigepoxidharz niedriger Viskosität mit einer molaren Epoxidmasse von 182-187 g/mol Epoxidgruppen zusammen mit dem latenten Härter DCDA eingesetzt. Da die Reaktion eines Moleküls DCDA mit 7 Epoxidgruppen erfolgen kann, wurde ein Verhältnis von DCDA zu Epoxidgruppen von 1/7 gewählt. Zu dieser Basisformulierung wurde die jeweilige Verbindung oder Kombination von Verbindungen mit potenziell reaktionsbeschleunigender Wirkung zugegeben und diese mittels einer Rührapparatur mit Rührwelle vermischt.

Eine zentrale Rolle in der Evaluation der Komponenten des Screenings nahm die Analyse durch Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ein. Die vorbereiteten Proben wurden hierzu in Tiegel abgewogen und die dynamische Messung mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt. Mittels DSC können geringe Probenmengen untersucht, die Enthalpie der Härtingsreaktion bestimmt, sowie anhand der Lage des Reaktionsmaximums eine Einstufung der Reaktivität vorgenommen werden. Des Weiteren liefert auch die Breite des Reaktionspeaks weitere Informationen, so wird bei schaltbaren, hochreaktiven definierten Verbindungen ein schmaler Reaktionspeak erwartet, da bei diesen eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit unmittelbar nach Reaktionsbeginn vorliegt, während eine abgestufte Reaktion zu einer Verbreiterung des Reaktionspeaks führen kann.

Bei der Härtung von DGEBA mit DCDA ohne Beschleuniger wurde das Maximum der Reaktion unter den gewählten Parametern bei 198 °C erreicht, die Reaktion war bis zum Ende des Heizlaufes nicht vollständig abgeschlossen, was an einer nachgezogenen Schulter im Thermogramm festzustellen ist (siehe Abbildung 18). Durch den Einsatz eines Beschleunigers soll eine Erhöhung der Reaktivität, erkennbar durch die Verschiebung des Reaktionsmaximums zu niedrigeren Temperaturen, erreicht werden. Dies bedeutet, dass das System bei einer geringeren Temperatur ausgehärtet werden kann oder sofern ein festes Temperaturfenster eingehalten werden muss, die Härtung schneller bei diesem erfolgen kann. Insbesondere unter dem Gesichtspunkt der Einsparung von Zeit und Energie ist dies vor allem

für industrielle Anwendungen ein wichtiges Kriterium für die Auswahl von Reaktivkomponenten.

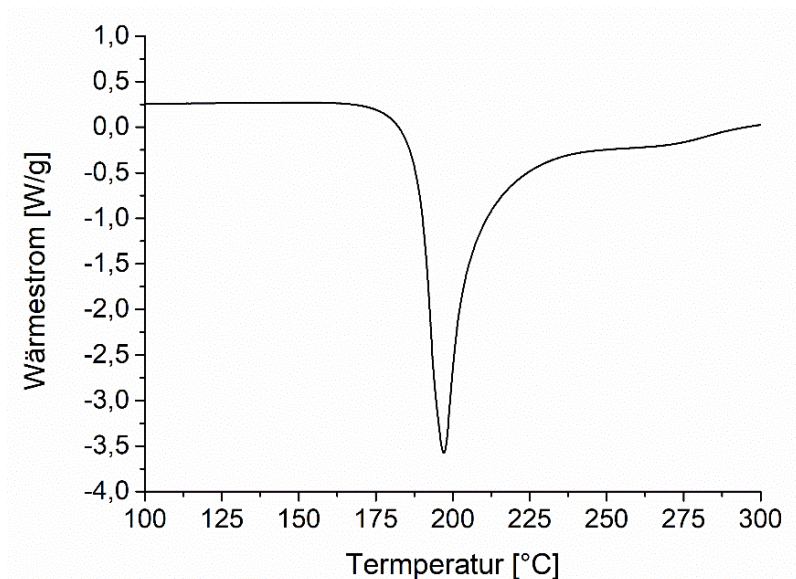


Abbildung 18: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA als Härter. Heizrate 10 K/Min.

In einem ersten Schritt wurden ausgewählte Komponenten auf ihre Eignung als Beschleuniger der Epoxidharz-Dicyandiamid-Reaktion untersucht. Zudem sollte innerhalb des Screenings das mögliche Zusammenspiel von Verbindungen zur Beschleunigung der Härtung des Epoxidharzes, sowie der Einfluss von Anteilen weiterer Aminogruppen auf die Härtung von DGEBA mit DCDA ausgemacht werden. Bei den potenziellen Beschleunigern wurde, um eine Vergleichbarkeit derselben zu gewährleisten, die gleiche Stoffmenge von 100 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz eingesetzt. Abweichend davon wurde diese für Tetramethyldiamin aufgrund der beiden vorhandenen tertiären Amine auf 50 $\mu\text{mol/g}$ angepasst. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle 1: Zusammenstellung der Messwerte der DSC-Untersuchungen für Mischungen von verschiedenen potenziellen Beschleunigern mit DGEBA und DCDA

Beschleuniger	Stoffmenge / g Epoxidharz [μmol]	T_{Peak} [°C]	Enthalpie [J/g]
Ohne Beschleuniger	/	198	-516
<u>Lewis-Basen</u>			
1-Methylimidazol	100	132	-509
1-Methylbenzimidazol	100	145	-502
4-Dimethylaminopyridin	100	129	-522

Beschleuniger	Stoffmenge / g Epoxidharz [μmol]	T _{Peak} [°C]	Enthalpie [J/g]
2,4,6-Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol	100	123	-470
Tetramethylethyldiamin	50	140	-484
(Acetylmethylen)triphenylphosphoran	100	146	-466
<u>Lewis-Säuren</u>			
Silbertrifluormethansulfonat	100	196	-456
Aluminiumchlorid	100	201	-533

Messung mittels DSC mit einer Heizrate von 10 K/min.

Besonders effektiv in ihrer Wirkung als Beschleuniger waren die Nukleophile 1-Methylimidazol (1-MI) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), welche in der durchgeführten DSC-Studie zu einem Reaktionsmaximum von ca. 130 °C führten. Dies ist in etwa 70 °C unter dem Maximum der Standardformulierung ohne Beschleuniger. Für 2,4,6-Tris-(dimethylaminomethyl)phenol konnte sogar eine Herabsetzung dieses auf 123 °C erreicht werden, was mit dem Vorliegen von 3 Äquivalenten von tertiären Aminogruppen gegenüber 1 Äquivalent bei dem Gemisch von Tetramethylethyldiamin (140 °C) erklärt werden kann. Die Beschleunigung der Reaktion von Epoxidharzen mit einem phenolischem Härter, welche durch direkte Deprotonierung der phenolischer Komponenten mittels Phosphoniumyliden erzielt wurde, ist in der Literatur beschrieben.¹¹⁷ Für (Acetylmethylen)triphenylphosphoran konnte auch für das hier genutzte System mit DCDA als Härter eine Erniedrigung des Reaktionsmaximums auf 146 °C beobachtet werden. Für die Lewis-Säuren Silbertrifluormethansulfonat und Aluminiumchlorid konnte keine beschleunigende Wirkung auf die Reaktion festgestellt werden. Somit scheint eine alleinige elektrophile Aktivierung der Oxiranfunktionen in Gegenwart von DCDA nicht möglich zu sein.

Im Folgenden wurde die Formulierung mit 100 μmol 1-Methylimidazol pro g Epoxidharz (siehe Tabelle 1) eingesetzt und der Einfluss weiterer Komponenten auf die Härtingsreaktion evaluiert. Von besonderem Interesse war eine mögliche zusätzliche Aktivierung der Oxiranfunktionen um eine weitere Reaktivitätserhöhung zu erzielen. Dafür wurden neben verschiedenen Lewissäuren auch Amine eingesetzt (siehe Tabelle 2). Diese können durch die Additionsreaktion an die Oxiranringe des Epoxidharzes Hydroxyfunktionen als potenziell beschleunigende Gruppen in situ generieren. Für die Kombination von aromatischen mit aliphatischen Härtern ist diese autokatalytische Wirkung bekannt, so konnten Ignatenko et al.

die Verringerung der Härtingszeit bei gemischten Systemen mit aromatischen Härtern beobachten.¹¹⁸

Tabelle 2: Zusammenstellung der Messwerte der DSC-Untersuchungen für Mischungen des Standardsystems DGEBA/DCDA mit 100 µmol 1-Methylimidazol als Beschleuniger und Zusatz von weiteren Komponenten

Zusatz	Stoffmenge / g Epoxidharz [µmol]	T _{Peak} [°C]
/	/	132 °C
Silbertrifluormethansulfonat	100	180 °C
Phenol	167	131 °C
Phenol	1060	135 °C
Polyvinylphenol	100 (Phenol-OH)	137 °C
Ethanolamin	270	132 °C
Ethylendiamin	137	132 °C

Messung mittels DSC mit einer Heizrate von 10 K/min.

Wie in Tabelle 2 ersichtlich, führte der Zusatz der Lewis-Säure Silbertrifluormethansulfonat zu einer verringerten Reaktivität der Formulierung, die Lage des Reaktionsmaximums wurde dabei um ca. 50 °C erhöht. Somit scheint die Lewis-Säure als Elektronenakzeptor in die Aktivierung von DCDA nach Abbildung 17 einzugreifen. Ebenfalls konnten das Hydroxygruppen-haltige Ethanolamin, sowie die getesteten phenolischen Komponenten nicht zu einer weiteren Reaktivitätssteigerung beitragen. Auch der Einsatz von zusätzlichen Aminogruppen führte lediglich zu einer Vorreaktion derselben, welche sich durch einen früheren Start der Reaktion im Thermogramm äußerte. Die gleichzeitige elektrophile Aktivierung des Epoxidringes mit potenten Lewissäuren stellt somit keine Option für eine weitere Reaktivitätserhöhung dar.

Ergänzend zu den bereits in Tabelle 2 eingesetzten Verbindungen wurde die Kombination des Härters DCDA mit einem größeren Anteil aliphatischer Amine – hier exemplarisch mit eingesetztem Diethylentriamin – untersucht (Tabelle 3):

Tabelle 3: Härtung unter Verwendung des aliphatischen Härters Diethylentriamin

Härter	Beschleuniger/ Stoffmenge	T _{Peak} [°C]
Diethylentriamin	/	102
Diethylentriamin	100 µmol 1-MI	102
Diethylentriamin:DCDA 30:70 ^{a)}	100 µmol 1-MI	133

Messung mittels DSC mit einer Heizrate von 10 K/min. a) Angegebenes Verhältnis bezieht sich auf die Reaktiväquivalente der Härter.

Durch Kombination von DCDA mit Diethylentriamin konnte keine weitere Reduktion des Reaktionsmaximums erreicht werden. Zudem war keine beschleunigende Wirkung von 1-MI auf die Härtung mit Diethylentriamin zu beobachten. Die Formulierung dieses weist jedoch mit einem Reaktionsmaximum von 100 °C bereits eine hohe Reaktivität auf. Demzufolge könnten auch latente aliphatische Härter von Interesse sein, erste Modellversuche hierzu werden in Abschnitt 4.3.2 behandelt.

Somit scheint die Beschleunigung der Härtung mit DCDA weder durch Zugabe von Hydroxy-Gruppen-haltigen Verbindungen noch in situ durch Generierung von Hydroxygruppen möglich zu sein. Die erhaltenen Ergebnisse des Screenings deuten darauf hin, dass insbesondere die Aktivierung von DCDA durch Deprotonierung und die anschließende Addition an das Epoxidharz eine entscheidende Rolle in der Beschleunigung Härtungsreaktion zukommt. So könnte diese erste Addition zu einer verbesserten Löslichkeit des zuvor unlöslichen DCDA in Epoxidharz führen. Dies ist in Übereinstimmung mit dem von Liu et al. festgestellten Reaktivitätszugewinn durch eine Löslichkeitserhöhung, welche durch Acylierung von DCDA ausgelöst wurde (siehe 2.1.4.2).⁷ Diese Hypothese wird auch in Abschnitt 4.3.1 anhand des Einsatzes eines DCDA-Derivates bestätigt.

4.1.1.1 Fazit

Für die Entwicklung von neuen latenten Beschleunigern wurden Derivate von Imidazol, als auch von Pyridin aufgrund ihrer hohen Reaktivität und der einfach durchzuführenden Modifikation dieser bevorzugt und als vielversprechend bewertet. 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol wurde trotz der stark beschleunigenden Wirkung nicht berücksichtigt, da für die nachfolgend dargestellten Konzepte die Integration des Moleküls aus synthetischer Sicht schwieriger umzusetzen ist. Eine weitere Aktivierung der elektrophilen Epoxidgruppen konnte nicht erreicht werden, weshalb nukleophile Beschleuniger zu bevorzugen sind.

4.1.2 Polymethacrylat-basierte Beschleuniger

Wie bereits in Kapitel 2.1.4 beschrieben, wurden in zahlreichen Arbeiten verschiedene Konzepte verfolgt, um die Latenz von Imidazol-Beschleunigern zu erhöhen. Hierbei führte keiner der vorgestellten Ansätze zu einem Beschleuniger mit den gewünschten Zieleigenschaften, einer Kombination aus sehr hoher Latenz in Epoxidharzen von > 6 Monaten und einer hohen Reaktivität unter Härtungsbedingungen.

Um diese Ziele zu erreichen, sollte ein System etabliert werden, welches bei einer Temperatur möglichst unter 150 °C aktiviert werden kann, also hoch reaktive Einheiten zur Beschleunigung enthält. Daher sollte möglichst keine dauerhafte Verringerung der Nukleophilie durch

Komplexierung oder durch Einführung von Substituenten vorliegen. Zudem sollte die Reaktion der Beschleunigermoleküle schnell bei Erreichen der Reaktionstemperatur einsetzen. Als vielversprechenden Ansatz wurde daher der Einsatz von thermoresponsiven, phasenseparierten Systemen erachtet. Beschleuniger sollten unter Lagerungsbedingung nicht im Epoxidharz löslich sein, dann zur gewünschten Temperatur allerdings mit diesem kompatibel werden.

Auslöser hierfür kann zum Beispiel ein Schmelzen des Beschleunigers oder eine spontane temperaturbedingte Löslichkeitsveränderung sein. Für lineare Polymere definierter Struktur ist dieses Verhalten bekannt, so dass diese in Lösungsmitteln meist entweder komplett oder nicht löslich sind.¹¹ Dies sollte genutzt werden, um phasenseparierte Beschleuniger zu entwickeln, die erst bei der gewünschten Härtungstemperatur eine spontan erhöhte Kompatibilität mit dem Epoxidharz aufweisen (Abbildung 19). Ein Hauptbestandteil der vorliegenden Arbeit befasst sich daher mit dem Einbau von Imidazol- und Pyridin-haltigen Monomeren in Polymere, deren temperaturkontrolliertem Verhalten in Epoxidharzen und der Anwendung dieser Systeme.

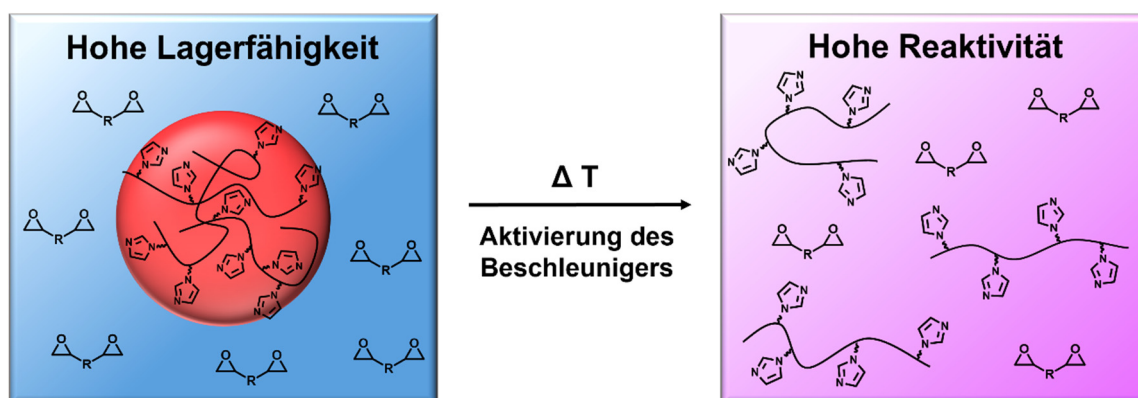


Abbildung 19: Schematische Darstellung der thermischen Aktivierung eines phasenseparierten Polymerbeschleunigers, exemplarisch mit Imidazol-enthaltenden Monomeren und Co-Monomeren zur Modulation der Löslichkeit in Epoxidharz.

Aufgrund der großen Flexibilität der zu wählenden Reaktionsparameter und einer Vielzahl an individuell anpassbaren Monomeren, sowie der Möglichkeit des Upscalings auf den Industriemaßstab wurde zunächst die Klasse der Polymethacrylate für die Synthese polymerbasierter Beschleuniger ausgewählt. Als Grundvoraussetzung sollten die synthetisierten Polymere über eine Phasenübergangstemperatur verfügen, welche oberhalb von 80 °C liegt. Dies war sowohl für die spätere Evaluation der Lagerfähigkeit (diese wurden bei 60 °C durchgeführt), als auch den Einsatz in Klebmassen für Klebefilme unabdingbar, da eine lösungsmittelfreie Verarbeitung bei ca. 70-80 °C möglich sein sollte. Es wurde davon ausgegangen, dass z.B. ein Überschreiten der Glasübergangstemperatur der Polymere die Zugänglichkeit der enthaltenen Beschleunigermoleküle erhöhen könnte und es dementsprechend zu einer frühzeitigen Reaktion kommt. Daher wurden zum einen

Beschleuniger-enthaltende Monomere als reaktive Einheiten, sowie Co-Monomere zur Einstellung der gewünschten Polymereigenschaften verwendet.

Die Synthese der Polymere **P_H10**, **P1**, **P3**, **P4**, **P11** und **P12** wurde von Philipp Dünnwald im Rahmen ihrer Bachelorarbeit durchgeführt.¹¹⁹ Teile der Untersuchung der erhaltenen Komponenten per DSC erfolgten anschließend in Zusammenarbeit.

4.1.2.1 Synthese von Monomeren zur Einstellung der Polymereigenschaften

Wie zuvor beschrieben, sollte über die eingesetzten Co-Monomere die temperaturabhängigen Eigenschaften des Polymers eingestellt werden. Als Grundbaustein zur Monomersynthese wurde zunächst 2-Isocyanatoethylmethacrylat (IEM) ausgewählt. Dieses verfügt über eine Isocyanatgruppe, welche mit verschiedensten Alkoholen oder Aminen zu den entsprechenden Urethanen oder Harnstoffen umgesetzt werden kann. Für diese Gruppen ist aufgrund der Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur der Polymere und einem Einfluss auf deren Löslichkeit zu rechnen. In Hinblick auf die erforderliche hohen Erweichungstemperaturen wurden Aromat-haltige Alkohole und Amine eingesetzt, ausgewählte Verbindungen wurden zudem mit einem Alkyl-Spacer ausgestattet, um dessen Einfluss auf die Phasenübergangstemperaturen zu untersuchen. Im Folgenden wird die Synthese der Vorstufen mit Spacer, sowie die Umsetzung zu den jeweiligen Monomeren behandelt.

Synthesen der Vorstufen der Co-Monomere

Hydroxyethylphthalimid (**1**) wurde durch Transamidierung von Phthalimid, nach einer literaturbekannten Vorschrift erhalten (Abbildung 20):¹²⁰

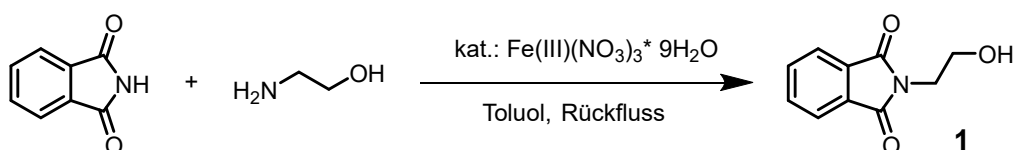


Abbildung 20: Synthese von Hydroxyethylphthalimid.

Ausgewählte phenolische Komponenten wurden analog zu einer Vorschrift von Pallavicini et al. unter Verwendung von Ethylencarbonat hydroxyethyliert (Abbildung 21).¹²¹ Im Gegensatz zu aliphatischen Alkoholen, die dabei unter Umesterung reagieren, führt die Reaktion von phenolischen Verbindungen zur gewünschten Alkylierung. Aufgrund der einfachen Handhabung und des geringeren Gefahrenpotenzials wurde Ethylencarbonat daher als Ersatz für Ethylenoxid in diesen Schritt eingesetzt.¹²²

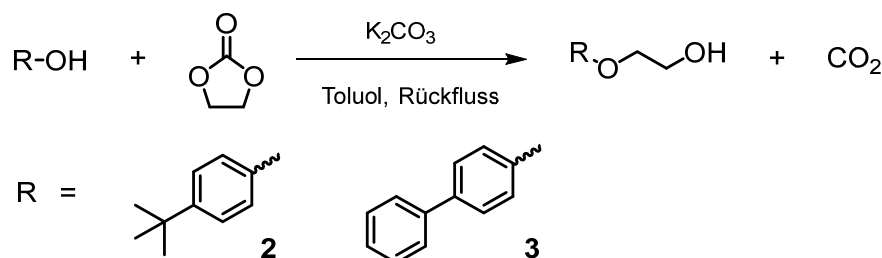


Abbildung 21: Durchgeführte Hydroxyethylierungen phenolischer Komponenten.

Um den Einfluss eines längeren Spacers auf die Phasenübergangstemperatur des Polymers zu untersuchen, wurde zudem 4-*tert*-Butylphenol nach einer Vorschrift von Cho et al.¹²³ mit einem Hydroxyhexylspacer versehen (Abbildung 22):

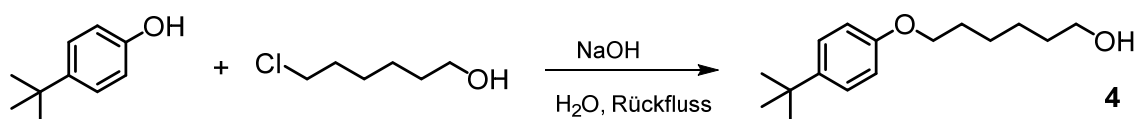
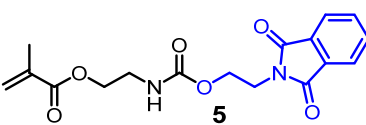
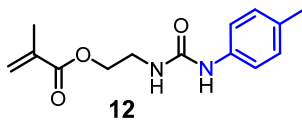
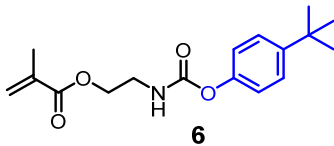
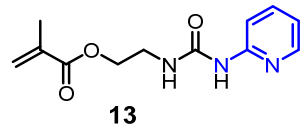
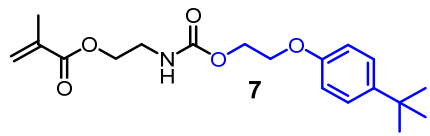


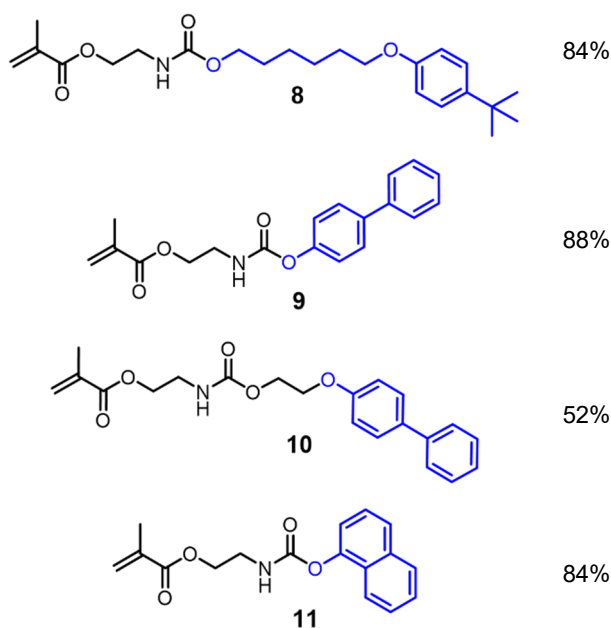
Abbildung 22: Hydroxyhexylierung von 4-*tert*-Butylphenol.

Synthese von thermoresponsiven Co-Monomeren

Die Synthese eines Teils der genutzten Co-Monomere erfolgte durch Umsetzung von Alkoholen oder Aminen mit Isocyanatoethylmethacrylat (IEM). Als Katalysator der Reaktion wurde 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) eingesetzt (siehe Tabelle 4, Synthese 6.3.2.1-6.3.2.9):

Tabelle 4: Synthese von Co-Monomeren durch Umsetzung von IEM mit verschiedenen Alkoholen und Aminen

$\text{IEM} + \text{HO-R} / \text{H}_2\text{N-R} \xrightarrow{[\text{DABCO}]} \text{Product}$	
5-11	12-13
Urethan-haltige Monomere	Harnstoff-haltige Monomere
 5	 12
92%	86%
 6	 13
62%	62%
 7	
72%	



Die Umsetzung der Alkohole und phenolischen Verbindungen wurde mittels IR-Spektroskopie anhand der Betrachtung der Absorptionsbande der antisymmetrischen N=C=O Valenzschwingung bei ca. 2200 bis 2300 cm^{-1} verfolgt. Exemplarisch sind in Abbildung 23 die IR-Spektren der Kinetik der Synthese von **11** gezeigt:

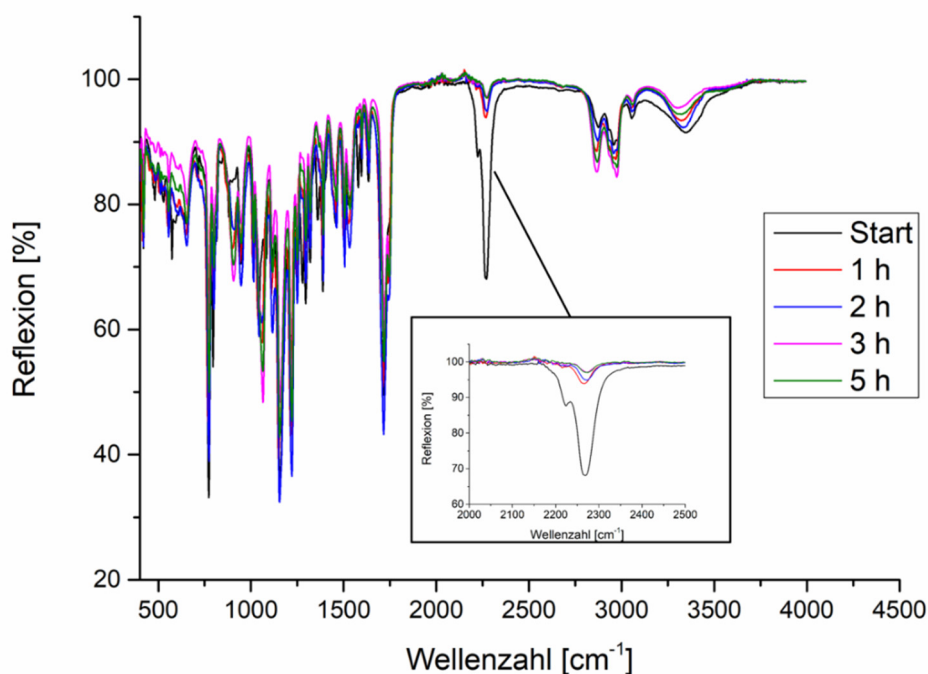


Abbildung 23: Verfolgung des Reaktionsfortschrittes durch IR-Spektroskopie bei der Synthese von **11**.

Bei 65 °C fand eine schnelle Umsetzung der Isocyanatgruppen sowohl mit den aliphatischen als auch den phenolischen OH-Funktionen statt. Bereits nach 1 h war ein Großteil der Isocyanatgruppen abreagiert.

4.1.2.2 Synthese von Reaktivmonomeren

Synthese von Vorstufen der Reaktiv-Monomere

Imidazol und 2-Methylimidazol wurden analog zu **2** und **3** mit Ethylencarbonat hydroxyethyliert, wobei kein Lösungsmittel eingesetzt und ein Überschuss des Ethylencarbonats verwendet wurde (Abbildung 24):

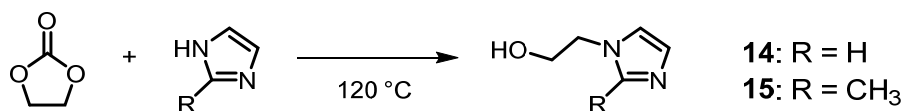


Abbildung 24: Hydroxyethylierung von Imidazol und 2-Methylimidazol.

2-(Methyl(pyridin-4-yl)amino)ethanol als funktionalisierbares Analogon zu DMAP wurde durch Reaktion von 2-Chlorpyridin mit einem Überschuss 2-(Methylamino)ethanol¹²⁴ erhalten (Abbildung 25):

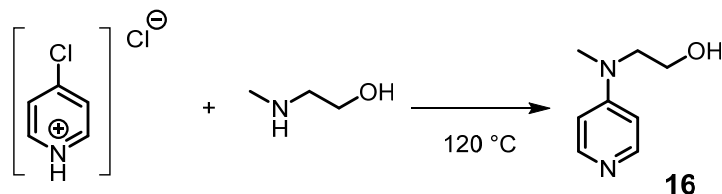


Abbildung 25: Synthese des Hydroxygruppen-haltigen DMAP-Derivates **16**.

Synthese von Reaktiv-Monomeren

Die synthetisierten Vorstufen wurden anschließend mit einer polymerisierbaren Methacryloyl-Einheit funktionalisiert. Dazu erfolgte die Umsetzung mit Methacrylsäurechlorid, wie in Abbildung 26 dargestellt (siehe auch Experimentalteil 6.3.4.1-6.3.4.3):

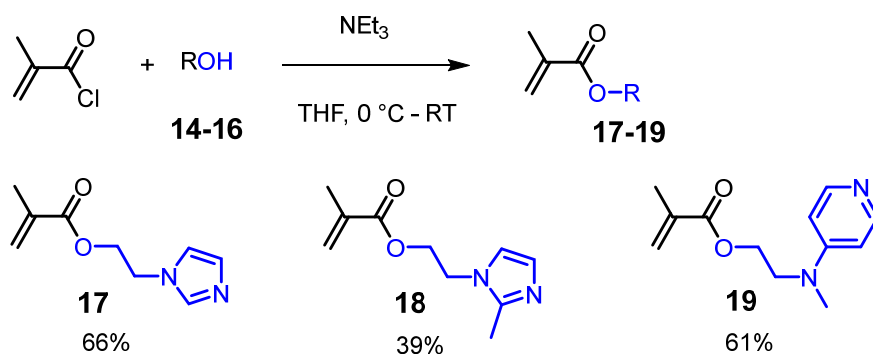


Abbildung 26: Synthese Methacryloyl-modifizierter Imidazol- und DMAP-Derivate.

4.1.2.3 Synthese von Homopolymeren durch freie radikalische Polymerisation

Die synthetisierten Monomere basierend auf Isocyanatoethylmethacrylat (**5-13**), sowie die reaktiven Monomere **17-19** und das kommerziell verfügbare Vinylimidazol wurden homopolymerisiert, um den Einfluss auf die Phasenübergangstemperatur der später hergestellten Copolymer-Beschleuniger einschätzen zu können. Polymerisationen wurden in einer 30%igen Lösung in DMF bei 65 °C durchgeführt, als Initiator wurde Azobisisobutyronitril (AIBN) eingesetzt. Während der Homopolymerisation der Monomere **6**, **9** und **11** kam es zu einer Gelbildung und die erhaltenen Polymerisationsprodukte konnten selbst in einem größeren Volumen DMF nicht gelöst werden. Daher wurden die Reaktionsparameter für diese Monomere angepasst, um löslicher Homopolymere zu erhalten (Tabelle 5):

Tabelle 5: Optimierung der Polymerisation von **6**, **9** und **11** zum Erhalt löslicher Polymere

Monomer	Initiatormenge [mol-%]	Massenanteil Monomere an Lösung [Gew-%]	Zusatz	Löslichkeit
6	5	30	/	Gel
6	5	20	/	Gel
6	5	20	CaCl ₂ – gesättigt	Gel
6	5	20	2 mol-% Mercaptoethanol	Lösung
9	5	30	2 mol-% Mercaptoethanol	Gel
9	5	20	2 mol-% Mercaptoethanol	Lösung
11	5	30	2 mol-% Mercaptoethanol	Gel
11	5	20	2 mol-% Mercaptoethanol	Lösung

Um die mögliche Bildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zu verhindern, wurde bei der Polymerisation von **6** Calciumchlorid eingesetzt. Dieses hatte allerdings keinen feststellbaren Einfluss auf die Ausbildung des gelförmigen Zustandes. Nur durch Absenken des Polymerisationsgrades durch Einsatz des Reglers Mercaptoethanol, sowie der gleichzeitigen Verringerung des Massenanteils des Monomers in der Lösung auf 20 Gew.-% konnten lösliche Polymere erhalten werden. Diese Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Kettenübertragung, sowie der Monomerkonzentration wurde bereits 1943 von Mayo beschrieben¹²⁵ und folgt Gleichung (3):

$$\frac{1}{\bar{P}} = c * \frac{[S]}{[M]} + \frac{1}{\bar{P}_0} \quad (3)$$

$\bar{P}$ ist hierbei der Polymerisationsgrad, $\bar{P}_0$ der Polymerisationsgrad der Substanzpolymerisation des Monomers, c die Transferkonstante der Kettenübertragung, $[M]$ die Monomerkonzentration und $[S]$ die Lösungsmittelkonzentration.

Das Vorliegen eines quellbaren Gels deutet auf eine Vernetzung der Polymere während der Polymerisation hin. Als weiteres Indiz konnte bei einer frisch hergestellten 20%igen Lösung der zuvor unter den in Tabelle 5 genannten Bedingungen synthetisierten löslichen Polymere in DMF zudem durch Erhitzen auf 100 °C für 30 min eine Gelbildung festgestellt werden, exemplarisch ist dies hier für das Homopolymer von **11** gezeigt (Abbildung 27):

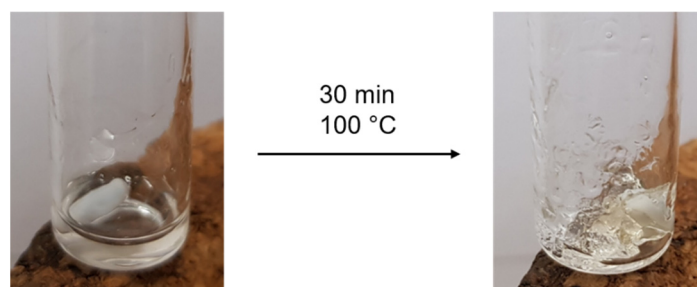
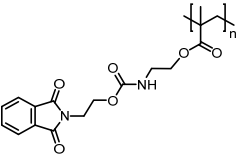
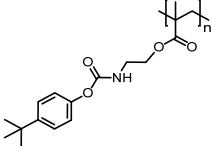
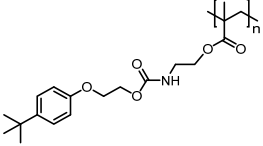
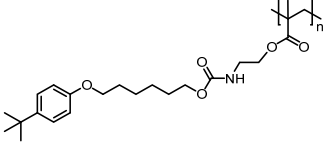
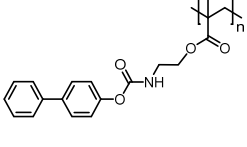
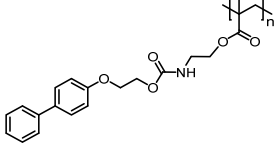
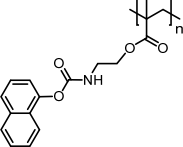


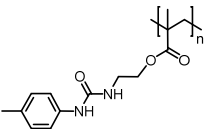
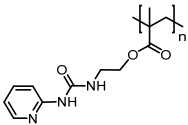
Abbildung 27: Gelbildung nach Erhitzen einer Lösung des Homopolymers von **11**.

Eine mögliche Erklärung für die Gelbildung liegt in der Freisetzung der Isocyanatgruppen unter Abspaltung des jeweiligen Phenols und der Weiterreaktion dieser Gruppen. Diese Freisetzung ist für höhere Temperaturen bekannt und wird zur gezielten Entschützung von mit Phenolen blockierten Isocyanaten genutzt, welche unter diesen erhöhten Temperaturen abgespalten werden können.¹²⁶ Die Vernetzung könnte über die Reaktion zweier freigesetzter Isocyanatgruppen zum Uretdion, über die Reaktion einer Urethangruppe mit einem freigesetzten Isocyanat zu einem Allophanat oder über die Reaktion eines durch Hydrolyse gebildeten Amins abgelaufen sein. Allerdings müssten für die Uretdionbildung zwei freigesetzte Isocyanatgruppen räumlich zueinanderfinden, zudem werden meist Katalysatoren eingesetzt, um Uretdione gezielt herzustellen.¹²⁷⁻¹²⁸ Auch die Reaktion zu Allophanaten benötigt normalerweise Temperaturen von über 100 °C oder den Einsatz von Katalysatoren.¹²⁹ Mit analytischen Methoden konnte die Vernetzung nicht nachgewiesen werden, meist sind allerdings wenige Vernetzungspunkte ausreichend, um die Eigenschaften eines Elastomers zu erhalten. Für die Reaktion freigesetzter Isocyanate spricht zudem auch, dass für Monomere mit Spacer oder Harnstofffunktionen ausschließlich in DMF lösliche Polymere erhalten wurden. Daher wurde, sofern nicht anders angegeben, für die Synthese der weiteren löslichen Homopolymere 5 mol-% AIBN bei einer Massenkonzentration von 30 Gew.-% eingesetzt und keine Regler verwendet. Die erfolgreiche Polymerisation wurde im Folgenden durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt, Glasübergangstemperaturen der synthetisierten Homopolymere mittels DSC bestimmt und die Molekulargewichtsverteilung durch Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) ermittelt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 6 dargestellt. Die Zuordnung der jeweiligen Bezeichnungen **P_H** der Homopolymere zu den jeweiligen Monomeren kann dieser ebenfalls entnommen werden:

Da die eingesetzten Monomere sich in ihrer Struktur unterscheiden, liegen für diese auch vermutlich verschiedene Reaktivitäten vor. Zudem kann eine unterschiedliche Tendenz zur Kettenübertragung bestehen. Dies erklärt die erhaltenen Unterschiede in den Molekulargewichten und die teilweise hohen Dispersitäten von über 3, wobei sich das Molekulargewicht des Großteils der Homopolymere im Bereich um 30000 g/mol bewegt. Dabei wiesen die Homopolymere von Monomeren ohne Spacer im direkten Vergleich zu den Derivaten mit Spacer ein wesentlich erhöhtes Molekulargewicht auf, was auf die zuvor diskutierte labile Urethangruppe und die mögliche Weiterreaktion zurückzuführen ist.

Tabelle 6: Bestimmte Glasübergangstemperaturen und Molekulargewichte der Homopolymere **P_H1** - **P_H9**

Polymer (Monomer)	T _g ^{a)} [°C]	$\bar{M}_n$ ^{b)} [g/mol]	Dispersität ^{b)}
 P_H1 (5)	78	39000	2,3
 P_H2 (6)^{c)}	108	206000	3,5
 P_H3 (7)	48	89000	3,5
 P_H4 (8)	16	Nicht bestimmt	Nicht bestimmt
 P_H5 (9)^{c)}	96	28000	1,7
 P_H6 (10)	52	24000	2,2
 P_H7 (11)^{c)}	72	81000	5,1

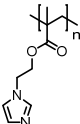
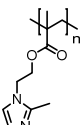
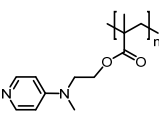
	PH8 (12)	133	28000	3,3
	PH9 (13)	129	Nicht messbar	Nicht messbar

a) Messung mittels DSC mit einer Heizrate von 10K/min b) Bestimmung mittels GPC mit DMF als Eluent und Polystyrol-Standard. c) **PH2**, **PH5** und **PH7** abweichend Zugabe 2 mol-% Mercaptoethanol und Polymerisation in 20%iger Lösung.

Wie erwartet hatte die Einführung eines Alkyl-Spacers eine Erniedrigung der Glasübergangstemperatur zur Folge. So wurde für **PH2** eine Erweichungstemperatur von 108 °C, für **PH3** mit Ethyl-Spacer von 48 °C und für **PH4** mit Hexyl-Spacer von 16 °C gemessen. Die Homopolymere der Harnstoffderivate **12** (**PH8**) und **13** (**PH9**) zeigten die höchsten Phasenübergangstemperaturen von ca. 130 °C, somit wurde für die Copolymere dieser Derivate auch mit Glasübergangstemperaturen im angestrebten Bereich von > 80 °C gerechnet.

Analog zu den Co-Monomeren wurden auch die Reaktivmonomere **17-19** und Vinylimidazol homopolymerisiert (Tabelle 7):

Tabelle 7: Bestimmte Glasübergangstemperaturen der Homopolymere **PH10-PH13**

Polymer (Monomer)	Glasübergangstemperatur [°C]
	PH10 (17) 73 °C
	PH11 (18) 76 °C
	PH12 (19) Gel nach Polymerisation - nicht bestimmt
	PH13 Ca. 140-150 °C

Messung der Glasübergangstemperatur mittels DSC mit einer Heizrate von 10K/min.

Die Homopolymere **PH10** und **PH11**, welche sich durch eine Methylgruppe unterscheiden, wiesen ähnliche Erweichungstemperaturen von ca. 75 °C auf. Aus diesem Grund ist für diese Monomere die Kombination mit Hoch-Tg-Monomeren notwendig, um diese weiter zu erhöhen.

Für **P_H13**, dem Homopolymer von Vinylimidazol, welches keinen Spacer enthält, wurde wie bereits in der Literatur beschrieben¹³⁰, eine hohe Erweichungstemperatur von über 140 °C gefunden.

Wie auch bereits für **P_H9** festgestellt (Tabelle 6), konnten mit dem verwendeten GPC-Aufbau keine Molekulargewichte für Homopolymere mit enthaltenen tertiären Aminen ermittelt werden, was möglicherweise an einer Aggregation dieser unter den Bedingungen der GPC liegen könnte. Anhand der Glasübergangstemperaturen und den ¹H-NMR-Spektren konnte allerdings die Polymerisation nachgewiesen werden (siehe Anhang).

4.1.2.4 Synthese von Imidazol- und Pyridin-haltigen Copolymeren durch freie radikalische Polymerisation

Neben den synthetisierten Monomeren wurden im Folgenden auch kommerziell verfügbare Monomere in der frei radikalischen Co-Polymerisation eingesetzt. Bei diesen handelt es sich um Vinylimidazol (**M_R4**), *N*-Phenylmaleinimid (**M_C5**), Methylmethacrylat (**M_C6**) und Styrol (**M_C7**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden den genutzten Reaktivmonomeren die Bezeichnung **M_R** und den Co-Monomeren zur Einstellung der Polymereigenschaften die Bezeichnung **M_C** zugewiesen, Abbildung 28 stellt nochmals eine Übersicht sämtlicher in der Copolymerisation eingesetzter Monomere und deren Benennung dar:

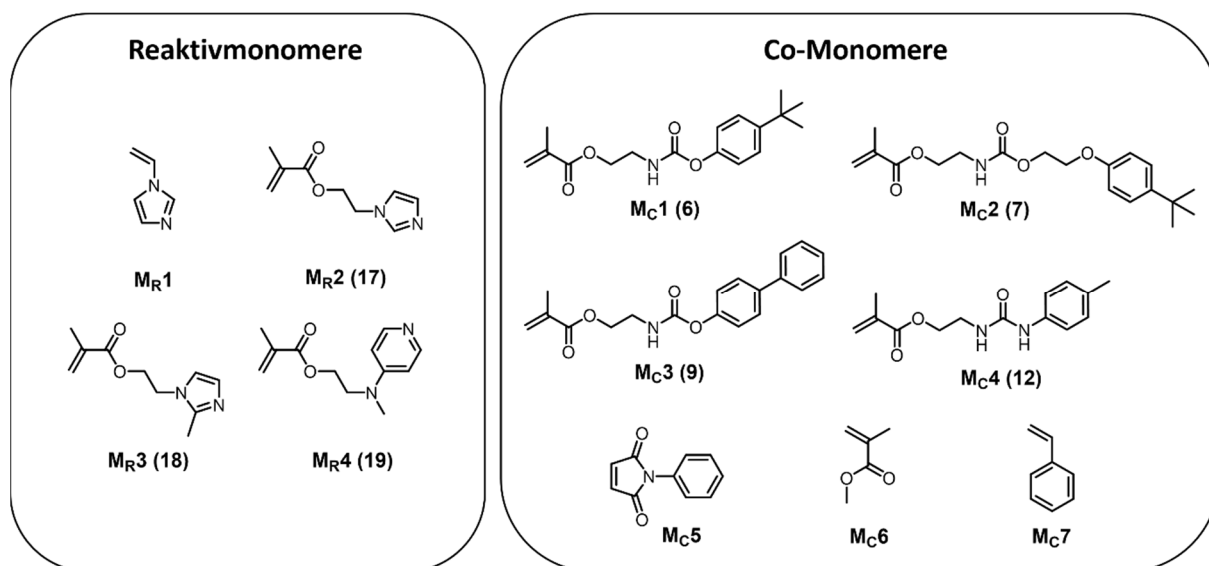


Abbildung 28: Übersicht in der Copolymerisation eingesetzter Reaktivmonomere **M_R** und Co-Monomere **M_C**.

Synthese Imidazol- und Pyridin-haltiger Copolymere unter Verwendung von Methylmethacrylat (**M_c6**) und Styrol (**M_c7**)

Erste Copolymerisationen wurden mit den Imidazol-haltigen *N*-Vinylimidazol (**M_R1**), Imidazolyethylmethacrylat (**M_R2**), sowie mit dem Pyridinderivat **M_R4** als Reaktivmonomere durchgeführt. Diese unterscheiden sich in ihrem Spacer, sowie den jeweiligen reaktiven Einheiten und sollen daher zunächst einen Vergleich der Reaktivität dieser erlauben. Als Co-Monomer wurde Methylmethacrylat (**M_c6**) eingesetzt. Zudem wurde **M_R2** mit Styrol (**M_c7**) copolymerisiert, um den möglichen Einfluss eines weniger polaren Co-Monomers auf die Löslichkeit im Epoxidharz zu untersuchen (siehe Tabelle 8).

Das ¹H-NMR-Spektrum des Copolymers **P2** von **M_R1** und **M_c6** (Tabelle 8) ist an dieser Stelle exemplarisch in Abbildung 29 gezeigt:

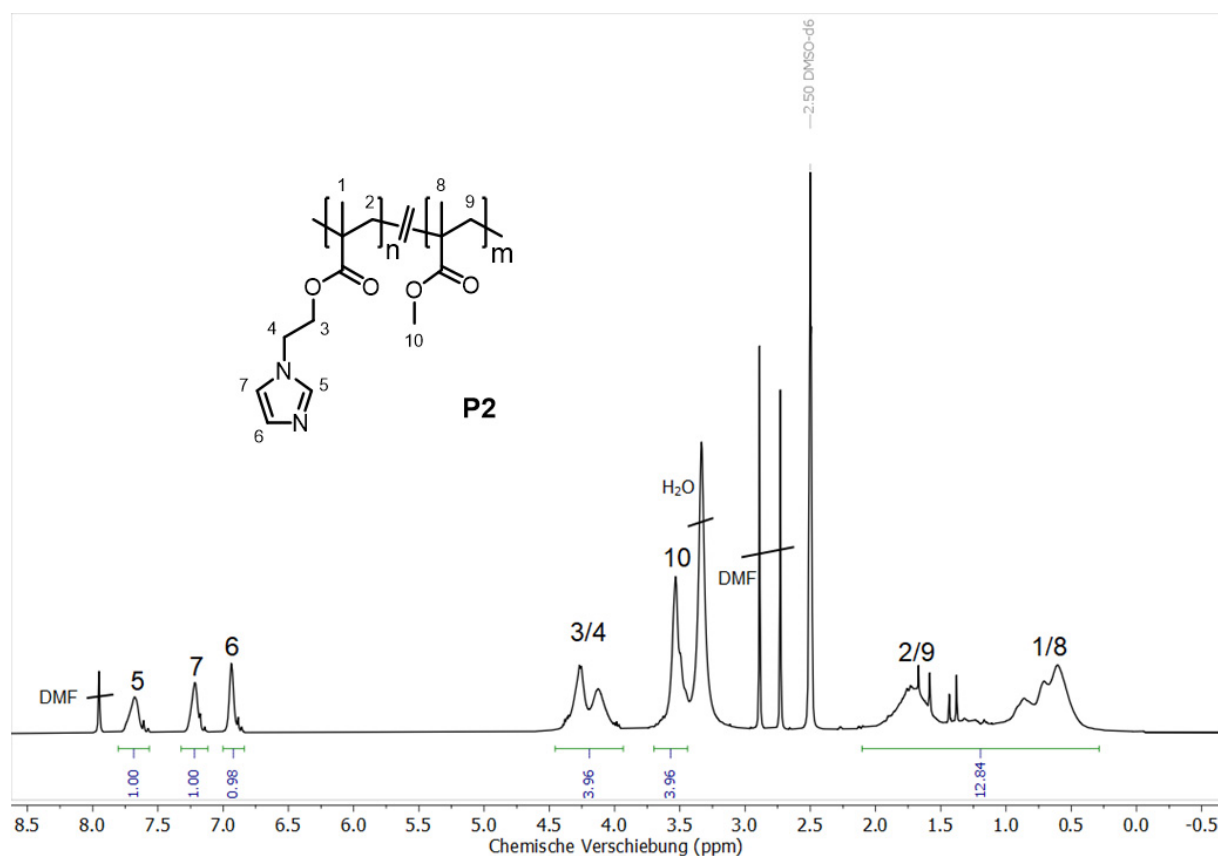


Abbildung 29: ¹H-NMR-Spektrum von **P2** (DMSO-d₆, 300 MHz).

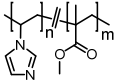
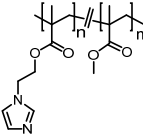
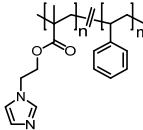
Wie für Polymere zu erwarten, konnte eine Signalverbreiterung festgestellt werden. Die Signale der entschirmten Protonen des Imidazolrings befinden sich im Bereich von 6,8 bis 7,8 ppm, während die Signale des Polymerrückgrates bei 0,29 bis 2,1 ppm zu erkennen sind. Das Signal bei 3,5 ppm ist der Methylgruppe des Methylmethacrylates und die sich überlappenden Signale bei 3,9 bis 4,5 ppm der Ethyleneinheit des Spacers zuzuordnen. Durch Integration wurde das Verhältnis der Monomere in den Polymeren bestimmt, für das

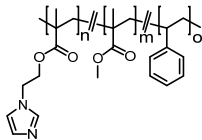
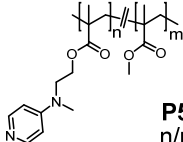
vorliegende Beispiel wurde das Integral des Protons von Imidazol an Position 5 auf 1 gesetzt. Da für die CH₃-Gruppe des Esters eine Überschneidung mit dem Signal von Wasser vorlag, wurde stattdessen das Integral des Rückgrates zu Hilfe genommen und hiervon das Integral der Einheit des Reaktivmonomers subtrahiert. Es wurde ein Verhältnis von **M_{R2}** zu **M_{C6}** von ca. 1:1,6 ermittelt:

$$\text{Äq. an } \mathbf{M_{C6}} = \frac{\text{Integral Rückgrat gesamt} - \text{Integral Rückgrat } \mathbf{M_{R2}}}{\text{Protonen Rückgrat } \mathbf{M_{C8}}} = \frac{12,8-5}{5} = 1,56 \quad (4)$$

Aufgrund der gleichen polymerisierbaren Einheit der Monomere wurde eine statistische ablaufende Co-Polymerisation für die eingesetzten Methacrylate erwartet. Lediglich Vinylimidazol weist innerhalb dieser ersten Reihe nicht diese Funktionalität auf. Für das vergleichbare Monomerenpaar *N*-Vinylimidazol (**M_{R1}**) und Ethylmethacrylat (Derivat von Methylmethacrylat (**M_{C6}**)), wurden allerdings bereits in einer Arbeit von Pekel et al. die Copolymerisationsparameter unter anderem nach der Finemann-Ross-Methode bestimmt. Diese liegen für das genannte Monomerenpaar bei $r_1 = 0,32$ und $r_2 = 3,60$. Durch IR-Spektroskopie konnte zudem von den Autoren das Vorliegen eines Charge-Transfer-Komplexes zwischen dem Imidazolring und der Carbonylgruppe des Ethylmethacrylates (EMA) nachgewiesen werden, welcher wahrscheinlich zu einer nochmals höheren Homopolymerisationsrate des ohnehin reaktiveren Ethylmethacrylates führte. Somit wurde für sämtliche gewählten Monomerzusammensetzungen der Polymere ein entsprechend geringeres Einbauverhältnis von Vinylimidazol/EMA bei kleinen Umsätzen durch die Autoren ermittelt.¹³⁰ Dementsprechend ist eine Verteilung der Zusammensetzungen bei nahezu vollständigem Umsatz für dieses synthetisierte Copolymer zu erwarten.

Tabelle 8: Charakterisierung von ersten Beschleuniger-Copolymeren **P1-P5** von MMA (**M_{C7}**) und Styrol (**M_{C8}**)

Polymer ^{a)}	T _g ^{b)} [°C]	$\bar{M}_n$ ^{c)} [g/mol]	$\bar{D}$ ^{c)}	Einsatzverhältnis Monomere
 P1 n/m = 1/1	117	23600	1,31	M_{R1}/M_{C6} 1/1,5
 P2 n/m = 1/1,6	96	3829	1,21	M_{R2}/M_{C6} 1/1
 P3 n/m = 1/1,3	80	4468	1,15	M_{R2}/M_{C7} 1/1
	94	9700	2,3	M_{R2}/M_{C6}/ M_{C7} 1/0,7/0,3

	P4-1 n/m/o = 1/0,9/0,3	80	9000	2,2	MR2/Mc6/ Mc7
	P4-2 n/m/o = 1/0,4/0,8				1/0,3/0,7
	P5 n/m = 1/1,4	95	Nicht messbar	Nicht messbar	MR4/ Mc6
					1/1

a) Zusammensetzungen ermittelt durch Integration der entsprechenden Signale der ^1H -NMR-Spektren b) Messung mittels DSC, Heizrate 10K/min c) Bestimmung mittels GPC mit DMF als Eluent und Poly(styrol)-Standard.

Sowohl für ataktisches Poly(methylmethacrylat)¹³¹, als auch für Poly(styrol)¹³² wird in der Literatur nach frei radikalischer Polymerisation eine Glasübergangstemperatur im Bereich von ca. 105 °C angegeben. Somit befinden sich die ermittelten Erweichungstemperaturen der Copolymere im Bereich zwischen denen der Homopolymere der jeweiligen Monomere. Da zudem für diese nur eine einzige Übergangstemperatur zu beobachten war, kann davon ausgegangen werden, dass der Einbau der Monomere statistisch erfolgt ist und keine größeren Blöcke eines einzelnen Monomers vorliegen. Die für die Copolymere **P1-P5** per GPC gemessenen niedrigere Molekulargewichte können möglicherweise mit dem von Bamford und Schofield postulierten Einfluss von Imidazol als Verzögerer erklärt werden.¹³³⁻¹³⁴ Durch Addition eines Radikals an Imidazol kann das von den Autoren vorgeschlagene stabilisierte Radikal bei der Polymerisation von Vinylimidazol gebildet werden (Abbildung 30):

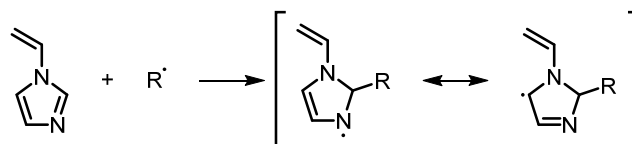


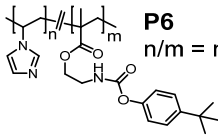
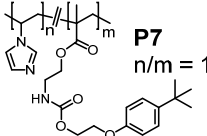
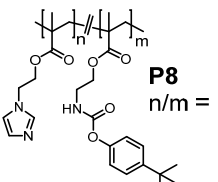
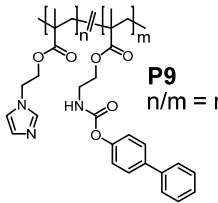
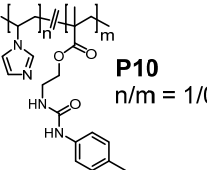
Abbildung 30: Mögliches von Vinylimidazol gebildetes, resonanzstabilisiertes Radikal.

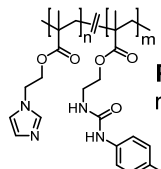
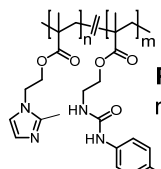
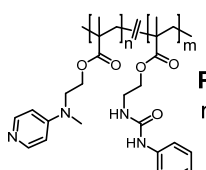
Zudem kam es vermutlich zu einer Verringerung des Knäuelvolumens auf der Säule der GPC durch inter- und intramolekulare Wechselwirkungen. Zum Beispiel konnte auch im Falle der Messungen der Homopolymere mit tertiärem Amin deren Elution nicht festgestellt werden. Daher können die per GPC ermittelten Molekulargewichte nur herangezogen werden, um eine grobe Einstufung und den Vergleich der Molekulargewichte der Polymere mit Reaktivmotiv zu ermöglichen. Jedoch zeigt die Glasübergangstemperatur das Vorliegen von Polymeren an. Der Zusammenhang von Glasübergangstemperatur und Molekulargewicht von Polymeren wurde bereits in der Literatur hinreichend untersucht¹³⁵⁻¹³⁶, mit abnehmendem Polymerisationsgrad kommt es zur Abnahme der Glasübergangstemperatur von Polymeren. Besonders ausgeprägt ist dies beim Übergang von Polymeren zu Oligomeren. Für die hier bestimmten Übergangstemperaturen ist dies nicht festzustellen, daher ist wie beschrieben davon auszugehen, dass die gemessenen Molekulargewichte unterhalb der tatsächlichen Molekulargewichte liegen.

Synthese Imidazol- und DMAP-haltiger Copolymere unter Verwendung der Urethan-haltigen bzw. Harnstoff-haltigen Monomere **M_C1-M_C4**

Entsprechend der Synthese der in Tabelle 8 dargestellten Copolymere **P1-P5** wurden die Reaktivmonomere **M_R1-M_R4** im Folgenden mit den Urethan- und Harnstoffmonomere **M_C1-M_C4** copolymerisiert (Tabelle 9). Für diese Copolymere wurden aufgrund der vorhandenen Urethan- bzw. Harnstofffunktionen höhere Glasübergangstemperaturen erwartet, zudem sollte der Einfluss dieser Gruppen auf die spätere Reaktion und Löslichkeit in Epoxidharz geprüft werden. Wie im Fall der Homopolymerisation fand auch bei der Copolymerisation der Urethanmonomere ohne Spacer eine Gelbildung statt. Diese konnte auch nicht durch Erhöhung des Regleranteils auf 5 mol-% verhindert werden. Bei Verwendung des mit Ethylspacer ausgestatteten **M_C2** und des stabileren Harnstoffderivates **M_C4** blieben die erhaltenen Polymere **P7** und **P10-P13** im eingesetzten Lösungsmittel löslich.

Tabelle 9: Charakterisierung der Copolymere **P6-P13**

Polymer ^{a)}	T _g ^{b)} [°C]	$\bar{M}_n$ ^{c)} [g/mol]	D ^{c)}	Einsatzverhältnis Monomere	Regler ^{d)} /Konzentration
 P6 n/m = n.b.	/		Gel	M_R1/M_C1 1/4	5 mol-%/ 20 Gew-%
 P7 n/m = 1/5	66 °C	88400	2,2	M_R1/M_C2 1/4	1 mol-%/ 30 Gew-%
 P8 n/m = n.b.	107 °C		Gel	M_R2/M_C1 1/4	5 mol-%/ 20 Gew-%
 P9 n/m = n.b.	101 °C		Gel	M_R2/M_C3 1/4	5 mol-%/ 20 Gew-%
 P10 n/m = 1/0,9	135 °C	5500	2,0	M_R1/M_C4 1/1	2 mol-%/ 30 Gew-%

 P11-1 $n/m = 1/1,3$	122 °C	32800	4,8	MR2/Mc4 1/1	- / 30 Gew-%
 P12 $n/m = 1/1,4$	129 °C	50100	4,2	MR3/Mc4 1/1	- / 30 Gew-%
 P13 $n/m = 1/1,4$	118 °C	2300	2,1	MR4/Mc4 1/1	- / 30 Gew-%

a) Zusammensetzungen der Polymere wurden durch Integration der entsprechenden Signale der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelt b) Messung mittels DSC mit einer Heizrate von 10K/min c) Bestimmung mittels GPC mit DMF als Eluent und Poly(styrol)-Standard d) Als Regler wurde Mercaptoethanol eingesetzt.

Unter den löslichen Copolymeren finden sich für **P10-P13** Glasübergangstemperaturen im gewünschten Bereich von über 100 °C und somit zwischen den Werten der jeweiligen Homopolymere.

Um den Einfluss des Molekulargewichts auf die Eigenschaften als Beschleuniger zu untersuchen, wurde in einer Reihe das Molekulargewicht des Copolymers **P11-1** durch Änderung der Initiator- und Reglerkonzentration variiert (Tabelle 10):

Tabelle 10: Charakterisierung der Beschleuniger-Copolymere **P11-1** bis **P11-6**, Variation des Molekulargewichtes

Polymer	Tg ^{a)} [°C]	$\bar{M}_w$ ^{b)} [g/mol]	D ^{b)}	Einbau ^{c)} MR2/Mc4	Einsatz ^{c)} MR2/Mc4	Regler ^{d)} [mol-%]	Initiator [mol-%]
P11-2	124 °C	Nicht messbar		1/1,1	1/1	/	1
P11-3	122 °C	264000	3,8	1/1,3	1/1	/	2,5
P11-1	122 °C	159000	4,8	1/1,3	1/1	/	5
P11-4	118 °C	36500	4,8	1/1,2	1/1	1	5
P11-5	112 °C	19700	4,0	1/1	1/1	2	5
P11-6	77 °C	14600	1,9	1/1,3	1/1	5	5

a) Messung mittels DSC b) Bestimmung mittels GPC mit DMF als Eluent und Poly(styrol)-Standard c) Zusammensetzungen der Polymere wurden durch Integration der entsprechenden Signale der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelt d) Als Regler wurde Mercaptoethanol eingesetzt.

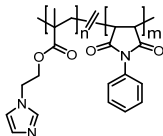
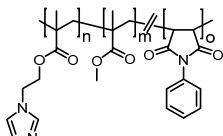
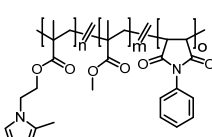
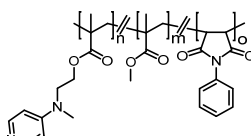
Bei steigender Menge an eingesetztem Initiator bzw. zugesetztem Regler ist eine Abnahme des Molekulargewichtes zu erkennen. Begleitend zur Verringerung des Polymerisationsgrades konnte auch wie erwartet die Abnahme der Glasübergangstemperatur verfolgt werden. Wie

bereits erwähnt, ist diese Abnahme am markantesten im Übergangsbereich von Polymer zu Oligomer, also unterhalb des Molekulargewichtes von **P11-5**.

Synthese Imidazol- und DMAP-haltiger Copolymere unter Verwendung von *N*-Phenylmaleinimid (**M_{c5}**)

Bei der im Folgenden behandelten Synthese weiterer Copolymere wurde das auf Isocyanatoethylmethacrylat basierende Monomer **M_{c4}** durch *N*-Phenylmaleinimid (**M_{c5}**) ersetzt (siehe Tabelle 11). Die Wiederholungseinheit von **M_{c5}** verfügt mit einer Succinimidfunktion analog zu **M_{c4}** über die Fähigkeit der polaren Interaktion und zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Zudem sollte die Copolymerisation mit **M_{c5}** zu einer Kettenversteifung führen. So wird zum Beispiel für das alternierende Copolymer von *N*-Phenylmaleinimid und Styrol in der Literatur eine Glasübergangstemperatur von 196 °C berichtet.¹³⁷ Ein großer Vorteil von *N*-Phenylmaleinimid gegenüber den Co-Monomeren aus der Eigensynthese liegt in dessen kommerzieller Verfügbarkeit, zudem kann aufgrund des geringeren Molekulargewichtes von 170 g/mol (vgl. **M_{c4}** 262 g/mol) ein erhöhter Gehalt von reaktiven Funktionen bei gleichem Einbauverhältnis erhalten werden. Neben den genannten Copolymeren von **M_{c5}** wurden zudem auch Terpolymere synthetisiert, bei denen ein Anteil von Methylmethacrylat (**M_{c6}**) einpolymerisiert wurde.

Tabelle 11: Charakterisierung der Beschleuniger-Copolymere **P14-P17**

Polymer ^{a)}	T _g ^{b)} [°C]	$\bar{M}_n$ ^{c)} [g/mol]	D ^{c)}	Einsatzverhältnis Monomere	
	P14-1 n/m = 1/0,9	129	10200	1,4	MR2/Mc5 1/1
	P14-2 n/m = 1/0,5	105	9900	1,3	MR2/Mc5 1/0,4
	P15-1 n/m/o = 1/0,4/1	140	14600	6,9	MR2/Mc6/Mc5 1/0,5/1
	P15-2 n/m/o = 1/0,7/0,4	116	3700	1,2	MR2/Mc6/Mc5 1/0,6/0,4
	P15-3 n/m/o = 1/1,2/0,5	126	5200	2,8	MR2/ Mc6/Mc5 1/1/0,5
	P15-4 n/m/o = 1/1,2/0,3	98	5200	1,2	MR2/Mc6/Mc5 1/0,8/0,2
	P16-1 n/m/o = 1/0,4/1,3	138	8700	1,3	MR3/Mc6/Mc5 1/0,2/0,8
	P16-2 n/m/o = 1/0,7/1	128	4300	2,3	MR3/Mc6/Mc5 1/0,4/0,6
	P16-3 n/m/o = 1/1/0,5	115	24900	1,4	MR3/Mc6/Mc5 1/0,5/0,3
	P17 n/m/o = 1/0,7/0,7	115	1800	1,4	MR4/Mc6/Mc5 1/0,4/0,6

a) Zusammensetzungen der Polymere wurden durch Integration der entsprechenden Signale der ¹H-NMR-Spektren ermittelt b) Messung mittels DSC c) Bestimmung mittels GPC mit DMF als Eluent und Poly(styrol)-Standard

Mit den in Tabelle 11 genannten eingesetzten Monomerverhältnissen wurden Copolymere mit Glasübergangstemperaturen im Bereich von ca. 95-140 °C erhalten. Mit steigendem Gehalt an *N*-Phenylmaleinimid für **P14**, **P15** und **P16** konnte wie erwartet eine Erhöhung der T_g beobachtet werden.

Copolymere von *N*-Phenylmaleinimid wiesen eine auffällige rote Farbe auf, welche insbesondere in gelöster Form ausgeprägt vorlag (siehe Abbildung 31). Diese Farbigkeit wurde bereits von Endo et al. bei alternierenden Copolymeren von *N*-Phenylmaleinimid und Phenylvinylethylencarbonat festgestellt und untersucht.¹³⁸⁻¹³⁹ Die Farbänderung wird durch die

Ausbildung von Enolat-Einheiten durch Tautomerisierung in Gegenwart von basischen Verbindungen (hier das im Polymer selbst enthaltene Imidazol) ausgelöst.

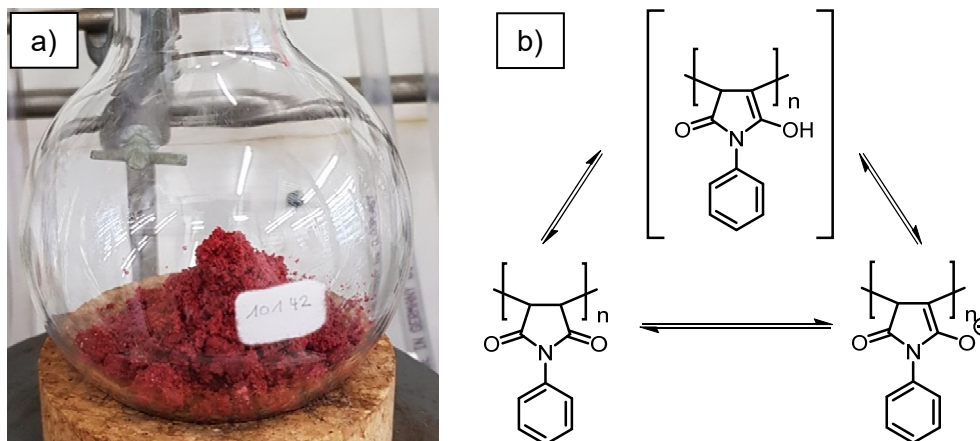


Abbildung 31: a) **P15-2** direkt nach Ausfällen in Diethylether und Abfiltrieren b) Tautomere Strukturen von polymerisiertem N-Phenylmaleinimid.

Kinetik der Copolymerisation von P15-2

Bei Copolymeren liegen nahezu immer uneinheitliche Ketten in Bezug auf deren Zusammensetzung vor. Aufgrund von unterschiedlichen Tendenzen der Monomere zu Hetero- und Homopolymerisation kann die Zusammensetzung der Polymere in Abhängigkeit der jeweiligen Monomerkonzentrationen und des Umsatzes variieren (beschrieben in der Mayo-Lewis-Gleichung). Im Folgenden wurde daher der Verlauf der Copolymerisation am Beispiel von **P15-2** mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt, um Informationen über die Art der Copolymerisation und somit den Aufbau der Copolymere zu erhalten (siehe Abbildung 32). Dieser könnte einen Einfluss auf die spätere Performance der synthetisierten Beschleuniger haben und ist daher von Interesse.

Abweichend von der Polymerisation von **P15-2** (Tabelle 11) wurde lediglich eine 20 Gew-%ige Lösung eingesetzt und eine geringere Temperatur von 60 °C gewählt. Aus diesem Grund ist auch nach einer Reaktionsdauer von 24 h nur ein Umsatz von ca. 70% der Methacryloylgruppen festzustellen.

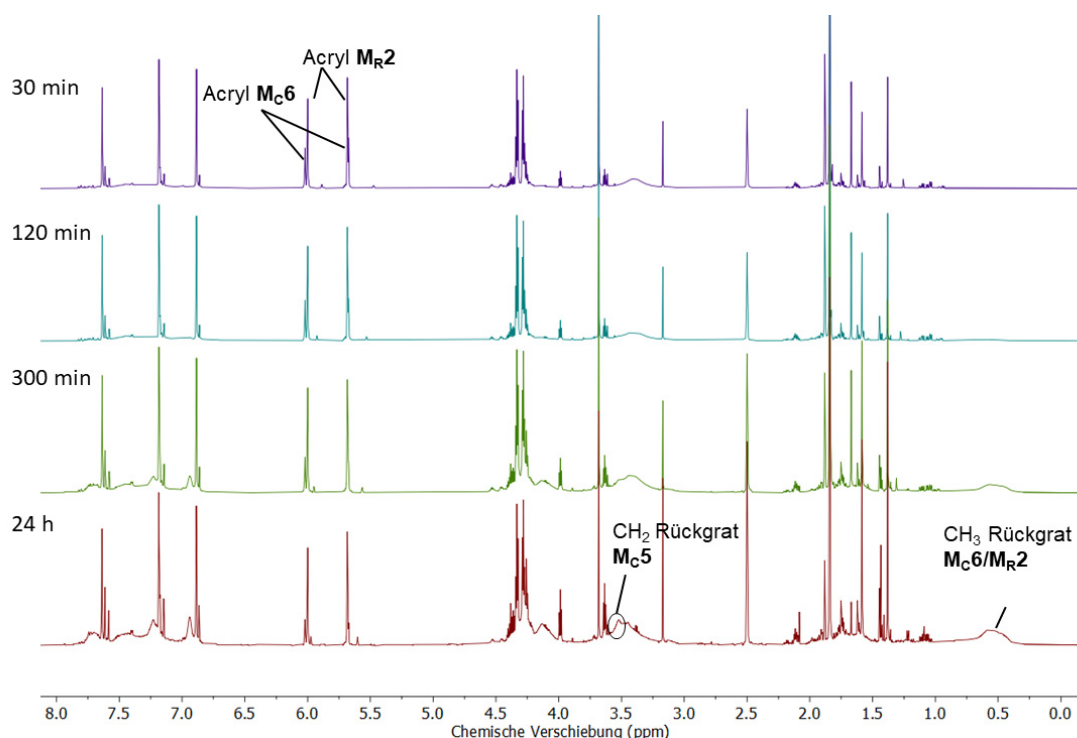


Abbildung 32: Verfolgung der Kinetik der Copolymerisation von **MR2/MC6/MC5** im Einsatzverhältnis 1/0,6/0,4 in DMSO- d_6 mittels ^1H -NMR (600 MHz).

Im Verlauf der Polymerisation konnte eine Veränderung des Verhältnisses der Acrylprotonen bei ca. 6,0 ppm von **MR2/MC6** von 1/0,5 bei 30 min zu 1/0,3 nach 24 h festgestellt werden, wonach von einem bevorzugten Einbau von Methylmethacrylat (**MC6**) ausgegangen werden kann. Aufgrund der Überschneidung mit weiteren Signalen ist die Verfolgung des Umsatzes von *N*-Phenylmaleinimid (**MC5**) nicht quantitativ möglich, allerdings kann das Auftreten des Signals des Rückgrates von **MC5** bei einer Verschiebung von ca. 3,5 ppm beobachtet werden, welches entsprechend zu denen des Rückgrates der Methacrylate bei ca. 0,2 bis 2,1 ppm im Verlauf der Polymerisation ansteigt. Die vorliegenden Nachbargruppen des Rückgrates haben hierbei einen Einfluss auf die Lage der Signale, so kann bei ca. 3,5 ppm lediglich das Signal der Heterosegmente, festgestellt werden. Im Falle des reinen Homopolymers (siehe Anhang 70) war das Signal der Protonen des Rückgrates bei 4,1 ppm zu finden.

Für die Copolymerisation von *N*-Phenylmaleinimid (**MC5**) und Methylmethacrylat (**MC6**) werden in der Literatur¹⁴⁰ die Copolymerisationsparameter $r_1 = 0,3$ und $r_2 = 0,98$ angegeben, es handelt sich bei diesem Monomerenpaar um eine statistische Copolymerisation. Aufgrund der aufgenommenen Kinetik ist für die Polymerisation der Terpolymere ebenfalls mit einem statistischen Einbau der Monomere zu rechnen. Dies ist in Übereinstimmung mit dem bereits erwähnten Auftreten nur einer Glasübergangstemperatur für die synthetisierten Copolymere, während für größere Blöcke eines Monomers mehrere Glasübergangstemperaturen zu sehen wären.

4.1.2.5 Untersuchung der Reaktion und Reaktivität synthetisierter Polymere in Epoxidharzsystemen

Um thermisch aktivierbare, aber auch gleichzeitig lagerstabile Beschleuniger für die Härtung von Epoxidharzen mit Dicyandiamid zu erhalten, wurde als Konzept der Einsatz von polymeren Beschleunigern verfolgt. Hierbei sollte die temperaturabhängige Löslichkeit dieser Polymere, welche bei Raumtemperatur phasensepariert vorliegen sollten, genutzt werden. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von Polymeren von der Temperatur ist in der Flory-Huggins-Theorie¹⁴¹ beschrieben und lässt sich thermodynamisch anhand der freien Gibbs Energie der Mischung nachverfolgen (Gleichung 5). Ist diese negativ, so findet ein Auflösen des Polymers im jeweiligen Lösungsmittel bzw. in diesem Falle im Epoxidharz statt. Hierbei ist der Entropieterm $T\Delta S_M$ abhängig von der Temperatur, wobei dieser aufgrund der eingeschränkten Freiheitsgrade im Falle von Polymeren gegenüber niedermolekularen Verbindungen meist eher klein ist. Bei niedrigen Temperaturen kann somit ein positiver Enthalpieterm ΔH_M zu einer Phasenseparation führen.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (5)$$

Zur Lösung des Polymers im Epoxidharz müssen die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen des Polymers, sowie die Lösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungen überwunden werden.

Um das temperaturabhängige Verhalten der Polymer-Epoxidharz-Systeme zu untersuchen, wurden ausgewählte Copolymere mit DGEBA vermischt, die Gemische auf einer „heating-stage“ mit 10 K/min erhitzt und per Mikroskopie optisch verfolgt. Abbildung 33 zeigt die Aufnahmen der Mischungen der Beschleuniger **P_H10**, **P1**, **P2** und **P3** mit DGEBA. Bei sämtlichen untersuchten Systemen kam es aufgrund von Konvektion und der temperaturbedingten Reduktion der Viskosität des Epoxidharzes zu einer erhöhten Beweglichkeit der Partikel bei Temperaturen von über 80 °C, welche dann in der Folge der einsetzenden Reaktion abnahm. Im Fall des Homopolymer des Reaktivmonomers **M_R2** (**P_H10**) verblieb der Großteil der Partikel selbst bei höheren Temperaturen ungelöst, während beim Copolymer **P1** von Methylmethacrylat (**M_C6**) und Vinylimidazol (**M_R1**) lediglich ein Quellen der Partikel festgestellt wurde. Für das Copolymer **P2** von **M_R2** und Methylmethacrylat (**M_C6**) war ein Auflösen des Polymers bei Temperaturen ab ca. 90 °C zu beobachten, was dem angestrebten Zielbereich entspricht. Diese Kompatibilitätssteigerung war hierbei erst spontan ab der genannten Temperatur zu beobachten, was eine geringere Reaktivität unterhalb dieser vermuten ließ. Polymer **P3** der Monomere **M_R2** und Styrol (**M_C7**) zeigte dagegen bereits ein Quellen der Partikel bei Temperaturen von über ca. 60 °C und eine Auflösung der Partikel ab ca. 90 °C. Dies könnte bereits auf eine geringere Lagerfähigkeit von **P3** im Epoxidharz aufgrund einer erhöhten Kompatibilität durch den Einfluss des Co-Monomers **M_C7** hindeuten.

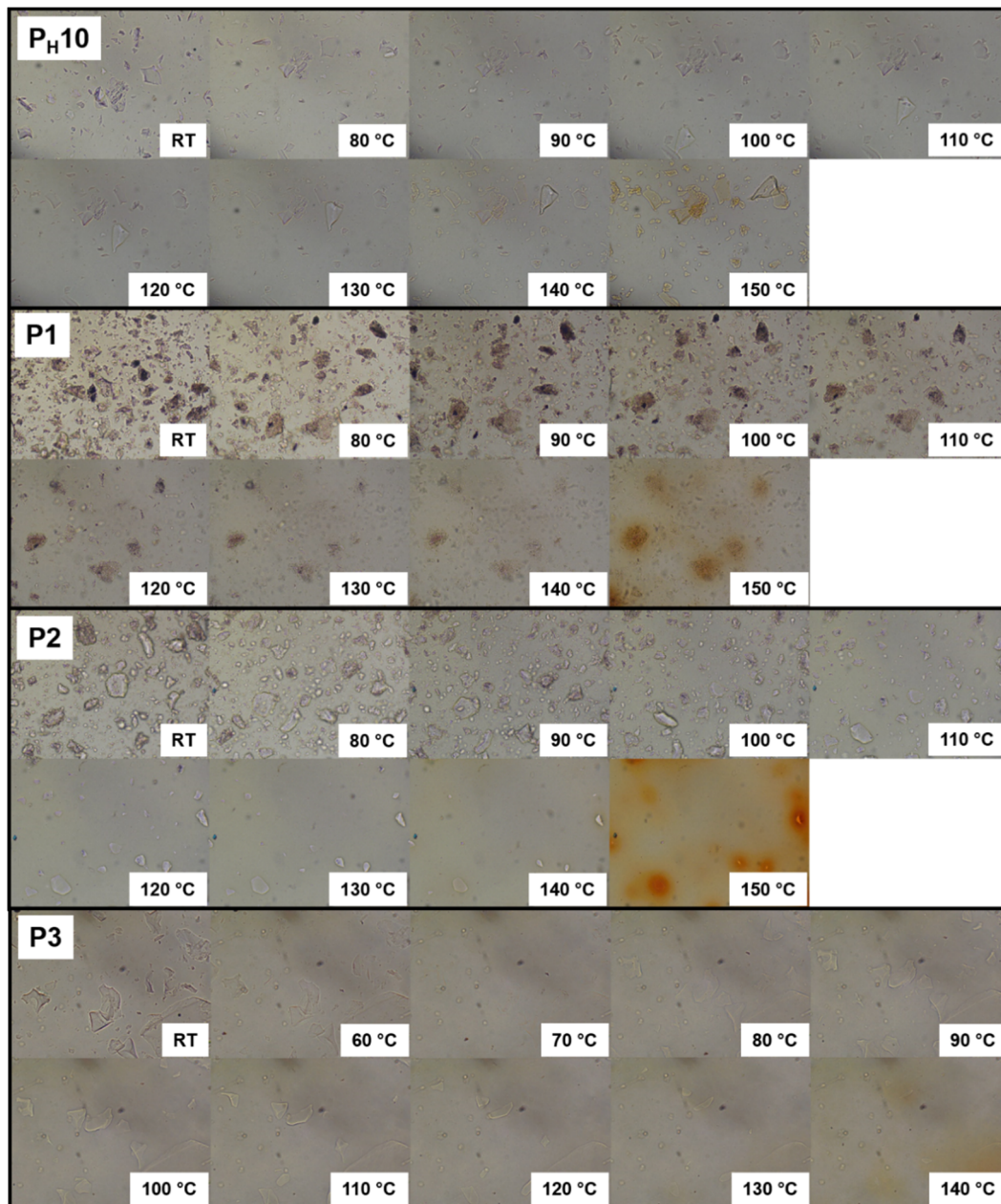


Abbildung 33: Mikroskopieaufnahmen (Vergrößerung x100) von Mischungen der polymeren Beschleuniger **P_H10**, **P1**, **P2** und **P3** mit DGEBA. Dynamischer Heizverlauf mit 10 K/min.

Wie zuvor beschrieben, wiesen Copolymere von *N*-Phenylmaleinimid (**M_c5**) eine rote Farbe auf, welche die Verfolgbarkeit der Auflösung der Polymere erleichterte. Abbildung 34 zeigt die Mikroskopieaufnahmen der Mischungen von **P14-1**, sowie **P15-2** mit DGEBA. Für die Polymere **P14-1** und **P15-2** ist eine starke Erhöhung der Löslichkeit ab ca. 100 °C zu erkennen, unterhalb dieser Temperatur liegen die Polymere weitgehend phasensepariert vor. Wie auch in den Aufnahmen der Gemische von **P2** und **P3** (Abbildung 33) zu beobachten, lag eine spontane Erhöhung der Kompatibilität der löslichen Polymere mit dem eingesetzten Epoxidharz oberhalb einer kritischen Temperatur vor. Die vollständige Auflösung der Partikel verlief dann über einen größeren Temperaturbereich, welcher durch die vorliegende Dispersität und die uneinheitliche Zusammensetzung der Polymere erklärt werden kann und damit Einfluss auf die Löslichkeit haben kann. Zudem ist auch die Ausbildung von Bereichen

erhöhter Beschleunigerkonzentration zu beobachten, die insbesondere in ihrer Entstehung mit der Uneinheitlichkeit der Partikelgröße in Verbindung gebracht werden können.

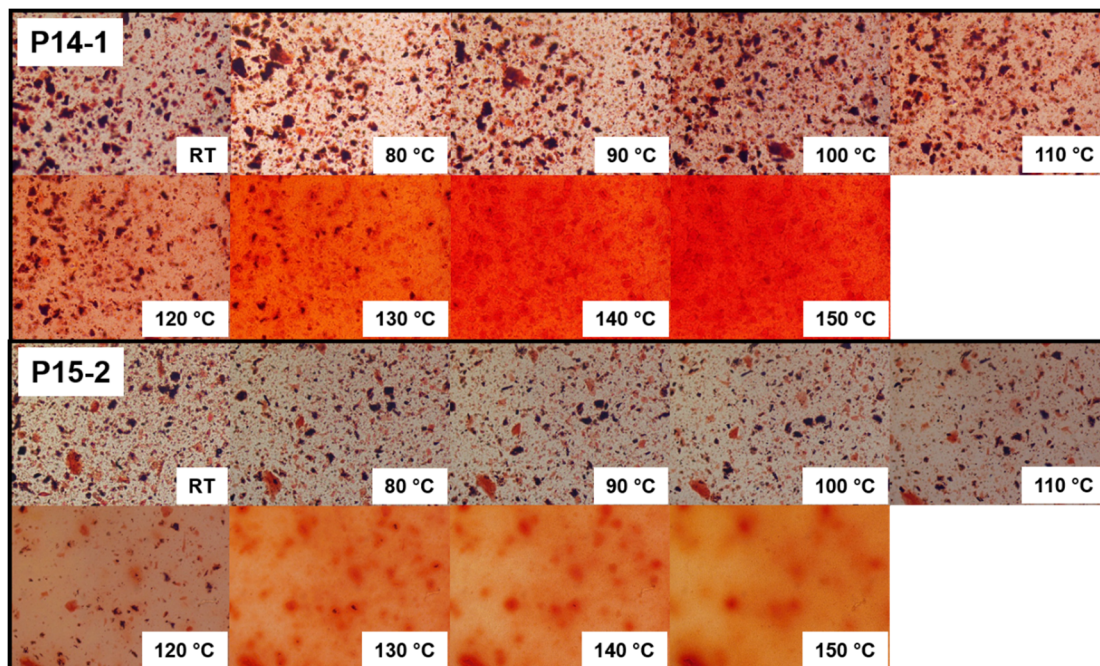


Abbildung 34: Mikroskopieaufnahmen (Vergrößerung x100) von Mischungen der polymeren Beschleuniger **P14-1** und **P15-2** mit DGEBA. Dynamischer Heizverlauf mit 10 K/min.

Die Betrachtung unter isothermen Bedingungen verdeutlicht den starken Löslichkeitsanstieg von **P15-2** in DGEBA bei einem Übergang von 80 °C auf 100 °C (siehe Abbildung 35). Proben des Gemisches von **P15-2** mit DGEBA wurden dabei mit einer Heizrate von 30 K/min auf die jeweils angegebene Temperatur von 80 °C beziehungsweise 100 °C erhitzt und bei diesen Temperaturen gehalten. Bei 80 °C lag auch nach 30 min ein Großteil der Partikel ungelöst vor, während bei 100 °C bereits nach Erreichen der Zieltemperatur das Auflösen der Partikel zu beobachten war.

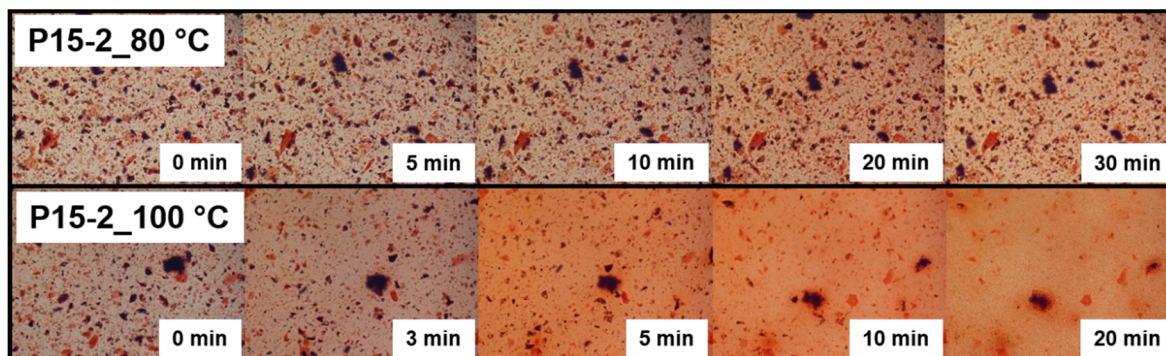


Abbildung 35: Mikroskopieaufnahmen (Vergrößerung x100) einer Mischung des polymeren Beschleuniger **P15-2** mit DGEBA. Aufheizen mit 30 K/min, dann isotherm bei 80 °C bzw. 100 °C.

Modelluntersuchung der Reaktion Imidazol-haltiger Beschleuniger

Um ein Verständnis des Polymereffektes auf die Reaktion der polymeren Beschleuniger zu erhalten, wurde die Härtung von Formulierungen von **P15-2** mit und ohne den Härter DCDA

mittels DSC verfolgt und mit den jeweiligen Formulierungen von 1-Methylimidazol (**1-MI**) und des Reaktivmonomers **M_R2** verglichen. Hierbei wurden ähnlicher Stoffmengen eingesetzt, so wurden 5 phr des polymeren Beschleunigers **P15-2** (entspricht 156 µmol Imidazol/g Epoxidharz) und jeweils entsprechend Konzentrationen von 150 µmol Imidazol/g Epoxidharz der niedermolekularen Komponenten **M_R2** und 1-Methylimidazol verwendet. Die erhaltenen Werte der dynamischen Heizverläufe sind in Tabelle 12 aufgelistet und die entsprechenden Thermogramme in Abbildung 36 gezeigt.

Tabelle 12: Modelluntersuchung der Reaktion Imidazol-haltiger Beschleuniger

Beschleuniger	Ohne Härter		DCDA als Härter	
	Peakmaximum [°C]	Peakmaximum [°C]	Enthalpie [J/g]	
1-Methylimidazol	133	127	-541	
M_R2	140	137	-514	
P15-2	141	149	-416	

Gemessen mittels DSC mit einer Heizrate von 10 K/min.

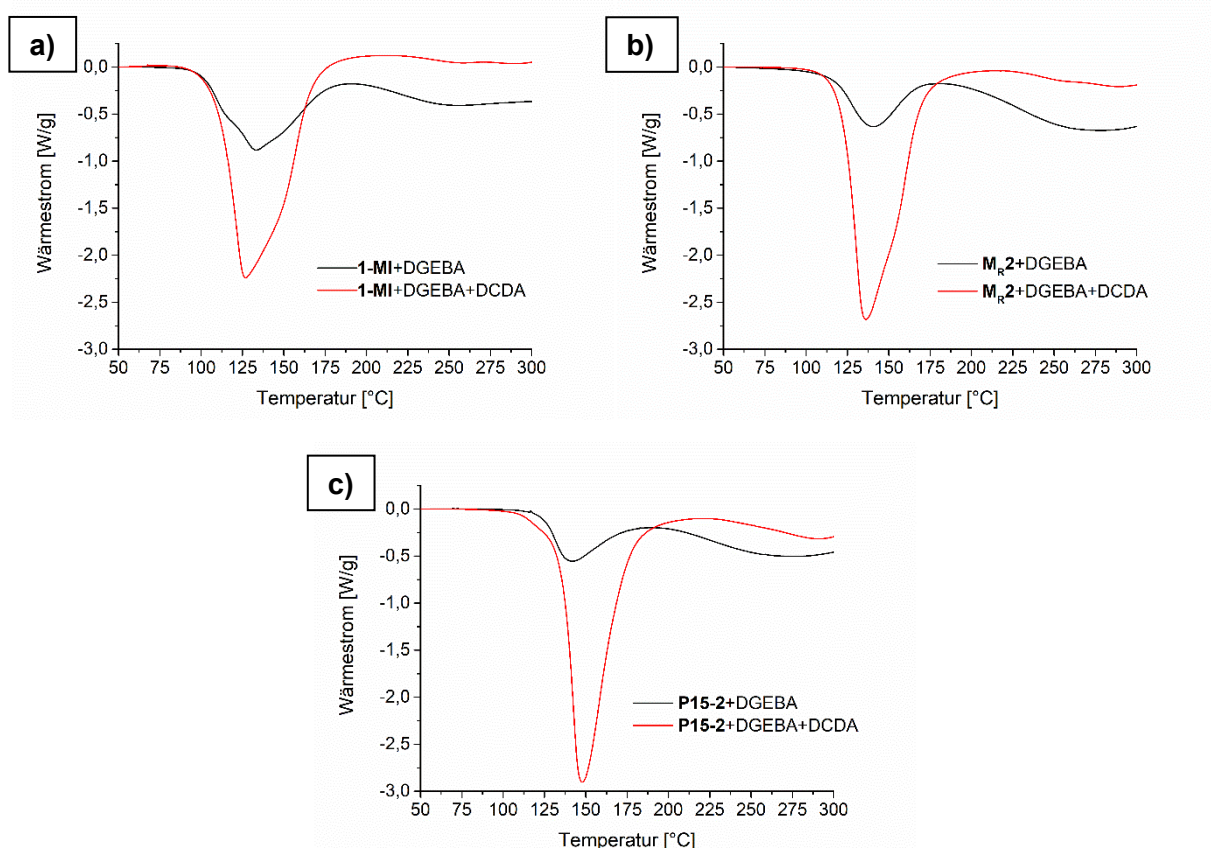


Abbildung 36: Thermogramme der Formulierungen von DGEBA und a) **1-MI**, b) **M_R2** und c) **P15-2** jeweils ohne (schwarz) und mit dem Härter DCDA (rot). Heizrate 10 K/min.

Ohne Härter ist das Maximum der Reaktion von 1-Methylimidazol bei 133 °C zu finden, was ca. 7 °C unter dem Wert von **M_R2** und **P15-2** liegt. Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie wurde keine signifikante Verschiebung der Signale der Protonen des Imidazolrings von **1-MI** zu **M_R2**

gefunden, somit kann diese geringere Reaktivität nicht durch eine Verringerung der Elektronendichte erklärt werden. Daher ist diese Differenz wahrscheinlich durch sterische Effekte des Substituenten zu erklären. Interessanterweise ist nahezu kein Unterschied der Reaktivität in den Systemen des Monomers **M_R2** und **P15-2** ohne Härter festzustellen, dies ist in Übereinstimmung mit dem mittels Mikroskopie betrachteten Auflösen des Polymers unterhalb der Reaktionstemperatur (Abbildung 34) und damit einer Reaktion in Lösung. Da nur eine geringe Konzentration an Beschleuniger vorlag, ist anhand der bestimmten Enthalpie im Gegensatz zur Verwendung des Härters nur ein unvollständiger Umsatz der Epoxidgruppen feststellbar.

Im Vergleich dazu wurde bei Einsatz des Härters DCDA eine Erhöhung des Reaktionsmaximums um 8 °C für die Formulierung von **P15-2** festgestellt, während für die niedermolekularen Modellkomponenten **1-MI** und **M_R2** minimale Veränderungen zu niedrigeren Temperaturen vorlagen. Als Ursache sind wohl kinetische Gründe zu nennen, da durch die ansteigende Viskosität, welche mit der einsetzenden Vernetzung einhergeht, die vollständige Auflösung und die Diffusion des gelösten Polymers gehindert wird. Die in Abbildung 37 gezeigten Mikroskopieaufnahmen zeigen die Härtung der Formulierung mit **P15-2** und DCDA, bei welcher eine wesentlich geringere Mobilität der Partikel als im Härter-freien System vorlag. Begleitend zur Abnahme der Reaktivität konnte auch die Abnahme der Enthalpie von **1-MI** zu **M_R2** und zu **P15-2** beobachtet werden (siehe Tabelle 12).

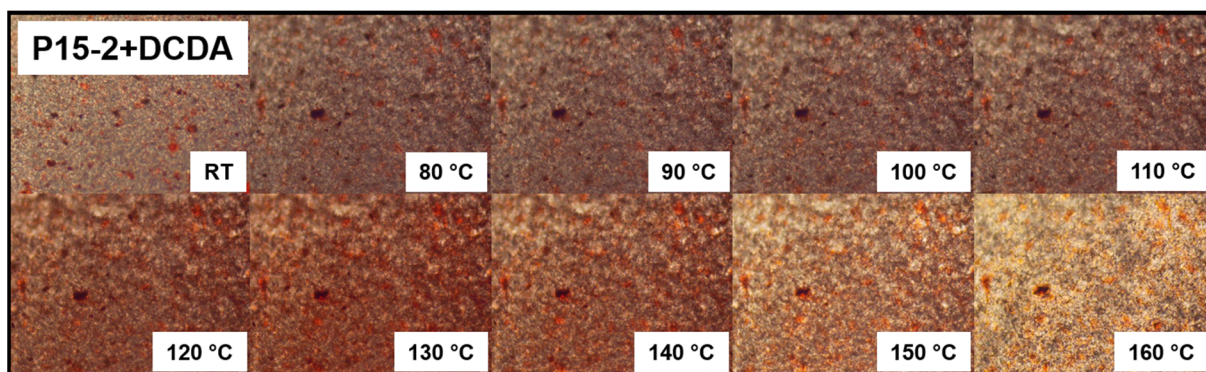


Abbildung 37: Mikroskopieaufnahmen (Vergrößerung x100) von Mischungen des polymeren Beschleunigers **P15-2** und des Härters DCDA mit DGEBA. Dynamischer Heizverlauf mit 10 K/min.

Ermittlung der Reaktivität synthetisierter Polymere

Im Folgenden wurden die synthetisierten polymeren Beschleuniger im Standardsystem zusammen mit DGEBA und DCDA eingesetzt (siehe Abbildung 38) und die Härtung per DSC verfolgt.

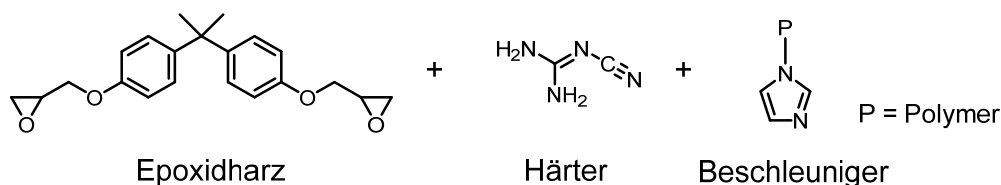


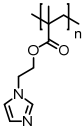
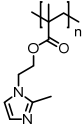
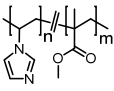
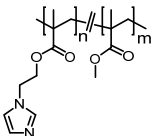
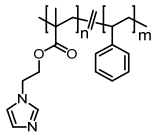
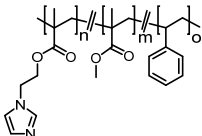
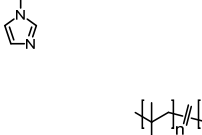
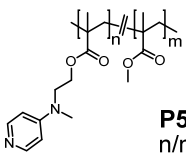
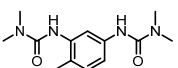
Abbildung 38: Übersicht der Standardformulierung: DGEBA, DCDA und polymerer Beschleuniger (hier gezeigt ist ein polymerer Imidazol-Beschleuniger).

Hierfür wurde mit 5 phr der jeweils gleiche Gewichtsanteil an Beschleuniger bezogen auf die Menge an Epoxidharz verwendet. Formulierungen wurden mit einem Rührgerät mit Rührwelle vermischt, Proben dieser anschließend in Tiegel abgewogen und per DSC mit einer Heizrate von 10 K/min vermessen.

Für sämtliche eingesetzten Polymere konnte grundsätzlich ein beschleunigender Einfluss auf die DCDA-Epoxid-Reaktion beobachtet werden. Als zentrale Messgröße für die Reaktivität diente hierbei das Maximum der Härtungsreaktion, welche mittels DSC verfolgt wurde. Da die Reaktivität der polymeren Beschleuniger unter anderem von verschiedenen Faktoren wie der Molekulargewichtsverteilung und der Zusammensetzung abhängen kann, werden die Polymere zur Erfassung genereller Zusammenhänge nachfolgend in Gruppen behandelt und verglichen.

Tabelle 13 zeigt zunächst die gemessenen Reaktionsparameter der Formulierungen der Homopolymere **P_{H10}** (Monomer **M_{R2}**) und **P_{H11}** (Monomer **M_{R3}**) und der Copolymere **P1-P3** der Polymerisation von **M_{R1}** und **M_{R2}** mit MMA (**M_{c6}**) und Styrol (**M_{c7}**). Zudem wurde als Vergleichssubstanz der Uronbeschleuniger 2,4-Toluylen-bis(dimethylharnstoff) (**UR**) eingesetzt. **UR** ist als latenter Standardbeschleuniger in vielen industriell genutzten Formulierungen zu finden, der Mechanismus der Beschleunigung unter Freisetzung von Dimethylamin wurde in Abschnitt 2.1.5 beschrieben. In der Formulierung von **UR** wurde ein Anteil von 2,5 phr eingesetzt, der Amingehalt ist damit vergleichbar mit dem Gehalt an reaktiven Einheiten der synthetisierten Polymere.

Tabelle 13: Erhaltene Messwerte der Härtung der Formulierungen von DGEBA und DCDA mit 5 phr der jeweiligen Polymere **P_{H10}**, **P_{H11}**, **P1-P5** und mit 2,5 phr von **UR**

Eingesetzter Beschleuniger ^{a)}	Reaktionsmaximum ^{b)} [°C]	Enthalpie ^{b)} [J/g]	Beschleunigergehalt ^{a)} [μmol/g Epoxidharz]
 P_{H10}	171	-483	277
 P_{H11}	164	-466	257
 P1 n/m = 1/1	161	-439	257
 P2 n/m = 1/1,6	151	-436	148
 P3 n/m = 1/1,3	144	-488	159
 P4-1 n/m/o = 1/0,9/0,3	144	-468	167
 P4-2 n/m/o = 1/0,4/0,8	143	-501	165
 P5 n/m = 1/1,4	148	-458	138
 UR	146	-476	94,6 (Reaktives Amin: 189)

a) Zusammensetzungen der Polymere wurden durch Integration der entsprechenden Signale der ¹H-NMR-Spektren ermittelt b) Messung mittels DSC mit einer Heizrate von 10 K/min.

Für Formulierungen der Homopolymere **P_{H10}**, **P_{H11}** und des Copolymer **P1** wurde trotz des hohen Imidazolgehaltes von über 250 μmol/g Epoxidharz nur eine Erniedrigung des Reaktionsmaximums auf ca. 160-170 °C erzielt. In Übereinstimmung dazu war für **P_{H10}** und **P1** auch bei höheren Temperaturen kein Auflösen der Polymerpartikel im Epoxidharz zu erkennen (siehe Abbildung 33). Somit ist ein Einfluss des Imidazolgehaltes und damit der

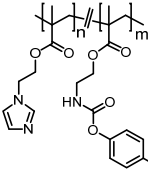
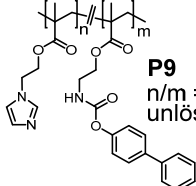
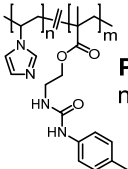
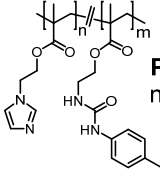
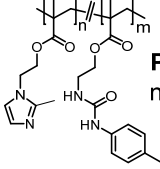
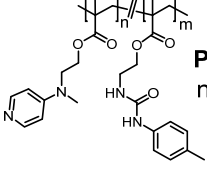
Polarität der Polymere auf die Kompatibilität mit dem eingesetzten Epoxidharz zu erkennen. Für **P_H11** ist dabei im Vergleich zu **P_H10** das Reaktionsmaximum um ca. 7 °C verringert. Grund ist vermutlich der induktive Effekt der Methylgruppe des Methylimidazols.¹⁴²

Durch Copolymerisation von **M_R2** mit Methylmethacrylat (**M_c6**), beziehungsweise Styrol (**M_c7**) konnte die Löslichkeit der Polymere und deren Reaktivität wesentlich erhöht werden. So war das Reaktionsmaximum für die Formulierung von **P2** auf 150 °C und für **P3** auf 144 °C verringert. Die erhöhte Löslichkeit und die Abstufung der Reaktivität konnte ebenfalls durch die in Abbildung 33 dargestellten Mikroskopieaufnahmen nachgewiesen werden. In diesen war ein Auflösen der beiden Polymere bei über 90 °C feststellbar, während **P3** als Copolymer des unpolaren Styrols bereits bei niedrigeren Temperaturen ein Quellen im Epoxidharz aufwies. Auch Terpolymere von **M_R2**, **M_c6** und **M_c7** zeigten hierbei eine ähnliche Reaktivität, welche nahe dem Wert der Formulierung des reinen Monomers **M_R2** (siehe Tabelle 12, Reaktionsmaximum 140 °C) lag. Die erhaltenen Reaktivitäten der löslichen Imidazol- und Pyridin-haltigen Copolymere liegen somit in einem engen Fenster, die Reaktionsmaxima sind bei 143-151 °C zu finden. Dies ist mit dem Auflösen der polymeren Beschleuniger bei Temperaturen unterhalb der Reaktionstemperatur zu erklären, wodurch die Reaktivität maßgeblich durch den Imidazol-Gehalt bestimmt war. Dieser lag für die genannten Derivate im gleichen Bereich.

Für das Pyridin-Derivat **P5** wurde ein Reaktionsmaximum von 148 °C festgestellt, in etwa vergleichbar mit dem Imidazol-Analogon **P2**. Eine ähnliche Reaktivität von DMAP und Imidazol wurde auch bereits im Screening (Tabelle 1) beobachtet. Mit dem industriellen Standardbeschleuniger **UR** wurde ein Reaktionsmaximums von 146 °C erreicht. **UR** ist somit in Bezug auf den eingesetzten Gewichtsanteil – es wurden lediglich 2,5 phr zugegeben – effektiver, wobei die Stoffmenge reaktiver Funktionen in diesem Fall in etwa dem Wert von 5 phr der polymeren Beschleuniger entspricht.

Im Folgenden wurde die Reaktivität der synthetisierten Copolymere **P8-P13** untersucht (Tabelle 14). Diese greifen auf die Urethan- bzw. Harnstoff-haltigen Monomere **M_c1**, **M_c3** und **M_c4** zurück, welche eine Stabilisierung der Copolymere während der Lagerung und damit eine Verbesserung der Latenz bewirken sollten.

Tabelle 14: Erhaltene Messwerte der Härtung der Formulierungen von DGEBA und DCDA mit 5 phr der jeweiligen Polymere **P8-P13**

Eingesetzter Beschleuniger a)	Reaktionsmaximum ^{b)} [°C]	Enthalpie ^{b)} [J/g]	Beschleunigergehalt ^{a)} [μmol/g Epoxidharz]
 P8 n/m = n.b. unlöslich	189	-438	/
 P9 n/m = n.b. unlöslich	189	-451	/
 P10 n/m = 1/0,9	166	-447	146
 P11-1 n/m = 1/1,3	158	-453	97,8
 P12 n/m = 1/1,4	158	-413	101
 P13 n/m = 1/1,4	171	-458	88,6

a) Zusammensetzungen der Polymere wurden durch Integration der entsprechenden Signale der ¹H-NMR-Spektren ermittelt b) Messung mittels DSC mit einer Heizrate von 10 K/min.

Wie erwartet, verringerte die Vernetzung der Polymere **P8** und **P9** (siehe Abschnitt 4.1.2.4) deren Reaktivität stark, so sind die Maxima der Härtungsreaktionen für Formulierungen dieser Beschleuniger bei ca. 190 °C zu finden.

Im Vergleich zu den zuvor behandelten reaktiven Beschleunigern in Tabelle 13 wiesen die Formulierungen von **P11-1** und **P12** eine geringere Reaktivität und damit ein erhöhtes Reaktionsmaximum von 158 °C auf. Dies ist mit dem geringeren Gehalt an Imidazol-Einheiten zu erklären. Die Nutzung des Beschleunigers **P12** mit methyliertem Imidazol führte dabei

verglichen mit **P11-1** zu keinem erkennbaren Unterschied, wie sie im Vergleich der beiden Homopolymere **P_H10** und **P_H11** (Tabelle 13) festgestellt wurde.

Die Reaktivität war für **P10** nochmals erniedrigt, was vermutlich ein Effekt des kürzeren Spacers von Vinylimidazol ist. Zudem erwies sich das Copolymer **P13** des Pyridin-Derivates **M_R4** als wenig reaktiv, was ebenfalls auf den geringeren Gehalt des Beschleunigermotivs zurückzuführen ist. Somit ist auch für die in Tabelle 14 gezeigten Beispiele eine Abhängigkeit der Reaktivität von der Zusammensetzung und den gewählten Monomeren zu finden.

Als weiteren Parameter wurde im Folgenden der Einfluss des Molekulargewichtes auf die Reaktivität der polymeren Beschleuniger anhand der Serie **P11-1** bis **P11-6**, in welcher das Molekulargewicht gezielt variiert wurde, verfolgt (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15: Formulierungen von DGEBA und DCDA mit 5 phr der Beschleuniger **P11-1** bis **P11-6**

Polymer	Einbau ^{a)} M_R2/M_C4	$\bar{M}_w$ ^{b)} [g/mol]	T _g ^{c)} [°C]	Reaktions- maximum ^{c)} [°C]	Enthalpie ^{c)} [J/g]	Beschleunigergehalt ^{a)} [μmol/g Epoxidharz]
P11-2	1/1,1	Nicht messbar	124 °C	156	-488	105
P11-3	1/1,3	264000	122 °C	159	-444	95,0
P11-1	1/1,3	159000	122 °C	158	-453	97,8
P11-4	1/1,2	36500	118 °C	160	-461	100
P11-5	1/1	19700	112 °C	156	-458	114
P11-6	1/1,3	14600	77 °C	160	-405	97,3

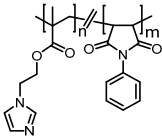
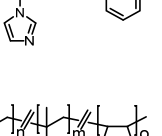
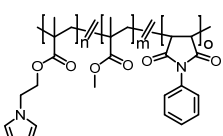
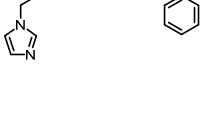
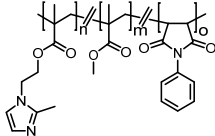
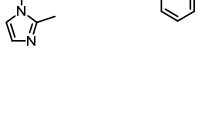
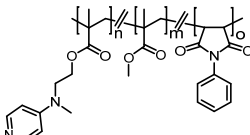
a) Zusammensetzungen der Polymere wurden durch Integration der entsprechenden Signale der ¹H-NMR-Spektren ermittelt b) Messung mittels DSC mit einer Heizrate von 10 K/min c) Bestimmung durch GPC mit DMF als Eluent und Poly(styrol)-Standard.

Im untersuchten Bereich konnte kein Effekt des Molekulargewichts der Polymere beobachtet werden (siehe Tabelle 15). Somit hatte auch die Glasübergangstemperatur der Polymere keinen Einfluss auf die Reaktion an sich, da ein Auflösen sämtlicher Polymere bereits vor Erreichen der Reaktionstemperatur verfolgt werden konnte.

In einer weiteren Serie wurde das harnstoffhaltige Monomer **M_C4** durch *N*-Phenylmaleinimid (**M_C5**) ersetzt. **M_C5** ist **M_C4** strukturell ähnlich, so liegt ebenfalls ein aromatischer Rest vor, zudem besitzen beide Monomere mit einer Imid- beziehungsweise Harnstofffunktion Gruppen, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und polaren Wechselwirkungen in der Lage sind. Daher wurde eine ähnliche Kompatibilität der Copolymere dieser Monomere mit dem eingesetzten Epoxidharz erwartet. Zudem beträgt die molare Masse von **M_C5** lediglich 173 g/mol, verglichen mit 262 g/mol für **M_C4**, wodurch bei gleichem Einbauverhältnis ein höherer Imidazolgehalt der polymeren Beschleuniger erreicht werden konnte. Ein weiterer Vorteil von *N*-Phenylmaleinimid (**M_C5**) ist dessen kommerzielle Verfügbarkeit. Tabelle 16 zeigt

die mittels DSC gemessenen Parameter der Härtingsreaktion der Formulierungen mit den Beschleunigern **P14-P17**. Diese umfassen neben Copolymeren der reaktiven Monomere **M_R2** bzw. **M_R3** und **M_C5** außerdem die Terpolymere **P15-P17**, welche einen Methylmethacrylatanteil (**M_C5**) aufweisen. Durch Variation der Zusammensetzung sollte ein Einfluss auf Reaktivität genommen werden.

Tabelle 16: Formulierungen von DGEBA und DCDA mit 5 phr der jeweiligen Polymere **P14-P17**

Polymer ^{a)}	Reaktions- maximum ^{b)} [°C]	Enthalpie ^{b)} [J/g]	Beschleunigergehalt ^{a)} [μmol/g Epoxidharz]
 P14-1 n/m = 1/0,9	151	-484	152
 P14-2 n/m = 1/0,5	152	-460	192
 P15-1 n/m/o = 1/0,4/1	151	-434	126
 P15-2 n/m/o = 1/0,7/0,4	149	-416	163
 P15-3 n/m/o = 1/1,2/0,5	147	-427	128
 P15-4 n/m/o = 1/1,2/0,3	145	-428	145
 P16-1 n/m/o = 1/0,4/1,3	151	-425	110
 P16-2 n/m/o = 1/0,7/1	147	-460	116
 P16-3 n/m/o = 1/1/0,5	142	-483	130
 P17 n/m/o = 1/0,7/0,7	154	-457	124

a) Zusammensetzungen der Polymere wurden durch Integration der entsprechenden Signale der ¹H-NMR-Spektren ermittelt b) Messung mittels DSC mit einer Heizrate von 10 K/min.

Durch den gesteigerten Anteil an Imidazol der Copolymere **P14-P17** konnte im Vergleich zum reaktivsten harnstoffhaltigen Beschleuniger **P11** (Tabelle 14) das Reaktionsmaximum um weitere 7-15 °C verringert werden. Bei Erhöhung des Imidazolanteils von **P14-1** zu **P14-2** wurde dabei jedoch kein weiterer Reaktivitätsgewinn erzielt. Dies kann auf die abnehmende

Kompatibilität bei erhöhtem Imidazolgehalt der Polymere hindeuten, was bereits für **P_H10**, **P_H11** und **P1** beobachtet wurde.

Für die Serien von **P15** und **P16** wurde eine Abhängigkeit des Verhältnisses von Methylmethacrylat (**M_c6**) zu *N*-Phenylmaleinimid (**M_c5**) und damit der Zusammensetzung der Terpolymere auf die Reaktivität beobachtet. Mit steigendem Wert des Quotienten **M_c6/M_c5** von 0,4 für **P15-1** zu 4 für **P15-4** wurde das Reaktionsmaximum von 151 auf 145 °C und für **P16-1** zu **P16-3** von 0,3 zu 2 von 151 zu 142 °C verringert. Wie auch zuvor für die Homopolymere **P_H10** und **P_H11** beobachtet (Tabelle 13), liegt für die Terpolymere **P16** des methylierten Imidazolmonomers **M_R3** dabei verglichen mit den Terpolymeren **P15** ohne Methylgruppe bei ähnlicher Zusammensetzung eine höhere Reaktivität vor, welche auf den induktiven Effekt des Methylsubstituenten¹⁴² zurückzuführen ist. Wie beim Pyridin-haltigen Copolymer **P13** (Tabelle 14) ist auch beim Pyridin-haltigen Terpolymer **P17** gegenüber den Imidazolterpolymeren vergleichbarer Zusammensetzung (**P15-2** und **P16-3**) der Reaktionspeak zu höheren Temperaturen verschoben, was anhand des geringeren Gehaltes an Pyridin-Einheiten erklärt werden kann.

Wie in Tabelle 13, Tabelle 14 und Tabelle 16 ersichtlich, hat somit insbesondere die Wahl der eingesetzten Monomere als auch deren Anteile an den Polymeren, sowie der Gehalt an reaktiven Einheiten eine Auswirkung auf deren Reaktivität. Aus den gefundenen Zusammenhängen kann damit ein Einfluss der eingesetzten Monomere und Anteile auf die Kompatibilität der polymeren Beschleuniger mit dem Epoxidharz DGEBA abgeleitet werden. So folgt diese Reaktivität beispielhaft für Polymere von **M_R2** der Reihenfolge Homopolymer (**P_H10**) < Copolymere mit *N*-Phenylmaleinimid (**P14**, **P15** - steigend mit abnehmendem *N*-Phenylmaleinimid-Anteil) < Copolymere mit Styrol (**P3**, **P4**), also mit abnehmender angenommener Polarität dieser. Insbesondere für die nachfolgend untersuchte Lagerstabilität wurde eine starke Abhängigkeit der Kompatibilität vermutet.

Wie zuvor gezeigt, beeinflusst die Zusammensetzung der polymeren Beschleuniger deren Kompatibilität mit dem genutzten Epoxidharz und bestimmt somit den Anteil der für die Reaktion zugänglichen Einheiten der Beschleuniger. Aus diesem Grund kann die Reaktivität verschiedener Beschleuniger nicht direkt am reinen Gehalt der reaktiven Einheiten festgemacht werden. Um die Abhängigkeit der Reaktivität vom Beschleunigergehalt zu untersuchen, wurden daher Formulierungen von **P15-2** unter Variation des Beschleunigeranteils eingesetzt. Die Auftragung der durch DSC erhaltenen Reaktionsmaxima in Abhängigkeit des eingesetzten Beschleunigergehaltes ist in Abbildung 39 gezeigt.

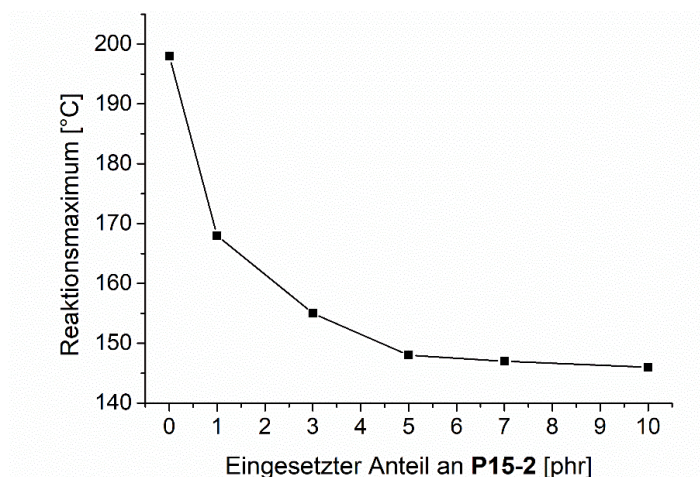


Abbildung 39: Bestimmte Reaktionsmaxima der Formulierungen von DGEBA und DCDA in Abhängigkeit des Anteils an **P15-2**, gemessen per DSC mit einer Heizrate von 10 K/min.

Auffällig ist der in Abbildung 39 zu sehende asymptotische Kurvenverlauf. Das Reaktionsmaximum näherte sich dabei einem Wert von 145 °C an, der somit einem Grenzwert des niedrigsten erreichbaren Reaktionsmaximums für dieses eingesetzte Polymer darstellt. Dabei nahm zunächst die Temperatur des Reaktionsmaximums bis zu 5 phr stark ab, wobei die Verdopplung der Anteile von **P15-2** von 5 zu 10 phr lediglich eine Reduktion des Reaktionsmaximums von 148 auf 146 °C zur Folge hatte.

Für Polymere ähnlicher Zusammensetzung und einem der Reaktion vorgelagerten Auflösen war eine vergleichbare Reaktivität festzustellen, welche maßgeblich durch die Stoffmenge an Imidazol bestimmt wird. Beispielhaft dafür lag das Reaktionsmaximum der Formulierung des harnstoffhaltigen Copolymers **P11-1** bei 158 °C (Tabelle 14; 97,8 µmol Imidazol/g Epoxidharz), was verglichen mit dem Maximum von 155 °C der Formulierung mit 3 phr von **P15-2** (ebenfalls 97,8 µmol/g Epoxidharz) einen nahezu identischen Wert lieferte.

Isotherme Härtung der Formulierungen von P15-2 und UR

Die Untersuchung der Härtung von Epoxidharzsystemen in dynamische Heizläufen durch DSC ist eine geeignete Methode, um eine Vergleichbarkeit verschiedener Beschleuniger bezüglich deren Reaktivität und Enthalpie herzustellen. Jedoch erfolgt die praktische Aushärtung von Epoxidharzen so gut wie immer in einem engen Temperaturfenster, meist bei konstanter Temperatur. Um den Verlauf des Umsatzes der Formulierung von **P15-2** und des Vergleichssystems **UR** bei verschiedenen Temperaturen zu verfolgen, wurden diese unter isothermen Bedingungen ausgehärtet (Abbildung 40):

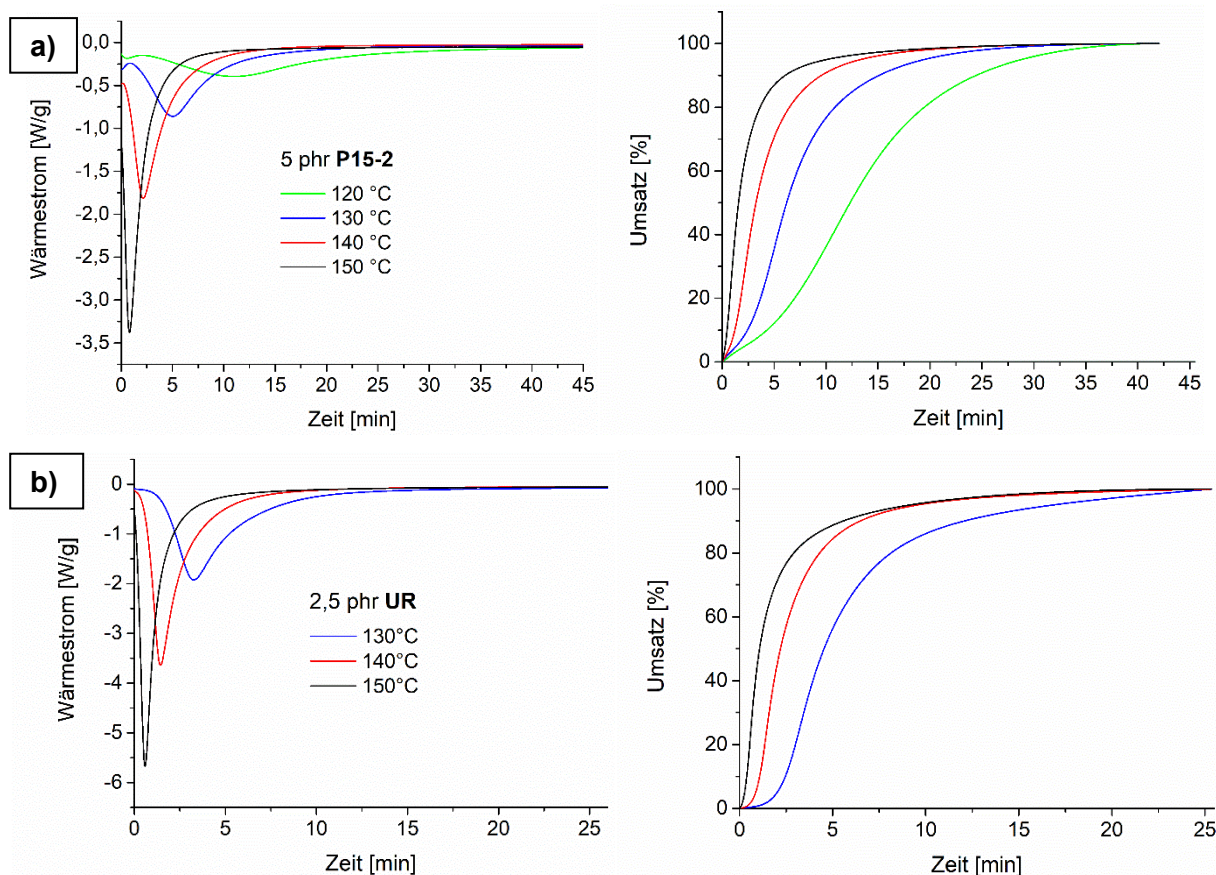


Abbildung 40: Thermogramme und Umsatzverläufe der per DSC verfolgten isothermen Härtung von Formulierungen von DGEBA und DCDA bei den jeweils angegebenen Temperaturen mit a) 5 phr **P15-2** und b) 2,5 phr **UR**.

Die beiden Formulierungen von **P15-2** (Tabelle 16) und **UR** (Tabelle 13) wiesen bereits mit 148 und 146 °C eine vergleichbares Reaktionsmaximum innerhalb des dynamischen Heizlaufes auf. Auch bei der isothermen Aushärtung konnte eine ähnliche notwendige Dauer für die vollständige Aushärtung bei den jeweiligen Temperaturen beobachtet werden. Ein Umsatz von über 90% konnte für die Formulierung von **P15-2** bei einer Temperatur von 130 °C bereits nach 15 min und eine vollständige Aushärtung in unter 30 min erzielt werden. Dies ist vergleichbar mit den erhaltenen Werten der Formulierung von **UR**. Somit konnte gezeigt werden, dass es sich bei den frei radikalisch hergestellten Polymeren um effiziente Beschleuniger für die Härtungsreaktion von Epoxidharzen mit dem Härter DCDA handelt.

4.1.2.6 Bestimmung der Lagerstabilität der Formulierungen polymerer Beschleuniger

Wie im vorherigen Abschnitt 4.1.2.5 gezeigt, konnten effiziente polymerbasierte Beschleuniger entwickelt werden, welche bei niedrigen Temperaturen eine initiale Phasenseparation aufwiesen. Damit ein Einsatz in Ein-Komponenten-Systemen möglich ist, müssen die Formulierungen der synthetisierten Beschleuniger allerdings auch eine möglichst hohe Beständigkeit über einen längeren Zeitraum aufweisen.

Im Folgenden wurde daher die Lagerfähigkeit der zuvor untersuchten Formulierungen der polymeren Beschleuniger betrachtet. Hierzu wurde standardmäßig eine Probe der jeweiligen Formulierungen in einem Schnappdeckelglas gelagert. Der Zusammenhang der Temperatur und der Reaktionsgeschwindigkeit ist in der Arrhenius-Gleichung beschrieben, für viele Reaktionen kann entsprechend der Van-'t-Hoff'schen Regel dabei grob eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit je 10 K Temperaturunterschied abgeschätzt werden. Um eine längere Lagerzeit nachzuempfinden, wurde dementsprechend eine verkürzte Lagerung bei einer erhöhten Temperatur von 60 °C durchgeführt und die Proben nach 10 Tage erneut per DSC vermessen. Neben der Abnahme der Reaktionsenthalpie kann dabei die Reaktion des Epoxidharzes während der Lagerung auch anhand der Verschiebung der Erweichungstemperatur des Epoxidharzes zu höheren Temperaturen festgestellt werden. Grund dafür ist die abnehmende Beweglichkeit des Epoxidharzes mit steigendem durchschnittlichem Molekulargewicht infolge der einsetzenden Vernetzung.

Beispielhaft sind in Abbildung 41 die Thermogramme der Härtung der Formulierung von **P14-1** vor und nach der Lagerung gezeigt. Während der Lagerung war lediglich eine Abnahme der Reaktionsenthalpie um ca. 10% zu beobachten und die Erweichungstemperatur des Epoxidharzes war von -16,5 °C auf -11,7 °C verschoben. Im Falle von **P14-1** handelt es sich somit um einen effizienten Beschleuniger mit ausgezeichneter Latenz, der grundsätzlich für den Einsatz in Ein-Komponenten-Formulierungen geeignet ist.

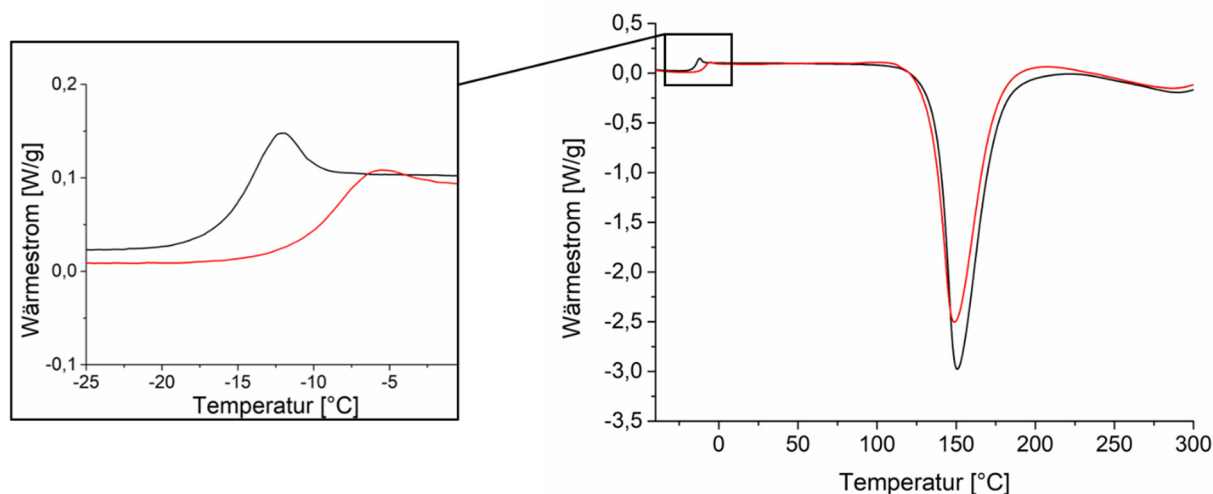
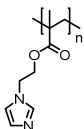
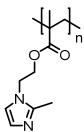
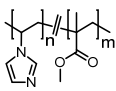
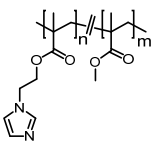
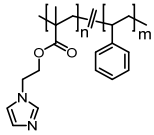
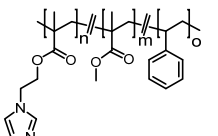
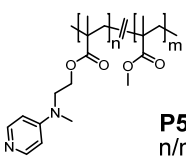
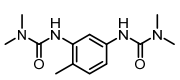


Abbildung 41: Thermogramme der Formulierung von DGEBA und DCDA mit 5 phr **P14-1** vor (schwarz) und nach der Lagerung für 10 Tage bei 60 °C (rot), gemessen durch DSC mit einer Heizrate von 10 K/min.

Im Folgenden wird die untersuchte Lagerfähigkeit der synthetisierten polymeren Beschleuniger diskutiert (siehe Tabelle 17-Tabelle 19). Die Veränderung der Reaktionsenthalpie konnte hierbei nicht als Indikator für eine frühzeitige Reaktion genutzt werden, da teilweise ein Anstieg dieser nach der Lagerung festzustellen war. Daher wurde

primär die Erweichungstemperatur des Epoxidharzes zur Beurteilung der Lagerfähigkeit herangezogen.

Tabelle 17: Bestimmung der Lagerfähigkeit der Formulierungen von DGEBA und DCDA mit 5 phr der jeweiligen Polymere **P_{H10}**, **P_{H11}** und **P1-P5** und 2,5 phr von **UR**

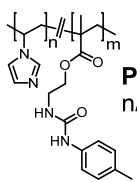
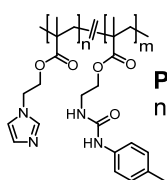
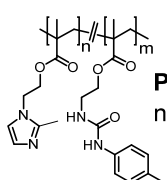
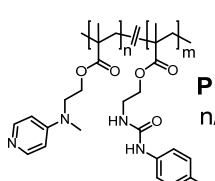
Eingesetzter Beschleuniger ^{a)}	Reaktions- maximum ^{b)} [°C]	Reaktionsenthalpie vor / nach Lagerung ^{b)} [J/g] / [%]	Differenz der Erweichungstemperatur Epoxidharz ^{b)} [° C]
 P_{H10}	171	-483/-460	+0,8
 P_{H11}	164	-466/-442	+1,3
 P1 n/m = 1/1	161	-439/gehärtet	gehärtet
 P2 n/m = 1/1,6	151	-436/gehärtet	gehärtet
 P3 n/m = 1/1,3	144	-488/gehärtet	gehärtet
 P4-1 n/m/o = 1/0,9/0,3	144	-468/gehärtet	gehärtet
 P4-2 n/m/o = 1/0,4/0,8	143	-501/gehärtet	gehärtet
 P5 n/m = 1/1,4	148	-458/gehärtet	gehärtet
 UR	146	-476/gehärtet	gehärtet

a) Zusammensetzungen der Polymere wurden durch Integration der entsprechenden Signale der ¹H-NMR-Spektren ermittelt b) Messung mittels DSC mit einer Heizrate von 10 K/min vor und nach Lagerung bei 60 °C für 10 Tage.

Im Gegensatz zu den Formulierungen der Homopolymeren **P_H10** und **P_H11**, welche eine Inkompatibilität mit dem Epoxidharz DGEBA selbst bei höheren Temperaturen zeigten und daher eine geringe Löslichkeit aufwiesen, waren die Formulierungen von **P1-P4** und des latenten Vergleichssystems **UR** nach 10 Tagen bei 60 °C gehärtet, weshalb keine Proben zur Messung mittels DSC entnommen werden konnten.

Aus diesem Grund wurde das harnstoffhaltige Comonomer **M_c4** zur Stabilisierung eingeführt. Harnstoffgruppe-haltige Verbindungen bilden starke Wasserstoffbrücken aus und weisen daher häufig eine geringe Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln auf. So kommt es beispielsweise auch in Polyharnstoffen zu einer Mikrophasenseparation der harnstoffgruppenreichen Hartsegmente.¹⁴³ Durch Stabilisierung der polymeren Beschleuniger und Verringerung der Löslichkeit in dem verwendeten Epoxidharz DGEBA sollte die Lagerfähigkeit im Folgenden verbessert werden. Die erhaltenen Werte für die untersuchten Harnstoff-haltigen Copolymere **P10-P13** sind in Tabelle 18 dargestellt:

Tabelle 18: Bestimmung der Lagerfähigkeit von Formulierungen von DGEBA und DCDA mit 5 phr der Polymere **P10-P13**

Eingesetzter Beschleuniger ^{a)}	Reaktions- maximum ^{b)} [°C]	Reaktionsenthalpie vor/nach Lagerung ^{b)} [J/g]	Differenz der Erweichungstemperatur Epoxidharz ^{b)} [° C]
 P10 n/m = 1/0,9	166	-447/-473	+2,6
 P11-1 n/m = 1/1,3	158	-453/-474	+0,4
 P12 n/m = 1/1,4	158	-413/-477	+1,0
 P13 n/m = 1/1,4	171	-458/-417	0

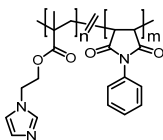
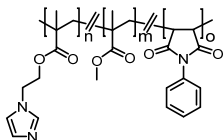
a) Zusammensetzungen der Polymere wurden durch Integration der entsprechenden Signale der ¹H-NMR-Spektren ermittelt b) Messung mittels DSC mit einer Heizrate von 10K/min vor und nach Lagerung bei 60 °C für 10 Tage.

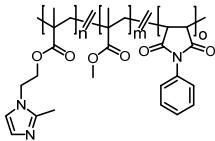
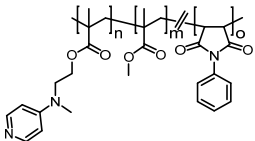
Durch Copolymerisation mit **M_c4** konnten Beschleuniger mit exzellenter Latenz und im Vergleich zu den lagerfähigen Homopolymeren **P_H10** und **P_H11** (Tabelle 17) verbesserter Reaktivität erhalten werden. Vergleicht man **P10-P13** mit dem nicht lagerfähigen Polymer **P2** (Tabelle 17), so ist ein stabilisierender Einfluss der eingeführten Harnstoffgruppe bei **P10-P13** erkennbar.

Innerhalb der Reihe von **P11** wurde, wie bereits beschrieben, das Molekulargewicht der Polymere bei gleicher Zusammensetzung variiert (Tabelle 15). Einen Effekt des Molekulargewichtes auf die Lagerfähigkeit wurde wie auch zuvor für die Reaktivität der Polymere der Reihe im untersuchten Bereich nicht festgestellt (siehe Anhang 201-Anhang 206).

Wie zuvor in Abschnitt 4.1.2.5 beschrieben, wurde das in einer zweistufigen Synthese erhaltene Monomer **M_c4** nachfolgend durch das kommerziell verfügbare Hoch-Tg-Monomer *N*-Phenylmaleinimid (**M_c5**) ersetzt. Die vorhandenen Succinimidgruppe der polymerisierten Einheit ist wie die Harnstoffgruppe von **M_c4** in der Lage polare Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen. Zudem wurde angenommen, dass die Beweglichkeit des Polymers einen Einfluss auf dessen Löslichkeit hat. So führt der Einbau des zyklischen **M_c5** zu einer Versteifung des Rückgrates der Polymere. Durch den Einsatz von **M_c5** als Comonomer konnte, wie zuvor gezeigt, nochmals reaktivere Beschleuniger erhalten werden. Die erhaltenen Werte der Lagerfähigkeitsbestimmung dieser Formulierungen sind in Tabelle 19 zu sehen:

Tabelle 19: Bestimmung der Lagerfähigkeit von Formulierungen von DGEBA und DCDA mit 5 phr der Polymere **P14-P17**

Eingesetzter Beschleuniger ^{a)}	Reaktionsmaximum ^{b)} [°C]	Reaktionsenthalpie vor / nach Lagerung ^{b)} [J/g] / [%]	Differenz der Erweichungstemperatur Epoxidharz ^{b)} [° C]	
	P14-1 n/m = 1/0,9	151	-484/-433	+6,0
	P14-2 n/m = 1/0,5	152	-460/-453	+3,5
	P15-1 n/m/o = 1/0,4/1	151	-434/-464	+1,8
	P15-2 n/m/o = 1/0,7/0,4	149	-416/-476	+4,0
	P15-3 n/m/o = 1/1,2/0,5	147	-427/-409	+7,5

	P15-4 n/m/o = 1/1,2/0,3	145	-428/zähviskos	-16,7/zähviskos
	P16-1 n/m/o = 1/0,4/1,3	151	-425/gehärtet	-15,6/gehärtet
	P16-2 n/m/o = 1/0,7/1	147	-460/gehärtet	-15,9/gehärtet
	P16-3 n/m/o = 1/1/0,5	142	-483/gehärtet	-16,6/gehärtet
	P17 n/m/o = 1/0,7/0,7	154 Nach Lagerung 164	-457/-483	0

a) Zusammensetzungen der Polymere wurden durch Integration der entsprechenden Signale der ^1H -NMR-Spektren ermittelt b) Messung mittels DSC mit einer Heizrate von 10 K/min vor und nach Lagerung bei 60 °C für 10 Tage.

Im Fall der in Tabelle 19 gezeigten Copolymere war eine starke Abhängigkeit der Lagerfähigkeit von der Zusammensetzung zu erkennen. Beispielsweise war für **P14-2** verglichen mit **P14-1** eine verbesserte Latenz mit einer Zunahme des Imidazol-Anteils festzustellen.

Die Latenz der Terpolymere von **P15** folgt zudem der zuvor bestimmten Reihenfolge der Reaktivität dieser Polymere und ist somit ein klares weiteres Indiz für die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Zusammensetzung dieser. Entsprechend der festgestellten Tendenz der steigenden Reaktivität mit Anstieg des Quotienten von M_{c6}/M_{c5} war eine Reduktion der Lagerfähigkeit zu beobachten, wobei die Formulierung von **P15-4** nach der Lagerung zähviskos war.

Unerwarteterweise waren die Formulierungen aller Terpolymere **P16-1** bis **P16-3** mit methyliertem Imidazol nach der Lagerung ausgehärtet. Es kann davon ausgegangen werden, dass inter- und intramolekulare Interaktionen des Imidazols einen Einfluss auf die Stabilisierung und damit Löslichkeit des Polymers haben und bereits die geringe Modifikation des Imidazols zu einer verschlechterten Lagerfähigkeit führte.

Für das Pyridin-haltige Polymer **P17** wurde dagegen keine Veränderung der Erweichungstemperatur festgestellt, jedoch fand sich das Maximum der Härtungsreaktion nach der Lagerung um 10 °C zu höheren Temperaturen verschoben, was auf eine mögliche Entmischung der Formulierung hindeuten könnte.

Die unterschiedlichen Löslichkeiten verschiedener Copolymere können exemplarisch in organischen Lösungsmitteln gezeigt werden. Für lagerstabile Polymere wie **P15-2** wurde

beispielsweise eine geringe Löslichkeit in Aceton festgestellt. Bei zusätzlicher Zugabe von 10 Vol-% Methanol trat ein spontanes Auflösen des Polymers ein, während im Vergleich das nicht lagerfähige Copolymer **P3** bereits in Aceton löslich war (Abbildung 42).

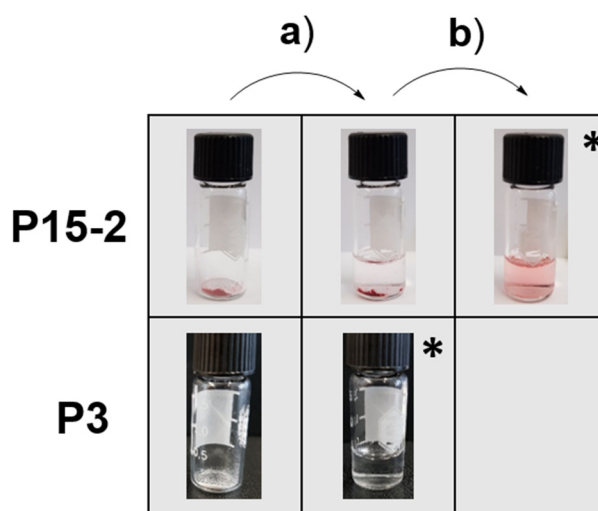


Abbildung 42: Löslichkeitstest: a) Zugabe von Aceton 1mg/ml Polymer b) Zugabe 10 Vol-% Methanol *Klare Lösung des jeweiligen Polymers.

Die Lagerungsbedingungen von 60 °C und 10 Tagen stellen eine hohe Anforderung an die Latenz der polymeren Beschleuniger dar, so war ein Großteil der getesteten Formulierungen, unter anderem auch die des Vergleichsbeschleuniger **UR**, bereits ausgehärtet und nicht mehr messbar. Aus diesem Grund wurde eine weitere Lagerungsstudie ausgesuchter Verbindungen durchgeführt. Proben der Formulierungen dieser wurden bereits in Tiegel für die DSC-Messung eingewogen und diese in Schnappdeckelgläsern gelagert. Durch die zusätzliche Lagerung der Tiegel in Schnappdeckelgläsern war die thermische Belastung der Proben geringer und die Differenzen des Erweichungstemperaturen des Epoxidharzes fielen im Vergleich zu den Werten aus Tabelle 17 und Tabelle 19 niedriger aus. So wiesen Teile der zuvor nach 10 Tagen gehärteten Proben einen geringeren Tg-Anstieg des Epoxidharzes auf. Die Verfolgung des Verlaufs der Härtung bei der Lagerung der Formulierungen wurde durch täglich Messung der jeweiligen Proben gewährleistet, wobei für den Start, für 5 Tage und für 10 Tage Triplikate aufgenommen wurden (siehe Abbildung 43). Zur Bestimmung der täglichen Zunahme der Erweichungstemperatur des Epoxidharzes wurde ein linearer Fit angewendet, wobei die Steigung der täglichen Zunahme entspricht. Für die Formulierungen von **P3** und **UR** wurden dabei nur die Werte bis zum zweiten Tag verwendet, da durch die eintretende Reaktion das Erreichen einer Glasübergangstemperatur des vernetzen Epoxidharzes oberhalb der Lagerungstemperatur eine Weiterreaktion verhinderte. Zudem fand sich für die Formulierung von **P_H10** eine ausgeprägte Steigerung der Epoxidharz-Tg nach einem Tag, was auf den bereits erwähnten hohen Grad an Inkompatibilität des Polymers mit dem Epoxidharz und eine bessere Homogenisierung des Systems im Laufe der Lagerung hindeuten könnte. Für diesen Fall wurden die Werte ab Tag 1 genutzt.

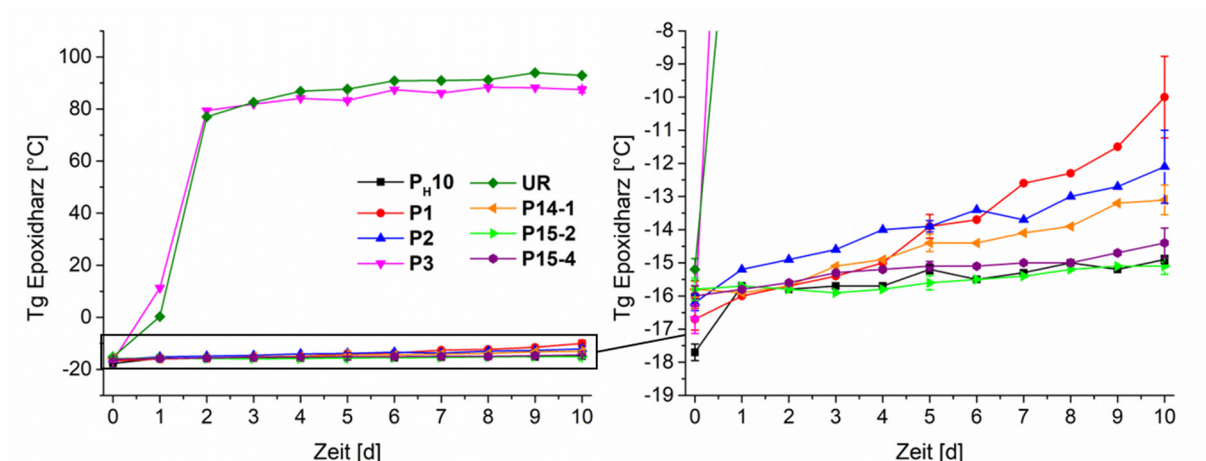


Abbildung 43: Lagerungsstudie der Formulierungen ausgesuchter Beschleuniger. Lagerung bei 60 °C, Vermessung durch DSC mit einer Heizrate von 10 K/min. Werte siehe Anhang 248.

Sowohl der Einsatz des Styrol-haltigen **P3** als auch des latenten Vergleichsbeschleunigers **UR** führten unter den Bedingungen dieser Lagerungsstudie zu einer schnellen Aushärtung während der Lagerung, so wurden bereits nach 2 Tagen Werte der Erweichungstemperatur von ca. 20 °C über der Lagertemperatur von 60 °C erreicht, wonach eine weitere Härtung kinetisch gehemmt war. Für die Copolymere von Methylmethacrylat (**M_c6**) und Vinylimidazol (**P1**) beziehungsweise **M_R2** (**P2**) wurde ein Anstieg der Erweichungstemperatur um 0,62 °C beziehungsweise 0,35 °C pro Tag ermittelt, was wie zuvor beobachtet (Tabelle 17 und Tabelle 19) über den Werten der Copolymere mit *N*-Phenylmaleinimidanteil (**M_c5**) lag. Auch hier bestand die gleiche Reihenfolge der Lagerfähigkeiten, wie bereits in Tabelle 19 gezeigt, wobei **P15-2** die beste Lagerfähigkeit mit 0,082 °C/d der Tg-Steigerung aufwies. Die Zunahmen der Erweichungstemperaturen des Epoxidharzes sind in Tabelle 20 aufgelistet:

Tabelle 20: Ermittelte Steigerungen der Epoxidharz-Tg während der Lagerung bei 60 °C

Beschleuniger	Steigerung der Epoxidharz-Tg während der Lagerung bei 60 °C ^{a)}	Bestimmtheitsmaß R ²
	[°C/d]	
P_H10	0,096 ^{b)}	0.968
P1	0,62	0.954
P2	0,35	0.945
P3	48 ^{c)}	0.805
UR	46 ^{c)}	0.872
P14-1	0,29	0.971
P15-2	0,082	0.978
P15-4	0,14	0.832

a) Bestimmt aus der Steigung des linearen Fits der gemessenen Werte b) Fit der Werte von Tag 1-10 c) Fit der Werte Start-Tag 2.

Zusätzlich zu der Lagerung in Aluminiumtiegeln wurden Proben der Formulierungen auf Petrischalen aufgebracht und ebenfalls bei 60 °C für 10 Tage gelagert. Abbildung 44 zeigt die Bilder dieser Proben vor und nach der Lagerung:

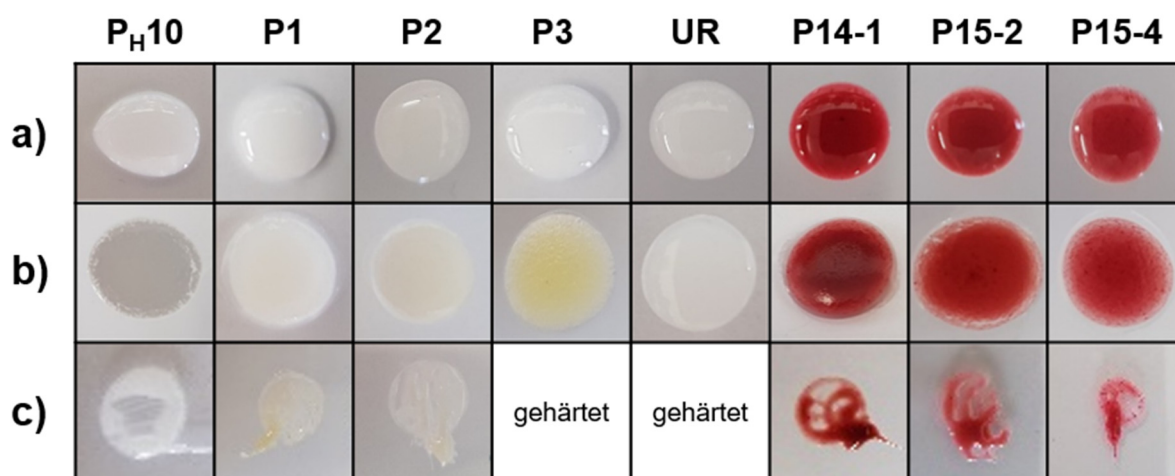


Abbildung 44: Lagerung von Proben der Formulierungen der angegebenen Beschleuniger mit DCDA und DGEBA. a) 0 Tage b) nach Lagerung für 10 d bei 60 °C c) Proben wurden nach der Lagerung mit einem Spatel verschoben.

Die in Abbildung 44 gezeigten Bilder bestätigten die zuvor per DSC festgestellten Lagerfähigkeiten. So waren die Formulierungen von **P3** und **UR** komplett ausgehärtet und Reste der Formulierungen von **P1** und **P2** ließen sich nicht von der Oberfläche entfernen, während die restlichen Proben nahezu unverändert vorlagen und damit eine hohe Lagerfähigkeit aufwiesen.

4.1.2.7 Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch den Einbau von Imidazol- und Pyridin-haltigen Monomeren in Polymere verbesserte Beschleuniger für die Härtung von Epoxidharzsystemen mit DCDA erhalten werden konnten. Diese wiesen eine von der Zusammensetzung und Wahl der Monomere abhängige Kompatibilität im verwendeten Epoxidharz auf, welche maßgeblich die Latenz dieser Verbindungen bestimmte. Die Lagerfähigkeit konnte des Weiteren durch den Einsatz Harnstoff- oder Imid-haltiger Monomere wesentlich gesteigert werden. Bei höheren Temperaturen war zudem eine spontane Löslichkeitserhöhung dieser Polymere festzustellen, wodurch die beschleunigenden Einheiten eine Reaktion eingehen konnten. Somit konnten erfolgreich thermisch schaltbare Beschleuniger entwickelt und optimiert werden.

4.1.3 Urethan-basierte Imidazol-Beschleuniger

Durch den Einbau von reaktiven Imidazol- und Pyridin-haltigen Monomeren in Polymere konnten, wie zuvor gezeigt, sowohl effektive als auch lagerfähige Beschleuniger für die Härtung von DGEBA mit DCDA erhalten werden. Hierbei war insbesondere eine Abhängigkeit der Latenz von der Zusammensetzung der Polymere und damit von der Kompatibilität dieser mit dem eingesetzten Epoxidharz zu beobachten. Beispielweise wurde die Latenz durch den Einsatz des harnstoffhaltigen Monomers **M_c4** oder durch *N*-Phenylmaleinimid (**M_c5**) wesentlich erhöht, was auf eine verringerte Löslichkeit der Polymere bei niedrigen Temperaturen zurückzuführen ist.

Im Folgenden wurde der zugrundeliegende Konzeptansatz des Einsatzes phasenseparierter Beschleuniger anhand weiterer Systeme geprüft. Diese sollten analog zu den polymeren Acrylat-Beschleunigern bei erhöhten Temperaturen eine Löslichkeitserhöhung in Epoxidharzen aufweisen. Basierend auf den erzielten Ergebnissen wurden hierfür Verbindungen auf Urethan-Basis in Betracht gezogen. Wie im Falle der Harnstoffgruppe ist auch die polare Urethangruppe in der Lage, starke intermolekulare Bindungen auszubilden, wobei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Urethangruppe den Hauptbeitrag leisten. Zudem ist es möglich durch den Einsatz von Polyisocyanaten und Polyalkoholen neben niedermolekularen Urethanen auch höhermolekulare Oligo- und Polyurethane zu synthetisieren, was den Vergleich des Effektes des Molekulargewichtes dieser Verbindungen auf deren Eigenschaften als Beschleuniger erlaubt.

Die nachfolgende Synthese der Polyurethane **PU1-PU5** und die Synthese der dafür entsprechenden eingesetzten Diole **D1**, **D2** und **D4** wurde von Katrin Glücks im Rahmen ihrer Bachelorarbeit durchgeführt.¹⁴⁴ Die Untersuchung der erhaltenen Komponenten per DSC erfolgte anschließend in Zusammenarbeit.

4.1.3.1 Synthese Imidazol-haltiger Diole

In der Entwicklung weiterer Beschleuniger der Härtung von Epoxidharzen mit DCDA wurde aufgrund ihrer hohen Reaktivität erneut auf die Klasse der Imidazole zurückgegriffen. Um diese in Urethan-haltige Systeme kovalent einzubringen, ist neben der nachträglichen Funktionalisierung der Urethane vor allem die Modifikation der Isocyanat- oder Alkoholkomponenten möglich. Da allerdings nur wenige Isocyanate kommerziell verfügbar sind und deren Modifikation sich schwierig gestalten kann, beziehungsweise durch eine mehrstufige Synthese mit späterer Einführung der Isocyanatgruppe aufwendig ist, wurde die Synthese von Imidazol-haltigen Alkoholen bevorzugt. Da diese später auch zur Herstellung von höhermolekularen Urethanen eingesetzt werden sollten, wurden Imidazol-haltige Diole

durch Umsetzung von kommerziell verfügbaren Diglycidylethern mit Imidazol und 2-Methylimidazol erhalten. Hierbei wurden verschiedene aromatische und aliphatische Diglycidylether verwendet, welche sich durch die Reste zwischen den Glycidylfunktionen unterscheiden. Die Synthese der Imidazol-haltigen Derivate **D1-D5** ist in Abbildung 45 gezeigt.

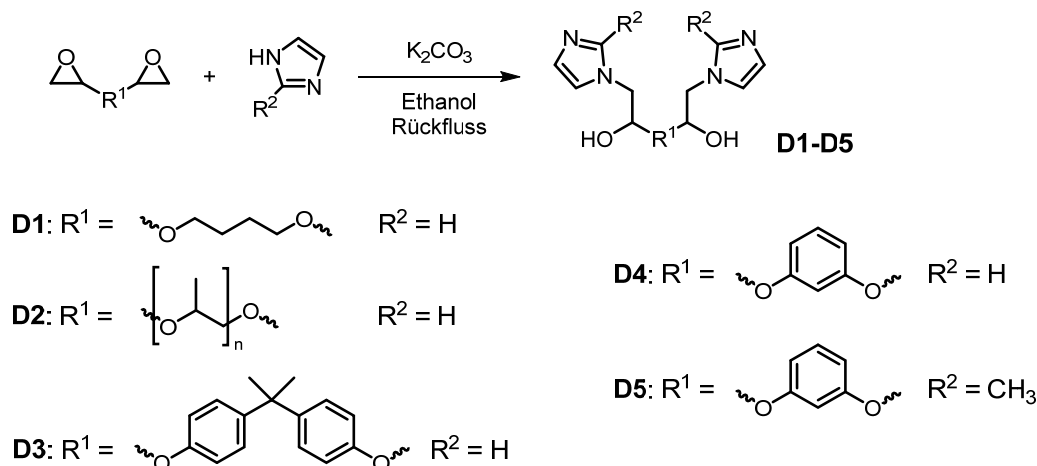


Abbildung 45: Synthese verschiedener Imidazol-haltiger Diole **D1-D5** unter Verwendung von Glycidylethern.

Bei den Diolen **D1** und **D3-D5** handelt es sich um Verbindungen definierter Zusammensetzung, während **D2** als zentrale Einheit Poly(propylenglycol) mit einer gewissen Verteilung der Molekulargewichte aufweist. Der in der Synthese von **D2** eingesetzte Diglycidylether weist laut Herstellerangaben ein mittleres Molekulargewicht von 380 g/mol auf, was nach einer Umsetzung mit Imidazol zu einem mittleren Molekulargewicht von 516 g/mol für **D2** führen würde. Allerdings konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung des Rohproduktes von **D2** diverse weitere Produkte nachgewiesen werden. So wurden per hochauflösender Elektrospray-Massenspektrometrie (HR-ESI-MS) verschiedene Chlor-haltige Verbindungen identifiziert (siehe Abbildung 46, Tabelle 21), welche ihren Ursprung in der Umsetzung von Poly(propylenglycol) mit Epichlorhydrin durch den Hersteller hatten. So kam es hierbei teilweise nicht zur direkten Bildung des Oxiranringes unter Abspaltung des Chloridions, sondern zur Addition an weitere Epichlorhydrineinheiten. Zudem wurde die Masse eines Zyklisierungsproduktes gefunden, welches durch Angriff einer terminalen Hydroxygruppe unter Substitution eines Chloridions gebildet wurde und dadurch lediglich eine umsetzbare Hydroxyfunktion enthält.

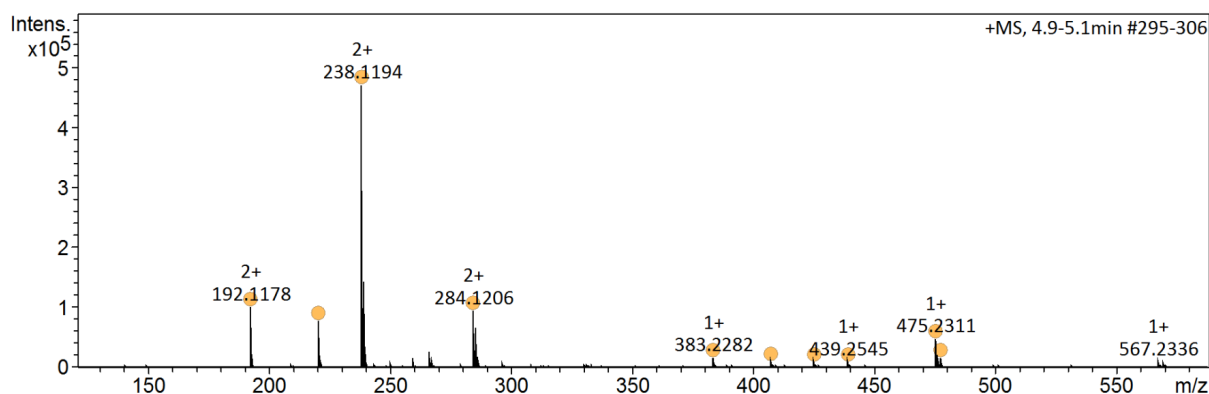


Abbildung 46: HR-ESI-MS (Positiv-Modus) des Produktgemisches von **D2** nach Aufreinigung durch Säulenchromatographie.

Tabelle 21: Zuordnung der gefundenen Massen der HR-ESI-MS (Positiv-Modus) von **D2**

Masse berechnet [g/mol]	Masse gefunden [g/mol]	Strukturformel
383,2289 [M+H] ⁺	383,2282 [M+H] ⁺	
192,1181 [M+2H] ⁺	192,1178 [M+2H] ⁺	
439,2551 [M+H] ⁺	439,2545 [M+H] ⁺	
220,1312 [M+2H] ⁺	220,1309 [M+2H] ⁺	
475,2318 [M+H] ⁺	475,2311 [M+H] ⁺	
238,1196 [M+2H] ⁺	238,1194 [M+2H] ⁺	
567,2347 [M+H] ⁺	567,2336 [M+H] ⁺	
284,1210 [M+2H] ⁺	284,1206 [M+2H] ⁺	

Um den Hydroxygruppengehalt des Produktgemisches von **D2** zu bestimmen, wurde eine Titration durchgeführt. Dafür wurde eine Probe von **D2** mit ca. 4 eq. Essigsäureanhydrid umgesetzt, die vorhandenen Hydroxygruppen dabei acetyliert, das restliche Anhydrid hydrolysiert und das Reaktionsgemisch gegen eine Lösung von Natriumhydroxid titriert. Durch Subtraktion einer Blindprobe konnte anschließend ein Hydroxygruppengehalt von ca. 4,41 mmol/g **D2** ermittelt werden. Da für Polyadditionsreaktionen als Stufenwachstumsreaktionen die Erzielung hoher Polymerisationsgrade nur bei äquimolarer Einwaage der Komponenten möglich ist und im Produktgemisch auch Anteile des Nebenproduktes mit einzelner Hydroxygruppe vorliegen, wurde mit einem verringerten mittleren Molekulargewicht bei der Nutzung von **D2** in der Synthese von Polyurethanen gerechnet.

4.1.3.2 Synthese und Anwendung Imidazol-haltiger Polyurethane

In der Synthese von Imidazol-haltigen Polyurethane können verschiedene Kombinationen von Diolen und Diisocyanate eingesetzt werden (siehe Abbildung 47).

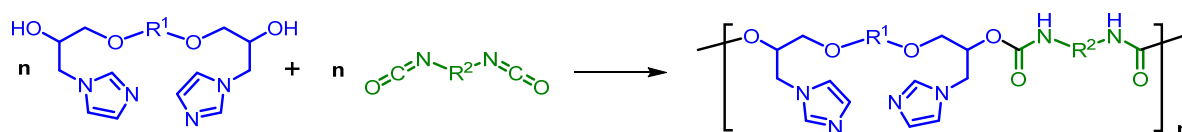


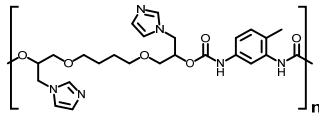
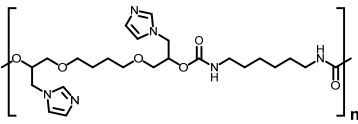
Abbildung 47: Schematische Darstellung der Synthese Imidazol-haltiger Polyurethane.

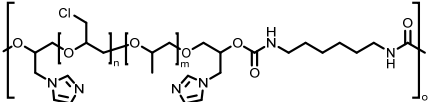
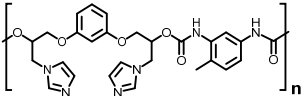
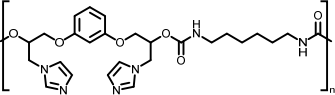
Der hohe Grad an Flexibilität der einzusetzenden Komponenten ermöglicht die Steuerung der Eigenschaften der Zielprodukte. So sollte durch Verwendung aliphatischer Bestandteile eine erhöhte Beweglichkeit des Rückgrates erreicht werden, während aromatische Diole oder Isocyanate zu einer Versteifung desselben und damit zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperaturen der Polyurethane führen sollten. Dabei wurde angenommen, dass die Auswahl der Bausteine einen Einfluss auf die Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen, insbesondere der Urethanfunktionen, und damit auf die Löslichkeit, sowie Reaktivität der Beschleuniger hat.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden die zuvor synthetisierten Imidazol-haltigen Diole **D1**, **D2** und **D4** im folgenden Schritt in der Synthese der polymeren Urethanbeschleuniger eingesetzt und mit dem aliphatischen Hexamethyldiisocyanat (HDI), beziehungsweise dem aromatischen Toluoldiisocyanat (TDI) kombiniert.

Die Kinetik der Reaktion von **D4** mit HDI wurde exemplarisch per IR-Spektroskopie verfolgt, bei 85 °C konnte nach 24 h ein vollständiger Umsatz der Isocyanatgruppen festgestellt werden. Da bei TDI eine abgestufte Reaktivität von der Erstaddition zur Zweitaddition vorliegt, wurden diese Reaktionen ebenfalls bei einer Temperatur von 85 °C in DMF durchgeführt und die Zielprodukte nach Ausfällen in Diethylether erhalten. Die durch DSC gemessenen Glasübergangstemperaturen und die per GPC ermittelten Molekulargewichte der erhaltenen Produkte sind in Tabelle 22 gezeigt.

Tabelle 22: Charakterisierung der synthetisierten Polyurethane **PU1-PU5**

Polyurethane	Diol	Diisocyanat	Tg ^{a)} [°C]	$\bar{M}_n$ ^{b)} [g/mol]	D ^{b)}
	D1	TDI	64	4000	1,6
	D1	HDI	18	Nicht bestimmt	

	PU3	D2	HDI	33	2400	1,2
	PU4	D4	TDI	100	5800	1,5
	PU5	D4	HDI	56	2600	1,3

a) Messung mittels DSC mit einer Heizrate von 10 K/min b) Bestimmung mittels GPC mit DMF als Eluent und Poly(styrol)-Standard.

Wie zu erwarten, wurden für Polyurethane mit aromatischem Anteil höhere Glasübergangstemperaturen im Vergleich zu den rein aliphatischen **PU2** und **PU3** festgestellt, wobei das rein aromatische **PU4** den höchsten Wert von 100 °C aufwies. Im Vergleich der rein aliphatischen Polyurethane stieg die Tg im Vergleich von **PU2** zu **PU3** um ca. 15 °C, was auf die unbeweglicheren Propylenglycoleinheiten zurückzuführen ist. Wie für Teile der durch frei radikalische Terpolymerisation hergestellten Polymere in Kapitel 4.1.2 wurden durch GPC niedrige Molekulargewichte von 2400-5800 g/mol gemessen. Dies liegt möglicherweise an einer Reduktion des Knäuelvolumens durch inter- und intramolekulare Interaktionen auf der GPC-Säule.

Im Folgenden wurde die Härtingsreaktion der Formulierungen der Polyurethane, sowie deren Lagerstabilität wie zuvor für die behandelten Polymere auf Acrylat-Basis (siehe Abschnitt 4.1.2.5 und 4.1.2.6) untersucht. Hierfür wurde erneut auf das Standardsystem bestehend aus DGEBA mit 7 phr DCDA zurückgegriffen, welchem 5 phr des jeweiligen Polyurethans zugegeben wurde. Die anschließende Lagerung erfolgte dann für 10 Tage bei 60 °C, wonach erneut eine DSC-Messung der Proben durchgeführt wurde.

Tabelle 23: Bestimmte Reaktivität und Lagerfähigkeit der Formulierungen von DGEBA und DCDA mit 5 phr von PU1-PU5

Benennung	Reaktionsmaximum [°C]	Beschleunigergehalt [μmol/g Epoxidharz]	Differenz der Erweichungstemperatur des Epoxidharzes nach Lagerung von 10 d bei 60 °C [° C]
PU1	173	190	+1,59
PU2	146	198	gehärtet
PU3	169	160	gehärtet
PU4	159	187	+1,25
PU5	146	185	gehärtet

Messung mittels DSC mit einer Heizrate von 10 K/min.

Die Variation der eingesetzten Diole und Diisocyanate hatte einen starken Einfluss auf die Reaktivität der erhaltenen Polyurethane. Die reaktivsten Beschleuniger stellten mit einem Reaktionsmaximum von 146 °C dabei **PU2** und **PU5** dar, welche auf HDI als Diisocyanat zurückgriffen. Dabei hatte der Austausch des aliphatischen Diols **D1** (**PU2**) durch das aromatischen Diol **D4** (**PU5**) keine Auswirkung auf die Reaktivität. Somit kann von einer uneingeschränkten Zugänglichkeit der Imidazol-Funktionen auch im Fall des aromatischen **D4** ausgegangen werden. Für das ebenfalls rein aliphatische **PU3**, welches das Polypropylenglycol-basierte **D2** als Einheit hatte, war ein wesentlich erhöhtes Reaktionsmaximum von ca. 170 °C festzustellen. Dies ist zum einen mit dem im Vergleich zu den weiteren Polyurethanen dieser Reihe niedrigeren Beschleunigergehalt, wie auch durch eine mögliche Reaktion von Chlorethylgruppen (siehe 4.1.3.1) im Verlauf der Härtingsreaktion zu erklären. So wird möglicherweise durch deren Reaktion mit dem Epoxidharz oder Härter die Auflösung des Polymers verhindert. Dementsprechend war für **PU3** in DGEBA nur ein Quellen der Partikel während des dynamischen Heizlaufs zu erkennen (siehe Abbildung 48).

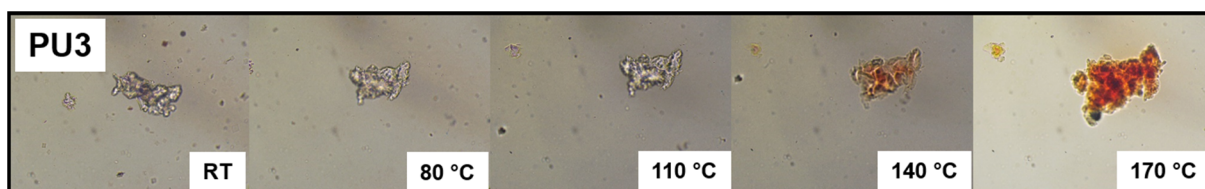


Abbildung 48: Mikroskopieaufnahmen (Vergrößerung x100) einer Mischung von **PU3** und DGEBA. Dynamischer Heizverlauf mit 10 K/min.

Entsprechend der zuvor genannten Hypothese ist insbesondere die Interaktion der Urethangruppen entscheidend für deren Löslichkeit und damit Reaktivität. Diese sollte im Falle von starren aromatischen Urethaneinheiten vereinfacht sein und der Einsatz aliphatischer Diole durch eine erhöhte Beweglichkeit zu einer begünstigten Orientierung für die Wechselwirkungen führen. Diese Effekte finden sich in den gemessenen Reaktivitäten (siehe Tabelle 23). Dementsprechend war für den Austausch des aliphatischen Diisocyanates zum aromatischen Diisocyanat von **PU2** zu **PU1** eine starke Erhöhung des Reaktionsmaximums der Formulierung um über 25 °C festzustellen, während der Austausch des aliphatischen Diols zum aromatischen Diol von **PU1** zu **PU4** eine Erniedrigung um 14 °C zu Folge hatte.

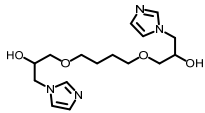
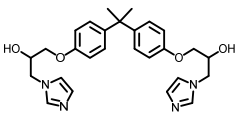
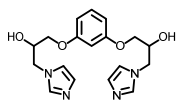
Nach Durchführung der Lagerung bei 60 °C waren lediglich die Formulierungen von **PU1** und **PU4** als Produkte von TDI mit Glasübergangstemperaturen oberhalb der Lagerungstemperatur nicht ausgehärtet. Dies ist auch in Übereinstimmung mit der vermuteten erhöhten Interaktion der aromatischen Urethane und den betrachteten Reaktivitätsunterschieden. Somit stellen **PU1** und **PU4** lagerstabile Beschleuniger für die Härtung von Epoxidharzen mit DCDA dar, wobei **PU4** aufgrund der höheren Reaktivität zu bevorzugen ist.

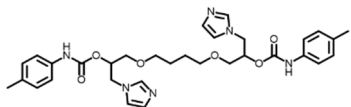
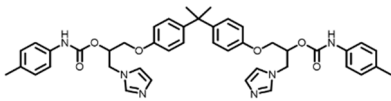
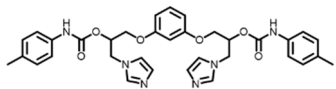
Wie gezeigt wurde, konnte der Ansatz phasenseparierter Beschleuniger auf die Klasse der Polyurethane als weiteres System übertragen werden. Auch für diese zeigte sich wie für die zuvor untersuchten Acrylate eine Abhängigkeit der Reaktivität und Lagerstabilität von der Kombination der eingebauten Einheiten. Im exemplarischen Vergleich mit dem Harnstoff-haltigen Methacrylat **P11-1** (Tabelle 14) gleicher Latenz konnte für **PU4** eine ähnliche Reaktivität festgestellt werden, wobei allerdings **PU4** in etwa den doppelten Wert an Imidazol-Äquivalenten besitzt. Im direkten Vergleich mit den Terpolymeren **P15-1** und **P15-2** mit dem besten Reaktivitäts/Lagerfähigkeitsprofil wurde jedoch für **PU4** eine geringere Reaktivität festgestellt, so lag das Maximum der Reaktion um ca. 10 °C zu höheren Temperaturen verschoben. Daher wurde im Folgenden der Einsatz niedermolekularer und oligomerer Urethane verfolgt, um die mögliche Kompatibilität mit dem Epoxidharz, sowie die effektive Beschleunigermenge zu erhöhen.

4.1.3.3 Synthese und Anwendung Imidazol-haltiger niedermolekularer Urethane

Durch die Synthese Imidazol-haltiger Polyurethane konnten lagerstabile Beschleuniger erhalten werden, von denen **PU4** die beste Latenz aufwies. Die Reaktivität war jedoch im Vergleich zu den optimierten Methacrylaten **P15-1** und **P15-2** verringert. Im Folgenden wurde daher exemplarisch niedermolekulare Urethan-Derivate der Diole **D1**, **D3** und **D4** durch Umsetzung mit *p*-Tolylisocyanat synthetisiert und mit den Ausgangsverbindungen verglichen (siehe Tabelle 24). Um den Einfluss von Strukturveränderungen auf die Reaktivität und den Polymereffekt zu untersuchen, wurden die Beschleuniger jeweils in einer Konzentration von 100 µmol/g Epoxidharz in der Standardformulierung von DGEBA und DCDA eingesetzt. Somit entspricht der Imidazol-Gehalt in etwa dem der Formulierungen der Polyurethane **PU1-PU5** (siehe Tabelle 23).

Tabelle 24: Mittels DSC gemessene Glasübergangstemperaturen, sowie bestimmte Reaktionsmaxima der Formulierungen von DGEBA, DCDA und 100 µmol/g des jeweiligen Beschleunigers

Verbindung		T _g ^{a)} [°C]	Reaktionsmaximum ^{a)} [°C]
	D1	-19	133 °C
	D3	48	145 °C
	D4	30	143 °C

	U_{D1}	42	136 °C
	U_{D3}	87	138 °C
	U_{D4}	74	138 °C

a) Messung mittels DSC mit einer Heizrate von 10 K/min.

Für die untersuchten Diole wurden Erweichungstemperaturen per DSC gemessen, wie zu erwarten lag diese für das aliphatische **D1** mit -19 °C wesentlich unter den Werten der aromatischen Diole **D3** und **D4** mit 48 °C und 30 °C. Die aromatischen Diole **D3** und **D4** waren weniger reaktiv als das flexible und sterisch weniger anspruchsvolle **D1**, so lag das Maximum der Härtungsreaktion der Formulierungen dieser um ca. 10 °C zu höheren Temperaturen verschoben.

Die Umsetzung der Diole **D1**, **D3** und **D4** mit *p*-Tolylmonoisocyanat führte zu den Urethanen **U_{D1}**, **U_{D3}** und **U_{D4}** mit im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen um 40-60 °C erhöhten Glasübergangstemperaturen. Wie für das polymere **PU1** führte die Umsetzung des aliphatischen Diols **D1** mit einem aromatischen Isocyanat zu einer Verringerung der Reaktivität. Dagegen wurde für die Produkte **U_{D3}** und **U_{D4}** der aromatischen Diole **D3** und **D4** eine Reaktivitätssteigerung erzielt. Dies zeigt erneut die Abhängigkeit der Reaktivität von der ausgebildeten Urethangruppe bzw. den dafür eingesetzten Isocyanaten.

Im Gegensatz zu den polymeren **PU1** und **PU4** waren die Formulierungen sämtlicher in Tabelle 24 gezeigten Verbindungen nach Lagerung für 10 Tage bei 60 °C gehärtet. Die erhöhte Löslichkeit, welche zur Verringerung der Latenz im eingesetzten Epoxidharz führte, konnte anhand der Mikroskopieaufnahmen einer Probe von **U_{D4}** in DGEBA gezeigt werden. Zum Beispiel setzte bereits bei ca. 70 °C im dynamischen Heizverlauf das Auflösen der Partikel von **U_{D4}** ein (siehe Abbildung 49).

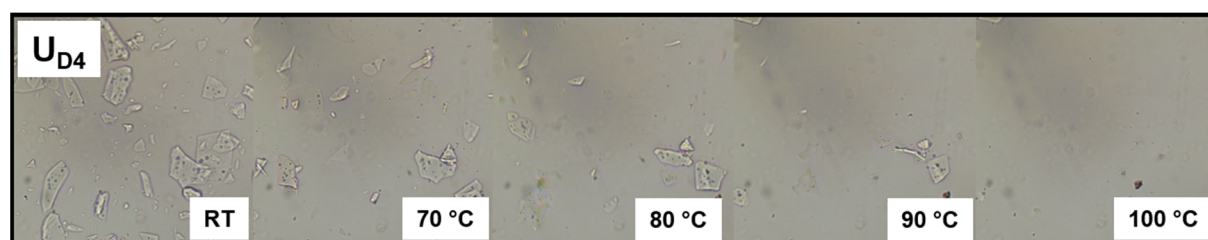


Abbildung 49: Mikroskopieaufnahmen (Vergrößerung x100) einer Mischung von **U_{D4}** und DGEBA. Dynamischer Heizverlauf mit 10 K/min.

Für **U_{D3}** mit einer Tg von 87 °C wurden zudem zusätzliche Formulierungen mit einer geringeren Konzentration von 2 phr und 1 phr des Beschleunigers im Lagerungstest eingesetzt, welche dementsprechend eine geringere vergleichbare Reaktivität aufwiesen (Reaktionsmaxima 144 °C und 155 °C). Diese entsprach in etwa der Reaktivität der untersuchten Polyurethane. Auch die Gemische mit einer geringeren Konzentration **U_{D3}** waren nach der Lagerung für 10 d bei 60 °C ausgehärtet, dies bestätigt den Einfluss des Einbaus von Beschleunigern in höhermolekulare Strukturen als wirksamen Ansatz zur Erhöhung der Stabilität in Epoxidharzen.

4.1.3.4 Synthese und Anwendung Imidazol-haltiger Oligo-Urethane

Durch die Reaktion Imidazol-haltiger Diole mit Diisocyanaten konnten wie gezeigt lagerstabile Beschleuniger für die Härtung von DGEBA mit DCDA erhalten werden. Diese Polyurethane wiesen allerdings im Vergleich zu den nicht latenten niedermolekularen Urethanen dieser Diole eine wesentlich geringere Reaktivität auf. Daher wurde im Folgenden der Einsatz von oligomeren Urethanen untersucht, welche sich im Grenzbereich zwischen den Polymeren und den niedermolekularen Beschleunigern bewegen.

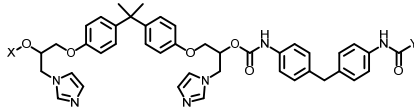
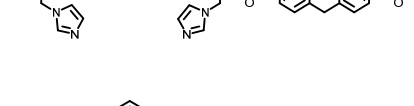
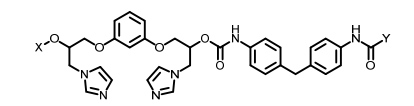
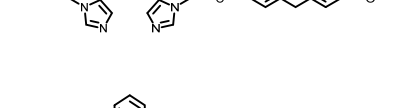
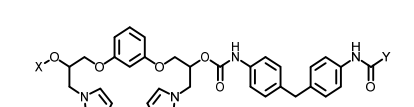
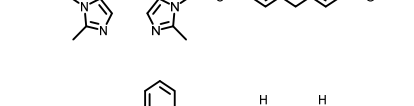
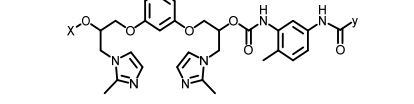
Über das Verhältnis der in der Polyaddition eingesetzten Komponenten kann dabei das Molekulargewicht der Urethane gezielt gesteuert werden. Diese Abhängigkeit bei Stufenwachstumsreaktionen ist in der Carothers-Gleichung (6) beschrieben.¹⁴⁵ Hierbei ist r das Verhältnis der eingesetzten Monomere und p der Umsatz der Reaktion:

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2pr} \quad (6)$$

Bei einem quantitativen Umsatz würde somit für eine Einsatzverhältnis von 2:1 für Diol:Diisocyanat mit einem Polymerisationsgrad $\bar{X}_n$ von 3 gerechnet.

Im Fall der Polyurethane **PU1-PU5** wurde nur für das rein aromatische **PU4** eine Tg von 100 °C erhalten. Daher wurde auch für die Synthese der Oligomere auf die aromatischen Diole **D3**, **D4** und **D5** zurückgegriffen. Diese wurden mit Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) und TDI umgesetzt (siehe Tabelle 25). MDI verfügt im Gegensatz zu TDI nicht über eine abgestufte Reaktivität der Isocyanatgruppen und kann damit bereits bei Raumtemperatur eine vollständige Reaktion eingehen. Zudem ist MDI als Feststoff in hoher Reinheit leichter zu handhaben als das flüssige TDI.

Tabelle 25: Charakterisierung der Oligourethane **OU1-OU4**

Verbindung	Verhältnis		$\bar{M}_n$ ^{b)} [g/mol]	Umsatz OH- Gruppen ^{a)} [%]	Tg ^{b)} [°C]	
	Diol/Diisocyanat					
	Einsatz	Produkt ^{a)}				
	OU1-1	1,5/1	1,2/1	3800	70	106
	OU1-2	2/1	1,2/1	1600	42	86
	OU2-1	1,5/1	1,1/1	3890	71	81
	OU2-2	2/1	1,4/1	2350	58	73
	OU2-3	2,5/1	1,4/1	2020	53	73
	OU3	2/1	1,2/1	1800	60	93
	OU4	2/1	1,8/1	1700	61	96

a) Zusammensetzungen der Oligourethane wurden durch Integration der entsprechenden Signale der ¹H-NMR-Spektren ermittelt b) Messung mittels DSC mit einer Heizrate von 10K/min.

Wie in Tabelle 25 zu sehen ist, wurde für sämtliche Produkte **OU1-OU4** ein geringeres Verhältnis von Diol:Diisocyanat im Vergleich zu den eingesetzten Eduktverhältnissen erhalten. Dies ist zum einen durch die einsetzende Oligomerisierung unter Verbrauch der Diisocyanate zu erklären, zum anderen lag kein vollständiger Umsatz der Isocyanatgruppen vor. Durch Erhöhung des eingesetzten Anteils der Diole konnte für diese Oligomere eine Verringerung des durchschnittlichen Molekulargewichtes erreicht werden. Dies wurde neben der Betrachtung durch Massenspektrometrie auch anhand der Verringerung der jeweiligen Glasübergangstemperatur, sowie durch Bestimmung des Umsatzes der Hydroxygruppen durch ¹H-NMR Spektroskopie nachgewiesen. Für **OU1-2** und **OU2-2** stimmt die erhaltene Glasübergangstemperatur dabei für diese Oligomere mit niedrigem Molekulargewicht mit den Glasübergangstemperaturen der niedermolekularen Analoga **U_{D3}** und **U_{D4}** (Tabelle 24) überein. In Abbildung 50 ist beispielhaft das MALDI-Spektrum (Matrix–Assistierte Laser–Desorption–Ionisierung) von **OU2-2** gezeigt.

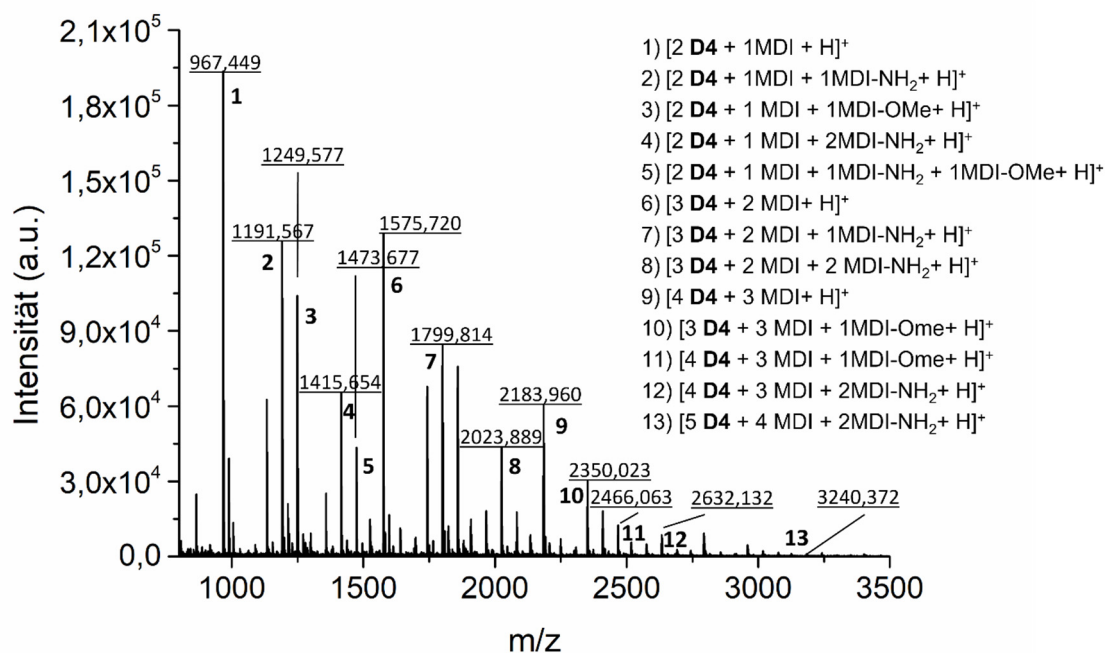


Abbildung 50: MALDI-MS-Spektrum von **OU2-2**, Dihydroxybenzoesäure-Matrix, Messung im positiven Modus.

Um die Oligomere per MALDI-MS-Spektrometrie zu untersuchen, wurden diese in einem Gemisch von Aceton und Methanol gelöst. Dies erklärt die beobachteten weiteren Peaks der Produkte, welche durch Umsetzung von nicht abreagierten Isocyanatgruppen mit Methanol gebildet wurden (Abbildung 50). Zudem kam es zur teilweisen Reaktion der Isocyanatgruppen mit Wasser, welche unter Decarboxylierung zu freien Aminen führt. Es wurden allerdings keine Reaktionsprodukte dieser Amine mit Isocyanaten gefunden, daher ist davon auszugehen, dass diese Amine erst im Anschluss an die Oligomerisierung im Rahmen der analytischen Untersuchung entstanden sind. Die per MALDI-MS-Spektrometrie verfolgte Verteilung der Oligomere lässt sich auch anhand der Molmassenverteilung der GPC nachverfolgen (siehe Abbildung 51). So wurde beispielsweise für **OU2-2** ein zahlenmittleres Molekulargewicht von ca. 2400 g/mol bestimmt (siehe Abbildung 51).

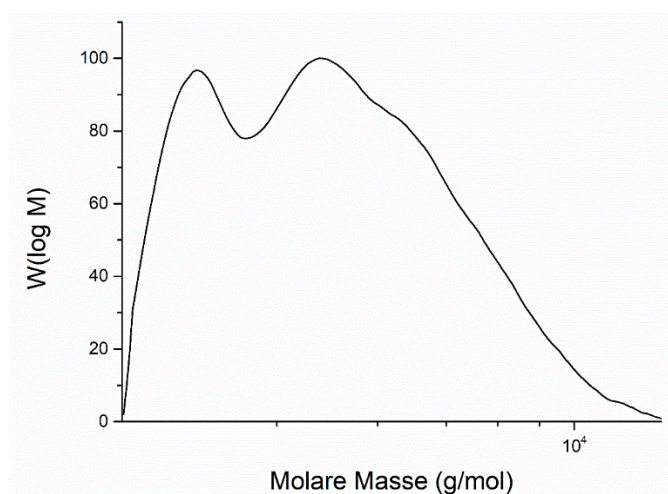
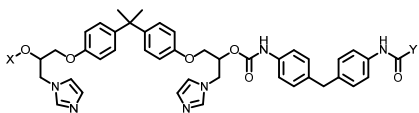
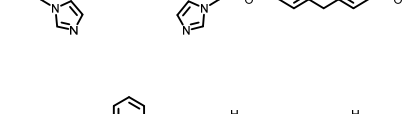
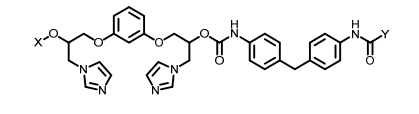
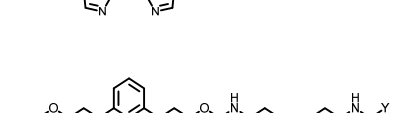
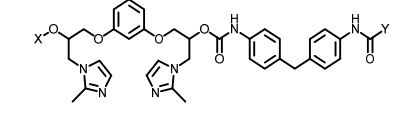
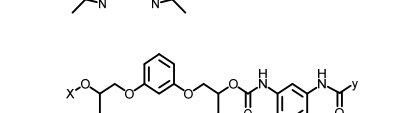
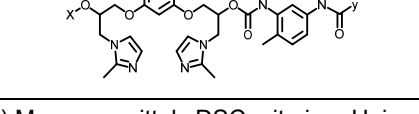


Abbildung 51. Mittels GPC gemessene Molekulargewichtsverteilung von **OU2-2**; DMF als Eluent und Poly(styrol)-Standard.

Die Reaktivität und Lagerfähigkeit der Oligourethane **OU1-OU4** wurde unter Nutzung der Standardformulierung bestehend aus DGEBA, 7phr DCDA und 5 phr des jeweiligen Oligourethans untersucht. Wie zuvor für die synthetisierten Polyurethane (Tabelle 23) wurde als Kriterium der Reaktivität das Reaktionsmaximum der per DSC gemessenen Härtung mit einer Heizrate von 10 K/min genutzt und die Lagerfähigkeit durch Vergleich mit einer für 10 d bei 60 °C gelagerten Probe dieser ermittelt. Die bestimmten Werte sind in Tabelle 26 dargestellt.

Tabelle 26: Bestimmung der Reaktivität und Lagerfähigkeit der Formulierungen von DGEBA und DCDA mit 5 phr von **OU1-OU4**.

Verbindung	Reaktionsmaximum ^{a)} [°C]	Differenz der Erweichungstemperatur des Epoxidharzes nach Lagerung von 10d bei 60 °C ^{a)} [°C]
	OU1-1 160	+0,3
	OU1-2 148	+4,9
	OU2-1 153	+0,9
	OU2-2 146	+4,5
	OU2-3 145	+6,8
	OU3 155	+1,1
	OU4 152	+4,0

a) Messung mittels DSC mit einer Heizrate von 10K/min.

Im Vergleich zu den niedermolekularen Urethanen **U_{D1}**, **U_{D3}** und **U_{D4}** (Tabelle 24) wiesen die Oligomerengemische **OU** eine geringere Reaktivität auf. Diese Reaktivitätsabnahme war auch für den Einsatz der Imidazol-haltigen Polyacrylate (siehe Tabelle 12) in der Härtung mit DCDA im Gegensatz zu niedermolekularen Imidazol-Derivaten festzustellen. Die schnell einsetzende Viskositätssteigerung durch die beginnende Vernetzungsreaktion verhindert hierbei vermutlich das vollständige Auflösen der höhermolekularen Beschleuniger. Durch den gezielten Einsatz eines höheren Anteils des jeweiligen Diols konnte das Molekulargewicht von **OU1** und **OU2** weiter reduziert und damit die Reaktivität der Formulierungen erhöht werden. Dabei besitzt beispielsweise **OU1-2** das gleiche Verhältnis von Diol zu Diisocyanat wie **OU1-1** aber ein

verringertes Molekulargewicht. Verglichen mit den niedermolekularen Urethanen **U_{D1}**, **U_{D3}** und **U_{D4}**, welche nach Lagerung bei 60 °C nach 10 Tagen bereits ausgehärtet waren, wurde für **OU1-OU4** eine wesentlich höhere Lagerfähigkeit beobachtet. So war für die reaktiveren Oligomere die Erweichungstemperatur des Epoxidharzes nach der Lagerung lediglich gering zu höheren Temperaturen verschoben (siehe Tabelle 26).

4.1.3.5 Fazit

Es konnten erfolgreich Beschleuniger auf Urethan-Basis im Grenzbereich zwischen Polymer und niedermolekularen Komponenten entwickelt werden, welche eine wesentlich erhöhte Lagerfähigkeit im Vergleich zu den niedermolekularen Urethanderivaten **U_{D3}** und **U_{D4}** (Abschnitt 4.1.3.3), aber auch eine höhere Reaktivität verglichen mit dem lagerfähigen aromatischen Polyurethan **PU4** (Tabelle 23) aufwiesen. Für die untersuchten Urethane konnte neben dem Molekulargewicht auch ein Einfluss der Zusammensetzung auf die Lagerbeständigkeit in DGEBA, als auch auf die Reaktivität festgestellt werden. Insbesondere durch den Einsatz starrer aromatischer Diisocyanate konnte dabei die Stabilität im genutzten Epoxidharz bei Raumtemperatur erhöht werden, was die besondere Rolle der Urethanfunktionalitäten der Stabilisierung der Beschleuniger aufzeigt.

4.2 Einsatz von synthetisierten Beschleunigern in Epoxidklebefilmen

Im Folgenden wurde **P15-2** als polymerer Beschleuniger auf Acrylat-Basis und **OU2-2** als oligomerer Beschleuniger auf Urethan-Basis auf ihre Eignung zur Anwendung in einer industriell genutzten, lösungsmittelfrei hergestellten Klebmasse untersucht. Die Formulierung von Klebmassen und Präparation von Klebefilmen, sowie deren Härtung und die Untersuchung der mechanischen Arbeiten wurden vor Ort beim Kooperationspartner tesa SE durchgeführt.

4.2.1 Herstellung der Klebmassen und Präparation von Klebefilmen

Die ausgewählten Beschleuniger **P15-2** und **OU2-2** wiesen im Modellsystem die beste Kombination von Reaktivität und Lagerfähigkeit auf und wurden mit dem Industriestandard **UR** (2,4-Toluylen-bis(dimethylharnstoff) verglichen. Tabelle 27 zeigt die Zusammensetzung der modifizierten Klebmasse **KM** nach EP3091059B1.¹⁴⁶

Tabelle 27: Zusammensetzung der Klebmassen modifiziert nach EP3091059B1¹⁴⁶

Bezeichnung	Anteil an Klebmasse	Beschreibung
Breon N41H80	18,5%	Nitrilkautschuk (Elastomer)
Struktol PD3611	59,8%	Nitrilkautschuk-modifiziertes DGEBF
Struktol PD3691	13,8%	Nitrilkautschuk-modifiziertes DGEBA
Aerosil R202	5,5%	Mit Polydimethylsiloxan oberflächenbehandelte pyrogene Kieselsäure
Dyhard 100S	2,4%	Dicyandiamid
= 100%		

Beschleuniger	Zugesetzte Menge	Klebmasse
P15-2	1 phr	KM1
P15-2	3 phr	KM2
P15-2	5 phr	KM3
OU2-2	1,5 phr	KM4
UR	1,5 phr	KM5

Die Bestandteile der Klebmasse (Elastomeranteile, Epoxidharze, Füllstoff, Härter und Beschleuniger) wurden unter Verfolgung der Temperatur und des Drehmoments in einem heizbaren Messknetter vermischt. Aufgrund der Glasübergangstemperatur von < 80 °C von

OU2-2 (Tabelle 25) konnte eine frühzeitige Reaktion bei der Verarbeitung nicht ausgeschlossen werden. Daher wurde für diese Klebmasse lediglich 1,5 phr des Beschleunigers eingesetzt. Die Formulierung von **UR** (Tabelle 20) wies zudem im Modellsystem eine geringe Lagerfähigkeit auf, daher wurde auch für **KM5** lediglich 1,5 phr des Beschleunigers genutzt.

Exemplarisch ist das Plastogramm der Formulierung der Klebmasse **KM3** in Abbildung 52 gezeigt:

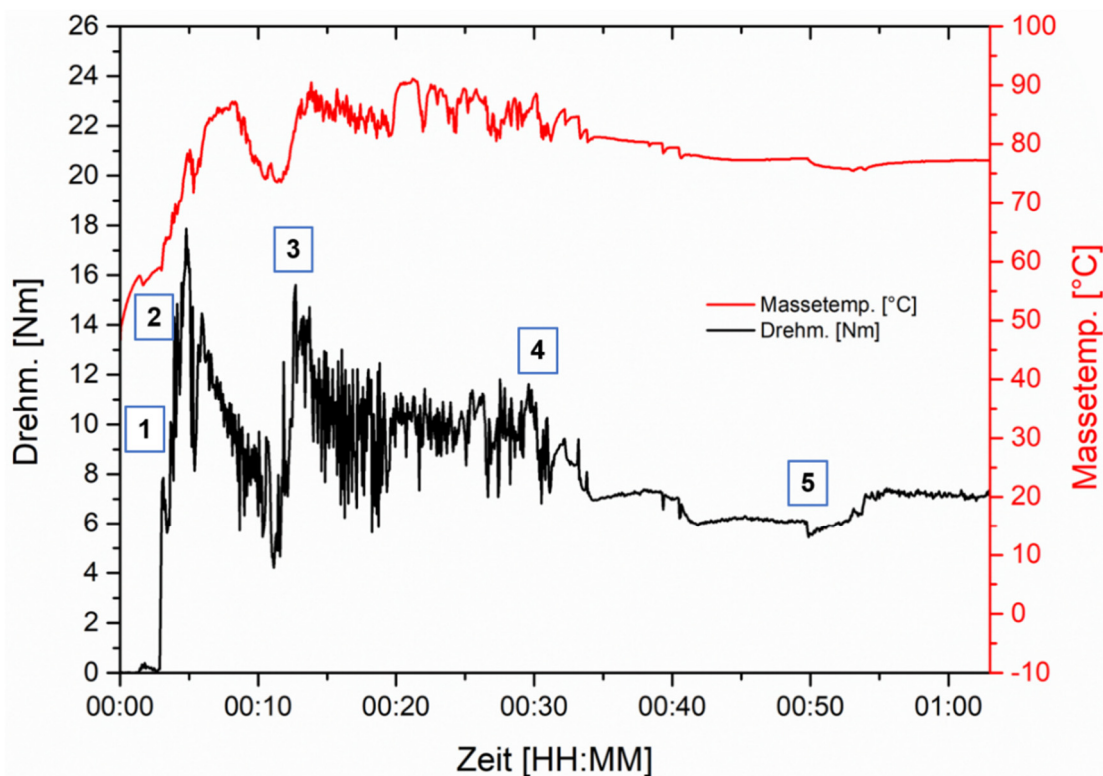


Abbildung 52: Plastogramm der Formulierung der Klebmasse **KM3** in einem Messkneteter bei 120 U/min. 1) 1 min Zugabe Breon N41H80 2) 3 min Zugabe 25% des Struktol PD3611 3) 10 min Zugabe Aerosil R202 4) 30-40 min portionsweise Zugabe Struktol PD3611 und Struktol PD3691 5) 50 min Zugabe DCDA und Beschleuniger **P15-2**.

Nach der erfolgten Zumischung des Härters DCDA, sowie des Beschleunigers **P15-2** bei 50 min und einer Temperatur von 78 °C war, wie in Abbildung 52 zu sehen, kein weiterer Anstieg des Drehmoments und damit der Viskosität zu beobachten. Somit fand keine vorzeitige Reaktion der Epoxidharze statt, der eingesetzte Beschleuniger **P15-2** ist dementsprechend für eine lösungsmittelfreie Verarbeitung bei ca. 80 °C geeignet. Dies war auch für **KM4** des Beschleunigers **OU2-2**, sowie für **KM5** des Beschleunigers **UR** gegeben.

Die erhaltenen Klebmassen wurden anschließend zu Klebefilmen einer Schichtdicke von 500 µm geformt. Hierfür wurden die Klebmassen zwischen zwei silikonisierte Trennfolien mit Abstandshaltern platziert und in einer auf 80 °C vorgeheizten hydraulischen Presse unter Vakuum mit einem Anpressdruck von 200 bar verpresst. Aus den Rohlingen wurden

anschließend Streifen der zuvor hergestellten Klebefilme mit einer Breite von 1,25 mm zurechtgeschnitten.

4.2.2 Untersuchung der mechanischen Belastbarkeit von Metall-Metall-Verklebungen

Im Folgenden wurde die mechanische Belastbarkeit von Metall-Metall-Verklebungen der Filme der Klebmassen **KM1-KM5** untersucht. Dies erfolgte anhand von Zug-Scher-Versuchen (engl. Lap-Shear-Test). Klebeverbindungen sind meist so ausgelegt, dass die Hauptkräfte parallel zur Klebefläche wirken. Der Zug-Scher-Versuch stellt daher die meistgenutzte Prüfmethode zur Bestimmung der Stärke und Qualität einer Klebeverbindung dar.^{83, 147}

Hierzu wurden lasergeschnittene Prüfkörper aus Edelstahl mit Aceton gereinigt und diese mit den zuvor hergestellten 12,5 mm breiten Klebefilmen verbunden (siehe Abbildung 53).

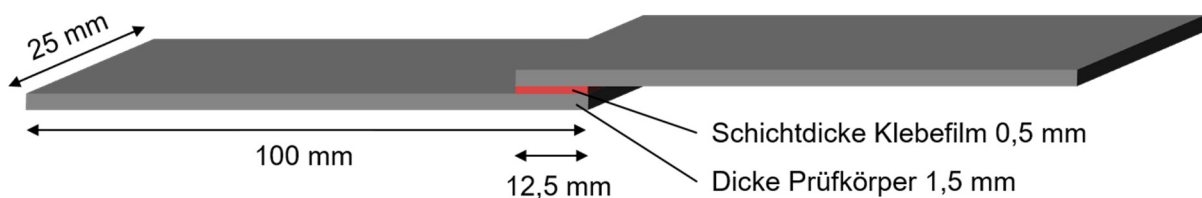


Abbildung 53: Schematische Darstellung der mit einem Klebefilm verbundenen Prüfkörper.

Die Klebeverbindungen der vorbereiteten Prüfkörper wurden anschließend in einem vorgeheizten Ofen bei konstanter Temperatur gehärtet. Hierbei wurden für verschiedene Reihen die Härtungsdauer und Temperatur variiert. Nach Lagerung der verklebten Prüfkörper über Nacht bei Raumtemperatur wurden diese in eine Zugprüfmaschine eingespannt und bei konstanter Geschwindigkeit die beiden Edelstahlprüfkörper in paralleler Richtung zur Klebeverbindung bis zum Versagen dieser auseinandergezogen. Exemplarisch ist in Abbildung 54 das Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer Messung der für 90 min bei 140 °C gehärteten Verklebung mit **KM3** gezeigt. Hierbei wurde ein Maximalwert der Scherspannung von 12,8 MPa erreicht, bevor es zu einem schnellen Nachgeben der Klebeverbindung kam.

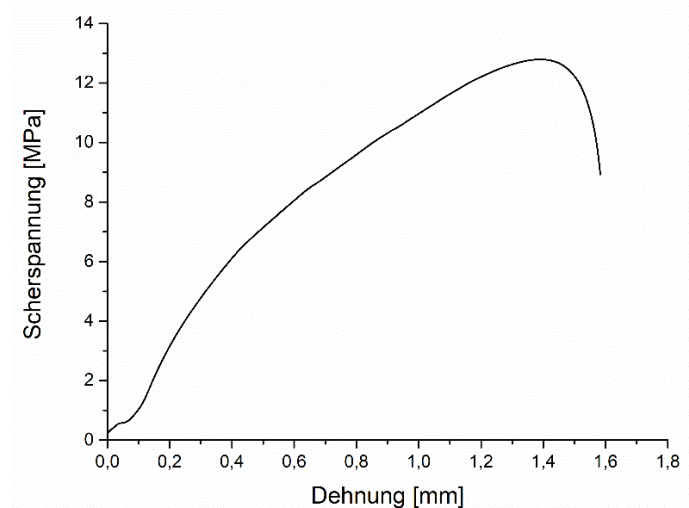


Abbildung 54: Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines mit **KM3** verklebten Prüfkörpers; Gehärtet bei 140 °C für 90 min.

Zunächst wurden die Zug-Scher-Tests der bei 180 °C für 60 min gehärteten Klebeverbindungen durchgeführt, um die generelle Eignung der synthetisierten Beschleuniger und die erreichbaren maximalen Werte einschätzen zu können. Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 55 zu sehen.

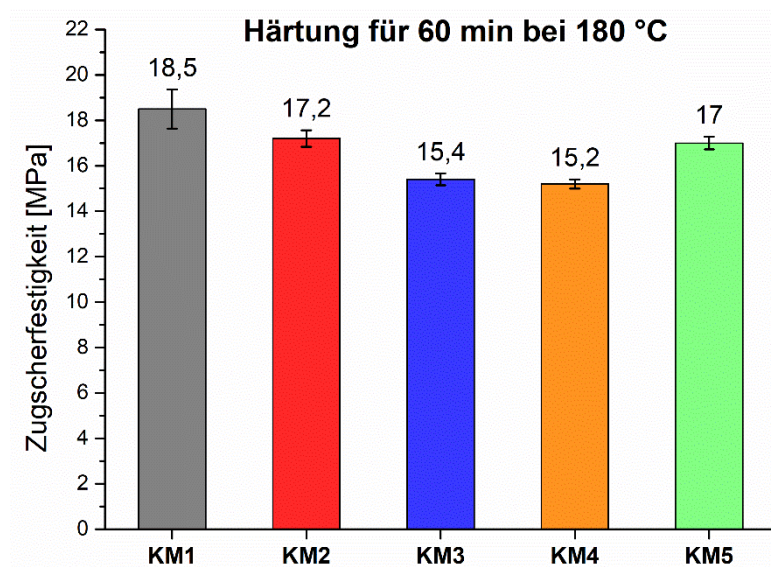


Abbildung 55: Bestimmte Zug-Scherfestigkeiten der mit **KM1-KM5** verklebten Edelstahlprüfkörpern nach Härtung bei 180°C für 60 min.

Für sämtliche getesteten Klebmassen wurden nach der Härtung bei 180 °C sehr hohe Zug-Scherfestigkeiten im Bereich von 15-19 MPa festgestellt. Im Fall von **KM1-KM3** war für diese Klebmassen eine Abnahme der Stärke der Verklebung mit Zunahme des zugesetzten Anteils des polymeren Beschleunigers **P15-2** festzustellen. Diese Abnahme ist möglicherweise mit dem höheren Anteil an Homopolymerisaten der Epoxidfunktionen aufgrund des höheren Beschleunigergehaltes zu erklären (nach Mechanismus Abbildung 11 und Abbildung 12). Auch für die Klebmasse des Urethanbeschleuniger **OU2-2 (KM4)** konnte

mit 15,2 MPa ein mit dem Wert von 17 MPa für den Industriestandard **UR (KM5)** vergleichbare Zugscherfestigkeit erreicht werden.

Anhand der Art des Versagens der Klebeverbindung können strukturelle Schwächen der Verbindungen bestimmt werden und der eingesetzte Klebstoff dahingehend optimiert werden. Bevorzugt wird hierbei meist ein kohäsiver Bruch, also ein Bruch innerhalb der Klebstoffschicht, da dieses Versagen direkt auf die Materialeigenschaften des Klebstoffes zurückzuführen ist und eine höhere Verklebungsstärke durch Optimierung des Klebstoffes erreichbar ist. Für einen adhäsiven Bruch gestaltet sich die Kausalitätszuordnung wesentlich schwieriger, da die Adhäsion nur auf die Grenzschicht zwischen Fügepart und Klebstoff konzentriert und deren Beschreibung wesentlich komplexer ist. Des Weiteren können Anwenderfehler, beispielsweise bei unzureichender Vorbereitung und Reinigung der zu verklebenden Oberflächen zu einem adhäsiven Bruch führen. Abbildung 56 zeigt die Bruchbilder der Prüfkörper mit den bei 160 °C für 60 min gehärteten Klebefilmen.

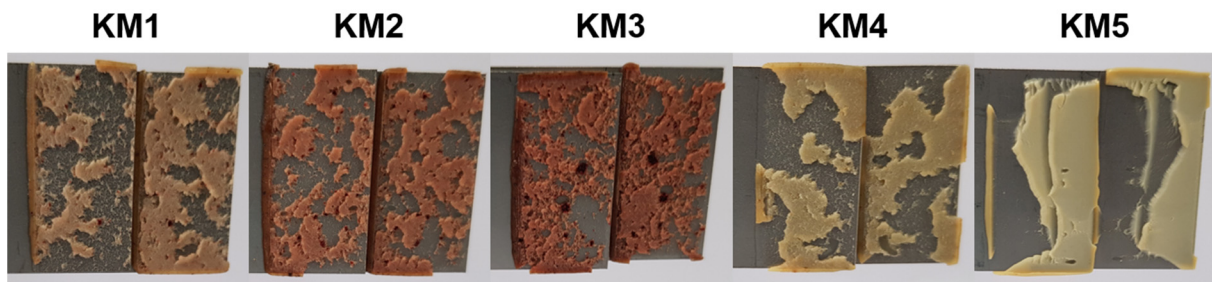


Abbildung 56: Bruchbilder der mit **KM1-KM5** verklebten Prüfkörper (gehärtet bei 180 °C für 60 min) nach der Zug-Scher-Prüfung.

Lediglich für **KM1** und **KM4** konnte eine Kombination von kohäsivem und Dünnschicht-kohäsivem Bruch festgestellt werden, während für **KM2**, **KM3** und **KM5** ein rein Dünnschicht-kohäsiver Bruch vorlag. Diese rein kohäsiven Bruchbilder sind mit der hervorragenden Eignung von Epoxidharzen als Metallkleber und mit dem aufgrund der hohen Härtungstemperatur von 180 °C hohen Grad an gleichmäßiger Vernetzung und damit einhergehender mechanischer Stabilität innerhalb des gehärteten Klebefilms zu erklären. Für die Massen **KM1-KM3** mit polymerem Beschleuniger sind in den gehärteten Klebefilmen Teile der Polymerpartikel zu sehen, die nicht in der Matrix aufgelöst wurden. Dies deutete bereits eine mögliche verringerte Reaktivität dieser Klebmassen an.

Im Folgenden wurden mit **KM1-KM5** verbundene Prüfkörper auf 140 °C erhitzt und dabei die jeweilige Dauer variiert, um die Eignung der Klebmassen für eine Härtung bei verringerten Temperaturen zu überprüfen. Abbildung 57 zeigt die erhaltenen Werte des Zug-Scher-Tests.

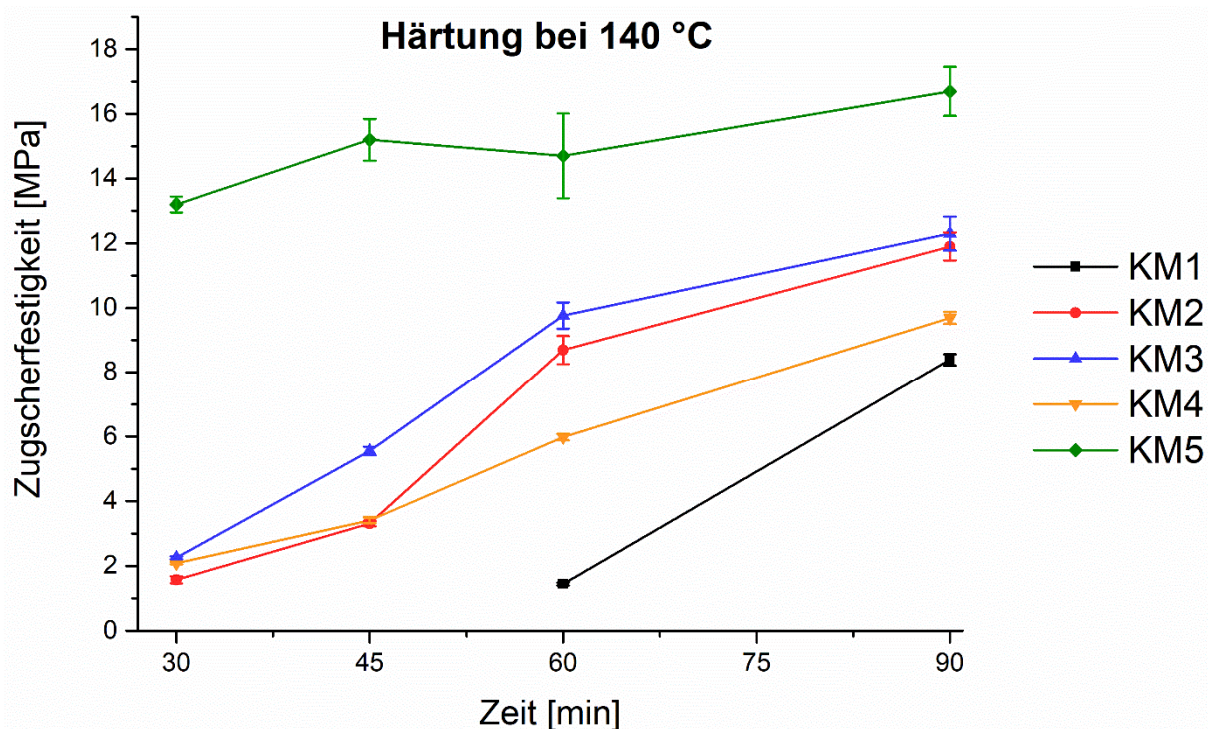


Abbildung 57: Bestimmte Zugscherfestigkeiten der mit **KM1-KM5** verklebten Edelstahlprüfkörper nach Härtung bei 140 °C in Abhängigkeit der Härtungsdauer.

Für die mit der Vergleichsmasse **KM5** (Beschleuniger **UR**) verklebten Prüfkörper wurde bereits nach 30 min eine sehr hohe Verklebungsfestigkeit und Zugscherfestigkeiten von über 13 MPa erreicht. Werte von ca. 12 MPa wurden dagegen für **KM2** (3 phr Beschleuniger **P15-2**) und **KM3** (5 phr Beschleuniger **P15-2**) erst nach 90 min erhalten. Die Reihenfolge der Klebefestigkeiten der Massen **KM1-KM3** folgte der umgekehrten Reihenfolge im Vergleich zur Härtung bei 180 °C (Abbildung 55). So wurde für **KM3** mit dem höchsten Anteil von 5 phr **P15-2** die höchsten Zugscherfestigkeiten gemessen. Grund dafür ist die bei 140 °C wesentlich langsamere Härtungsreaktion, so dass diese bei höherem Anteil an Beschleuniger und damit einer höheren Reaktivität des Systems weiter fortgeschrittener vorlag.

Abbildung 58 zeigt beispielhaft die Bruchbilder für die bei 140 °C gehärteten Klebefilme von **KM3**.

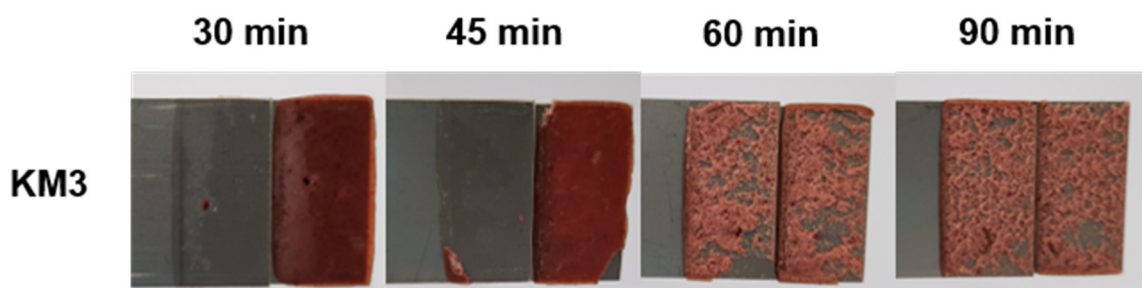


Abbildung 58: Bruchbilder der bei 140 °C gehärteten Verklebungen mit **KM3**.

Tabelle 28 listet die beobachteten Bruchbilder nach der Zug-Scher-Prüfung für die Prüfkörper der bei 140 °C gehärteten Klebefilme **KM1-KM5** auf (siehe auch Anhang):

Tabelle 28: Übersicht der Bruchbilder der bei 140°C gehärteten Verklebungen mit **KM1-KM5**

Härtungsdauer	KM1	KM2	KM3	KM4	KM5
30	A/DSK	DSK	A/DSK	DSK	DSK
45	DSK	DSK	DSK	DSK	DSK
60	DSK	DSK	DSK/K	DSK	DSK
90	DSK	DSK/K	DSK/K	DSK/K	DSK

A = Adhäsiv, DSK = Dünnschicht-kohäsiv und K = Kohäsiv.

Bei sämtlichen Klebefilmen wurde ab einer Härtungsdauer von 45 min ein gewünschter kohäsiver Bruch festgestellt (Tabelle 28). Dieser erfolgte für nahezu alle Klebefilme und Härtungsdauern oberflächennah unter Verbleib einer dünnen Schicht auf einem der Prüfkörper. Nur für längere Härtungsdauern von ab 60 min für **KM3** und von 90 min für **KM2** und **KM4** konnte ein kohäsiver Bruch innerhalb des Klebefilms beobachtet werden. Dieser wurde für die genannten Beispiele erst bei einer Zugscherfestigkeit von über 9 MPa erreicht und ist auf eine gleichmäßige Vernetzung der Epoxidharze zurückzuführen.

4.2.3 Untersuchung von Reaktivität und Lagerfähigkeit der hergestellten Klebmassen

Als Grund für die niedrigere Klebefestigkeit von **KM1-KM3** im Vergleich zu **KM5** wurde eine geringere Reaktivität dieser Klebmassen vermutet. Proben der Klebmassen wurden daher anschließend mittels DSC untersucht. Die ermittelten Reaktionsmaxima und eingesetzten Anteile der Beschleuniger in den Klebefilmen sind zusammen mit den Vergleichswerten des Standardsystems (bestehend aus DGEBA und DCDA, sowie zugesetztem Beschleuniger) in Tabelle 29 zusammengefasst.

Tabelle 29: Vergleich der Reaktivität von **KM1-KM3**, sowie der Vergleichsformulierungen der Beschleuniger **P15-2**, **OU2-2** und **UR** (Abschnitt 4.1.2.5) und Bestimmung der Beschleunigeranteile

System	Reaktionsmaximum a) [°C]	Beschleuniger	Anteil [phr]	Stoffmengenverhältnis	Massenanteil
				Amin Beschleuniger/Epoxid b), c) [%]	an Gesamtmasse b) [Gew.-%]
KM1	185	P15-2	1	1,49	0,731
KM2	172	P15-2	3	4,47	2,16
KM3	169	P15-2	5	7,46	3,55
KM4	168	OU2-2	1,5	2,56	1,09
KM5	155	UR	1,5	5,21	1,09
DGEBA + DICY	149	P15-2	5	3,01	4,50
DGEBA + DICY	146	OU2-2	5	3,44	4,50
DGEBA + DICY	146	UR	2,5	3,50	2,25

a) Messung mittels DSC mit einer Heizrate von 10K/min b) Zusammensetzungen der Oligourethane wurden durch Integration der entsprechenden Signale der ¹H-NMR-Spektren ermittelt c) Verhältnis der Stoffmengen von reaktiven Aminofunktionen zu Epoxidfunktionen.

Wie vermutet lag die Reaktivität der Klebmassen **KM1-KM4** unterhalb der Reaktivität des Vergleichssystems **KM5**. Nur für **KM4** liegt dabei im Vergleich zur Standardformulierung mit DGEBA eine Reduktion des Verhältnisses von Beschleuniger zu Epoxidfunktionalitäten vor, welche diese Reduktion direkt erklären kann. Für **KM3** ist beispielsweise das Verhältnis von Beschleuniger zu Epoxidfunktionalitäten sogar etwa doppelt so hoch. Dies ist auf das wesentlich höhere Epoxid-Äquivalentgewicht (Masse, welche 1 mol Epoxidgruppen enthält) des Gemisches der beiden modifizierten Epoxidharze in der Klebmasse **KM** von ca. 460 g/mol im Vergleich zu 185 g/mol für das Epoxidharz DGEBA des Standardsystems zurückzuführen. Somit kann die verringerte Reaktivität nicht durch den Anteil an Beschleuniger erklärt werden, lediglich die Quasi-Verdünnung durch den Zusatz von elastomeren Anteilen und Füllstoffen in der Klebmasse **KM** und damit des Massenanteils könnte hierbei einen Einfluss haben. Insbesondere für den höhermolekularen polymeren Beschleuniger **P15-2** war die Abnahme der Reaktivität am höchsten, so war das Reaktionsmaximum für **KM3** im

Vergleich mit der Standardformulierung (siehe auch 4.1.2.5) um ca. 20 °C zu höheren Temperaturen verschoben. Als Grund für die geringere Reaktivität wurde eine Verringerung der Löslichkeit der Polymerpartikel in der Klebmasse vermutet. Bei der Herstellung der Klebefilme war wie bei den Flüssigepoxidsystemen eine Agglomeration der Polymerpartikel zu beobachten (siehe Abbildung 59), allerdings waren verbliebene ungelöste Polymerpartikel in den Filmen von **KM1-KM3** auch nach dem Zug-Scher-Versuch (siehe beispielhaft Abbildung 58) noch zu erkennen.

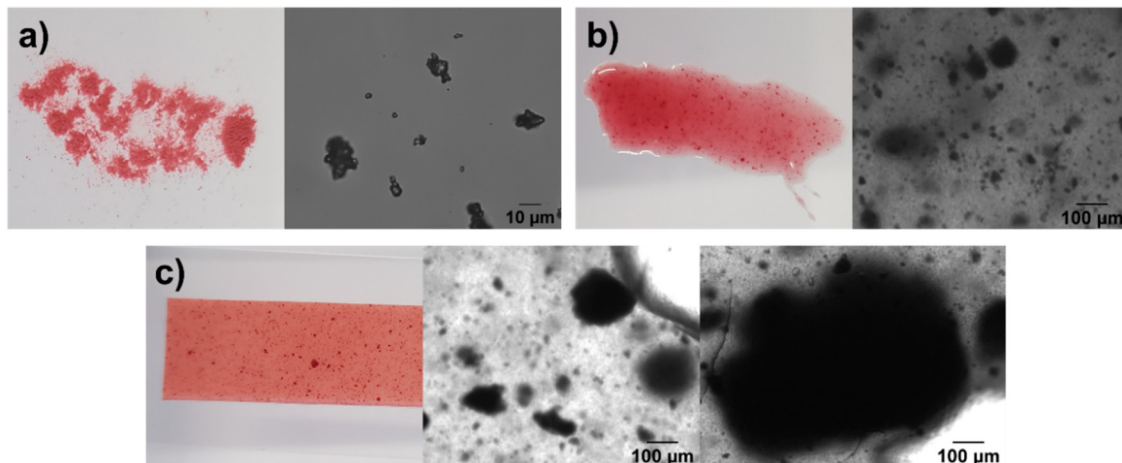


Abbildung 59: Fotografie- und Mikroskopieaufnahmen von a) **P15-2** nach Mahlen mit Kugelmühle b) **P15-2** in DGEBA c) Klebefilm **KM3** mit enthaltenem **P15-2**.

Für das vermahlene Polymer **P15-2** (Abbildung 59 a)) wurden maximale Partikelgrößen von ca. 20 µm beobachtet, während Agglomerate dieser Partikel nach dem Einmischen in DGEBA bis zu 100 µm betrugen (Abbildung 59 b)) und in **KM3** einzelne Agglomerate sogar Größen von bis zu 800 µm erreichten (Abbildung 59 c)).

Die beobachtete Reaktivitätsabnahme ist zudem in Übereinstimmung mit dem Verhalten der Partikel des Beschleunigers in den in Abbildung 60 gezeigten Mikroskopieaufnahmen des Films von **KM3**. So ist bei ca. 150-160 °C eine einsetzende Reaktion um die Partikel des Beschleunigers anhand einer Aufhellung zu beobachten, während ein Großteil der Partikel bis hin zu hohen Temperaturen lediglich ein Schwellen und keine Auflösung zeigt.

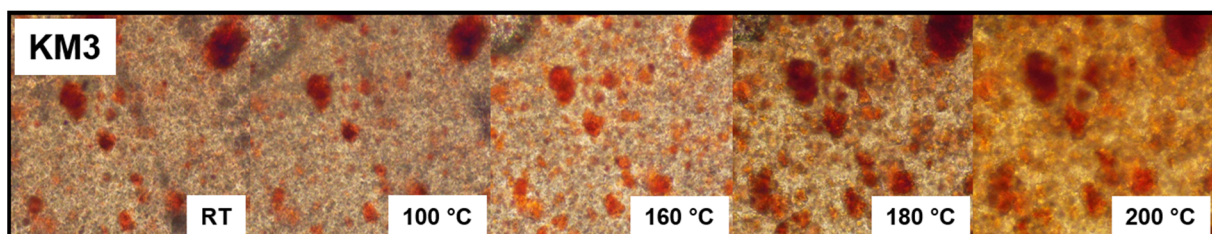


Abbildung 60: Mikroskopieaufnahmen (Vergrößerung x100) von **KM3**. Dynamischer Heizverlauf mit 10 K/min.

Insbesondere die gleichmäßige Verteilung des Beschleuniger-Polymers in der Klebmasse stellt aus diesem Grund eine Herausforderung dar und bietet einen Ansatzpunkt zur Erreichung höherer Reaktivitäten in zukünftige Arbeiten. Für eine feinere Verteilung wäre

hierfür unter anderem der Einsatz eines Trennmittels, sowie das Zuführen als feiner Staub eine mögliche Alternative.

Abschließend wurde die Lagerfähigkeit der Klebmassen **KM1-KM5** untersucht. Hierfür wurden Proben dieser bei 60 °C gelagert und die Thermogramme der DSC-Messungen verglichen. Abbildung 61 zeigt die Thermogramme von **KM3**, **KM4** und **KM5** vor der Lagerung, nach 10 Tagen und nach 20 Tagen. Sowohl **KM3** und **KM4** zeigten eine sehr hohe Latenz, so fand nur eine geringe Verschiebung der Epoxid-Tg während der Lagerdauer von 20 Tagen statt, die Reaktionsenthalpie nahm dabei um weniger als 15% ab. Dagegen war **KM5** bereits nach 10 Tagen weitestgehend ausgehärtet und ist somit für eine Lagerung über lange Zeiträume nicht geeignet. Für **KM4** wurde aufgrund der niedrigen Tg des Beschleunigers **OU2-2** von 73 °C, welche unter der Verarbeitungstemperatur liegt, mit einer frühzeitigen Reaktion gerechnet und daher der Anteil von **OU2-2** in **KM4** auf 1,5 phr begrenzt. Allerdings stellte sich auch **KM4** als äußerst latent heraus, daher besteht eine Möglichkeit der Erhöhung der Reaktivität durch Erhöhung des Beschleunigeranteils.

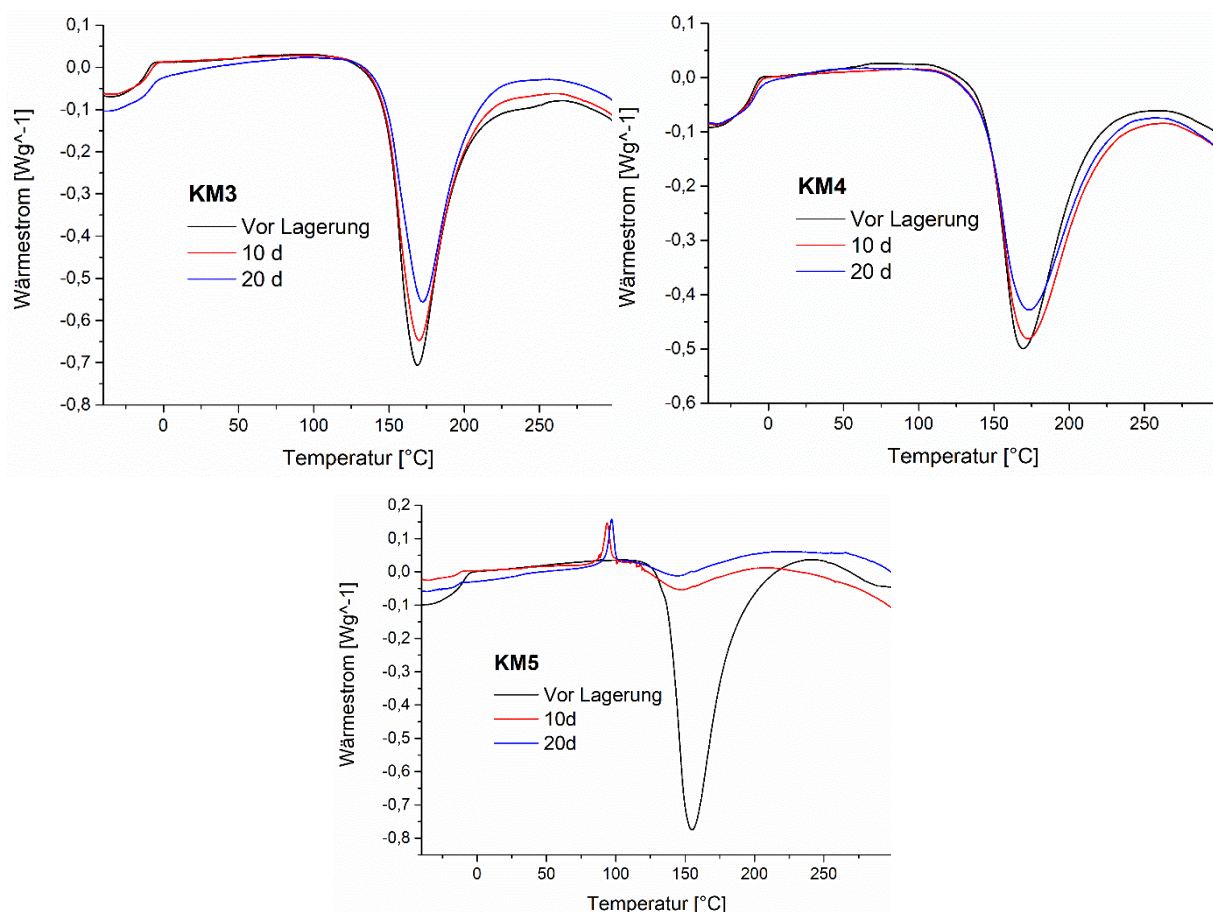


Abbildung 61: Thermogramme der DSC-Messungen der Härting von **KM3-KM5** mit einer Heizrate von 10K/min vor (schwarz), nach der Lagerung für 10 Tage bei 60 °C (rot) und nach der Lagerung für 20 Tage bei 60 °C (blau).

4.2.4 Fazit

Anhand der durchgeführten Untersuchungen konnte die Eignung der synthetisierten höhermolekularen Beschleuniger für den Einsatz in mit DCDA gehärteten Epoxidklebefilmen gezeigt werden. Für die untersuchten Beschleuniger **P15-2** und **OU2-2** wurden ausgezeichnete Lagerbeständigkeiten der Formulierungen erreicht, während der Industriestandard **UR** bereits nach 10 Tagen unter den Bedingungen des beschleunigten Lagerungstest ausgehärtet war. Zudem wurden nach der Härtung bei 180 °C hohe Klebefestigkeiten erzielt, somit konnte bei vollständiger Härtung kein negativer Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften beobachtet werden. Für die höhermolekularen Beschleuniger **P15-2** und **OU2-2** war jedoch die Reaktivität in der Klebmasse im Vergleich zum Flüssigepoxidharz reduziert, was auf eine schlechtere Löslichkeit in der Klebmasse zurückzuführen ist. Daher besteht eine Herausforderung für zukünftige Arbeiten in der Optimierung der Reaktivität. Hierfür könnte zum Beispiel die Verteilung der Beschleuniger in der Klebmasse verbessert werden.

4.3 Evaluation der Anwendung modifizierter Härter für Epoxidharze

Innerhalb dieser Arbeit lag der Fokus auf der Entwicklung von lagerstabilen Beschleunigern, welche für die Härtung von Epoxidharzen mit dem Härter Dicyandiamid (DCDA) ausgelegt sind. Diese sollten im Optimalfall einen geringeren Einfluss auf die Netzwerkeigenschaften der gehärteten Matrix nehmen als der Wechsel des eingesetzten Härters. Allerdings ist den DCDA-gehärteten Systemen eine Grenze der erreichbaren Reaktivität gesetzt, daher sollten im Folgenden erste Ansätze bewertet werden, die zu Härtern höherer Reaktivität mit verbesserter Latenz führen könnten.

4.3.1 Modifikation von Dicyandiamid

Der Härter Dicyandiamid stellt aufgrund einer hervorragenden Latenz in Epoxidharzen, welche auf dessen Unlöslichkeit bei niedrigen Temperaturen beruht, sowie den hervorragenden Materialeigenschaften der mit DCDA ausgehärteten Epoxidharze, den meistgenutzten Standardhärter für latente Epoxidsysteme dar. Für die Reaktion von DCDA mit Epoxidharzen sind Temperaturen von über 150 °C bei Vorliegen von langen Härtungszyklen notwendig.⁵

Ein weiterer Ansatz zur Steigerung der Reaktivität liegt daher in der Modifikation von DCDA, welche eine Erhöhung der Löslichkeit in Epoxidharzen zum Ziel hat. Dadurch bedingt kann allerdings auch die Lagerfähigkeit verringert werden. In der Literatur finden sich verschiedene Beispiele für modifizierte DCDA-Derivate, welche beispielsweise durch Addition von Hydraziden¹⁴⁸ oder von aromatischen Aminen¹⁴⁹ an die Cyano-Gruppe des DCDA erhalten wurden. Diese wiesen eine wesentlich höhere Reaktivität auf. Innerhalb der genannten Veröffentlichungen wurde der Aspekt der Lagerfähigkeit, sowie der Zusatz von Beschleunigern nicht behandelt. Dies wurden daher exemplarisch anhand des Adduktes von *p*-Toluidin und DCDA untersucht, Abbildung 62 zeigt die Synthese abgeändert nach Stubbs et al.¹⁵⁰

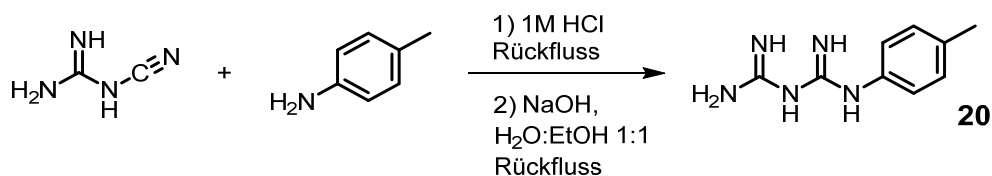


Abbildung 62: Synthese von 1-(*p*-Tolyl)biguanid (**20**).

Das synthetisierte DCDA-Derivat 1-(*p*-Tolyl)biguanid (**20**) wurde anschließend zur Härtung von DGEBA eingesetzt und diese mittels DSC verfolgt. Eine weitere Formulierung mit Zusatz des Beschleunigers 1-M-Imidazol (**1M-Im**) sollte die mögliche Beschleunigung durch Imidazole untersuchen, welche mit der Formulierung des unmodifizierten DCDA (siehe Abschnitt 4.1.1) verglichen wurde (siehe Tabelle 30).

Tabelle 30: Vergleich der Reaktivität von DCDA und 1-(*p*-Tolyl)biguanid (**20**) bei der Härtung von DGEBA

Härter	Beschleuniger	Reaktionsmaximum *
DCDA	/	198 °C
DCDA	100 µmol 1-MI /g DGEBA	132 °C
20	/	150 °C
20	100 µmol 1-MI /g DGEBA	146 °C

*Messung mittels DSC mit einer Heizrate von 10K/min.

Die Modifikation von DCDA (**20**) führte wie erwartet zu einer Reduktion des Reaktionsmaximums von ca. 200 °C auf 150 °C. Durch Zugabe von **1-MI** wurde für die Formulierung von **20** nur eine geringe weitere Erhöhung der Reaktivität erzielt, das Reaktionsmaximum lag mit 146 °C ca. 15 °C oberhalb des Wertes für das System des mit **1-MI** beschleunigten unmodifizierten DCDA. Dies entspricht in etwa den Reaktionsmaxima der Formulierungen der zuvor entwickelten besten Beschleuniger **P15-2** (Tabelle 16) und **OU2-2** (Tabelle 25).

Die erhaltenen Ergebnisse erlauben weitere Aussagen zum Ablauf der Beschleunigung der Härtung mit DCDA durch Imidazol-haltige Beschleuniger. So scheint die initiale Reaktion von DCDA während der Härtung zu einer Löslichkeitserhöhung von DCDA zu führen, welche die Reaktivitätssteigerung erklärt. Dies ist in Übereinstimmung mit der in Abschnitt 2.1.4.2 genannten Veröffentlichung durch Liu et al. Innerhalb dieser wurde die Rolle der Acylierung des primären Amins von DCDA im untersuchten System diskutiert. Diese führte zu einer Erhöhung der Reaktivität durch Löslichkeitssteigerung in Epoxidharzen.⁷ Im Fall der Umsetzung mit *p*-Toluidin erfolgte die Derivatisierung über die Cyanogruppe, wobei der Zusatz des Beschleunigers **1-MI** zur Formulierung nicht zu einer weiteren wesentlichen Reaktivitätserhöhung führte. Dies ist ein weiteres Indiz für die Rolle der initialen Umsetzung von DCDA, welche entweder *in situ* oder wie im hier gezeigten Beispiel durch vorherige Modifikation von DCDA erreicht werden kann. Diese sollte zu einer starken Erhöhung der Löslichkeit von DCDA führen.

Für die Formulierungen von **20** war die Lagerfähigkeit allerdings stark verringert, was auf die erhöhte Kompatibilität mit dem eingesetzten Epoxidharz zurückzuführen ist. So waren die Formulierungen mit und ohne den Beschleuniger **1-MI** bereits nach der Lagerung von 10 Tagen bei 60 °C ausgehärtet. Daher ist für DCDA die durch einen Beschleuniger *in situ* ausgelöste Reaktivitätssteigerung durch Deprotonierung und Erstaddition zu bevorzugen.

4.3.2 Modifizierte aliphatische Aminhärter

Neben der Erhöhung der Reaktivität von latenten Härtern durch Modifikation oder den Zusatz von Beschleunigern, wie zuvor für DCDA beschrieben, besteht ein weiterer Ansatz in der Verbesserung der Latenz von Härtern, die bereits über eine hohe Reaktivität verfügen. Insbesondere aliphatische Amine werden zum Beispiel für bei Raumtemperatur härtende Epoxidsysteme eingesetzt. Meist werden diese Amine modifiziert, um deren Hygroskopie und die Schrumpfung des Materials zu verringern. Beispiele dafür sind unter anderem Amin-haltige Polyamidoamine, welche durch Reaktion von Polyaminen mit dimerisierten Fettsäuren hergestellt werden.²⁵

Durch den Einsatz aliphatischer Amine als Härter können Reaktionsmaxima von ca. 100 °C erreicht werden, wie für das Beispiel Diethylentriamin bereits gezeigt wurde (siehe Tabelle 3). Dieses enthält zwei primäre und ein sekundäres Amin, welche insgesamt 5 Additionsreaktionen mit Epoxidfunktionen eingehen können. Um zu überprüfen, ob die Latenz dieser aliphatischen Amine verbessert werden kann, wurden innerhalb dieser Arbeit erste Versuche durchgeführt, welche durch Modifikation dieser zu Derivaten mit einem erhöhten Phasenübergang führen sollten. Dadurch sollte die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen unterbunden werden.

Die Nutzung des Umsetzungsproduktes von Diethylentriamin mit Phtalsäureanhydrid wurde bereits im Patent DE 1593791 beschrieben.¹⁵¹ Für dieses wurde eine Lagerfähigkeit bei Raumtemperatur von über 3 Monaten angegeben. Anhand von Modellderivaten sollte die allgemeine Anwendbarkeit modifizierter Amidoamin-Härter untersucht werden. Um eine möglichst erhöhte Phasenübergangstemperatur zu erhalten, wurde neben Diethylentriamin, als aliphatischem Amin mit aromatischem Kern, Xylylendiamin eingesetzt und dieses mit Phthalsäureanhydrid beziehungsweise Naphthalsäureanhydrid im Verhältnis 1:1 umgesetzt (siehe Tabelle 31).

Tabelle 31: In der Synthese der Produktgemische **21-23** genutzte Amine und Anhydride

Bezeichnung	Amin	Anhydrid
21	Diethylentriamin	Naphthalsäureanhydrid
22	Xylylendiamin	Phthalsäureanhydrid
23	Xylylendiamin	Naphthalsäureanhydrid

Hierbei wurden Gemische von Reaktionsprodukten erhalten, welche anschließend ohne weitere Aufreinigung eingesetzt wurden. Tabelle 32 zeigt die Anteile dieser, welche per LC-MS bestimmt und zugeordnet wurden.

Tabelle 32: Zusammensetzung der Produktgemische **21-23**

	1 x Amid	1 x Imid	2 x Amid	1 x Amid 1 x Imid	2x Imid	Anhydrid
21	0,092	0,432	0,082	0,142	0,252	/
22	0,341	/	0,388	0,48	Nicht eluiert	0,223
23	0,693	0,138	0,169	Nicht eluiert	Nicht eluiert	/

Verbindungen wurden mittels HPLC-MS (Linearer Gradient von 5-50% Acetonitril in Wasser in 10 min bei 25 °C) identifiziert und deren Anteile durch Integration der Signale in den Chromatogrammen bestimmt.

In den Produktgemischen wurden sowohl die Produkte der einfachen Umsetzung als auch der Reaktion zweier Aminofunktionen der Polyamine mit den entsprechenden Anhydriden, sowie durch Weiterreaktion der gebildeten Amide zu Imiden erhaltene Produkte gefunden. Die Produktgemische wurden anschließend mit einem Schmelzpunktmessgerät mit einer Heizrate von 10 K/min untersucht. Für **21** konnte dabei ein Phasenübergang bei 80-85 °C, für **22** bei 130-135 °C und für **23** bei 110-115 °C festgestellt werden. Hierbei lagen die erhaltenen Werte für **22** und **23** im gewünschten Bereich oberhalb von 100 °C.

Die Produktgemische **21-23** wurden zur Härtung von DGEBA eingesetzt und die Reaktion per DSC verfolgt (siehe Abbildung 63).

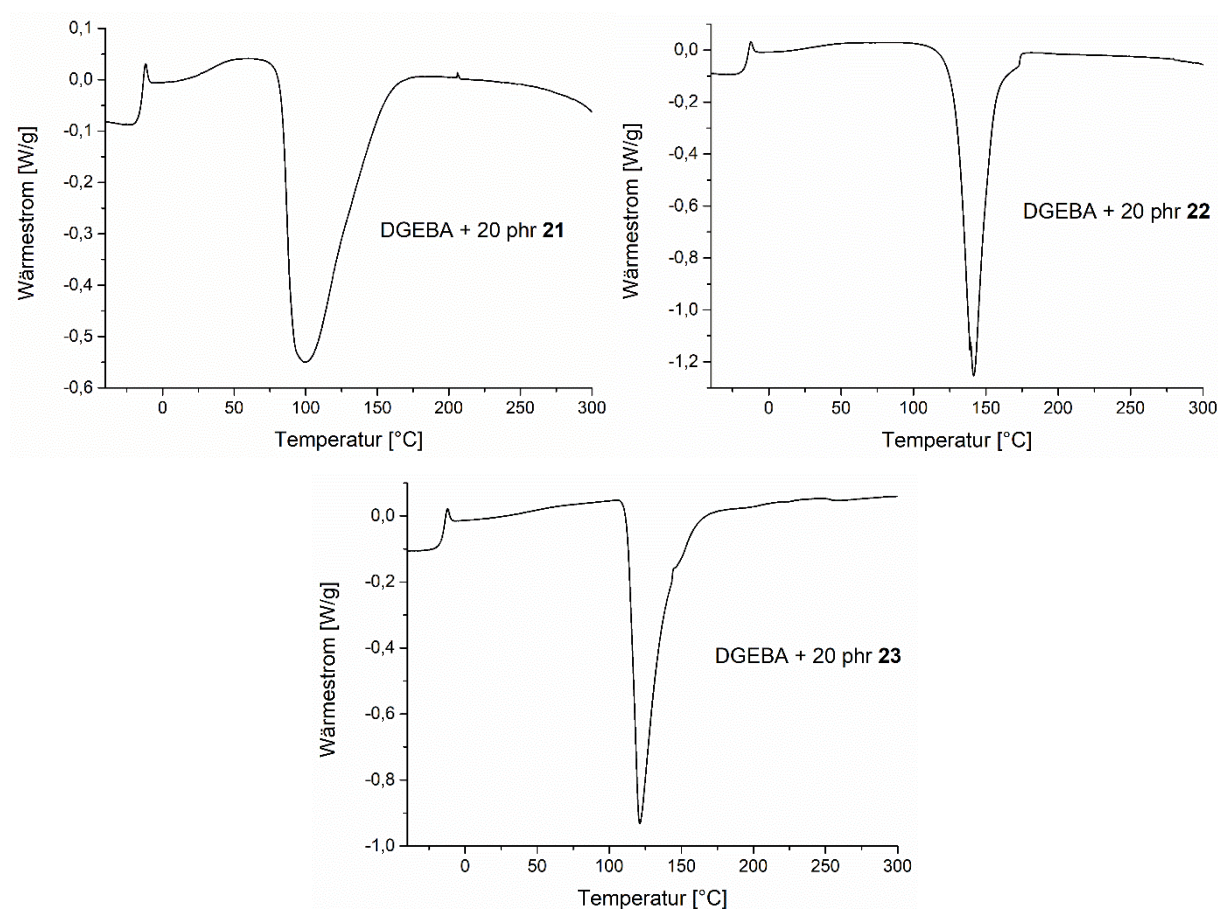


Abbildung 63: Thermogramme Härtung von DGEBA mit jeweils 20 phr von **21-23** bei einer Heizrate von 10 K/min.

Interessanterweise bestand eine Abhängigkeit des Beginnes und des Reaktionsmaximums der Härtungsreaktionen von den ermittelten Phasenübergangstemperaturen von **21-23**. So setzte der Reaktionsbeginn mit Erreichen dieser Temperatur spontan ein. Für **21** (Phasenübergang bei ca. 80 °C) wurde ein Reaktionsmaximum von ca. 100 °C erreicht, was dem System des nicht modifiziertem DETA entspricht. Für **22** und **23** ist diese Reaktion bis zum Phasenübergang gehindert. Dies ist auch an der hohen Steigung an diesem Punkt und dem Auftreten eines engen Peaks zu sehen.

Es konnte somit die Reaktion dieser aliphatischen Amine durch Einstellung eines Phasenübergangs gezielt kontrolliert werden. Allerdings lag die untersuchte Latenz der synthetisierten Produktgemische in DGEBA unterhalb der geforderten Mindestlagerfähigkeit. So waren die Mischungen von **21-23** und DGEBA nach 10 Tagen bei 60 °C bereits vollständig ausgehärtet.

4.3.3 Fazit

Der Einsatz modifizierter Härter stellt einen Ansatz dar, um die Reaktivität latenter Epoxidsysteme zu erhöhen. Anhand des untersuchten Beispiels der Modifikation von DCDA war jedoch eine starke Abnahme der Latenz festzustellen. Komplementär dazu besteht eine weitere Herangehensweise in der Verbesserung der Latenz bereits reaktiver Aminhärter. Die synthetisierten Derivate **21-23** zeigten eine spontane Reaktivitätserhöhung bei Erreichen der Phasenübergangstemperatur. Allerdings waren Formulierungen von **21-23** nach Lagerung unter den genutzten Bedingungen bereits voll ausgehärtet. Diese ersten Ergebnisse können als Anstoß für folgende Arbeiten genutzt werden, um die Latenz dieser Verbindungen weiter zu erhöhen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Epoxidsysteme werden aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften und hohen Klebefestigkeiten im Bereich der strukturellen Klebstoffe eingesetzt, unter anderem in Form von Epoxidklebefilmen. Bei diesen handelt es sich um Ein-Komponenten-Systeme, in welchen Epoxidharze, Härter und weitere zugesetzte Additive im Vorfeld vermischt werden. Daher besteht auch eine besondere Anforderung an die Latenz dieser Klebmassen, um eine frühzeitige Härtung zu verhindern. Erfolgt die Formulierung zudem lösungsmittelfrei in einem Extruder, so werden Temperaturen von über 70 °C erreicht. Daher müssen genutzte Systeme auch bei diesen Temperaturen eine hohe Stabilität aufweisen. Aufgrund dieser Anforderungen besteht ein Bedarf an neuen Reaktivkomponenten, welche sowohl eine hohe Lagerbeständigkeit der Formulierungen von > 6 Monaten ermöglichen, gleichzeitig aber bei höheren Temperaturen eine hohe Reaktivität aufweisen und zu einer schnellen Härtung des Epoxidharzes führen. Ein Beispiel für einen latenten Härter, der in vielen industriell genutzten Epoxidklebstoffen Verwendung findet, ist Dicyandiamid (DCDA). DCDA besitzt eine sehr geringe Löslichkeit in Epoxidharzen und führt erst bei Temperaturen von über 150 °C und langen Zyklen zur vollständigen Aushärtung. Aus diesem Grund werden meist nukleophile Beschleuniger eingesetzt, um die Reaktivität zu erhöhen. Der Einsatz von Beschleuniger führt allerdings auch zur Verringerung der Lagerbeständigkeit der Formulierungen, weshalb ein Interesse an neuen verbesserten Systemen besteht.

Daher beschäftigte sich diese Arbeit in ihrem Kern mit der Entwicklung von neuen latenten Beschleunigern für die Härtung von Epoxidharzen mit DCDA. Als Konzeptansatz sollten synthetisierte Beschleuniger eine Unlöslichkeit in Epoxidharzen bei niedrigen Temperaturen aufweisen und damit unreaktiv vorliegen. Durch gezielte thermische Aktivierung sollte dann eine spontane Reaktivitätserhöhung erzielt werden. Hierfür wurden höhermolekulare Beschleuniger in Betracht gezogen, welche durch einen Phasenübergang oder eine Löslichkeitserhöhung bei höheren Temperaturen schlagartig aktiv werden sollten.

Innerhalb eines Screenings wurden zunächst potenzielle Beschleuniger identifiziert und verglichen. Hierfür wurden Formulierungen eines Bisphenol-A-Diglycidylethers (DGEBA) und DCDA mit den zu testenden Verbindungen vermischt und die Härtung durch Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) verfolgt. Dabei konnte eine Aktivierung des Systems nur durch nukleophile Beschleuniger erreicht werden, während eine zusätzliche oder alleinige elektrophile Aktivierung der Epoxidgruppen nicht zu einer weiteren Aktivitätssteigerung führte. Daher wurde im Folgenden der Fokus auf die Modifikation der effektiven Imidazol- und Pyridin-Beschleuniger und deren nachfolgende Verwendung in höhermolekularen Systemen gelegt.

In einem ersten Teil wurde dazu der Einsatz von polymeren Beschleunigern auf Methacrylat-Basis verfolgt, welche durch freie radikalische Polymerisation erhalten wurden. Hierfür wurden zunächst Imidazol- und Pyridin-haltige Reaktivmonomere, sowie Co-Monomere zur Einstellung der thermoresponsiven Eigenschaften synthetisiert und zusammen mit weiteren kommerziell erwerbbaren Monomeren copolymerisiert.

Für den Einsatz in Klebefilmen sollte, wie erwähnt, eine spontane Reaktivitätserhöhung der Beschleuniger oberhalb der Verarbeitungstemperatur von 70 °C vorliegen. Diese thermische Schaltbarkeit von reaktiven Copolymeren aufgrund einer Löslichkeitszunahme konnte anhand der Beobachtung von deren Gemischen mit DGEBA als Epoxidharz durch Mikroskopie gezeigt werden. Dabei wurde eine Abhängigkeit der Löslichkeit von der Zusammensetzung der Polymere beobachtet. Für Polymere mit hohem Gehalt an tertiärem Amin lag beispielsweise eine Unlöslichkeit, beziehungsweise ein Quellen der Polymerpartikel im Epoxidharz vor, während für die weiteren Polymere die gewünschten spontane Kompatibilitätserhöhung unter Auflösung der Polymere bei Temperaturen von über 90 °C eintrat. In der anschließenden Untersuchung mittels DSC konnte für alle eingesetzten Polymere eine Beschleunigung der Härtingsreaktion von DGEBA mit DCDA festgestellt werden. Für Polymere mit vergleichbarer Zusammensetzung war eine ähnliche Reaktivität bei gleichem Stoffmengenanteil des Beschleunigers zu beobachten, sofern eine vollständige Löslichkeit unterhalb der Reaktionstemperatur vorlag. Die Reaktivität wurde also in diesem Fall durch den Gehalt an zugänglichen reaktiven Einheiten des Beschleunigers bestimmt.

Anhand von beschleunigten Lagerungsstudien bei 60 °C wurde die Lagerfähigkeit der Formulierungen untersucht. Hierbei war eine starke Abhängigkeit der Latenz der Formulierungen von der Zusammensetzung, sowie der Wahl der Monomere der Copolymere zu erkennen. Unter den Copolymeren höherer Reaktivität, waren nur jene unter den gewählten Bedingungen lagerfähig, welche über stabilisierende Harnstoff- oder Imid-Funktionen verfügten. Die Einführung dieser polaren Funktionen führte somit zu einer Stabilisierung der separierten Phasen bei niedrigeren Temperaturen, während durch einen Löslichkeitsanstieg der Polymere bei höheren Temperaturen eine hohe Reaktivität erreicht werden konnte. Den polymeren Beschleuniger mit dem besten Reaktivitäts-Lagerfähigkeits-Profil stellte **P15-2** (siehe auch nachfolgende Übersicht Abbildung 64), ein Terpolymer von Imidazolylethylmethacrylat (**M_{R2}**), *N*-Phenylmaleinimid (**M_{c5}**) und Methylmethacrylat (**M_{c6}**) dar. Formulierungen von **P15-2** konnten in unter 30 min bei 130 °C vollständig gehärtet werden und wiesen nach der Lagerung für 10 Tage bei 60 °C nur einen geringe Teilreaktion auf. Eine vergleichbare Formulierung des latenten industriell genutzten Standardbeschleunigers 2,4-Toluylen-bis(dimethylharnstoff) (**UR**) mit ähnlicher Reaktivität wies dagegen eine wesentlich geringere Latenz auf und war nach 10 Tagen bereits vollständig gehärtet.

In einem zweiten Teil wurde auf die Klasse der Urethane als weitere mögliche Plattform zur Stabilisierung von Beschleunigern zurückgegriffen. Für diese besteht aufgrund der Vielzahl an möglichen nutzbaren Komponenten, sowie Reaktionsbedingungen ein hoher Grad an Flexibilität in der Synthese, zudem wurde für höhermolekulare Urethan-haltige Beschleuniger ein ähnliches thermoresponsives Verhalten wie für die im ersten Teil untersuchten polymeren Beschleuniger erwartet. Zunächst wurden hierzu Imidazol-haltige Diole durch Reaktion von Diglycidylethern mit Imidazol-Derivaten synthetisiert und diese mit Mono- und Diisocyanaten zu den jeweiligen niedermolekularen, oligomeren und polymeren Urethanen umgesetzt.

Anschließend wurde die Härtung von Formulierungen von DGEBA, DCDA und den jeweiligen Urethan-haltigen Beschleunigern mittels DSC untersucht und wie zuvor Lagerungsstudien bei 60 °C durchgeführt. Hierbei war eine Abhängigkeit der Reaktivität und Lagerfähigkeit von den eingesetzten Isocyanaten und damit der Beweglichkeit der Urethangruppen, sowie des Molekulargewichtes festzustellen. Die Produkte der aromatischer Diisocyanate waren beispielsweise wesentlich lagerfähiger, aber weniger reaktiv als die Produkte aliphatischer Diisocyanate, was vermutlich auf die stärkeren Interaktionen dieser Gruppe zurückzuführen ist. Im Vergleich der aromatischen Urethan-Beschleuniger mit unterschiedlichem Molekulargewicht waren niedermolekulare Derivate hoch reaktiv, allerdings wenig lagerfähig, während lagerbeständige Imidazol-haltige Polyurethane eine geringere Reaktivität aufwiesen. Für Oligomere im Übergangsbereich zwischen diesen beiden Gruppen konnten dagegen hohe Reaktivitäten bei gleichzeitig hoher Latenz erzielt werden. Das beste Reaktivitäts-Lagerfähigkeits-Profil wies das Oligomer **OU2-2** (siehe auch nachfolgende Übersicht Abbildung 64) als Produkt von Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) und des Additionsproduktes von Imidazol und Resorcinoldiglycidylether (**D4**) im Verhältnis von 1:1,4 auf. Die Reaktivität von **OU2-2** war dabei im Vergleich zu **P15-2** nochmals erhöht und die Formulierung von **OU2-2** somit ebenfalls bei unter 130 °C härtbar, während eine leicht verringerte Latenz im Flüssigepoxid-System vorlag.

Die beiden ausgewählten Beschleuniger **P15-2** und **OU2-2** wurden anschließend auf ihre Eignung zur Verwendung in einem Reaktivklebefilm getestet und mit dem Referenzbeschleuniger **UR** verglichen (siehe Abbildung 64).

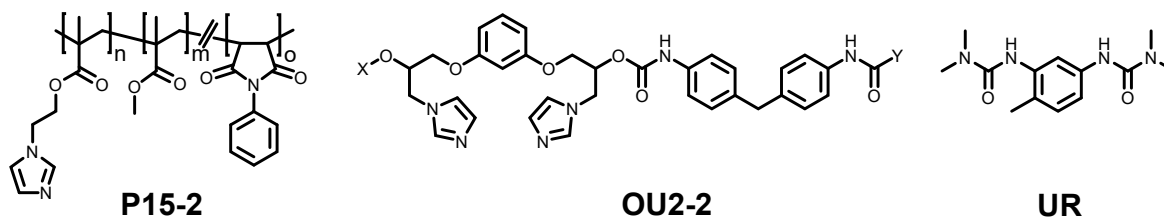


Abbildung 64: Übersicht der in Klebefilmen eingesetzten Beschleuniger.

Hierfür wurden industriell genutzte Klebmassen in einem Messkneteter formuliert, die jeweiligen Beschleuniger zugesetzt und diese zu Klebefilmen weiterverarbeitet. Mit diesen Klebefilmen wurden im Anschluss Edelstahlprüfkörper verklebt und die mechanischen Eigenschaften der Verklebung nach der Härtung in einem Zug-Scher-Test untersucht.

Bei Verklebungen, welche bei 180 °C gehärtet wurden, wurde für Klebefilme von **P15-2** hohe Zugscherfestigkeiten von bis zu 18,5 MPa und für **OU2-2** von 15,2 MPa festgestellt, was in etwa dem Wert von 17 MPa für **UR** entspricht. Bei 140 °C nach 90 min wurden für Klebefilme von **P15-2** Werte von über 12 MPa und für **OU2-2** von ca. 10 MPa erhalten, während die Klebefestigkeiten der Klebefilme von **UR** bereits nach 30 min oberhalb dieser Werte lagen. Dies ist mit einem Reaktivitätsrückgang durch eine verringerte Löslichkeit der höhermolekularen Beschleuniger in der Klebmasse unter Verbleib ungelöster Agglomerate zu erklären. In Übereinstimmung dazu waren die per DSC gemessenen Reaktionsmaxima der Klebmassen der höhermolekularen Beschleuniger **P15-2** und **OU2-2** im Vergleich zum Flüssigharz zu höheren Temperaturen verschoben. Daher stellt insbesondere die Optimierung der Formulierung eine Aufgabe für folgende Arbeiten mit höhermolekularen Beschleunigern dar. Mögliche Ansätze liegen beispielsweise in der Verhinderung der Agglomeration und damit einer feineren Verteilung der Polymerpartikel durch Trennmittel oder in der Dosierung bei der Vermischung der Klebmasse. Der klare Vorteil von **P15-2** und **OU2-2** gegenüber **UR** lag dagegen in der stark erhöhten Lagerfähigkeit der Klebmassen der Beschleuniger, welche auf die Unlöslichkeit dieser bei niedrigen Temperaturen zurückzuführen ist. Diese wiesen nach 20 Tagen bei 60 °C nur eine Reduktion der Reaktionsenthalpie von unter 15% auf und eignen sich somit für Anwendungen, welche eine Lagerungsdauer von > 6 Monaten erfordern. Dagegen war die Klebmasse mit **UR** bereits nach 10 Tagen ausgehärtet.

Zusammengefasst konnten erfolgreich Beschleuniger für die Härtung von Epoxidharzen mit DCDA auf der Basis verschiedener Plattformen entwickelt und vom Modellsystem bis auf die Anwendung in industriell genutzten Klebefilmen überführt werden. Durch den Einsatz der entwickelten Beschleuniger, welche über eine von der Temperatur abhängige Kompatibilität mit Epoxidharzen verfügen, wurden sowohl im Flüssigepoxidharz als auch in den Klebmasse der Filme hervorragende Lagerfähigkeiten unter Erhalt einer hohen Reaktivität erzielt. Um eine noch schnellere Aushärtung der Klebefilme bei niedrigeren Temperaturen zu erreichen, ist eine weitere Optimierung insbesondere im Bereich der Formulierung und möglicher Zusatzstoffe zur Homogenisierung der Beschleunigerpartikel in der Klebmasse notwendig. Diese Arbeit liefert mit den gewonnenen Erkenntnissen zudem eine Grundlage für die Entwicklung weiterer phasenseparierter Beschleuniger. Des Weiteren werden durch DCDA gehärtete Epoxidharze neben dem Anwendungsgebiet der hier untersuchten Klebefilme auch in vielen weiteren Anwendungen genutzt. Daher ist ein genereller Einsatz der entwickelten Beschleuniger in Anwendungen mit einer hohen Anforderung an die Lagerfähigkeit denkbar.

Neben der Entwicklung von latenten Beschleunigern wurde der Einsatz modifizierter Härter anhand erster Ansätze evaluiert. Hierzu wurde unter anderem ein Additionsprodukt von DCDA als auch modifizierte aliphatische Aminhärter, welche durch Umsetzung aliphatischer Amine mit Anhydriden erhalten wurden, als Modellverbindungen eingesetzt. Für diese Härter wurde allerdings nur eine geringe Latenz in DGEBA festgestellt. Diese könnten aufgrund der hohen Reaktivität für Anwendungen mit geringeren Ansprüchen an diese Kenngröße relevant sein. Im Fall der Amid-haltigen Härter wurde eine Abhängigkeit der einsetzenden Reaktion von den beobachteten Phasenübergangstemperaturen festgestellt. Dies stellt einen interessanten Ansatz für weitere Forschung an diesem System dar.

6 Experimentalteil

6.1 Materialien

6.1.1 Grundchemikalien

Aluminiumchlorid (99%), 2,2-Azobis(2-methylpropionitril) (98%), 2,6 Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT, 99,8%), Ethanolamin (99%), Imidazol (99%), 1-Naphtol (99+%), Silbertrifluormethansulfonat (99+%) und *p*-Toluidin (99%) wurden von **Acros Organics**, 1,4-Butandiol diglycidylether (95%), Ethylencarbonat (99%), 1-Methylimidazol (99%), 2-Methylimidazol (99%), Phenothiazin (99%), 4-Phenylphenol (99%), Resorcinoldiglycidylether (94%) und *m*-Xylylendiamin (99%) von **J&K Scientific** bezogen. Triethylamin ($\geq 99,5\%$) wurde von **Fisher Chemical** erhalten. 2,4,6-Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol (pract.) wurde von **SERVA** erworben. 4-*tert*-Butylphenol (99%), 6-Chlor-1-hexanol (96%), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan ($\geq 99\%$), Diethylentriamin (99%), 4-Dimethylaminopyridin ($> 99\%$), Eisen(III)nitrat-nonahydrat ($> 99,95\%$), Ethylendiamin ($\geq 99\%$), 2-(Methylamino)ethanol ($\geq 98\%$), Phthalimid ($\geq 99\%$), Poly(propylenglycol) diglycidylether (Durchschnitt $\bar{M}_n$ ca. 380), Poly(4-vinylphenol) ($\bar{M}_w$ ca. 25000), Styrol ($\geq 99\%$), N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (99%) und 1-Vinylimidazol ($\geq 99\%$) wurden von **Sigma Aldrich** bezogen. 2-Mercaptoethanol (99%) wurde von **Carl Roth** gekauft. *N*-Phenylmaleinimid ($> 98\%$) und Toluol-2,4-diisocyanat ($> 98\%$) wurde von **TCI Chemicals** bezogen. Der Bisphenol A diglycidylether D.E.R 332 stammt von The Dow Chemical Company. 1-Methylbenzimidazol (98%) wurde von **BLDpharm** bezogen. Phenol (99,5%) wurden von **AppliChem** gekauft. 4-Chlorpyridinhydrochlorid wurde von **fluorochem** bezogen. (Acetylmethylen)triphenylphosphoran (99%), Methacryloylchlorid (97%), Methylendiphenyldiisocyanat (98%), 1,8-Naphthalsäureanhydrid (97%) und *p*-Tolylisocyanat (99%) wurde von **Alfa Aesar** erhalten. Hexamethylen diisocyanat ($\geq 99\%$), Methylmethacrylat ($> 99,0\%$, stabilisiert mit MEHQ) und Phthalsäureanhydrid ($\geq 98\%$) wurde von **Merck** gekauft. 2-Aminopyridin ($> 99\%$) und 2-Isocyanatoethylmethacrylat (stabilisiert mit BHT, $\geq 98\%$) wurde von **Tokyo Chemical Company** bezogen.

Lösungsmittel wurden aus kommerziell verfügbaren Quellen bezogen und über Molekularsieb getrocknet und gelagert, sofern wasserempfindliche Reaktionen durchgeführt wurden.

2,2-Azobis(2-methylpropionitril) wurde aus Methanol umkristallisiert, Styrol und Methylmethacrylat wurden vor Verwendung destilliert.

Säulenchromatographie wurde mit Silicagel 60 Å (0.040-0.063 mm) von Macherey-Nagel durchgeführt.

In der Synthese der Monomere wurde als Prozessinhibitor Phenothiazin und nach Aufreinigung als Lagerinhibitor BHT zugesetzt.

6.1.2 Komponenten der Epoxidformulierungen

Epoxidharze

Bezeichnung	EEW [g/mol Epoxidfunktionen]	Hersteller
Epikote 828 LVEL	182-187	Momentive
Struktol PD3611	520	Schill+Seilacher
Struktol PD3691	195	Schill+Seilacher

Härter

Bezeichnung	AEW	Hersteller
Dyhard 100SF	$\leq 5\%$ SiO ₂	Alzchem
Dyhard 100S	$\geq 1,3\%$ SiO ₂	Alzchem

Sonstige Additive

Bezeichnung	Hersteller
Dyhard UR500	Alzchem
Breon N41H80	Zeon Chemicals Europe
Aerosil R202	Evonik

6.2 Analysemethoden

6.2.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

DSC-Messung wurden mit einem Gerät vom Typ Mettler Toledo DSC3, welches mit Indium und Zink kalibriert wurde, durchgeführt. Proben wurden hierfür in 40 µl Aluminiumtiegel mit perforiertem Deckel abgewogen und Experimente unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Glasübergangstemperaturen wurden mit einer Heizrate von 10 K/min gemessen und dynamische Heizläufe mit ebenfalls 10 K/min für die Hartung von Epoxid-Systemen genutzt, sofern nicht anders angegeben. DSC-Messungen wurde mit der Software STARe ausgewertet.

6.2.2 Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AVANCE III 300 oder einem Bruker AVANCE III 600 Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen.

Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in Millionstel (ppm) und die Kopplungskonstanten (J) in Hertz (Hz) angegeben. Alle NMR-Spektren nutzen die nicht deuterierten Anteile der

eingesetzten Lösungsmittel CDCl_3 , MeOH-d_4 und DMSO-d_6 als Referenz. Spin-Kopplungen sind mit folgenden Abkürzungen angegeben: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett) und m (Multiplett).

6.2.3 Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS)

ESI-MS-Spektren wurden mit einem Ion-Trap-API-Massenspektrometer Finnigan LCQ Deca der Firma Thermo Quest aufgenommen. Hochauflösende Messungen (**HR-ESI-MS**) wurden mit einem UHR-QTOF maXis 4G der Firma Bruker Daltonics mit einer ESI-Quelle, Quadrupoltrennsystem (Q) und Flugzeitmassenanalysator (TOF) durchgeführt.

6.2.4 Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS)

Maldi-MS-Messungen wurden mit einem MALDI-TOF/TOF UltrafleXtreme der Firma Bruker Daltonik durchgeführt.

6.2.5 Gelpermeationschromatographie (GPC)

GPC Messungen wurden mit einem ViscotekGPCmax VE2001 ausgestattet mit einem Viskotek VE 3500 Brechungsindexdetektor durchgeführt. Als Vorsäule wurde eine MZ-Gel SDplus (5 μm , 50 x 80 mm) und als Hauptsäulen zwei MZ-Gel SDplus (10 μm , 300 x 80 mm) verwendet. Als Eluent wurde Dimethylformamid, welches 0,05 M LiBr enthielt, mit einer Flussgeschwindigkeit von 1ml/min genutzt und Polystyrolstandards mit einem Molekulargewichtsbereich von 1280 g/mol bis 1373000 g/mol als Referenz eingesetzt. Zur Detektion wurde ein Viscotek VE 3500 RIDetector genutzt.

6.2.6 Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (RP-HPLC-MS)

Messungen durch **RP-HPLC-MS** wurde mit einem Agilent 1260 Infinity System mit variable Wellenlängendetektor (eingestellt auf 214 nm) durchgeführt, welches an einen Agilent 6120 Quadrupol Massenspektrometer mit Elektrospray-Ionisations-Quelle (Betriebsmodus positiv, m/z Bereich von 200 bis 2000) gekoppelt ist.

Zur Trennung wurde eine MZ-AquaPerfect C18 (3.0 x 50 mm, 3 μm) Umkehrphasen-Säule von Mz-Analysentechnik mit einer Durchflussrate von 0,4 ml/min bei 25 °C eingesetzt. Als Eluent wurde ein System aus Wasser/Acetonitrile, mit einem Anteil von 0.1% Ameisensäure genutzt. Die jeweiligen Produktanteile wurden durch Integration der entsprechenden UV-Spektren ermittelt.

6.2.7 Mikroskopie

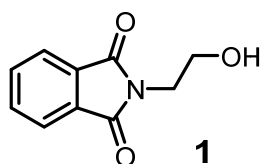
Die Untersuchung von Proben durch **Mikroskopie** erfolgte mit einem Olympus BH-2 Mikroskop, Bilder wurden mit einer angeschlossenen Olympus DP 12 Digitalkamera aufgenommen. Die Proben wurden auf Glaträgern aufgebracht und durch eine Linkam THM 600 Heizeinheit mit einem TMS 91 Kontrollsystem erhitzt.

6.3 Synthesen

Hydrolyseempfindliche Reaktionen wurden in im Vakuum ausgeheizten Reaktionsgefäßen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Feststoffe wurden im Stickstoffgegenstrom zu den jeweiligen Reaktionsmischungen gegeben, Flüssigkeiten über PE-Spritzen durch Septen hinzugefügt.

6.3.1 Synthese von Vorstufen von Methacrylat-Co-Monomeren

6.3.1.1 *N*-(2-Hydroxyethyl)-phthalimid (**1**)



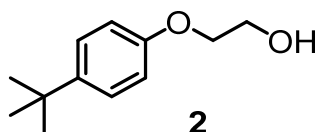
Verbindung **1** wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift synthetisiert.¹²⁰ Abweichend davon erfolgte die säulenchromatographische Aufreinigung nicht durch Flash-Chromatographie. Das Produkt wurde in Form eines farblosen Feststoffes mit einer Ausbeute von 65% (1,50 g) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.93 – 7.78 (m, 2H, Ar-H), 7.78 – 7.65 (m, 2H, Ar-H), 3.94 – 3.81 (m, 4H, -NCH₂CH₂OH), 2.20 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 168.97 (-C=O), 134.24 (Ar), 132.09 (Ar), 123.52 (Ar), 61.16 (-NCH₂CH₂OH), 40.96 (-NCH₂CH₂OH)

NMR in Übereinstimmung mit den Werten der Literatur.

6.3.1.2 2-(4-Tert-Butylphenoxy)ethanol (**2**)



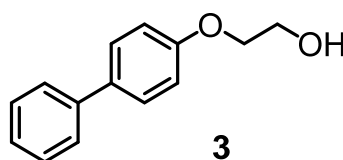
Verbindung **2** wurde nach einer abgewandelten literaturbekannten Vorschrift synthetisiert.¹²¹ An Stelle des in dieser Vorschrift genutzten 2,6-Difluorphenol wurde entsprechend dazu 4-*tert*-

Butylphenol eingesetzt. Die Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie mit Kieselgel und *n*-Hexan:Ethylacetat 3:1 (v/v) als Eluent. Das Produkt wurde als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 81 % (3,20 g) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.43 – 7.29 (m, 2H, Ar-H), 6.98 – 6.85 (m, 2H, Ar-H), 4.15 – 4.05 (m, 2H, -OCH₂CH₂OH), 4.05 – 3.93 (m, 2H, -OCH₂CH₂OH), 3.34 (s, 1H, OH), 1.37 (s, 9H, -C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 156.37 (Ar), 143.67 (Ar), 126.23 (Ar), 114.07 (Ar), 69.25 (-OCH₂CH₂OH), 61.27 (-OCH₂CH₂OH), 34.03 (-C(CH₃)₃), 31.51 (-C(CH₃)₃).

6.3.1.3 2-(4-Biphenyloxy)ethanol (**3**)

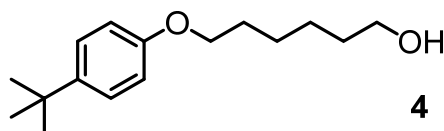


Verbindung **3** wurde nach einer abgewandelten literaturbekannten Vorschrift synthetisiert.¹²¹ An Stelle des in dieser Vorschrift genutzten 2,6-Difluorphenol wurde entsprechend dazu 4-*tert*-Butylphenol eingesetzt. Die Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie mit Kieselgel und *n*-Hexan:Ethylacetat 3:1 (v/v) als Eluent. Das Produkt wurde als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 82% (3,21 g) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.62 – 7.49 (m, 4H, Ar-H), 7.48 – 7.37 (m, 2H, Ar-H), 7.37 – 7.28 (m, 1H, Ar-H), 7.05 – 6.96 (m, 2H, Ar-H), 4.20 – 4.08 (m, 2H, -OCH₂CH₂OH), 4.04 – 3.94 (m, 2H, -OCH₂CH₂OH), 2.05 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 158.29 (Ar), 140.81 (Ar), 134.37 (Ar), 128.87 (Ar), 128.35 (Ar), 126.87 (Ar), 114.98 (Ar), 69.42 (-OCH₂CH₂OH), 61.65 (-OCH₂CH₂OH).

6.3.1.4 6-(4-*tert*-Butylphenoxy)hexanol (**4**)



Verbindung **4** wurde nach einer modifizierten, literaturbekannten Vorschrift synthetisiert.¹²³ Eine Mischung von 4-*tert*-Butylphenol (1,61 g, 10,7 mmol), Natriumhydroxid (0,850 g, 21,3 mmol) und Wasser (7 ml) wurde 10 min gerührt. Anschließend wurde langsam 2-Chlorhexanol (1,50 ml, 10,7 mmol) zugetropft und die Lösung für 25 h unter Rückfluss erhitzt.

Die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung mit MgSO_4 wurde das Lösungsmittel unter verringertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan:Ethylacetat 3:1 v/v) aufgereinigt. Das Produkt wurde in Form eines farblosen Öls mit einer Ausbeute von 75% (2,01 g, 8,03 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.34 – 7.26 (m, 2H, Ar-H), 6.87 – 6.80 (m, 2H, Ar-H), 3.95 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$), 3.66 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$), 1.89 – 1.35 (m, 8H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$), 1.30 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 156.93 (Ar), 143.29 (Ar), 126.30 (Ar), 114.04 (Ar), 67.89 ($-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$), 63.04 ($-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$), 34.17 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.83 ($-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$), 31.67 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.46 ($-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$), 26.06 ($-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$), 25.67 ($-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$).

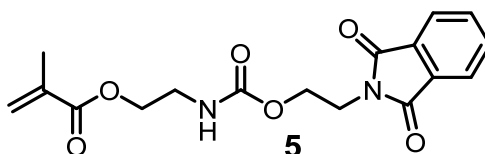
6.3.2 Synthese von Methacrylat-Co-Monomeren

Generelle Vorschrift:

Die Synthese der Urethan- und Harnstoff-haltigen Co-Monomere **5-13** wurden nach der folgenden generellen Vorschrift durchgeführt:

Die entsprechenden Alkohole und Amine wurden in dem jeweils angegebenen Lösungsmittel (10 ml/g Alkohol oder Amin) unter Stickstoffatmosphäre in zuvor sekurierten Kolben vorgelegt und mit 5 mol-% von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) versetzt. Zu der Lösung wurde 1 Äquivalent 2-Isocyanatoethylmethacrylat langsam unter Kühlung im Eisbad zugetropft und die Lösung anschließend bei 65 °C für 5 h gerührt. Die organische Phase wurde mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen (sofern THF als Lösungsmittel eingesetzt wurde, wurde zunächst das Lösungsmittel unter verringertem Druck entfernt und der Rückstand in DCM gelöst) und mit MgSO_4 getrocknet. Die erhaltenen Rohprodukte wurden durch Säulenchromatographie aufgereinigt.

6.3.2.1 2-(((2-(1,3-Dioxoisindolin-2-yl)ethoxy)carbonyl)amino)ethylmethacrylate (**5**)



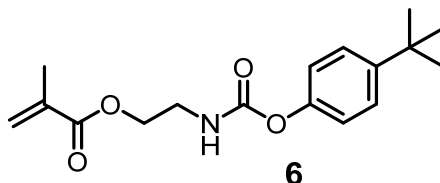
Als Reaktionslösungsmittel wurde Acetonitril eingesetzt. Als Eluent in der säulenchromatographischen Aufreinigung diente DCM:EE im Verhältnis 9:1 (v/v). Das Produkt wurde in Form eines farblosen Feststoffs mit einer Ausbeute von 92% (2,25 g) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.91 – 7.79 (m, 2H, Ar-H), 7.78 – 7.67 (m, 2H, Ar-H), 6.10 (s, 1H, CH₂=C(CH₃)-), 5.60 – 5.53 (m, 1H, CH₂=C(CH₃)-), 4.99 (s, 1H, -NH), 4.31 (t, ³J = 5.2 Hz, 2H, -OCH₂CH₂N-), 4.17 (t, ³J = 5.3 Hz, 2H, -OCH₂CH₂NH-), 3.94 (t, ³J = 5.2 Hz, 2H, -OCH₂CH₂N-), 3.44 (q, ³J = 5.6 Hz, 2H, -OCH₂CH₂NH-), 1.93 (s, 3H, CH₂=C(CH₃)-).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 168.25 (-NC=O), 167.35 (-OC=O), 156.12 (-NHC=O), 136.10 (CH₂=C(CH₃)-), 134.18 (Ar), 132.15 (Ar), 126.11 (CH₂=C(CH₃)-), 123.48 (Ar), 63.73 (-OCH₂CH₂N-), 62.40 (-OCH₂CH₂NH-), 40.29 (-OCH₂CH₂N-), 37.59 (-OCH₂CH₂NH-), 18.43 (-CH₃).

ESI-MS für C₁₇H₁₈N₂O₆ (exakte monoisotopische Masse 346,1): [M+H]⁺: Berechnet 347,1; detektiert 347,2. [2M+Na]⁺: Berechnet 715,2; detektiert 715,3.

6.3.2.2 2-(((4-(tert-Butyl)phenoxy)carbonyl)amino)ethylmethacrylat (**6/Mc1**)



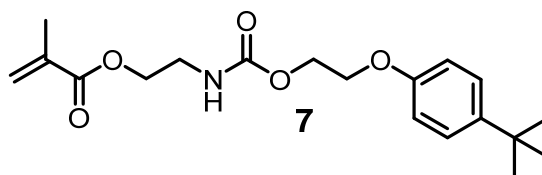
Als Reaktionslösungsmittel wurde Tetrahydrofuran eingesetzt. Verbindung **6** wurde abweichend nicht säulenchromatografisch aufgearbeitet, sondern aus Diethylether umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 62% (2,69 g) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.40 – 7.34 (m, 2H, Ar-H), 7.09 – 6.98 (m, 2H, Ar-H), 6.16 (s, 1H, CH₂=C(CH₃)-), 5.64 – 5.60 (m, 1H, CH₂=C(CH₃)-), 5.32 (s, 1H, -NH), 4.30 (t, ³J = 5.3 Hz, 2H, (-OCH₂CH₂N-), 3.59 (q, ³J = 5.6 Hz, 2H, -OCH₂CH₂N-), 1.97 (s, 3H, CH₂=C(CH₃)-), 1.31 (s, 9H, -C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 167.45 (-OC=O), 154.95 (-NC=O), 148.67 (Ar), 148.34 (Ar), 136.07 (CH₂=C(CH₃)-), 126.35 (Ar), 126.31 (CH₂=C(CH₃)-), 120.99 (Ar), 63.71 (-OCH₂CH₂N-), 40.58 (-OCH₂CH₂N-), 34.56 (-C(CH₃)₃), 31.55 (-C(CH₃)₃), 18.47 (CH₂=C(CH₃)-).

ESI-MS für C₁₇H₂₃NO₄ (exakte monoisotopische Masse 305,2): [M+H]⁺: Berechnet 306,2; detektiert 306,2. [2M+Na]⁺: Berechnet 633,3; detektiert 633,3.

6.3.2.3 2-(((2-(4-(*tert*-Butyl)phenoxy)ethoxy)carbonyl)amino)ethylmethacrylat (**7/Mc2**)



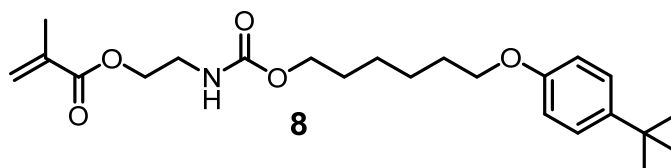
Als Reaktionslösungsmittel wurde Tetrahydrofuran eingesetzt. Als Eluent in der säulenchromatographischen Aufreinigung diente *n*-Hexan:Ethylacetat im Verhältnis 3:1 (v/v). Das Produkt wurde als farblose ölige Flüssigkeit in einer Ausbeute von 72% (1,80 g) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.33 – 7.27 (m, 2H, Ar-**H**), 6.88 – 6.82 (m, 2H, Ar-**H**), 6.14 – 6.07 (m, 1H, CH₂=C(CH₃)-), 5.61 – 5.55 (m, 1H, CH₂=C(CH₃)-), 5.07 (s, 1H, -**NH**), 4.42 (t, ³J = 4.6 Hz, 2H, -OCH₂CH₂N-), 4.23 (t, ³J = 5.3 Hz, 2H, -OCH₂CH₂O-), 4.18 – 4.11 (m, 2H, -OCH₂CH₂O-), 3.52 (q, ³J = 5.5 Hz, 2H, -OCH₂CH₂N-), 1.94 (dd, ⁴J = 1.6, ⁴J = 1.0 Hz, 3H, CH₂=C(CH₃)-), 1.29 (s, 9H, -C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 167.36 (-OC=O), 156.33 (-NC=O), 144.01 (Ar), 136.05 (CH₂=C(CH₃)-), 126.42 (Ar), 126.20 (CH₂=C(CH₃)-), 114.17 (Ar), 66.51 (-OCH₂-), 63.80 (-OCH₂-), 63.68 (-OCH₂-), 40.33 (-OCH₂CH₂N-), 34.22 (-C(CH₃)₃), 31.64 (-C(CH₃)₃), 18.43 (CH₂=C(CH₃)-).

ESI-MS für C₁₉H₂₇NO₅ (exakte monoisotopische Masse 349,1889): [M+H]⁺: Berechnet 350,1962; detektiert 350,3. [2M+Na]⁺: Berechnet 721,3671; detektiert 721,5.

6.3.2.4 2-((((6-(4-(*tert*-Butyl)phenoxy)hexyl)oxy)carbonyl)amino)ethylmethacrylat (**8**)



Als Reaktionslösungsmittel wurde Tetrahydrofuran eingesetzt. Als Eluent in der säulenchromatographischen Aufreinigung diente *n*-Hexan:Ethylacetat im Verhältnis 4:1 (v/v). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 84% (0,88 g) erhalten.

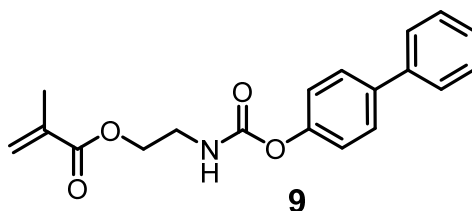
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.35 – 7.26 (m, 2H, Ar-**H**), 6.87 – 6.77 (m, 2H, Ar-**H**), 6.16 – 6.08 (m, 1H, CH₂=C(CH₃)-), 5.64 – 5.56 (m, 1H, CH₂=C(CH₃)-), 4.93 (s, 1H, -**NH**), 4.22 (t, ³J = 5.3 Hz, 2H, -OCH₂CH₂N-), 4.14 – 4.03 (m, 2H, -OCH₂(CH₂)₄CH₂O-), 3.94 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂(CH₂)₄CH₂O-), 3.49 (q, ³J = 5.6 Hz, 2H, -OCH₂CH₂N-), 1.95 (dd, ⁴J = 1.6, ⁴J =

1.0 Hz, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 1.83 – 1.72 (m, 2H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{O}-$), 1.71 – 1.57 (m, 2H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{O}-$), 1.53 – 1.36 (m, 4H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{O}-$), 1.30 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 167.39 ($-\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 156.90 ($-\text{N}-\text{C}=\text{O}$), 156.76 (Ar), 143.29 (Ar), 136.10 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 126.29 (Ar), 126.14 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 114.02 (Ar), 67.81 ($-\text{OCH}_2-$), 65.22 ($-\text{OCH}_2-$), 63.89 ($-\text{OCH}_2-$), 40.27 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 34.16 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.66 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.37 ($-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{O}-$), 29.09 ($-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{O}-$), 25.94 ($-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{O}-$), 25.81 ($-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{O}-$), 18.44 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$).

ESI-MS für $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{NO}_5$ (exakte monoisotopische Masse 405,2515): $[\text{M}+\text{H}]^+$: Berechnet 406,2588; detektiert 406,5.

6.3.2.5 2-(((1,1'-Biphenyl]-4-yloxy)carbonyl)amino)ethylmethacrylat (9/ M_c3)



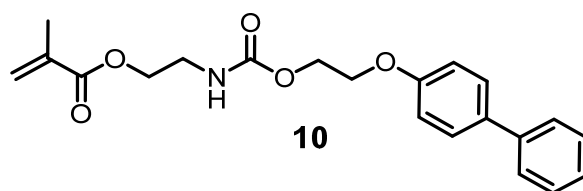
Als Reaktionslösungsmittel wurde Tetrahydrofuran eingesetzt. Als Eluent in der säulenchromatographischen Aufreinigung diente *n*-Hexan:Ethylacetat im Verhältnis 3:1 (v/v). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 88% (2,03 g) erhalten.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.62 – 7.52 (m, 4H, Ar-H), 7.48 – 7.39 (m, 2H, Ar-H), 7.39 – 7.29 (m, 1H, Ar-H), 7.24 – 7.16 (m, 2H, Ar-H), 6.20 – 6.15 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 5.66 – 5.61 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 5.44 – 5.28 (m, 1H, NH), 4.33 (t, $^3J = 5.3$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 3.62 (q, $^3J = 5.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 2.01 – 1.94 (m, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 167.47 ($-\text{OC}=\text{O}$), 154.74 ($-\text{NC}=\text{O}$), 150.47 (Ar), 140.59 (Ar), 138.71 (Ar), 136.06 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 128.90 (Ar), 128.21 (Ar), 127.39 (Ar), 127.23 (Ar), 126.37 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 121.93 (Ar), 63.67 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 40.65 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 18.47 ($-\text{CH}_3$).

ESI-MS für $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (exakte monoisotopische Masse 325,1): $[\text{M}+\text{H}]^+$: Berechnet 326,1; detektiert 326,3.

6.3.2.6 2-(((2-([1,1'-Biphenyl]-4-yloxy)ethoxy)carbonyl)amino)ethylmethacrylat (**10**)



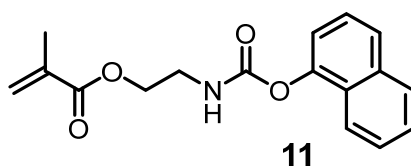
Als Reaktionslösungsmittel wurde Tetrahydrofuran eingesetzt. Als Eluent in der säulenchromatographischen Aufreinigung diente *n*-Hexan:Ethylacetat im Verhältnis 3:1 (v/v). Das Produkt wurde als farbloser bis leicht gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 52% (0,90 g) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.57 – 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.44 – 7.39 (m, 2H, Ar-H), 7.33 – 7.29 (m, 1H, Ar-H), 7.02 – 6.94 (m, 2H, Ar-H), 6.14 – 6.08 (m, 1H, CH₂=C(CH₃)-), 5.60 – 5.56 (m, 1H, CH₂=C(CH₃)-), 5.15 – 5.06 (m, 1H, NH), 4.46 (t, ³J = 4.6 Hz, 2H, -OCH₂CH₂N-), 4.24 (t, ³J = 5.3 Hz, 2H, -OCH₂CH₂O-), 4.20 (t, ³J = 4.7 Hz, 2H, -OCH₂CH₂O-), 3.52 (q, ³J = 5.6 Hz, 2H, -OCH₂CH₂N-), 1.94 (s, 3H, CH₂=C(CH₃)-).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 167.37 (-OC=O), 158.17 (Ar), 156.32 (-NC=O), 140.79 (Ar), 136.05 (CH₂=C(CH₃)-), 134.39 (Ar), 128.86 (Ar), 128.33 (Ar), 126.88 (Ar), 126.86, 126.21 (CH₂=C(CH₃)-), 125.65 (Ar), 114.99 (Ar), 66.61 (-OCH₂-), 63.79 (-OCH₂-), 63.60 (-OCH₂-), 40.37 -OCH₂CH₂N-, 18.43 (-CH₃).

ESI-MS für C₂₁H₂₃N_O₅ (exakte monoisotopische Masse 369,2): [M+H]⁺: Berechnet 370,2; detektiert 370,3.

6.3.2.7 2-(((Naphthalin-1-yloxy)carbonyl)amino)ethylmethacrylat (**11**)



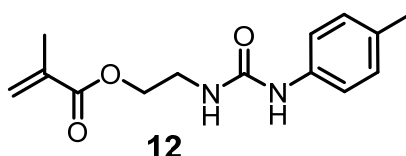
Als Reaktionslösungsmittel wurde Tetrahydrofuran eingesetzt. Als Eluent in der säulenchromatographischen Aufreinigung diente *n*-Hexan:Ethylacetat im Verhältnis 3:1 (v/v). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 84% (1,78 g) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.96 – 7.89 (m, 1H, Ar-H), 7.89 – 7.84 (m, 1H, Ar-H), 7.76 – 7.70 (m, 1H, Ar-H), 7.54 – 7.48 (m, 2H, Ar-H), 7.48 – 7.42 (m, 1H, Ar-H), 7.33 – 7.27 (m, 1H, Ar-H), 6.20 – 6.17 (m, 1H, CH₂=C(CH₃)-), 5.66 – 5.61 (m, 1H, CH₂=C(CH₃)-), 5.60 – 5.53 (m, 1H, NH), 4.35 (t, ³J = 5.3 Hz, 2H, -OCH₂CH₂N-), 3.65 (q, ³J = 5.6 Hz, 2H, -OCH₂CH₂N-), 1.99 (s, 3H, CH₂=C(CH₃)-).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 167.51 (-OC=O), 154.82 (-NC=O), 146.77 (Ar), 136.05 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 134.77 (Ar), 128.09 (Ar), 127.49 (Ar), 126.49 (Ar), 126.45 (Ar), 126.41 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 125.86 (Ar), 125.57 (Ar), 121.32 (Ar), 121.18 (Ar), 118.26 (Ar), 63.67 (-OCH₂CH₂N-), 40.77 (-OCH₂CH₂N-), 18.48 (-CH₃).

ESI-MS für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (exakte monoisotopische Masse 299,1158): $[\text{M}+\text{H}]^+$: Berechnet 300,1230; detektiert 300,2. $[\text{2M}+\text{Na}]^+$: Berechnet 621,2207; detektiert 621,3.

6.3.2.8 2-(3-(*p*-Tolyl)ureido)ethylmethacrylat (**12/Mc4**)



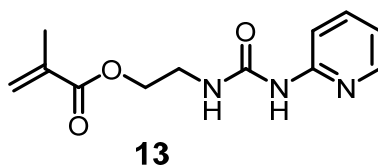
Als Reaktionslösungsmittel wurde Tetrahydrofuran eingesetzt. Als Eluent in der säulenchromatographischen Aufreinigung diente *n*-Hexan:Ethylacetat mit einem Gradient des Verhältnisses von 2:1 bis 1:1 (v/v). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 86% (1,60 g) erhalten.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.17 – 7.04 (m, 4H, Ar-H), 6.89 (s, 1H, NH), 6.11 – 6.04 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 5.58 – 5.53 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 4.22 (t, $^3J = 5.5$ Hz, 2H, -OCH₂CH₂N-), 3.51 (t, $^3J = 5.5$ Hz, 2H, -OCH₂CH₂N-), 2.29 (s, 3H, -ArCH₃), 1.91 (dd, $^4J = 1.6, 1.0$ Hz, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 167.54 (-OC=O), 156.50 (-NC=O), 136.11 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 135.78 (Ar), 133.96 (Ar), 129.92 (Ar), 126.14 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 121.88 (Ar), 63.94 (-OCH₂CH₂N-), 39.43 (-OCH₂CH₂N-), 20.91 (-ArCH₃), 18.38 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$).

ESI-MS für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ (exakte monoisotopische Masse 262,1): $[\text{M}+\text{H}]^+$: Berechnet 263,1; detektiert 263,3.

6.3.2.9 2-(3-(Pyridin-2-yl)ureido)ethylmethacrylat (**13**)



Als Reaktionslösungsmittel wurde Dichlormethan eingesetzt und die Reaktion unter Rückfluss durchgeführt. Als Eluent in der säulenchromatographischen Aufreinigung diente *n*-Hexan:Ethylacetat im Verhältnis 1:1 (v/v). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 62% (1,03 g) erhalten.

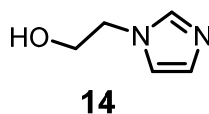
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.59 (s, 1H, NH), 8.13 – 8.08 (m, 1H, Ar-H), 7.67 – 7.58 (m, 1H, Ar-H), 7.04 – 6.92 (m, 1H, NH), 6.91 – 6.86 (m, 1H, Ar-H), 6.21 – 6.15 (m, 1H, CH₂=C(CH₃)-), 5.63 – 5.48 (m, 1H, CH₂=C(CH₃)-), 4.32 (t, ³J = 5.6 Hz, 2H, -OCH₂CH₂N-), 3.71 (q, ³J = 5.7 Hz, 2H, -OCH₂CH₂N-), 1.99 – 1.92 (m, 3H, CH₂=C(CH₃)-).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 167.36 (-OC=O), 156.56 (Ar), 153.25 (-NC=O), 144.95 (Ar), 139.07 (Ar), 136.28 (CH₂=C(CH₃)-), 125.96 (CH₂=C(CH₃)-), 116.97 (Ar), 112.72 (Ar), 63.84 (-OCH₂CH₂N-), 38.81 (-OCH₂CH₂N-), 18.43 (-CH₃).

ESI-MS für C₁₂H₁₅N₃O₃ (exakte monoisotopische Masse 249,1): [M+H]⁺: Berechnet 250,1; detektiert 250,3. [2M+Na]⁺: Berechnet 521,2; detektiert 521,4.

6.3.3 Synthese von Vorstufen der Reaktiv-Monomere

6.3.3.1 2-(1H-Imidazol-1-yl)ethanol (**14**)

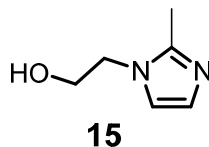


Imidazol (8,01 g, 118 mmol) und Ethylencarbonat (16,7 g, 189 mmol) wurden in einem Kolben vorgelegt und bei 125 °C für 6 h gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (kurze Säule, Kieselgel, DCM:MeOH 10:1 bis 10:1,5 (v/v)) aufgereinigt. Als Produkt wurde 6,75 g (51%, 60,2 mmol) einer gelblichen, viskosen Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.37 – 7.32 (m, 1H, -NCHN-), 6.92 – 6.88 (m, 1H, -NCHCHN-), 6.88 – 6.84 (m, 1H, -NCHCHN-), 5.21 (s, 1H, OH), 4.04 – 3.97 (m, 2H, -CH₂OH), 3.87 – 3.80 (m, 2H, -NCH₂-).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 137.31 (-NCHN-), 128.55 (-NCHCHN-), 119.49 (-NCHCHN-), 61.53 (-CH₂OH), 50.17 (-NCH₂-).

6.3.3.2 2-(2-Methyl-1H-imidazol-1-yl)ethanol (**15**)

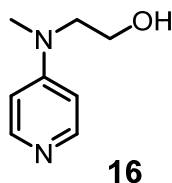


Verbindung **15** wurde nach einer modifizierten literaturbekannten Vorschrift synthetisiert.¹⁵² Eine Lösung von 2-Methylimidazol (5,00 g, 60,9 mmol) und Ethylencarbonat (8,34 g, 94,7 mmol) in Toluol (20 ml) wurde für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Toluolschicht abpipettiert und konzentrierte Salzsäure bis zum Aussetzen des Schäumens (ca. 10 ml) portionsweise zugegeben. Nach dreimaligem Waschen mit DCM wurde die wässrige Phase mit K₂CO₃ basisch gestellt und mit DCM extrahiert. Als Produkt wurde 4,58 g (60%, 36,3 mmol) eines bräunlichen Öls erhalten, welches ohne weitere Aufarbeitung in der Synthese von **18** eingesetzt wurde.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.80 (d, ³J = 1.4 Hz, 1H, -NCHCHN-), 6.70 (d, ³J = 1.4 Hz, 1H, -NCHCHN-), 5.26 (s, 1H, OH), 3.95 – 3.88 (m, 2H, -CH₂OH), 3.88 – 3.79 (m, 2H, -NCH₂-), 2.28 (s, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 144.91 (-NCN-), 126.53 (-NCCN-), 119.68 (-NCCN-), 61.40 (-CH₂OH), 48.99 (-NCH₂-), 13.05 (-CH₃).

6.3.3.3 2-(Methyl(pyridin-2-yl)amino)ethanol (**16**)



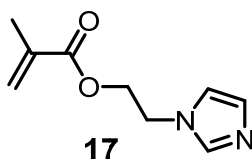
Verbindung **16** wurde nach einer modifizierten literaturbekannten Vorschrift synthetisiert.¹²⁴ An Stelle einer Destillation wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, DCM:MeOH 10:1 (v/v)) aufgereinigt. Das Produkt wurde in Form eines leicht gelblichen Feststoffes erhalten (67%, 5,14 g).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.11 – 7.96 (m, 2H, Ar-H), 6.52 – 6.38 (m, 2H, Ar-H), 4.24 (s, 1H, OH), 3.79 (t, ³J = 5.9 Hz, 2H, -CH₂OH), 3.50 (t, ³J = 5.9 Hz, 2H, -NCH₂-), 3.00 (s, 3H, -NCH₃).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 154.31 (Ar), 148.40 (Ar), 106.79 (Ar), 59.23 (-NCH₂-), 53.85 (-CH₂OH), 38.37 (-NCH₃).

6.3.4 Synthese von Reaktiv-Monomeren

6.3.4.1 2-(1H-Imidazol-1-yl)ethylmethacrylat (**17**/M_R2)



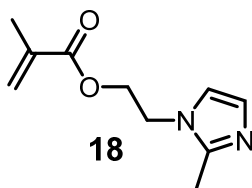
Die Synthese von **17** wurde nach einer angepassten literaturbekannten Vorschrift durchgeführt.¹⁵³

Zu einer Lösung von **14** (5,01 g, 44,7 mmol) und Triethylamin (8,00 ml, 57,7 mmol) in 30 ml Tetrahydrofuran wurde unter Kühlung in einem Eisbad Methacryloylchlorid (5,50 ml, 56,3 mmol) verdünnt in 10 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt und auf Raumtemperatur aufgewärmt. Nach Aufreinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, DCM:MeOH 100:2,5 (v/v)) wurde 5,30 g (66%, 29,4 mmol) einer leicht gelblichen Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.54 – 7.49 (m, 1H, -NCHN-), 7.09 – 7.05 (m, 1H, -NCHCHN-), 6.95 (t, ³J = 1.3 Hz, 1H, -NCHCHN-), 6.16 – 6.05 (m, 1H, CH₂=C(CH₃-), 5.65 – 5.56 (m, 1H, CH₂=C(CH₃-), 4.43 – 4.36 (m, 2H, -OCH₂CH₂N-), 4.28 – 4.19 (m, 2H, -OCH₂CH₂N-), 1.98 – 1.89 (m, 3H, CH₂=C(CH₃-).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.82 (-OC=O), 137.42 (-NCHN-), 135.59 (CH₂=C(CH₃-), 129.65 (-NCHCHN-), 126.67 (CH₂=C(CH₃-), 119.19 (-NCHCHN-), 63.55 (-OCH₂CH₂N-), 45.93 (-OCH₂CH₂N-), 18.28 (-CH₃).

ESI-MS für C₉H₁₂N₂O₂ (exakte monoisotopische Masse 180,1): [M+H]⁺: Berechnet 181,1; detektiert 181,2.

6.3.4.2 2-(2-Methyl-1H-imidazol-1-yl)ethylmethacrylat (**18**/*M_R3*)

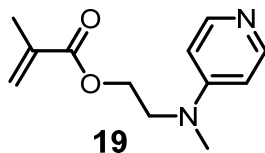
Die Synthese von **18** folgte der Vorschrift von **17**.

Zu einer Lösung von **15** (13,0 g, 103 mmol) und Triethylamin (17,2 ml, 124 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran wurde unter Kühlung in einem Eisbad Methacryloylchlorid (12,1 ml, 124 mmol) verdünnt in 10 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt und auf Raumtemperatur aufgewärmt. Nach Aufreinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, DCM:MeOH 100:3 (v/v)) wurde 7,85 g (39%, 40,4 mmol) einer leicht gelblichen Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.91 – 6.88 (m, 1H, -NCHCHN-), 6.86 – 6.82 (m, 1H, -NCHCHN-), 6.11 – 6.03 (m, 1H, CH₂=C(CH₃)-), 5.62 – 5.56 (m, 1H, CH₂=C(CH₃)-), 4.40 – 4.33 (m, 2H, -OCH₂CH₂N-), 4.17 – 4.09 (m, 2H, -OCH₂CH₂N-), 2.39 (s, 3H, -CCH₃), 1.91 (dd, ⁴J = 1.6, 1.0 Hz, 3H, CH₂=C(CH₃)-).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.96 (-OC=O), 144.81 (-NCHN-), 135.65 (CH₂=C(CH₃)-), 127.21 (-NCHCHN-), 126.70 (CH₂=C(CH₃)-), 119.39 (-NCHCHN-), 63.31 (-OCH₂CH₂N-), 44.84 (-OCH₂CH₂N-), 18.34 (CH₂=C(CH₃)-), 12.87 (-CCH₃).

ESI-MS für C₁₀H₁₄N₂O₂ (exakte monoisotopische Masse 194,1): [M+H]⁺: Berechnet 195,1; detektiert 195,2.

6.3.4.3 2-(Methyl(pyridin-4-yl)amino)ethylmethacrylat (**19**/*M_R4*)

Die Synthese von **19** folgte der Vorschrift von **17**.

Zu einer Lösung von **16** (1,35 g, 8,87 mmol) und Triethylamin (1,60 ml, 11,5 mmol) in 8 ml Tetrahydrofuran wurde unter Kühlung in einem Eisbad Methacryloylchlorid (1,10 ml, 11,3 mmol) verdünnt in 8 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt und auf Raumtemperatur aufgewärmt. Nach Aufreinigung durch

Säulenchromatographie (Kieselgel, DCM:MeOH 10:1 (v/v)) wurde 1,19 g (61 %, 5,40 mmol) einer leicht gelblichen Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.23 – 8.19 (m, 2H, Ar-H), 6.56 – 6.52 (m, 2H, Ar-H), 6.06 – 6.00 (m, 1H, CH₂=C(CH₃)-), 5.57 – 5.52 (m, 1H, CH₂=C(CH₃)-), 4.32 (t, ³J = 5.9 Hz, 2H, -OCH₂CH₂N-), 3.67 (³t, J = 5.8 Hz, 2H, -OCH₂CH₂N-), 3.02 (s, 3H, -NCH₃), 1.90 – 1.85 (m, 3H, CH₂=C(CH₃)-).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 167.35 (-OC=O), 153.56 (Ar), 149.93 (Ar), 135.93 (CH₂=C(CH₃)-), 126.31 (CH₂=C(CH₃)-), 106.77 (Ar), 61.52 (-OCH₂CH₂N-), 49.85 (-OCH₂CH₂N-), 37.93 (-NCH₃), 18.39 (CH₂=C(CH₃)-).

ESI-MS für C₁₂H₁₆N₂O₂ (exakte monoisotopische Masse 220,1): [M+H]⁺: Berechnet 221,1; detektiert 221,3. [2M+H]⁺: Berechnet 441,2; detektiert 441,5.

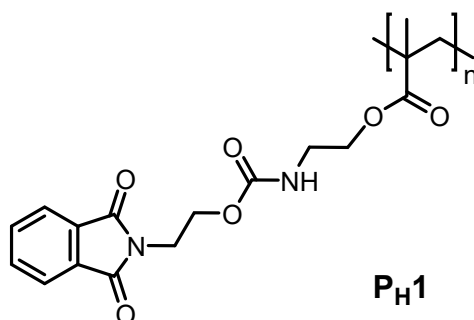
6.3.5 Synthese von Homopolymeren

Generelle Vorschrift:

Polymerisationen wurden nach dieser generellen Vorschrift durchgeführt, Abweichungen davon sind in den jeweiligen Abschnitten der Polymere zu finden.

Polymerisationen wurden in 1 ml Glas-Vials durchgeführt, welche mit einem Septum ausgestattet waren. Die entsprechenden Monomere und 5 mol-% AIBN wurden in DMF gelöst (Massenanteil Monomer 20 Gew.-%) und durch Durchleiten von Argon für 3 min entgast. Die Gemische wurden für 22 h bei 65 °C gerührt, die Polymere anschließend in 10 ml MeOH ausgefällt und unter verringertem Druck getrocknet.

6.3.5.1 P_H1 - Homopolymerisation von 5



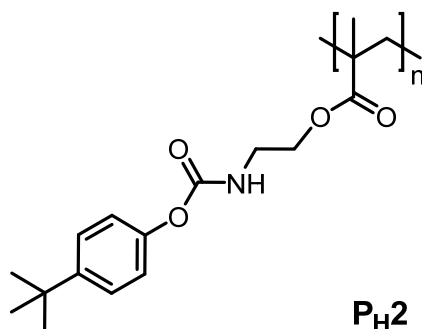
Der Massenanteil des Monomers wurde in der Polymerisation von P_H1 auf 30 Gew.-% erhöht. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 80% d. Th. erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.93 – 7.57 (4H, Ar-H), 5.95 (1H, NH), 4.25 (2H, -OCH₂-), 3.88 (4H, -OCH₂-, -NCH₂-), 3.33 (2H, -NHCH₂-), 1.76 (2H, Rückgrat -CCH₂-), 1.13 – 0.51 (3H, Rückgrat -C(CH₃)).

GPC: $\bar{M}_n$: 38600 g/mol $\bar{M}_w$: 90100 g/mol Đ: 2,33

DSC: Glasübergangstemperatur 78 °C

6.3.5.2 **P_H2** - Homopolymerisation von **6** (**M_c1**)



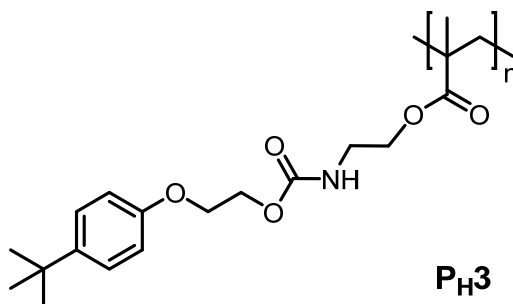
In der Polymerisation von **P_H2** wurde 2 mol-% 2-Mercaptoethanol als Regler eingesetzt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 45% d. Th. erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.44 – 7.28 (2H, Ar-H), 7.17 – 6.87 (2H, Ar-H), 6.03 (1H, NH), 3.95 (2H, -OCH₂-) 3.48 (2H, -NCH₂-), 1.85 (2H, Rückgrat -CCH₂-), 1.26 (9H, -C(CH₃)₃), 0.95 (3H, Rückgrat -C-(CH₃)).

GPC: $\bar{M}_n$: 206000 g/mol $\bar{M}_w$: 717000 g/mol Đ: 3,48

DSC: Glasübergangstemperatur 108 °C

6.3.5.3 **P_H3** - Homopolymerisation von **7** (**M_c2**)



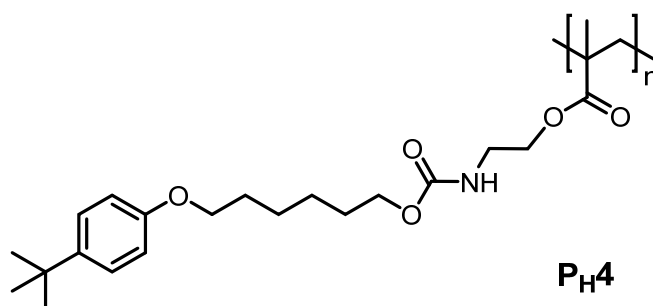
Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 75% d. Th. erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.32 – 7.18 (3H, Ar-H), 6.86 – 6.75 (2H, Ar-H), 5.79 (1H, NH), 4.36 (2H, -OCH₂-), 4.18 – 3.77 (4H, -OCH₂-), 3.37 (2H, -NCH₂-), 2.12 – 1.71 (2H, Rückgrat -CCH₂-), 1.25 (9H, -C(CH₃)₃), 1.11 – 0.71 (3H, Rückgrat -C(CH₃)).

GPC: $\bar{M}_n$: 89000 g/mol $\bar{M}_w$: 305000 g/mol Đ: 3,45

DSC: Glasübergangstemperatur 48 °C

6.3.5.4 **P_H4** - Homopolymerisation von **8**



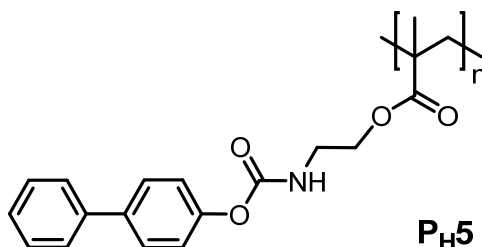
Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 50% d. Th. erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.34 – 7.18 (2H, Ar-H), 6.86 – 6.75 (2H, Ar-H), 5.68 (1H, NH), 4.24 – 3.79 (6H, -OCH₂-), 3.40 (2H, -NCH₂-), 2.20 – 1.32 (10H, Rückgrat -CCH₂-, -OCH₂(CH₂)₄CH₂O-), 1.27 (9H, -C(CH₃)₃), 1.17 – 0.64 (3H, Rückgrat -C(CH₃)).

GPC: Wurde nicht bestimmt.

DSC: Glasübergangstemperatur 16 °C

6.3.5.5 **P_H5** - Homopolymerisation von **9** (**Mc3**)



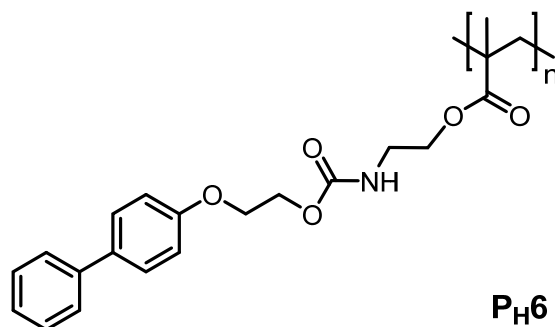
In der Polymerisation von **P_H5** wurde 2 mol-% 2-Mercaptoethanol als Regler eingesetzt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 65% d. Th. erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.49 (4H, Ar-H), 7.41 – 7.27 (2H, Ar-H), 7.12 (2H, Ar-H), 6.07 (1H, NH), 4.01 (2H, -OCH₂-), 3.36 (2H, -NCH₂-), 2.20 – 1.55 (2H, Rückgrat -CCH₂-), 1.41 – 0.67 (3H, Rückgrat -C(CH₃)).

GPC: $\bar{M}_n$: 28400 g/mol $\bar{M}_w$: 48300 g/mol $\bar{D}$: 1,70

DSC: Glasübergangstemperatur 96 °C

6.3.5.6 **P_H6** - Homopolymerisation von **10**



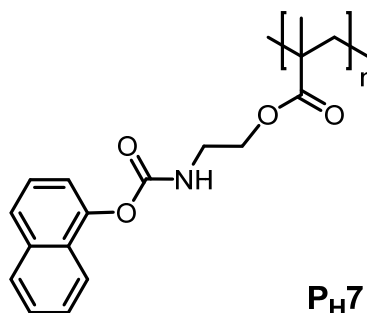
Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 60% d. Th. erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.56 – 7.38 (4H, Ar-H), 7.39 – 7.28 (2H, Ar-H), 7.28 – 7.19 (1H, Ar-H), 7.01 – 6.77 (2H, Ar-H), 5.81 (1H, NH), 4.36 (2H, -OCH₂-), 4.22 – 3.73 (4H, -OCH₂-), 3.42 (2H -NCH₂-), 2.24 – 1.54 (2H, Rückgrat -CCH₂-), 1.46 – 0.62 (3H, Rückgrat -C(CH₃)).

GPC: $\bar{M}_n$: 24100 g/mol $\bar{M}_w$: 54000 g/mol $\bar{D}$: 2,24

DSC: Glasübergangstemperatur 52 °C

6.3.5.7 **P_H7** - Homopolymerisation von **11**



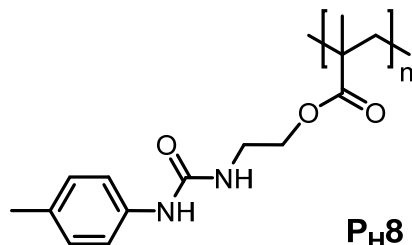
In der Polymerisation von **P_H7** wurde 2 mol-% 2-Mercaptoethanol als Regler eingesetzt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 65% d. Th. erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.94 – 7.70 (2H, Ar-H), 7.62 (1H, Ar-H), 7.39 (3H, Ar-H), 7.19 (1H, Ar-H), 6.15 (1H, NH), 3.88 (2H, -OCH₂-), 3.47 (2H, -NCH₂-), 2.25 – 1.37 (2H, Rückgrat -CCH₂-), 1.32 – 0.66 (3H, Rückgrat -C(CH₃)).

GPC: $\bar{M}_n$: 80700 g/mol $\bar{M}_w$: 409000 g/mol $\bar{D}$: 5,07

DSC: Glasübergangstemperatur 72 °C

6.3.5.8 **P_H8** - Homopolymerisation von **12 (Mc4)**



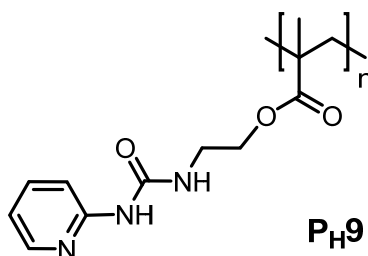
In der Polymerisation von **P_H8** wurde der Massenanteil des Monomers an der Lösung auf 30% erhöht und das erhaltene Polymer in Diethylether ausgefällt. Das Produkt wurde als beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 90% d. Th. erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 8.36 (1H, NH), 7.31 – 7.14 (2H, Ar-H), 7.04 – 6.90 (2H, Ar-H), 6.17 (1H, NH), 3.85 (2H, -OCH₂-), 3.17 (2H, -NCH₂-), 2.35 – 1.33 (5H, Ar-CH₃, Rückgrat -CCH₂-), 1.27 – 0.38 (3H, Rückgrat -C(CH₃)).

GPC: $\bar{M}_n$: 27600 g/mol $\bar{M}_w$: 89900 g/mol Đ: 3,26

DSC: Glasübergangstemperatur 133 °C

6.3.5.9 **P_H9** - Homopolymerisation von **13**

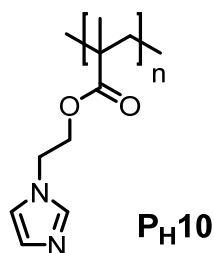


In der Polymerisation von **P_H9** wurde der Massenanteil des Monomers an der Lösung auf 30% erhöht. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 55% d. Th. erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 9.37 (1H, NH), 8.68 (1H, NH), 8.10 (1H, Ar-H), 7.59 (1H, Ar-H), 7.18 (1H, Ar-H), 6.85 (1H, Ar-H), 3.89 (2H, -OCH₂-), 3.33 (2H, -NCH₂-), 2.28 – 1.24 (2H, Rückgrat -CCH₂-), 1.13 – 0.41 (3H, Rückgrat -C(CH₃)).

GPC: nicht messbar

DSC: Glasübergangstemperatur 129 °C

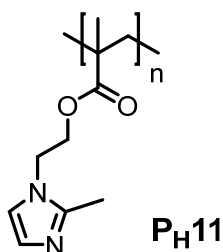
6.3.5.10 **P_H10**- Homopolymerisation von **17** (**M_R2**)

In der Polymerisation von **P_H9** wurde der Massenanteil des Monomers an der Lösung auf 30% erhöht und das erhaltene Polymer in Diethylether ausgefällt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 71% d. Th. erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.81 – 7.64 (1H, -NCHN-), 7.31 – 7.15 (1H, -NCHCHN-), 6.95 (1H, -NCHCHN-), 4.46 – 3.94 (4H, -OCH₂-, -NCH₂-), 1.96 – 1.18 (2H, Rückgrat -CCH₂-), 1.05 – 0.19 (3H, Rückgrat -C(CH₃)).

GPC: nicht messbar

DSC: Glasübergangstemperatur 73 °C

6.3.5.11 **P_H11**- Homopolymerisation von **18** (**M_R3**)

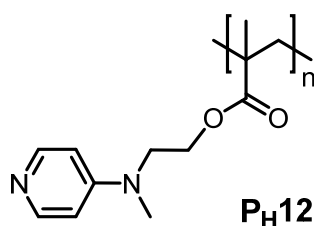
In der Polymerisation von **P_H11** wurde der Massenanteil des Monomers an der Lösung auf 30% erhöht und das erhaltene Polymer in Diethylether ausgefällt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 70% d. Th. erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.19 – 6.97 (1H, -NCHCHN-), 6.76 (1H, -NCHCHN-), 4.42 – 3.77 (4H, -OCH₂-, -NCH₂-), 2.39 – 2.22 (3H, -CH₃), 1.99 – 1.07 (2H, Rückgrat -CCH₂-), 0.80 – 0.06 (3H, Rückgrat -C(CH₃)).

GPC: nicht messbar

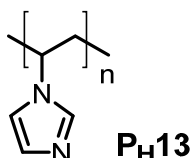
DSC: Glasübergangstemperatur 76 °C

6.3.5.12 **P_H12**- Homopolymerisation von **19** (**M_R4**)



In der Polymerisation von **P_H12** wurde der Massenanteil des Monomers an der Lösung auf 30% erhöht. Nach Polymerisation wurde ein unlösliches geförmiges Produkt erhalten, welches nicht weiter untersucht wurde.

6.3.5.13 **P_H13**- Homopolymerisation von Vinylimidazol (**M_R1**)



In der Polymerisation von **P_H13** wurde der Massenanteil des Monomers an der Lösung auf 30% erhöht und das erhaltene Polymer in Diethylether ausgefällt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer quantitativen Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, MeOH-d₄): δ 7.41 – 6.60 (3H, -NCHN-, -NCHCHN-), 3.69 – 3.09 (1H, Rückgrat -CHCH₂-), 2.48 – 1.71 (2H, Rückgrat -CHCH₂-).

GPC: nicht messbar

DSC: Glasübergangstemperatur ca. 140-150 °C

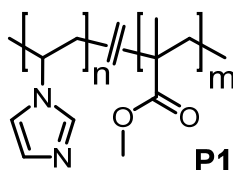
6.3.6 Synthese von Co-Polymeren durch freie radikalische Polymerisation

Generelle Vorschrift:

Polymerisationen wurden nach dieser generellen Vorschrift durchgeführt, Abweichungen davon sind in den jeweiligen Abschnitten der Polymere zu finden. Die angegebenen Verhältnisse der Monomere in den Copolymeren wurden anhand der ¹H-NMR-Spektren bestimmt.

Die entsprechenden Monomere in den jeweils angegebenen Verhältnissen und 5 mol-% AIBN wurden in DMF gelöst (Massenanteil Monomere 30 Gew.-%) und durch Durchleiten von Argon für 3 min entgast. Die Gemische wurden für 22 h bei 65 °C gerührt, die Polymere anschließend

im 10-fachen Volumen Diethylether ausgefällt und anschließend unter verringertem Druck getrocknet. **P1** – Copolymerisation von Vinylimidazol (**M_{R1}**) und Methylmethacrylat (**M_{c6}**)



Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 86% d. Th. erhalten.

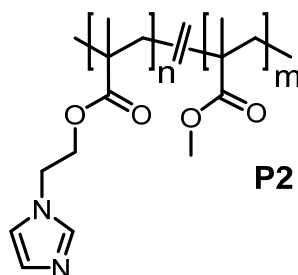
Monomere	Einsatzverhältnis	Bestimmtes Einbauverhältnis
M_{R1} / M_{c6}	1/1,5	1/1

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 7.63 – 6.63 (-NCHN-, -NCHCHN-), 4.29 – 3.71 (Rückgrat -CHCH₂-), 3.69 – 3.42 (-OCH₃), 3.28 – 2.95 (Rückgrat -CHCH₂-), 2.28 – 0.33 (Rückgrat -CHCH₂-, -CCH₂-, -C(CH₃)).

GPC: $\bar{M}_n$: 23600 g/mol $\bar{M}_w$: 31000 g/mol Đ: 1,31

DSC: Glasübergangstemperatur 117 °C

6.3.6.1 **P2** – Copolymerisation von **17** (**M_{R2}**) und Methylmethacrylat (**M_{c6}**)



Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 84% d. Th. erhalten.

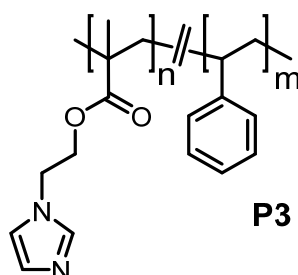
Monomere	Einsatzverhältnis	Bestimmtes Einbauverhältnis
M_{R2} / M_{c6}	1/1	1/1,6

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.68 (-NCHN-), 7.22 (-NCHCHN-), 6.94 (-NCHCHN-), 4.45 – 3.93 (-OCH₂-, -NCH₂-), 3.73 – 3.45 (-OCH₃), 2.10 – 0.29 (Rückgrat -CCH₂-, -C(CH₃)).

GPC: $\bar{M}_n$: 3830 g/mol $\bar{M}_w$: 4630 g/mol Đ: 1,21

DSC: Glasübergangstemperatur 96 °C

6.3.6.2 P3 – Copolymerisation von 17 (M_{R2}) und Styrol (M_{c7})



Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 76% d. Th. erhalten.

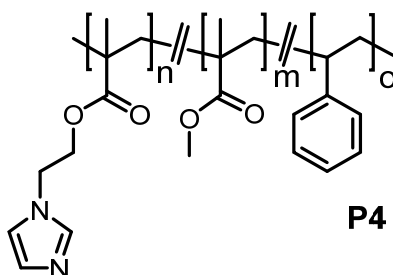
Monomere	Einsatzverhältnis	Bestimmtes Einbauverhältnis
M _{R2} /M _{c7}	1/1	1/1,3

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.72 – 7.40 (-NCHN-), 7.35 – 6.40 (-NCHCHN-, Ar-H), 4.36 – 3.62 (-OCH₂-, -NCH₂-), 2.36 – 0.10 (Rückgrat -CCH₂-, -C(CH₃)), Rückgrat -CHCH₂-, -CHCH₂-).

GPC: $\bar{M}_n$: 4470 g/mol $\bar{M}_w$: 5170 g/mol Đ: 1,15

DSC: Glasübergangstemperatur 80 °C

6.3.6.3 P4-1 und P4-2 – Terpolymerisationen von 17 (M_{R2}), Methylmethacrylat (M_{c6}) und Styrol (M_{c7})



P4-1 wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 73% d. Th. erhalten. P4-2 wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 74% d. Th. erhalten.

Polymer	Monomere	Einsatzverhältnis	Bestimmtes Einbauverhältnis
P4-1	M _{R2} /M _{c6} /M _{c7}	1/0,7/0,3	1/0,9/0,3
P4-2	M _{R2} /M _{c6} /M _{c7}	1/0,3/0,8	1/0,4/0,8

P4-1:

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.80 – 7.52 (-NCHN-), 7.42 – 6.62 (-NCHCHN-, Ar-H), 4.52 – 3.76 (-OCH₂-, -NCH₂-), 3.69 – 3.43 (-OCH₃), 2.42 – 0.01 (Rückgrat -CH₂-, -C(CH₃)-), -CHCH₂-, -CHCH₂-).

GPC: $\bar{M}_n$: 9700 g/mol $\bar{M}_w$: 22000 g/mol Đ: 2,28

DSC: Glasübergangstemperatur 94 °C

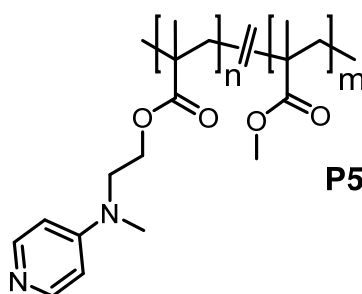
P4-2:

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.78 – 7.42 (-NCHN-), 7.33 – 6.46 (-NCHCHN-, Ar-H), 4.54 – 3.71 (-OCH₂-, -NCH₂-), 3.73 – 3.46 (-OCH₃) 2.38 – 0.04 (Rückgrat -CH₂-, -C(CH₃)), -CH-).

GPC: $\bar{M}_n$: 9000 g/mol $\bar{M}_w$: 19600 g/mol Đ: 2,17

DSC: Glasübergangstemperatur 80 °C

6.3.6.4 P5 – Copolymerisation von 19 (M_{R4}) und Methylmethacrylat (M_{C6})



Das Produkt wurde als farbloser bis leicht gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 76% d. Th. erhalten.

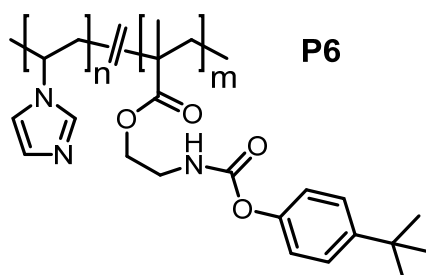
Monomere	Einsatzverhältnis	Bestimmtes Einbauverhältnis
M _{R4} /M _{C6}	1/1	1/1,4

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃:MeOH-d₄ 9:1 v/v): δ (ppm) = 8.19 – 7.99 (Ar-H), 6.69 – 6.44 (Ar-H), 4.19 – 3.81 (-OCH₂-), 3.80 – 3.15 (-NCH₂-, -OCH₃), 3.07 – 2.95 (-NCH₃-), 1.96 – 0.46 (Rückgrat -CH₂-, -C-(CH₃)).

GPC: nicht messbar

DSC: Glasübergangstemperatur 95 °C

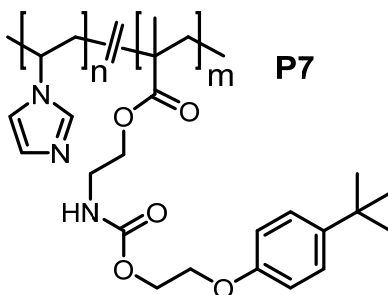
6.3.6.5 **P6** – Copolymerisation von Vinylimidazol (**M_{R1}**) und **6** (**M_{C1}**)



In der Polymerisation von **P6** wurde abweichend zusätzlich 5 mol-% des Reglers 2-Mercaptoethanol eingesetzt und der Massenanteil des Monomers auf 20 Gew.-% reduziert. Nach der Polymerisation wurde ein unlösliches gelförmiges Produkt erhalten, welches nicht weiter untersucht wurde.

Monomere	Einsatzverhältnis	Bestimmtes Verhältnis
M_{R1} / M_{C1}	1/4	Unlöslich, n.b.

6.3.6.6 **P7** – Copolymerisation von Vinylimidazol (**M_{R1}**) und **7** (**M_{C2}**)



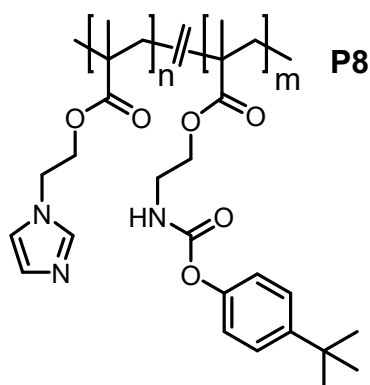
P7 wurde abweichend in Methanol ausgefällt. Das Produkt wurde als farbloser bis leicht gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 47% d. Th. erhalten.

Monomere	Einsatzverhältnis	Bestimmtes Verhältnis
M_{R1} / M_{C2}	1/4	1/5

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃:MeOH-d₄ 9:1 v/v): δ (ppm) = 7.33 – 7.20 (Ar-H), 7.04 – 6.88 (-NCHN-), 6.87 – 6.75 (Ar-H), 6.75 – 6.63 (-NCHCHN-), 6.22 – 5.52 (NH), 4.48 – 4.27 (-OCH₂-), 4.23 – 3.73 (-OCH₂-, -NCH₂-), 3.52 – 3.13 (Rückgrat -CHCH₂-), 2.33 – 0.72 (Rückgrat -CHCH₂-, -CCH₂-, C(CH₃)).

GPC: $\bar{M}_n$: 88400 g/mol $\bar{M}_w$: 198000 g/mol Đ: 2,23

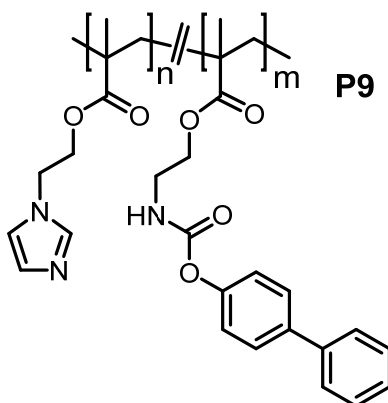
DSC: Glasübergangstemperatur 66 °C

6.3.6.7 **P8** – Copolymerisation von **17** (**M_{R2}**) und **6** (**M_{C1}**)

In der Polymerisation von **P8** wurde abweichend zusätzlich 5 mol-% des Reglers 2-Mercaptoethanol eingesetzt und der Massenanteil des Monomers auf 20 Gew.-% reduziert. Das Produkt wurde als farbloser unlöslicher Feststoff mit einer Ausbeute von 81% d. Th. erhalten.

Monomere	Einsatzverhältnis	Bestimmtes Verhältnis
M_{R2} / M_{C1}	1/4	Unlöslich n.b.

DSC: Glasübergangstemperatur 107 °C

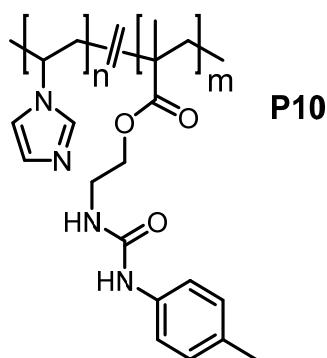
6.3.6.8 **P9** – Copolymerisation von **17** (**M_{R2}**) und **9** (**M_{C3}**)

In der Polymerisation von **P9** wurde abweichend zusätzlich 5 mol-% des Reglers 2-Mercaptoethanol eingesetzt und der Massenanteil des Monomers auf 20 Gew.-% reduziert. Das Produkt wurde als farbloser bis leicht gelblicher unlöslicher Feststoff mit einer Ausbeute von 61% d. Th. erhalten.

Monomere	Einsatzverhältnis	Bestimmtes Verhältnis
M_{R2}/M_{C3}	1/4	Unlöslich, n.b.

DSC: Glasübergangstemperatur 101 °C

6.3.6.9 **P10** – Copolymerisation von Vinylimidazol (M_{R1}) und **6** (M_{C1})



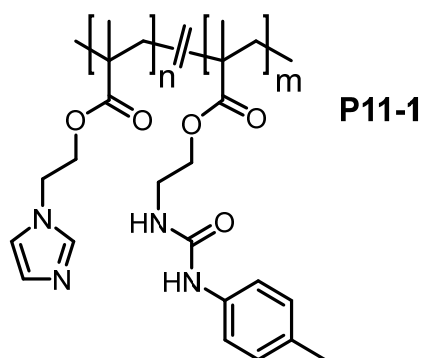
In der Polymerisation von **P10** wurde abweichend zusätzlich 2 mol-% des Reglers 2-Mercaptoethanol eingesetzt. Das Produkt wurde als farbloser bis leicht gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 86% d. Th. erhalten.

Monomere	Einsatzverhältnis	Bestimmtes Verhältnis
M_{R1}/M_{C1}	1/1	1/0,9

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3:\text{MeOH-d}_4$ 1:1 v/v): δ (ppm) = 7.23 – 6.26 (-NCHN-, -NCHCHN-, Ar-H), 3.99 – 3.39 (-OCH₂-), 3.32 – 2.86 (-NCH₂-, Rückgrat -CHCH₂-), 2.15 – 1.95 (Ar-CH₃), 1.97 – 0.10 (Rückgrat -CHCH₂-, -CCH₂-, -C(CH₃)).

GPC: $\bar{M}_n$: 5500 g/mol $\bar{M}_w$: 10800 g/mol $\bar{D}$: 1,98

DSC: Glasübergangstemperatur 135 °C

6.3.6.10 **P11-1 bis P11-6** – Copolymerisationen von **17** (**M_{R2}**) und **12** (**M_{C4}**)

Innerhalb der Reihe **P11-1** bis **P16-6** wurde das Molekulargewicht durch Änderung des Gehaltes des Initiators AIBN und durch Zugabe des Reglers 2-Mercaptoethanol variiert. Die eingesetzten Anteile dieser sind nachfolgend angegeben.

Polymer	Monomere	Einsatzverhältnis	Initiatorgehalt [mol-%]	Reglergehalt [mol-%]	Bestimmtes Einbauverhältnis
P11-1	M_{R2}/M_{C4}	1/1	1	/	1/1,3
P11-2	M_{R2}/M_{C4}	1/1	2,5	/	1/1,1
P11-3	M_{R2}/M_{C4}	1/1	5	/	1/1,3
P11-4	M_{R2}/M_{C4}	1/1	5	1	1/1,2
P11-5	M_{R2}/M_{C4}	1/1	5	2	1/1
P11-6	M_{R2}/M_{C4}	1/1	5	5	1/1,3

Die Produkte wurden als farbloser bis leicht gelbliche Feststoffe mit folgenden Ausbeuten erhalten.

P11-1: 89% d. Th. **P11-2:** 73% d. Th. **P11-3:** 87% d. Th.

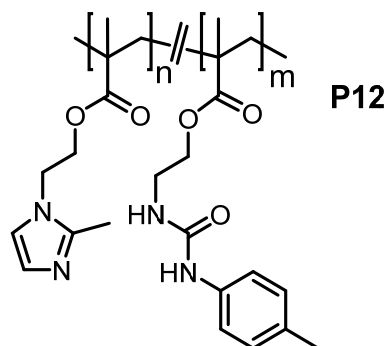
P11-4: 96% d. Th. **P11-5:** 92% d. Th. **P11-6:** 87% d. Th.

Exemplarisch für **P11-1** bis **P11-6** ist die Zuordnung der Signale für **P11-1** gezeigt:

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 8.92 – 8.30 (NH), 7.86 – 7.57 (-NCHN-), 7.45 – 6.79 (-NCHCHN-, Ar-H), 6.54 – 6.07 (NH), 4.60 – 3.63 (-OCH₂-, -NCH₂-), 2.29 – 2.01 (Ar-CH₃), 1.97 – 0.10 (Rückgrat -CCH₂-, -C-(CH₃-).

Polymer	GPC			Glasübergangstemperatur (DSC) [°C]
	$\bar{M}_n$ [g/mol]	$\bar{M}_w$ [g/mol]	$\bar{D}$ [g/mol]	
P11-1	32800	159000	4,84	122
P11-2		Nicht messbar		124
P11-3	69000	264000	3,83	122
P11-4	7600	36500	4,78	118
P11-5	4900	19700	4,04	112
P11-6	7900	14600	1,85	77

6.3.6.11 **P12** – Copolymerisation von **18** (**M_{R3}**) und **12** (**M_{C4}**)



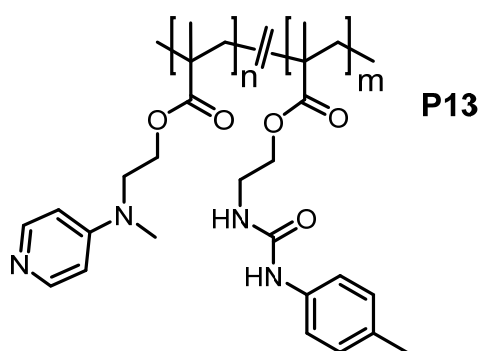
Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 95% d. Th. erhalten.

Monomere	Einsatzverhältnis	Bestimmtes Verhältnis
M_{R3}/M_{C4}	1/1	1/1,4

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 9.07 – 8.27 (NH), 7.32 – 7.19 (Ar-H), 7.17 – 6.89 (-NCHCHN-, Ar-H), 6.85 – 6.69 (-NCHCHN-), 6.49 – 6.08 (NH), 4.44 – 3.59 (-OCH₂-, -NCH₂-), 2.36 – 2.24 (-CCH₃), 2.23 – 2.13 (-ArCH₃), 2.07 – 0.02 (Rückgrat -CCH₂-, -C(CH₃)).

GPC: $\bar{M}_n$: 50100 g/mol $\bar{M}_w$: 211000 g/mol $\bar{D}$: 4,21

DSC: Glasübergangstemperatur 129 °C

6.3.6.12 **P13** – Copolymerisation von **19** (**M_{R4}**) und **12** (**M_{C4}**)

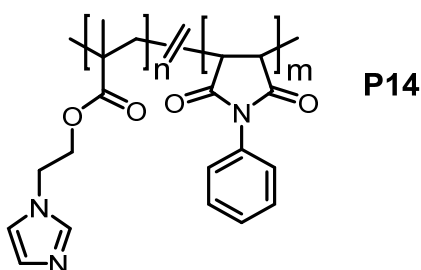
Das Produkt wurde als gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 84% d. Th. erhalten.

Monomere	Einsatzverhältnis	Bestimmtes Verhältnis
M_{R4}/M_{C4}	1/1	1/1,4

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃:MeOH-d₄ 9:1 v/v): δ (ppm) = 8.19 – 8.02 (Ar-H), 7.23 – 7.11 (Ar-H), 7.09 – 6.85 (Ar-H), 6.79 – 6.32 (Ar-H), 4.40 – 3.08 (-OCH₂-, -NCH₂-), 3.02 – 2.81 (-NCH₃), 2.27 – 2.17 (-ArCH₃), 2.00 – 0.24 (Rückgrat -CCH₂-, -C(CH₃)).

GPC: $\bar{M}_n$: 2300 g/mol $\bar{M}_w$: 4800 g/mol Đ: 2,11

DSC: Glasübergangstemperatur 118 °C

6.3.6.13 **P14-1** und **P14-2** – Copolymerisationen von **17** (**M_{R2}**) und *N*-Phenylmaleinimid (**M_{C5}**)

P14-1 wurde als rosafarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 85% d. Th. erhalten. **P14-2** wurde als rosafarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 72% d. Th. erhalten.

Polymer	Monomere	Einsatzverhältnis	Bestimmtes Einbauverhältnis
P14-1	M_{R2}/M_{C5}	1/1	1/0,9
P14-2	M_{R2}/M_{C5}	1/0,4	1/0,5

P14-1:

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.84 – 7.63 (-NCHN-), 7.60 – 6.71 (-NCHCHN-, Ar-H), 4.52 – 3.89 (-OCH₂-, -NCH₂-), 3.72 – 3.11 (Rückgrat -CHCH-), 1.99 – 0.24 (Rückgrat -CCH₂-, -C(CH₃)).

GPC: $\bar{M}_n$: 10200 g/mol $\bar{M}_w$: 14600 g/mol Đ: 1,43

DSC: Glasübergangstemperatur 129 °C

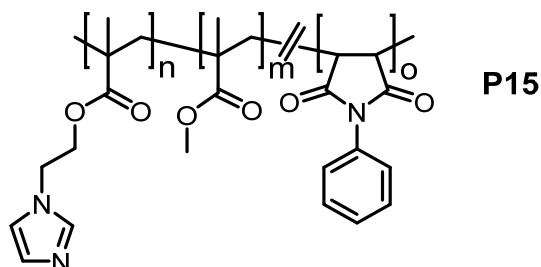
P14-2:

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.85 – 7,62 (-NCHN-), 7.61 – 6.79 (-NCHCHN-, Ar-H) 4.53 – 3.89 (-OCH₂-, -NCH₂-), 3.73 – 2.99 (Rückgrat -CHCH-), 2.06 – 0.22 (Rückgrat -CCH₂-, -C(CH₃)).

GPC: $\bar{M}_n$: 9900 g/mol $\bar{M}_w$: 13100 g/mol Đ: 1,31

DSC: Glasübergangstemperatur 105 °C

6.3.6.14 P15-1 bis P15-4 – Terpolymerisationen von 17 (*M_{R2}*), Methylmethacrylat (*M_{C6}*) und N-Phenylmaleinimid (*M_{C5}*)



In der Polymerisation von **P15-1** bis **P15-4** wurde abweichend der Initiatorgehalt auf 1 mol-% reduziert.

Polymer	<i>M_{R2}</i> / <i>M_{C6}</i> / <i>M_{C5}</i> Einsatzverhältnis	Bestimmtes Einbauverhältnis
P15-1	1/0,5/1	1/0,4/1
P15-2	1/0,6/0,4	1/0,7/0,4
P15-3	1/1/0,5	1/1,2/0,5
P15-4	1/0,8/0,2	1/1,2/0,3

Die Produkte wurden als weinrote Feststoffe mit folgenden Ausbeuten erhalten:

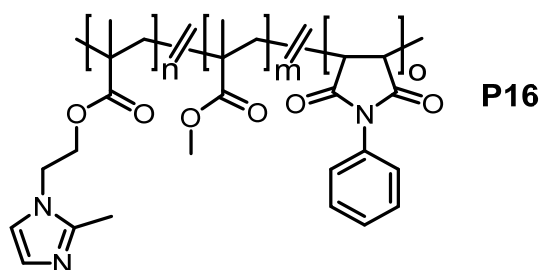
P15-1: 67% d. Th. **P15-2:** 82% d. Th. **P15-3:** 67% d. Th. **P15-4:** 65% d. Th.

Exemplarisch für **P15-1** bis **P15-4** ist die Zuordnung der Signale für **P15-1** gezeigt:

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.81 – 7.62 (-NCHN-), 7.59 – 6.81 (-NCHCHN-, Ar-H), 4.48 – 3.93 (-OCH₂-, -NCH₂-), 3.70 – 3.05 (-OCH₃, Rückgrat -CHCH-), 2.13 – 0.21 (Rückgrat -CCH₂-, -C(CH₃)).

Polymer	GPC			Glasübergangstemperatur (DSC) [°C]
	$\bar{M}_n$ [g/mol]	$\bar{M}_w$ [g/mol]	$\bar{M}_n$ [g/mol]	
P15-1	14600	100300	6,86	140
P15-2	3700	4400	1,20	116
P15-3	5200	14600	2,83	126
P15-4	5200	6400	1,22	98

6.3.6.15 **P16-1** bis **P16-3** – Terpolymerisationen von **18** (**M_{R3}**), Methylmethacrylat (**M_{C6}**) und N-Phenylmaleinimid (**M_{C5}**)



In der Polymerisation von **P16-1** bis **P16-3** wurde abweichend der Initiatorgehalt auf 1 mol-% reduziert.

Polymer	M_{R3}/M_{C6}/ M_{C5}	Bestimmtes Einbauverhältnis
	Einsatzverhältnis	
P16-1	1/0,2/0,8	1/0,4/1,3
P16-2	1/0,4/0,6	1/0,7/1
P16-3	1/0,5/0,3	1/1/0,5

P16-1 und **P16-2** wurden als weinrote Feststoffe, **P16-3** als dunkelrosa Feststoff mit folgenden Ausbeuten erhalten:

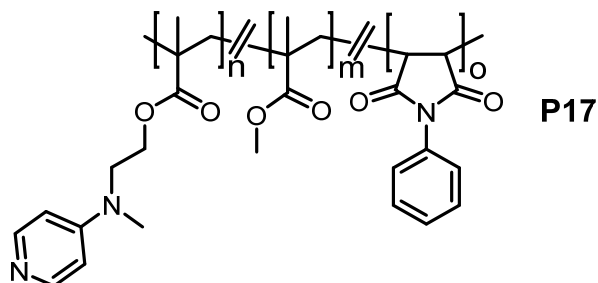
P16-1: 49% d. Th. **P16-2**: 50% d. Th. **P16-3**: 41% d. Th.

Exemplarisch für **P16-1** bis **P16-3** ist die Zuordnung der Signale für **P16-1** gezeigt:

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.81 – 6.86 (-NCHCHN-, Ar-H), 6.86 – 6.72 (-NCHCHN-), 4.42 – 3.87 (-OCH₂-, -NCH₂-), 3.68 – 3.29 (-OCH₃, Rückgrat -CHCH-), 2.43 – 2.16 (-CCH₃), 2.02 – 0.16 (Rückgrat -CCH₂-, -C(CH₃)).

Polymer	GPC			Glasübergangstemperatur (DSC) [°C]
	$\bar{M}_n$ [g/mol]	$\bar{M}_w$ [g/mol]	$\bar{M}_n$ [g/mol]	
P16-1	8700	1700	1,34	138
P16-2	4300	9700	2,26	128
P16-3	24900	33800	1,35	115

6.3.6.16 **P17** – Terpolymerisation von **19** (**M_{R4}**), Methylmethacrylat (**M_{C6}**) und N-Phenylmaleinimid (**M_{C5}**)



Das Produkt wurde als weinroter Feststoff mit einer Ausbeute von 78% d. Th. erhalten.

Monomere	Einsatzverhältnis	Bestimmtes Verhältnis
M_{R4}/M_{C6}/M_{C5}	1/0,4/0,6	1/0,7/0,7

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 8.22 – 7.99 (Ar-H), 7.75 – 6.87 (Ar-H), 6.83 – 6.47 (Ar-H), 4.27 – 3.26 (-OCH₂-, -NCH₂-, -OCH₃, Rückgrat -CHCH-), 3.07 – 2.84 (-NCH₃), 2.06 – 0.34 (Rückgrat -CCH₂-, -C(CH₃)).

GPC: $\bar{M}_n$: 1800 g/mol $\bar{M}_w$: 2500 g/mol $\bar{M}_n$: 1,43

DSC: Glasübergangstemperatur 115 °C

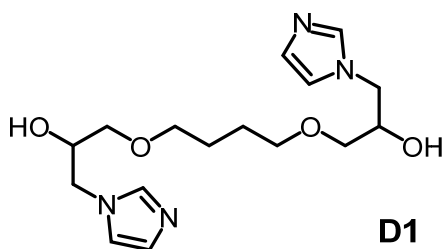
6.3.7 Synthese von Imidazol-haltigen Diolen

Generelle Vorschrift:

Die Synthese der Imidazol-haltigen Diole **D1-D5** wurde nach einer angepassten literaturbekannten Vorschrift durchgeführt.¹⁵⁴

Das Gemisch von Imidazol (5 Äq. – **D1-D4**), beziehungsweise 2-Methylimidazol (5 Äq. – **D5**), Kaliumcarbonat (1,2 Äq.) und Ethanol (30 ml/g Imidazol) wurde für 30 min bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der entsprechende Diglycidylether (1 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel unter verringertem Druck entfernt und das jeweils erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, DCM:MeOH 10:1 bis 10:2 v/v) aufgereinigt. Die erhaltenen Produkte wurde vor Verwendung für mindestens 5 h unter Hochvakuum bei 60 °C getrocknet.

6.3.7.1 3,3'-(Butan-1,4-diylbis(oxy))bis(1-(1H-imidazol-1-yl)propan-2-ol) (**D1**)



Das Produkt wurde als gelbliches Öl mit einer Ausbeute von 49% (1,94 g) erhalten.

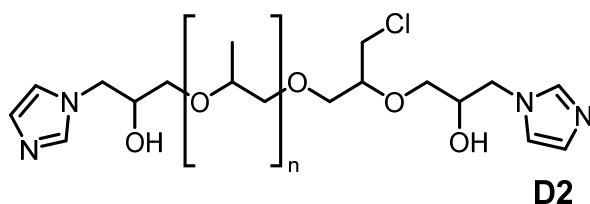
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.44 (s, 2H, -NCHN-), 6.99 – 6.88 (m, 4H, -NCHCHN-), 4.60 (s, 2H, OH), 4.10 – 4.05 (m, 2H, -NCH₂CH-), 4.02 – 3.95 (m, 4H, -NCH₂CH-, -CHOH-), 3.52 – 3.43 (m, 4H, -OCH₂-), 3.38 – 3.30 (m, 4H, -OCH₂-), 1.69 – 1.59 (m, 4H, -OCH₂(CH₂)₂CH₂O-).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO) δ (ppm) = 137.80 (-NCHN-), 127.77 (-NCHCHN-), 120.16 (-NCHCHN-), 71.94 (-OCH₂-), 70.44 (-OCH₂-), 68.60 (-CHOH), 49.49 (-NCH₂CH-), 25.90 (-OCH₂(CH₂)₂CH₂O-).

DSC: Glasübergangstemperatur -19 °C

ESI-MS für C₁₆H₂₆N₄O₄ (exakte monoisotopische Masse 338,2): [M+H]⁺: Berechnet 339,2; detektiert 339,5. [M+2H]²⁺: Berechnet 170,1; detektiert 170,3.

6.3.7.2 3,3'-(Poly(propylenglycol))bis(1-(1H-imidazol-1-yl)propan-2-ol) (D2)



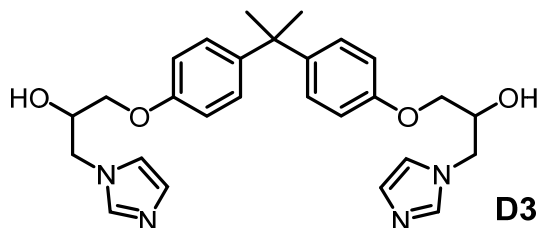
Das Produkt wurde als gelbliches Öl mit einer Ausbeute von 42% (1,98 g) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.57 (s, 2H, -NCHN-), 7.20 – 7.09 (m, 2H, -NCHCHN-), 6.87 (s, 2H, -NCHCHN-), 5.20 (s, 2H, OH), 4.10 – 4.00 (m, 2H, -NCH₂CH-), 3.95 – 3.86 (m, 2H, -NCH₂CH-), 3.85 – 3.22 (m, -CHOH-, -OCHCH₂-, -OCH₂CH- Polypropylen, -OCH₂-CH(CH₂Cl)-), 1.10 – 1.01 (m, -CCH₃ Polypropylen).

HR-ESI-MS der Produktzusammensetzung:

Masse berechnet [g/mol]	Masse gefunden [g/mol]	Strukturformel
383,2289 [M+H] ⁺	383,2282 [M+H] ⁺	
192,1181 [M+2H] ⁺	192,1178 [M+2H] ⁺	
439,2551 [M+H] ⁺	439,2545 [M+H] ⁺	
220,1312 [M+2H] ⁺	220,1309 [M+2H] ⁺	
475,2318 [M+H] ⁺	475,2311 [M+H] ⁺	
238,1196 [M+2H] ⁺	238,1194 [M+2H] ⁺	
567,2347 [M+H] ⁺	567,2336 [M+H] ⁺	
284,1210 [M+2H] ⁺	284,1206 [M+2H] ⁺	

6.3.7.3 3,3'-((Propan-2,2-diylbis(4,1-phenylen))bis(oxy))bis(1-(1H-imidazol-1-yl)propan-2-ol) (D3)



Das Produkt wurde als farbloser Schaum mit einer Ausbeute von 42% (2,99 g) erhalten.

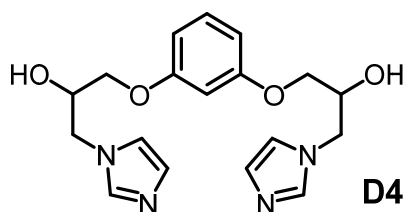
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃:MeOH-d₄ 1:1 v/v): δ (ppm) = 7.49 (s, 2H, -NCHN-), 7.14 – 7.03 (m, 4H, Ar-H), 7.00 – 6.86 (m, 4H, -NCHCHN-), 6.80 – 6.69 (m, 4H, Ar-H), 4.25 – 4.00 (m, 6H, -NCH₂-, -CHOH), 3.89 (dd, ³J = 9.5, 4.5 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.76 (dd, ³J = 9.5, 6.0 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.59 (s, 6H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃:MeOH-d₄ 1:1 v/v): δ (ppm) = 156.16 (Ar), 143.99 (Ar), 137.88 (-NCHN-), 128.38 (-NCHCHN-), 127.93 (Ar), 120.27 (-NCHCHN-), 114.09 (Ar), 69.00 (-OCH₂-), 68.77 (-CHOH), 50.17 (-NCH₂-), 41.85 (quart. C), 31.02 (-C(CH₃)₂).

ESI-MS: für C₂₇H₃₂N₄O₄ (exakte monoisotopische Masse 476,2): [M+H]⁺: Berechnet 477,2; detektiert 477,2. [M+2H]²⁺: Berechnet 239,1; detektiert 239,2.

DSC: Glasübergangstemperatur 48 °C

6.3.7.4 3,3'-(1,3-Phenylenbis(oxy))bis(1-(1H-imidazol-1-yl)propan-2-ol) (D4)



Das Produkt wurde als farbloser Schaum mit einer Ausbeute von 42% (2,27 g) erhalten.

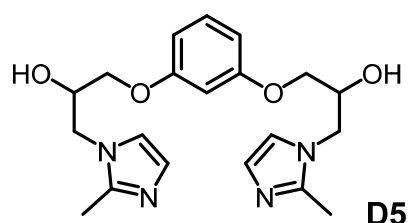
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.57 (s, 2H, -NCHN-), 7.22 – 7.11 (m, 3H, -NCHCHN-, Ar-H), 6.90 – 6.83 (m, 2H, -NCHCHN-), 6.58 – 6.49 (m, 3H, Ar-H), 5.51 – 5.43 (m, 2H, OH), 4.22 – 3.98 (m, 6H, -NCH₂-, -CHOH), 3.86 – 3.73 (m, 4H, -OCH₂-).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 159.55 (Ar), 137.77 (-NCHN-), 129.93 (Ar), 127.87 (-NCHCHN-), 120.04 (-NCHCHN-), 107.09 (Ar), 101.51 (Ar), 69.40 (-OCH₂-), 68.16 (-CHOH), 49.19 (-NCH₂-).

HR-ESI-MS für $C_{18}H_{22}N_4O_4$ (exakte monoisotopische Masse 358,1641): $[M+2H]^{2+}$: Berechnet 190,0894; detektiert 180,0893.

DSC: Glasübergangstemperatur 30 °C

6.3.7.5 3,3'-(1,3-Phenylenbis(oxy))bis(1-(2-methyl-1H-imidazol-1-yl)propan-2-ol) (**D5**)



Das Produkt wurde als leicht gelblicher Schaum mit einer Ausbeute von 19% (2,19 g) erhalten.

1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.19 (t, 3J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.01 (d, 3J = 1.3 Hz, 2H, -NCHCHN-), 6.71 (d, 3J = 1.3 Hz, 2H, -NCHCHN-), 6.59 – 6.49 (m, 3H, Ar-H), 5.47 (s, 2H, OH), 4.12 – 3.77 (m, 10 H, -CHOH, -NCH $_2$ -, -OCH $_2$ -), 2.27 (s, 6H, -CCH $_3$).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl $_3$): δ (ppm) = 159.54 (Ar), 144.32 (-NCHN-), 130.11 (Ar), 126.03 (-NCHCHN-), 120.26 (-NCHCHN-), 107.03 (Ar), 101.31 (Ar), 69.26 (-OCH $_2$ -), 68.39 (-CHOH), 48.24 (-NCH $_2$ -), 12.79 (-CH $_3$).

ESI-MS für $C_{20}H_{26}N_4O_4$ (exakte monoisotopische Masse 386,1954): $[M+H]^+$: Berechnet 387,2027; detektiert 387,3. $[M+2H]^{2+}$: Berechnet 194,1050; detektiert 194,2.

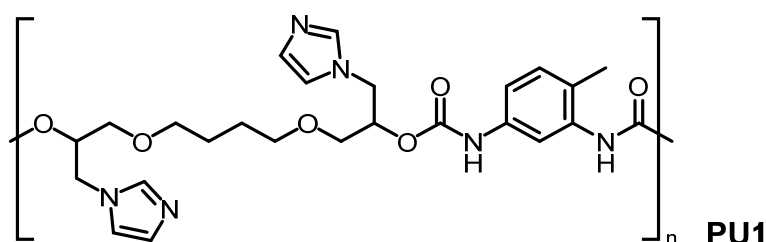
6.3.8 Synthese von Imidazol-haltigen Polyurethanen

Generelle Vorschrift:

Die Polyurethane **PU1-PU5** wurden nach der folgenden Vorschrift synthetisiert.

Zu einer Lösung des jeweiligen Diols (1 Äq.) in Dimethylformamid (4,5 ml/g Diol) wurde eine Lösung des entsprechenden Diisocyanates (1 Äq.) in Dimethylformamid (4,5 ml/g Diol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 22 h bei 85 °C gerührt und nach Ausfällen im zehnfachen Volumen Diethylether, Lösen in Aceton/Dichlormethan 1/1 (v/v) und erneutem Ausfällen in Diethylether die Zielprodukte erhalten.

6.3.8.1 **PU1** – Umsetzung von **D1** mit Toluol-2,4-diisocyanat



Das Produkt wurde als leicht gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 44% d. Th. erhalten.

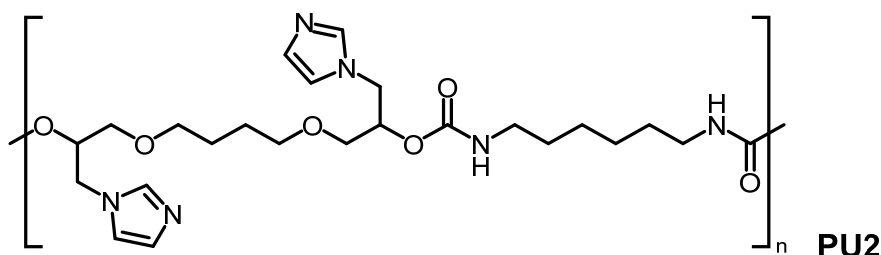
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 9.77 – 9.61 (1H, NH), 9.11 – 8.90 (1H, NH), 7.65 – 7.53 (2H, -NCHN-), 7.50 – 7.35 (1H, Ar-H), 7.27 – 6.96 (5H, -NCHCHN-, Ar-H), 6.94 – 6.83 (2H, -NCHCHN-), 5.11 – 4.95 (2H, -OCH-), 4.34 – 4.10 (4H, -NCH₂-), 3.49 – 3.31 (4H, -OCH₂-), 2.11 – 2.00 (3H, -ArCH₃), 1.61 – 1.48 (4H, -OCH₂(CH₂)₂CH₂O-).

Verhältnis bestimmt durch ¹H-NMR: **D1**:TDI 1:1.

GPC: $\bar{M}_n$: 4000 g/mol $\bar{M}_w$: 6500 g/mol Đ: 1,62

DSC: Glasübergangstemperatur 64 °C

6.3.8.2 **PU2** – Umsetzung von **D1** mit 1,6-Hexamethyldiisocyanat



Das zähviskose leicht gelbliche Produkt wurde mit einer Ausbeute von 24% d. Th. erhalten.

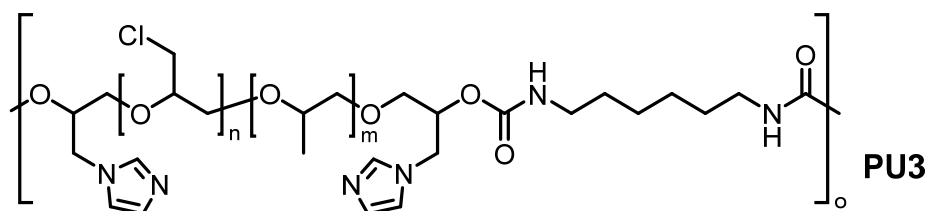
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.69 – 7.48 (-NCHN-), 7.36 – 7.18 (NH), 7.15 – 7.06 (-NCHCHN-), 6.93 – 6.82 (m, -NCHCHN-), 5.83 – 5.64 (OH, Endgruppe), 5.02 – 4.81 (-OCH-), 4.31 – 3.77 (-NCH₂-, -CHOH Endgruppe), 3.67 – 3.12 (-OCH₂-), 3.03 – 2.81 (-NHCH₂-), 1.60 – 1.48 (-OCH₂(CH₂)₂CH₂O-), 1.41 – 1.15 (-NCH₂(CH₂)₄CH₂N-).

Verhältnis bestimmt durch ¹H-NMR: **D1**:HDI abweichend von Einsatz 1:1,2.

GPC: Nicht bestimmt

DSC: Glasübergangstemperatur 18 °C

6.3.8.3 **PU3** – Umsetzung von **D2** mit 1,6-Hexamethyldiisocyanat



Das gummiartige, gelbliche Produkt wurde unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff vermahlen und eine Ausbeute von 25% d. Th. erhalten

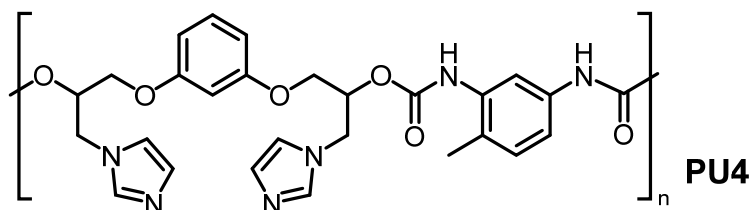
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.61 – 7.52 (-NCHN-), 7.35 – 7.21 (NH), 7.16 – 7.07 (-NCHCHN-), 6.92 – 6.83 (-NCHCHN-), 5.38 – 5.08 (OH, Endgruppe), 4.98 – 4.78 (-OCH-), 4.31 – 3.20 (-CHOH Endgruppe, -NCH₂- Endgruppe, -NCH₂-, -OCH₂-), 3.06 – 2.85 (-NHCH₂-), 1.47 – 1.14 (-NCH₂(CH₂)₄CH₂N-), 1.12 – 0.97 (-CH₃ Polypropylen).

Verhältnis bestimmt durch ¹H-NMR: **D2**:HDI abweichend von Einsatz 1:2.

GPC: $\bar{M}_n$: 2400 g/mol $\bar{M}_w$: 2800 g/mol Đ: 1,16

DSC: Glasübergangstemperatur 33 °C

6.3.8.4 **PU4** – Umsetzung von **D4** mit Toluol-2,4-diisocyanat



Das Produkt wurde als leicht gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 70% d. Th. erhalten.

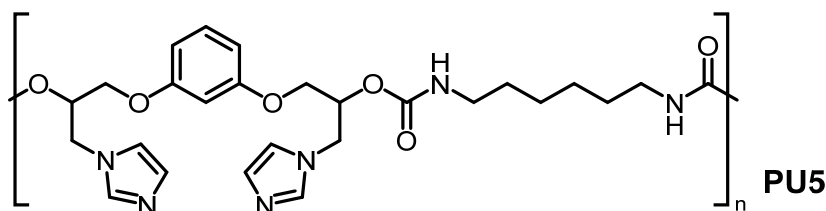
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 9.84 – 9.67 (1H, NH), 9.14 – 8.95 (1H, NH), 7.70 – 7.57 (m, 2H, -NCHN-), 7.54 – 7.36 (m, 1H, Ar-H), 7.32 – 6.98 (6H, -NCHCHN-, Ar-H), 6.94 – 6.85 (2H, -NCHCHN-), 6.65 – 6.50 (3H, Ar-H), 5.39 – 5.14 (2H, -OCH-), 4.51 – 4.22 (-NCH-), 4.21 – 3.93 (4H, (-OCH₂-), 2.15 – 1.99 (3H, -ArCH₃).

Verhältnis bestimmt durch ¹H-NMR: **D4**:TDI 1:1.

GPC: $\bar{M}_n$: 5800 g/mol $\bar{M}_w$: 8400 g/mol Đ: 1,46

DSC: Glasübergangstemperatur 100 °C

6.3.8.5 **PU5** – Umsetzung von **D4** mit 1,6-Hexamethyldiisocyanat



Das Produkt wurde als farbloser Schaum mit einer Ausbeute von 53% d. Th. erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.66 – 7.55 (-NCHN-), 7.43 – 7.28 (NH), 7.21 – 7.10 (-NCHCHN-, Ar-H), 6.92 – 6.85 (-NCHCHN-), 6.58 – 6.50 (Ar-H), 5.64 – 5.37 (OH, Endgruppe), 5.24 – 5.02 (-OCH-), 4.41 – 3,74 (-NCH₂-, -CHOH Endgruppe, -OCH₂-), 3.00 – 2.86 (-NHCH₂-), 1.43 – 1.13 (-NCH₂(CH₂)₄CH₂N-).

Verhältnis bestimmt durch ¹H-NMR: **D4**:HDI 1:1.

GPC: $\bar{M}_n$: 2600 g/mol $\bar{M}_w$: 3400 g/mol Đ: 1,32

DSC: Glasübergangstemperatur 56 °C

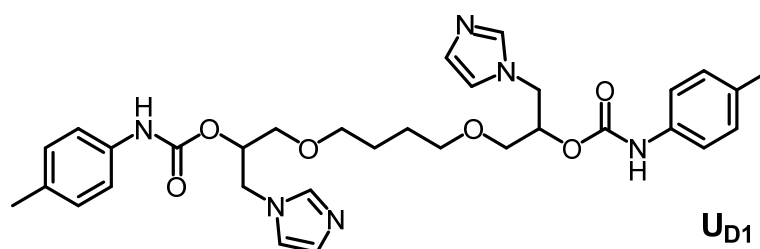
6.3.9 Synthese niedermolekularer Urethane

Generelle Vorschrift:

Die Urethane **U_{D1}**, **U_{D3}** und **U_{D4}** wurden nach der folgenden Vorschrift synthetisiert.

Das jeweilige Diol (1Äq.) wurde in Tetrahydrofuran (10 ml/g Diol) gelöst und eine Lösung des entsprechenden Diisocyanates (2,2 Äq.) in Tetrahydrofuran (5 ml/g Diol) zugetropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter verringertem Druck entfernt und die erhaltenen Rohprodukte durch Säulenchromatographie (Kieselgel) aufgereinigt.

6.3.9.1 U_{D1} – Umsetzung von **D1** mit *p*-Tolylisocyanat



Nach Aufreinigung durch Säulenchromatographie (DCM:MeOH 10:1 v/v) wurde ein farbloser Schaum mit einer Ausbeute von 76% (0,411 g) erhalten.

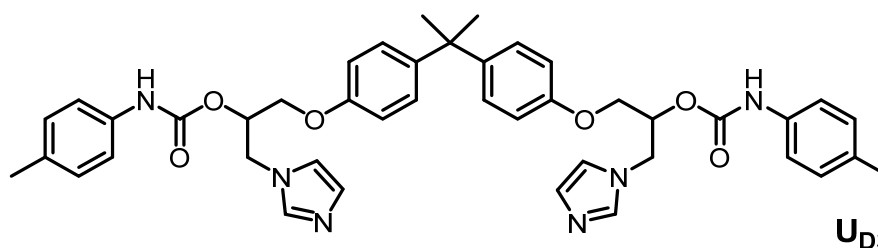
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.21 (s, 1H, NH), 8.04 (s, 1H, NH), 7.52 (s, 2H, -NCHN-), 7.34 – 7.24 (m, 4H, Ar-H), 7.12 – 7.05 (m, 4H, -NCHCHN-, Ar-H), 6.96 (s, 2H, -NCHCHN-), 5.15 – 5.06 (m, 2H, -OCH-), 4.33 – 4.16 (m, 4H, (-NCH₂-), 3.54 – 3.38 (m, -OCH₂-), 2.29 (s, 6H, -ArCH₃), 1.75 – 1.63 (m, 4H, -OCH₂(CH₂)₂CH₂O-).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 152.86 (-NC=O), 138.20 (-NCHN-), 129.65 (Ar), 129.33 (Ar), 129.29 (-NCHCHN-), 120.07 (Ar), 120.04 (-NCHCHN-), 119.04 (Ar), 71.40 (-OCH₂-), 68.37 (-COH), 46.75 (-NCH₂-), 45.97 (-NCH₂-), 26.40 (-OCH₂(CH₂)₂CH₂O-), 20.89 (-CH₃).

ESI-MS für $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_6$ (exakte monoisotopische Masse 604,3): $[\text{M}+\text{H}]^+$: Berechnet 605,3; detektiert 605,3. $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$: Berechnet 303,2; detektiert 303,2.

DSC: Glasübergangstemperatur 136 °C

6.3.9.2 U_{D3} – Umsetzung von **D3** mit *p*-Tolylisocyanat



Nach Aufreinigung durch Säulenchromatographie (DCM:MeOH 20:1 v/v) wurde ein farbloser Schaum mit einer Ausbeute von 69% (0,420 g) erhalten.

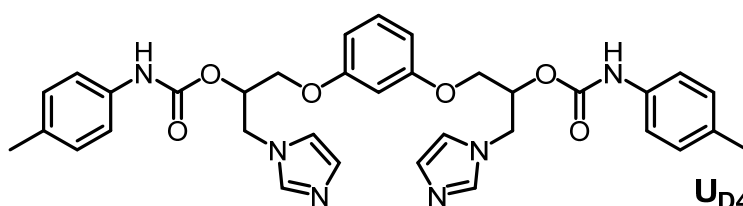
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.07 (s, 2H, NH), 7.54 (s, 2H, -NCHN-), 7.36 – 7.24 (m, 4H, Ar-H), 7.17 – 7.03 (m, 10H, -NCHCHN-, Ar-H), 6.94 (s, 2H, -NCHCHN-), 6.85 – 6.77 (m, 4H, Ar-H), 5.36 – 5.24 (m, 2H, -OCH-), 4.42 – 4.32 (m, 4H, -NCH₂-), 4.05 (dd, 3J = 10.1, 4.2 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.87 (dd, 3J = 10.1, 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 2.29 (s, 6H, -ArCH₃), 1.63 (s, 6H, -C(CH₃)₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 155.95 (Ar), 152.62 (-NC=O), 144.27 (Ar), 138.31 (-NCHN-), 135.09 (Ar), 133.67 (Ar), 129.72 (Ar), 129.44 (-NCHCHN-), 128.10 (Ar), 120.12 (-NCHCHN-), 119.38 (Ar), 114.22 (Ar), 70.93 (-OCH-), 65.55 (-OCH₂-), 46.89 (-NCH₂-), 41.98 (quart. C), 31.13 (-C(CH₃)₂), 20.88 (-ArCH₃).

ESI-MS für C₄₃H₄₆N₆O₆ (exakte monoisotopische Masse 742,3): [M+H]⁺: Berechnet 743,4; detektiert 743,4. [M+2H]²⁺: Berechnet 372,2; detektiert 372,3.

DSC: Glasübergangstemperatur 138 °C

6.3.9.3 U_{D4} – Umsetzung von D4 mit p-Tolylisocyanat



Nach Aufreinigung durch Säulenchromatographie (DCM:MeOH 20:1 v/v) wurde ein farbloser Schaum mit einer Ausbeute von 63% (0,383 g) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.49 (s, 2H, NH), 7.47 (s, 2H, -NCHN-), 7.35 – 7.24 (m, 4H, Ar-H), 7.23 – 7.13 (m, 1H, Ar-H), 7.13 – 7.02 (m, 6H, -NCHCHN-, Ar-H), 6.94 (s, 2H, -NCHCHN-), 6.59 – 6.47 (m, 3H, Ar-H), 5.28 (dt, ³J = 9.4, 4.6 Hz, 2H, -OCH-), 4.38 – 4.25 (m, 4H, -NCH₂-), 4.08 – 3.96 (m, 2H, -OCH₂-), 3.95 – 3.84 (m, 2H, -OCH₂-), 2.29 (s, 6H, -ArCH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 159.44 (Ar), 152.72 (-NC=O), 138.24 (-NCHN-), 135.22 (Ar), 133.63 (Ar), 130.64 (Ar), 129.71 (Ar), 129.58 (-NCHCHN-), 120.10 (-NCHCHN-), 119.39 (Ar), 108.07 (Ar), 102.11 (Ar), 70.84 (-OCH-), 65.81 (-OCH₂-), 46.85 (-NCH₂-), 20.87 (-ArCH₃).

ESI-MS für C₃₄H₃₆N₆O₆ (exakte monoisotopische Masse 624,3): [M+H]⁺: Berechnet 625,3; detektiert 625,5. [M+2H]²⁺: Berechnet 313,1; detektiert 313,3.

DSC: Glasübergangstemperatur 138 °C

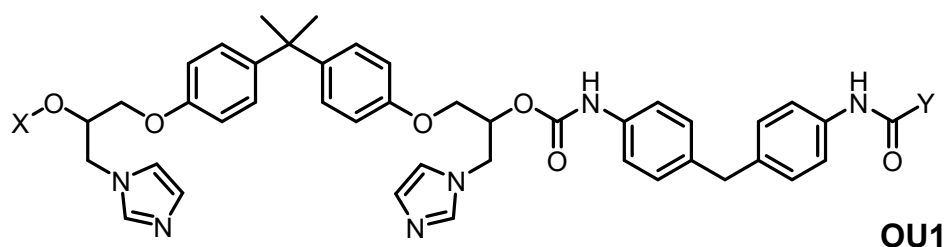
6.3.10 Synthese von Oligo-Urethanen

Generelle Vorschrift:

Die Oligo-Urethane **OU1** bis **OU4** wurden nach der folgenden Vorschrift synthetisiert.

Zu einer Lösung des jeweiligen Diols (1 Äq.) in Dimethylformamid (10 ml/g Diol) wurde das entsprechende Diisocyanat in den jeweils angegebenen Äquivalenten zugegeben und das Reaktionsgemisch für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Oligo-Urethane wurden anschließend im 10-fachen Volumen Aceton ausgefällt und unter verringertem Druck getrocknet.

6.3.10.1 **OU1-1** und **OU1-2** – Umsetzung von **D3** mit 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat



OU1-1 wurde als farbloser Schaum mit einer Ausbeute von 76% d. Th. erhalten. **OU1-2**

wurde als farbloser Schaum mit einer Ausbeute von 40% d. Th. erhalten.

Oligo-Urethan	Diol/Diisocyanat	Einsatzverhältnis	Bestimmtes Einbauverhältnis
OU1-1	D3/MDI	1,5/1	1,2/1
OU1-2	D3/MDI	2/1	1,2/1

OU1-1

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 9.82 – 9.65 (NH), 7.66 – 7.57 (-NCHN-), 7.39 – 7.28 (Ar-H), 7.21 – 7.03 (-NCHCHN-, Ar-H), 6.92 – 6.77 (-NCHCHN-, Ar-H), 5.52 – 5.42 (OH Endgruppe), 5.32 – 5.18 (-OCH-), 4.46 – 4.28 (-NCH₂-), 4.22 – 3.93 (-NCH₂- Endgruppe, -OCH- Endgruppe, -OCH₂-), 3.86 – 3.70 (-ArCH₂Ar-, -O-CH₂- Endgruppe), 1.65 – 1.47 (-C(CH₃)₂).

GPC: $\bar{M}_n$: 3800 g/mol $\bar{M}_w$: 8200 g/mol $\bar{D}$: 2,15

DSC: Glasübergangstemperatur 106 °C

OU2-2

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 9.77 – 9.70 (NH), 7.68 – 7.52 (-NCHN-), 7.41 – 7.28 (Ar-H), 7.24 – 7.03 (-NCHCHN-, Ar-H), 6.92 – 6.83 (-NCHCHN-), 6.62 – 6.49 (Ar), 5.50 – 5.42 (OH Endgruppe), 5.33 – 5.19 (-OCH-), 4.48 – 4.22 (-NCH₂-), 4.21 – 3.94 (-NCH₂- Endgruppe, -OCHO- Endgruppe, -OCH₂-), 3.87 – 3.71 (-ArCH₂Ar-, -OCH₂- Endgruppe).

GPC: $\bar{M}_n$: 2400 g/mol $\bar{M}_w$: 3300 g/mol $\bar{D}$: 1,40

DSC: Glasübergangstemperatur 73 °C

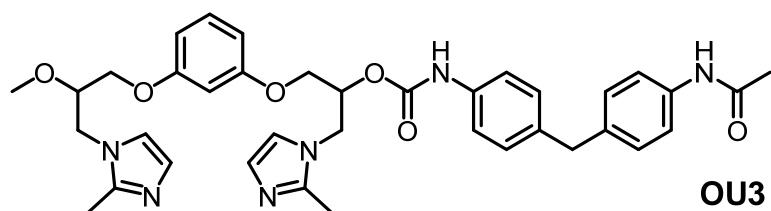
OU2-3

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 9.82 – 9.65 (NH), 7.67 – 7.52 (-NCHN-), 7.41 – 7.28 (Ar-H), 7.23 – 7.04 (-NCHCHN-, Ar-H), 6.92 – 6.82 (-NCHCHN-), 6.62 – 6.47 (Ar-H), 5.50 – 5.42 (OH Endgruppe), 5.32 – 5.21 (-OCH-), 4.48 – 4.24 (-NCH₂-), 4.23 – 3.93 (-NCH₂- Endgruppe, -OCH- Endgruppe, -OCH₂-), 3.87 – 3.71 (-ArCH₂Ar-, -OCH₂- Endgruppe).

GPC: $\bar{M}_n$: 2000 g/mol $\bar{M}_w$: 2700 g/mol $\bar{D}$: 1,34

DSC: Glasübergangstemperatur 73 °C

6.3.10.3 OU3 – Umsetzung von D5 mit 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat



Das Produkt wurde als farbloser Schaum mit einer Ausbeute von 45% d. Th. erhalten.

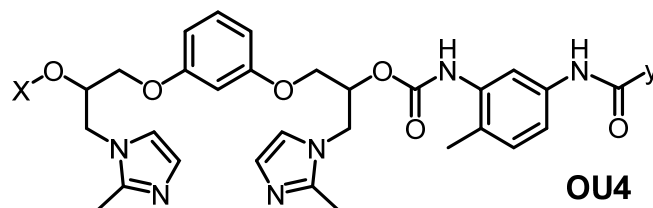
Diol/Diisocyanat	Einsatzverhältnis	Bestimmtes Verhältnis
D5/MDI	2/1	1,2/1

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 9.83 – 9.65 (NH), 8.61 – 8.48 (NH), 7.40 – 7.27 (Ar-H), 7.21 – 7.16 (Ar-H), 7.12 – 6.98 (-NCHCHN-, Ar-H), 6.75 – 6.67 (-NCHCHN-), 6.59 – 6.50 (Ar-H), 5.50 – 5.41 (OH Endgruppe), 5.30 – 5.22 (-OCH-), 4.34 – 4.21 (-NCH₂-), 4.18 – 4.10 (-NCH₂- Endgruppe), 4.09 – 3.98 (-OCH₂-), 3.97 – 3.88 (-OCH- Endgruppe), 3.87 – 3.74 (-ArCH₂Ar-, -OCH₂- Endgruppe), 2.33 – 2.23 (-CH₃).

GPC: $\bar{M}_n$: 1800 g/mol $\bar{M}_w$: 2400 g/mol $\bar{D}$: 1,37

DSC: Glasübergangstemperatur 93 °C

6.3.10.4 **OU4** – Umsetzung von **D5** mit Toluol-2,4-diisocyanat



Die Reaktion wurde abweichend bei einer Temperatur von 80 °C durchgeführt. Das Produkt wurde als farbloser Schaum mit einer Ausbeute von 39% d. Th. erhalten.

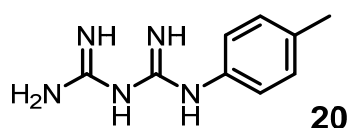
Diol/Diisocyanat	Einsatzverhältnis	Bestimmtes Verhältnis
D5/TDI	2/1	1,8/1

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 9.85 – 9.68 (NH), 9.15 – 8.95 (NH), 7.46 – 7.36 (Ar-H), 7.24 – 7.11 (Ar-H), 7.09 – 6.98 (-NCHCHN-, Ar-H), 6.75 – 6.68 (-NCHCHN-), 6.63 – 6.51 (Ar-H), 5.55 – 5.41 (OH Endgruppe), 5.30 – 5.21 (-OCH-), 4.35 – 4.19 (-NCH₂-), 4.19 – 4.10 (-NCH₂- Endgruppe), 4.10 – 3.98 (-OCH₂-), 3.96 – 3.88 (-OCH- Endgruppe), 3.87 – 3.79 (-OCH₂- Endgruppe), 2.35 – 2.23 (-NCCH₃), 2.08 – 2.03 (-ArCH₃).

GPC: $\bar{M}_n$: 1700 g/mol $\bar{M}_w$: 2200 g/mol $\bar{D}$: 1,31

DSC: Glasübergangstemperatur 96 °C

6.3.11 Synthese von 1-(*p*-Tolyl)biguanid (**20**)



Verbindung **20** wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift synthetisiert.¹⁵⁵

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.06 (s, 4H, Ar-H), 2.23 (s, 3H, -CH₃).

ESI-MS für C₉H₁₃N₅ (exakte monoisotopische Masse 191,1): [M+H]⁺: Berechnet 192,1; detektiert 192,2.

6.3.12 Modifikation aliphatischer Amine

Generelle Vorschrift:

Die Produktgemische **21**, **22** und **23** wurden nach der folgenden Vorschrift synthetisiert.

Zu einer Lösung des jeweiligen Amins (1 Äq.) in Tetrahydrofuran (25 ml/g Amin) wurde das entsprechende Anhydrid (1 Äq.) bei Raumtemperatur portionsweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 1 h gerührt, das ausgefallene Produktgemisch abfiltriert, mehrmals mit Tetrahydrofuran gewaschen und unter verringertem Druck getrocknet.

Angegeben sind die per LC-MS gefundenen Produkte, welche Umsetzungsprodukte des jeweiligen Amins mit dem jeweiligen Anhydrid darstellen. Die Integrale der Peaks können Tabelle 32 entnommen werden.

6.3.12.1 Umsetzung von Diethylentriamin mit Naphthalsäureanhydrid (**21**)

Das Produktgemisch wurde in Form eines beigen Feststoffes mit einer Ausbeute von 79% d. Th. (0,95 g) erhalten.

LC-MS: $t_R = 1,67 \text{ min} - 1 \times \text{Amid}$; $t_R = 4,29 \text{ min} - 1 \times \text{Imid}$; $t_R = 9,15 \text{ min} - 2 \times \text{Amid}$; $t_R = 9,40 \text{ min} - 1 \times \text{Amid}$ und $1 \times \text{Imid}$; $t_R = 10,46 \text{ min} - 2 \times \text{Imid}$.

Schmelzpunktmessgerät: Phasenübergangstemperatur 80-85 °C

6.3.12.2 Umsetzung von m-Xylylendiamin mit Phthalsäureanhydrid (**22**)

Das Produktgemisch wurde in Form eines farblosen Feststoffes mit einer Ausbeute von 97% d. Th. (2,21 g) erhalten.

LC-MS: $t_R = 2,75 \text{ min} - 1 \times \text{Amid}$; $t_R = 4,21 \text{ min} - \text{Anhydridrest}$; $t_R = 8,48 \text{ min} - 2 \times \text{Amid}$; $t_R = 11,47 \text{ min} - 1 \times \text{Amid}$ und $1 \times \text{Imid}$.

Schmelzpunktmessgerät: Phasenübergangstemperatur 130-135 °C

6.3.12.3 Umsetzung von m-Xylylendiamin mit Naphthalsäureanhydrid (**23**)

Das Produktgemisch wurde in Form eines beigen Feststoffes mit einer Ausbeute von 75% d. Th. (1,00 g) erhalten.

LC-MS: $t_R = 5,90 \text{ min} - 1 \times \text{Amid}$; $t_R = 9,42 \text{ min} - 1 \times \text{Imid}$; $t_R = 10,80 \text{ min} - 2 \times \text{Amid}$.

Schmelzpunktmessgerät: Phasenübergangstemperatur 110-115 °C

6.4 Sonstige Methoden

6.4.1 Formulierungen des Standard-Flüssigepoxidsystems

Formulierungen des Flüssigepoxidharzes Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA) wurden mit einer Rührapparatur mit Rührwelle für 2 min bei 1000 U/min vermischt. Sofern nicht anders angegeben, wurden dafür DGEBA, Dicyandiamid (7 phr) und der jeweilige Beschleuniger (5phr) zuvor in einem Schnappdeckelglas eingewogen.

6.4.2 Formulierungen von Klebmassen

Die Klebmassen **KM1-KM5** wurden in einem heizbaren, Druckluft-gekühlten Messknetter des Models W 50 EHT der Firma Brabender formuliert, welcher auf 60 °C eingestellt war. Es wurde eine Drehzahl von 120 U/min genutzt, welche 5 min vor Zugabe des Härters und Beschleunigers auf 100 U/min reduziert wurde. Die Bestandteile wurden hierbei über die Einfüllöffnung des Messkneters zu den jeweils angegebenen Zeiten zugegeben und Temperatur, sowie Drehmoment mit der Software WINMIX verfolgt. Die folgende Übersicht zeigt die Komponenten der eingesetzten Klebmasse (siehe auch Tabelle 27) welche eine modifizierte Zusammensetzung einer in EP3091059B1¹⁴⁶ beschriebenen Klebmasse darstellt. Der jeweilige Anteil der zugesetzten Beschleuniger ist dabei auf die eingesetzten Epoxidharze bezogen.

Bezeichnung	Anteil an Klebmasse	Zugabezeit
Breon N41H80	18,5%	1 min
Struktol PD3611	59,8%	25% bei 3 min und 75% portionsweise bei 30-40 min
Struktol PD3691	13,8%	Portionsweise bei 30-40 min
Aerosil R202	5,5%	10 min
Dyhard 100S	2,4%	50 min
= 100%		

Klebmasse (Beschleuniger)	Zugesetzte Menge	Zugabezeit/Massentemperatur Zugabe
KM1 (P15-2)	1 phr	50 min/74 °C
KM2 (P15-2)	3 phr	50 min/76 °C
KM3 (P15-2)	5 phr	50 min/78 °C
KM4 (OU2-2)	1,5 phr	50 min/76 °C
KM5 (UR)	1,5 phr	50 min/76 °C

6.4.3 Verpressung der Klebmassen

Die hergestellten Klebmassen wurden anschließend unter Vakuum und einem Anpressdruck von 200 bar mit einer auf 80 °C vorgeheizten Heißpresse des Models RLKV25 der Firma Laufer zwischen silikonisierte Polypropylen-Folien für 3 min verpresst. Durch den Einsatz von Abstandshaltern wurde eine Schichtdicke der Klebefilme von 500 µm eingestellt.

6.4.4 Verklebung von Prüfkörpern

Die erhaltenen Klebefilme wurden auf eine Breite von 12,5 mm geschnitten und zuvor mit Aceton gründlich gereinigte lasergeschnittene Edelstahlprüfkörper mit den Ausmaßen 100x25x1,5 mm im Überlappungsbereich mit diesen Klebefilmen verbunden. Diese verbundenen Prüfkörper in einem Gestell mit Abstandshaltern platziert und Bereich der Verklebung mit einem 1kg Gewicht für 5 min belastet. Anschließend wurden die Gestelle mit den Prüfkörpern bei der jeweils angegebenen Temperatur von 140 °C oder 180 °C in einen vorgeheizten Ofen für die jeweilige Härtungsdauer gestellt. Danach wurden die verklebten Prüfkörper bei Raumtemperatur über Nacht gelagert.

6.4.5 Durchführung von Zug-Scher-Versuchen

Zug-Scher-Versuche wurden mit einer Prüfmaschine der Firma ZwickRoell mit einem Kraftaufnehmer des Models Xforce K durchgeführt. Die verklebten Prüfkörper wurden dabei in die Probenhalter eingespannt und der Test mit einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min durchgeführt. Die Messungen wurden mit der Software testXpert III verfolgt und ausgewertet.

6.4.6 Lagerungstests

Für die beschleunigten Lagerungstests wurden Proben der Flssigepoxid-Formulierungen, bzw. der Epoxidklebefilme in Schnappdeckelgläsern in einem Trockenschrank bei 60 °C für die angegebene Dauer von 10-20 Tagen gelagert und anschließend die DSC-Messung dieser mit einer frischen Probe verglichen. Für die in Abschnitt 4.1.2.6 (Abbildung 43) gezeigte Lagerungsstudie wurden die Proben abweichend davon direkt in Aluminiumtiegel eingewogen und diese in Schnappdeckelgläsern gelagert. Zudem wurde täglich eine Probe der entsprechenden Formulierungen vermessen. Die Innentemperatur des Trockenschanks wurde mit einem zusätzlichen Sensorthermometer (VWR, Genauigkeit $\pm 0,5$ °C) eingestellt und überwacht.

7 Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

1-MI	1-Methylimidazol
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DCDA	Dicyandiamid
DGEBA	Bisphenol-A-diglycidylether
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
EMA	Ethylmethacrylat
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometrie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HDI	Hexamethylendiisocyanat
IEM	Isocyanatoethylmethacrylat
LC-MS	Liquid chromatography-mass spectrometry (Flüssigchromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie)
MALDI-MS	Matrix-Assistierte Laser-Desorptions-Ionisierungs-Massenspektrometrie
phr	Gewichtsprozent bezogen auf die Epoxidmasse (engl. parts per hundred resin)
UR	2,4-Tolyuylen-bis(dimethylharnstoff)
TDI	Toluoldiisocyanat
Tg	Glasübergangstemperatur

7.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bestandteile von Epoxid-Klebstoffen.....	1
Abbildung 2: Synthese von Bisphenol-A-diglycidylether.	4
Abbildung 3: Beispiele technisch relevanter Glycidylether von Novolaken oder p-Aminophenol.	5
Abbildung 4: Beispiele von aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Aminhärtern für Epoxidharze.	6
Abbildung 5: Zweistufige Reaktion eines primären Amins mit Glycidylverbindungen.	6
Abbildung 6: Schematische Härtingsreaktion des Epoxidharzes mit einem Anhydrid.	7
Abbildung 7: Mechanismen der anionischen und kationischen Kettenpolymerisation von Epoxidharzen.	7
Abbildung 8: Tautomere Formen von Dicyandiamid.	8
Abbildung 9: Postulierter Reaktionsmechanismus der Epoxidhärtung mit DCDA, angepasst nach Güthner und Hammer. ⁴³	9
Abbildung 10: Beschleuniger für die Härtung von Epoxidharzen mit Dicyandiamid.....	10
Abbildung 11: Anionische Homopolymerisation eines Epoxidharzes nach Initiation durch Imidazol.	10
Abbildung 12: Aktivierung von Dicyandiamid durch Deprotonierung durch das gebildete Alkoxid.....	10
Abbildung 13: Postulierter Mechanismen der Regeneration des Imidazols im Laufe der Epoxidhärtung nach Ricciardi et al. ⁴⁷	11
Abbildung 14: Zusammenstellung in der Literatur beschriebener Konzepte zur Erhöhung der Latenz von Imidazolen in Epoxidharzen.....	12
Abbildung 15: Postulierte Mechanismen der Freisetzung von Dimethylamin durch Reaktionen von Monuron.	17
Abbildung 16: Schematische vereinfachte Darstellung des Messaufbaus der DSC.	23
Abbildung 17: Mechanismus der Beschleunigung von DCDA durch Imidazolderivate. ⁷	26
Abbildung 18: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA als Härter. Heizrate 10 K/Min.	28

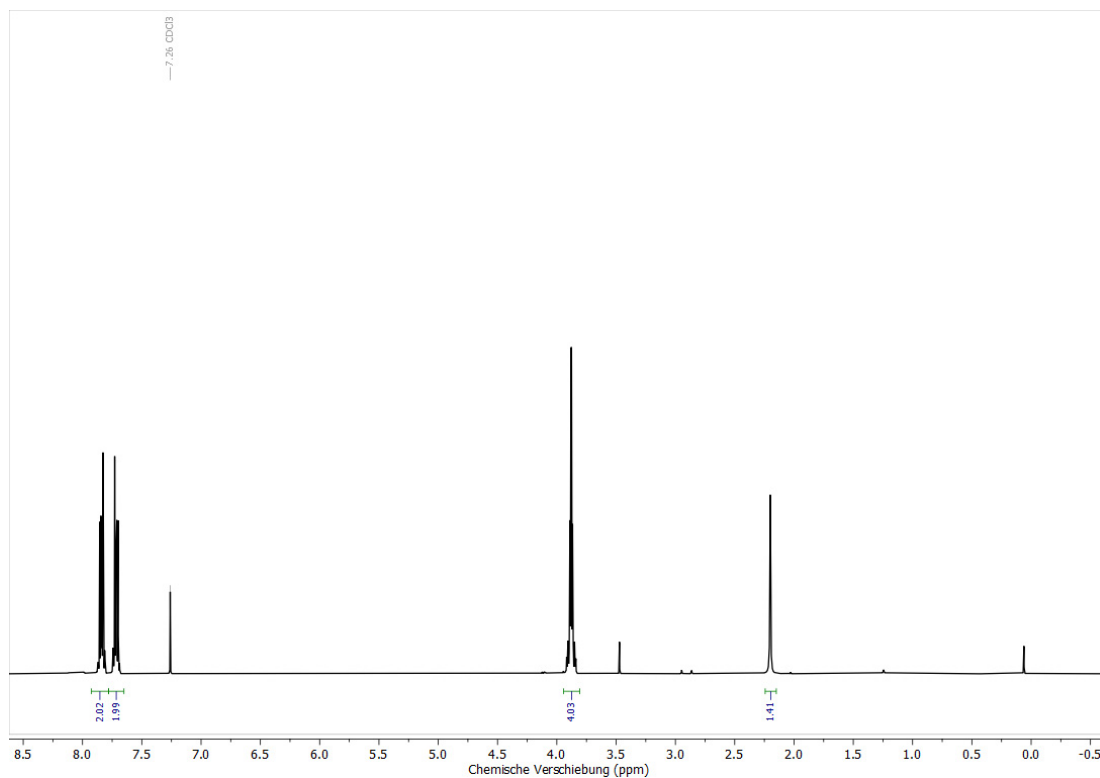
Abbildung 19: Schematische Darstellung der thermischen Aktivierung eines phasenseparierten Polymerbeschleunigers, exemplarisch mit Imidazol-enthaltenden Monomeren und Co-Monomeren zur Modulation der Löslichkeit in Epoxidharz.	32
Abbildung 20: Synthese von Hydroxyethylphthalimid.	33
Abbildung 21: Durchgeführte Hydroxyethylierungen phenolischer Komponenten.	34
Abbildung 22: Hydroxyhexylierung von 4-tert-Butylphenol.	34
Abbildung 23: Verfolgung des Reaktionsfortschrittes durch IR-Spektroskopie bei der Synthese von 11	35
Abbildung 24: Hydroxyethylierung von Imidazol und 2-Methylimidazol.	36
Abbildung 25: Synthese des Hydroxygruppen-haltigen DMAP-Derivates 16	36
Abbildung 26: Synthese Methacryloyl-modifizierter Imidazol- und DMAP-Derivate.	36
Abbildung 27: Gelbildung nach Erhitzen einer Lösung des Homopolymers von 11	38
Abbildung 28: Übersicht in der Copolymerisation eingesetzter Reaktivmonomere M_R und Co-Monomere M_C	41
Abbildung 29: ¹ H-NMR-Spektrum von P2 (DMSO-d ₆ , 300 MHz).	42
Abbildung 30: Mögliches von Vinylimidazol gebildetes, resonanzstabilisiertes Radikal.	44
Abbildung 31: a) P15-2 direkt nach Ausfällen in Diethylether und Abfiltrieren b) Tautomere Strukturen von polymerisiertem N-Phenylmaleinimid.	49
Abbildung 32: Verfolgung der Kinetik der Copolymerisation von M_{R2}/M_{C6}/M_{C5} im Einsatzverhältnis 1/0,6/0,4 in DMSO-d ₆ mittels ¹ H-NMR (600 MHz).	50
Abbildung 33: Mikroskopieaufnahmen (Vergrößerung x100) von Mischungen der polymeren Beschleuniger P_{H10} , P1 , P2 und P3 mit DGEBA. Dynamischer Heizverlauf mit 10 K/min.	52
Abbildung 34: Mikroskopieaufnahmen (Vergrößerung x100) von Mischungen der polymeren Beschleuniger P14-1 und P15-2 mit DGEBA. Dynamischer Heizverlauf mit 10 K/min.	53
Abbildung 35: Mikroskopieaufnahmen (Vergrößerung x100) einer Mischung des polymeren Beschleuniger P15-2 mit DGEBA. Aufheizen mit 30 K/min, dann isotherm bei 80 °C bzw. 100 °C.	53
Abbildung 36: Thermogramme der Formulierungen von DGEBA und a) 1-MI , b) M_{R2} und c) P15-2 jeweils ohne (schwarz) und mit dem Härter DCDA (rot). Heizrate 10 K/min.	54
Abbildung 37: Mikroskopieaufnahmen (Vergrößerung x100) von Mischungen des polymeren Beschleunigers P15-2 und des Härters DCDA mit DGEBA. Dynamischer Heizverlauf mit 10 K/min.	55

Abbildung 38: Übersicht der Standardformulierung: DGEBA, DCDA und polymerer Beschleuniger (hier gezeigt ist ein polymerer Imidazol-Beschleuniger).....	56
Abbildung 39: Bestimmte Reaktionsmaxima der Formulierungen von DGEBA und DCDA in Abhängigkeit des Anteils an P15-2 , gemessen per DSC mit einer Heizrate von 10 K/min....	63
Abbildung 40: Thermogramme und Umsatzverläufe der per DSC verfolgten isothermen Härtung von Formulierungen von DGEBA und DCDA bei den jeweils angegebenen Temperaturen mit a) 5 phr P15-2 und b) 2,5 phr UR	64
Abbildung 41: Thermogramme der Formulierung von DGEBA und DCDA mit 5 phr P14-1 vor (schwarz) und nach der Lagerung für 10 Tage bei 60 °C (rot), gemessen durch DSC mit einer Heizrate von 10 K/min.	65
Abbildung 42: Löslichkeitstest: a) Zugabe von Aceton 1mg/ml Polymer b) Zugabe 10 Vol-% Methanol *Klare Lösung des jeweiligen Polymers.	70
Abbildung 43: Lagerungsstudie der Formulierungen ausgesuchter Beschleuniger. Lagerung bei 60 °C, Vermessung durch DSC mit einer Heizrate von 10 K/min. Werte siehe Anhang 248.	71
Abbildung 44: Lagerung von Proben der Formulierungen der angegebenen Beschleuniger mit DCDA und DGEBA. a) 0 Tage b) nach Lagerung für 10 d bei 60 °C c) Proben wurden nach der Lagerung mit einem Spatel verschoben.....	72
Abbildung 45: Synthese verschiedener Imidazol-haltiger Diole D1-D5 unter Verwendung von Glycidylethern.....	74
Abbildung 46: HR-ESI-MS (Positiv-Modus) des Produktgemisches von D2 nach Aufreinigung durch Säulenchromatographie.	75
Abbildung 47: Schematische Darstellung der Synthese Imidazol-haltiger Polyurethane.	76
Abbildung 48: Mikroskopieaufnahmen (Vergrößerung x100) einer Mischung von PU3 und DGEBA. Dynamischer Heizverlauf mit 10 K/min.....	78
Abbildung 49: Mikroskopieaufnahmen (Vergrößerung x100) einer Mischung von U_{D4} und DGEBA. Dynamischer Heizverlauf mit 10 K/min.....	80
Abbildung 50: MALDI-MS-Spektrum von OU2-2 , Dihydroxybenzoesäure-Matrix, Messung im positiven Modus.	83
Abbildung 51. Mittels GPC gemessene Molekulargewichtsverteilung von OU2-2 ; DMF als Eluent und Poly(styrol)-Standard.	83
Abbildung 52: Plastogramm der Formulierung der Klebmasse KM3 in einem Messknetzer bei 120 U/min. 1) 1 min Zugabe Breon N41H80 2) 3 min Zugabe 25% des Struktol PD3611 3) 10	

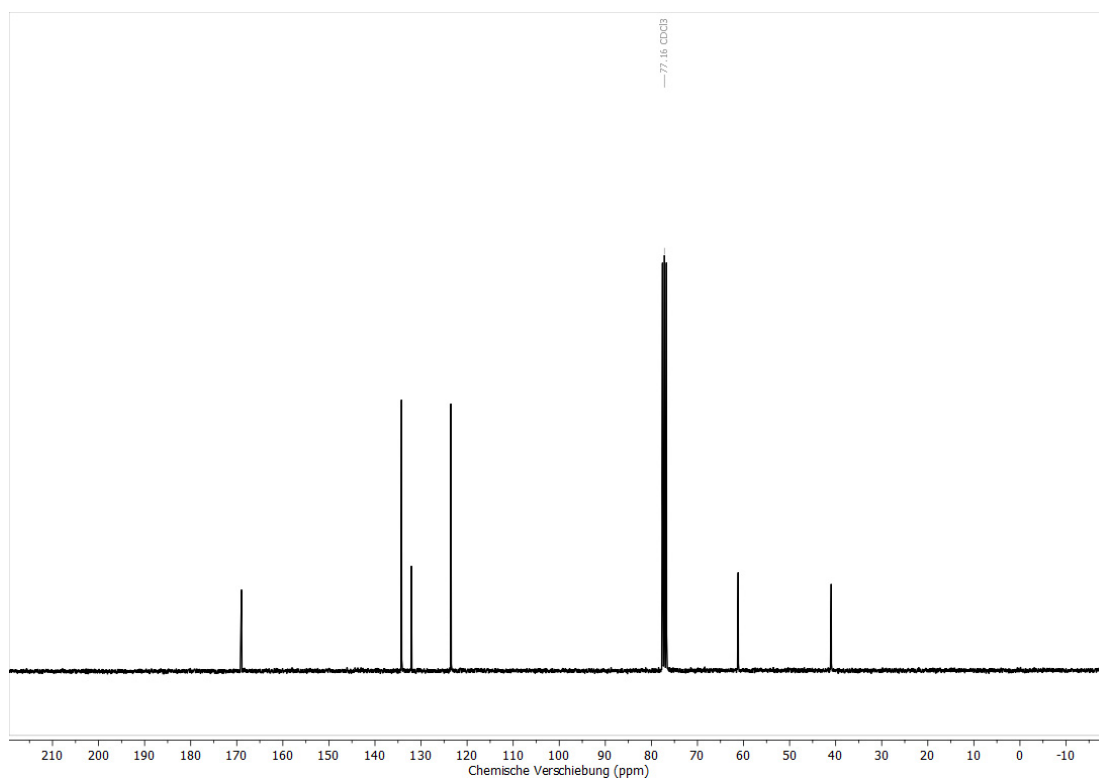
min Zugabe Aerosil R202 4) 30-40 min portionsweise Zugabe Struktol PD3611 und Struktol PD3691 5) 50 min Zugabe DCDA und Beschleuniger P15-2	87
Abbildung 53: Schematische Darstellung der mit einem Klebefilm verbundenen Prüfkörper.	88
Abbildung 54: Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines mit KM3 verklebten Prüfkörper; Gehärtet bei 140 °C für 90 min.....	89
Abbildung 55: Bestimmte Zugscherfestigkeiten der mit KM1-KM5 verklebten Edelstahlprüfkörpern nach Härtung bei 180°C für 60 min.....	89
Abbildung 56: Bruchbilder der mit KM1-KM5 verklebten Prüfkörper (gehärtet bei 180 °C für 60 min) nach der Zug-Scher-Prüfung.....	90
Abbildung 57: Bestimmte Zugscherfestigkeiten der mit KM1-KM5 verklebten Edelstahlprüfkörper nach Härtung bei 140 °C in Abhängigkeit der Härtungsdauer.	91
Abbildung 58: Bruchbilder der bei 140°C gehärteten Verklebungen mit KM3	91
Abbildung 59: Fotografie- und Mikroskopieaufnahmen von a) P15-2 nach Mahlen mit Kugelmühle b) P15-2 in DGEBA c) Klebefilm KM3 mit enthaltenem P15-2	94
Abbildung 60: Mikroskopieaufnahmen (Vergrößerung x100) von KM3 . Dynamischer Heizverlauf mit 10 K/min.	94
Abbildung 61: Thermogramme der DSC-Messungen der Härtung von KM3-KM5 mit einer Heizrate von 10K/min vor (schwarz), nach der Lagerung für 10 Tage bei 60 °C (rot) und nach der Lagerung für 20 Tage bei 60 °C (blau).....	95
Abbildung 62: Synthese von 1-(p-Tolyl)biguanid (20).	97
Abbildung 63: Thermogramme Härtung von DGEBA mit jeweils 20 phr von 21-23 bei einer Heizrate von 10 K/min.	100
Abbildung 64: Übersicht der in Klebefilmen eingesetzten Beschleuniger.	104

7.3 Analytik und Messungen

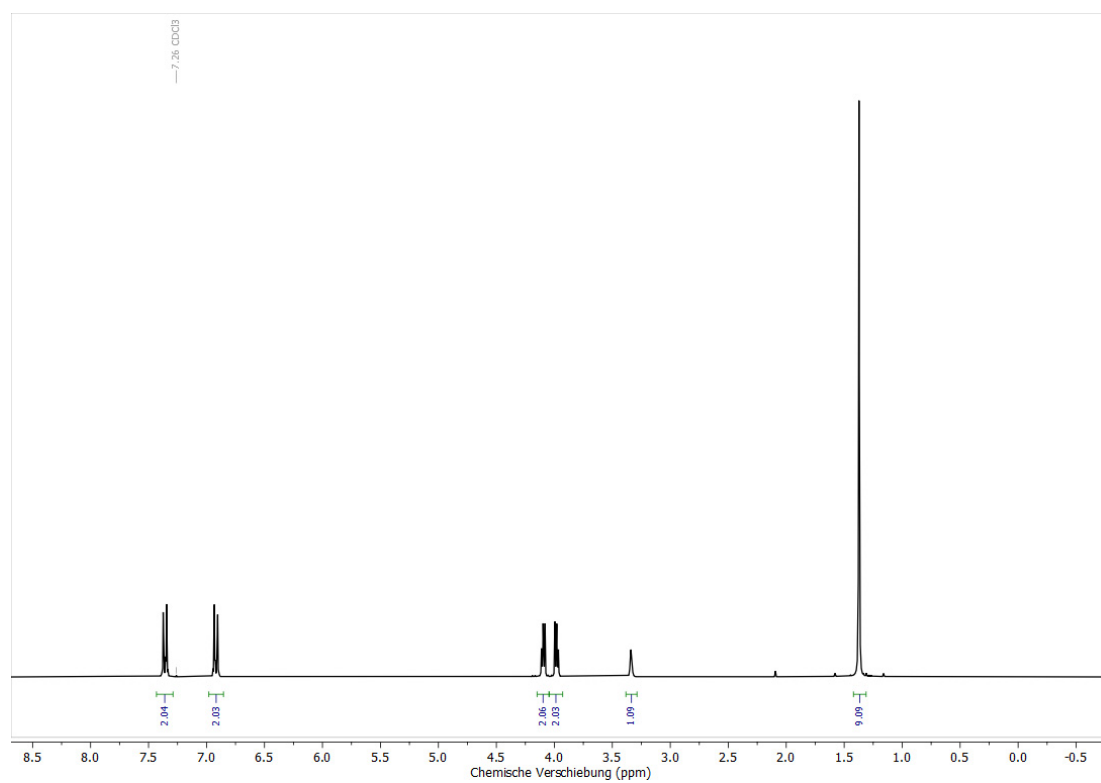
7.3.1 Analytik



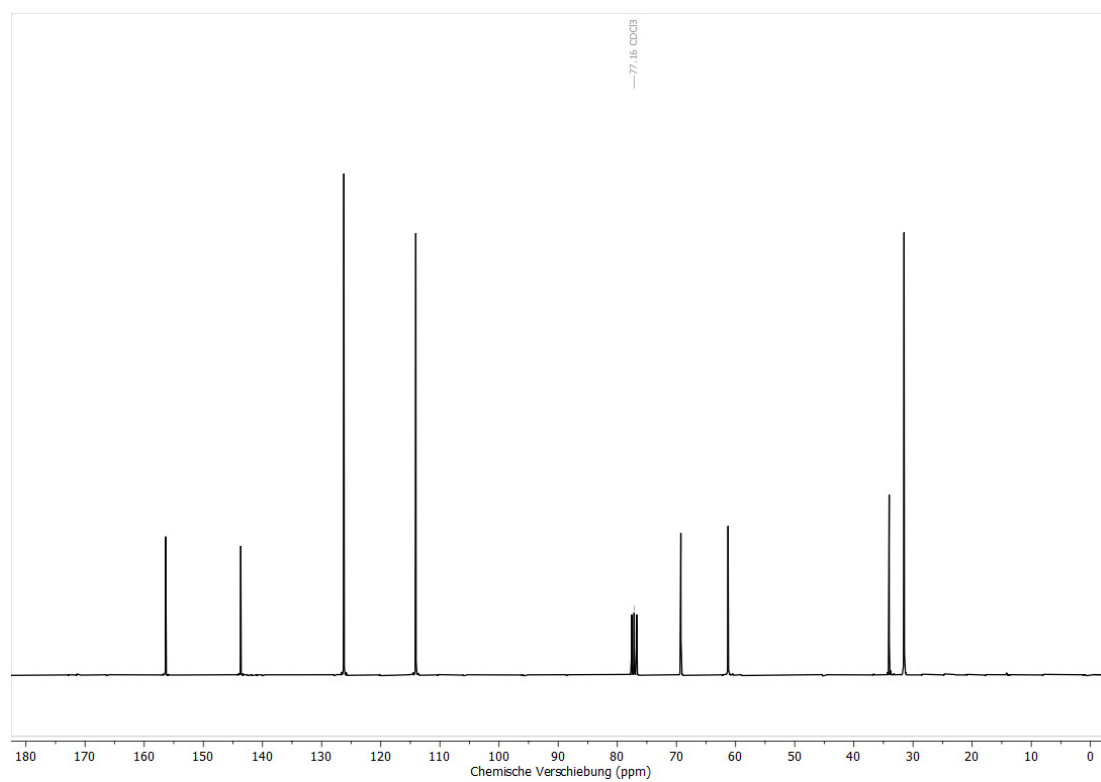
Anhang 1: ^1H -NMR-Spektrum von **1** (CDCl_3 , 300 MHz).



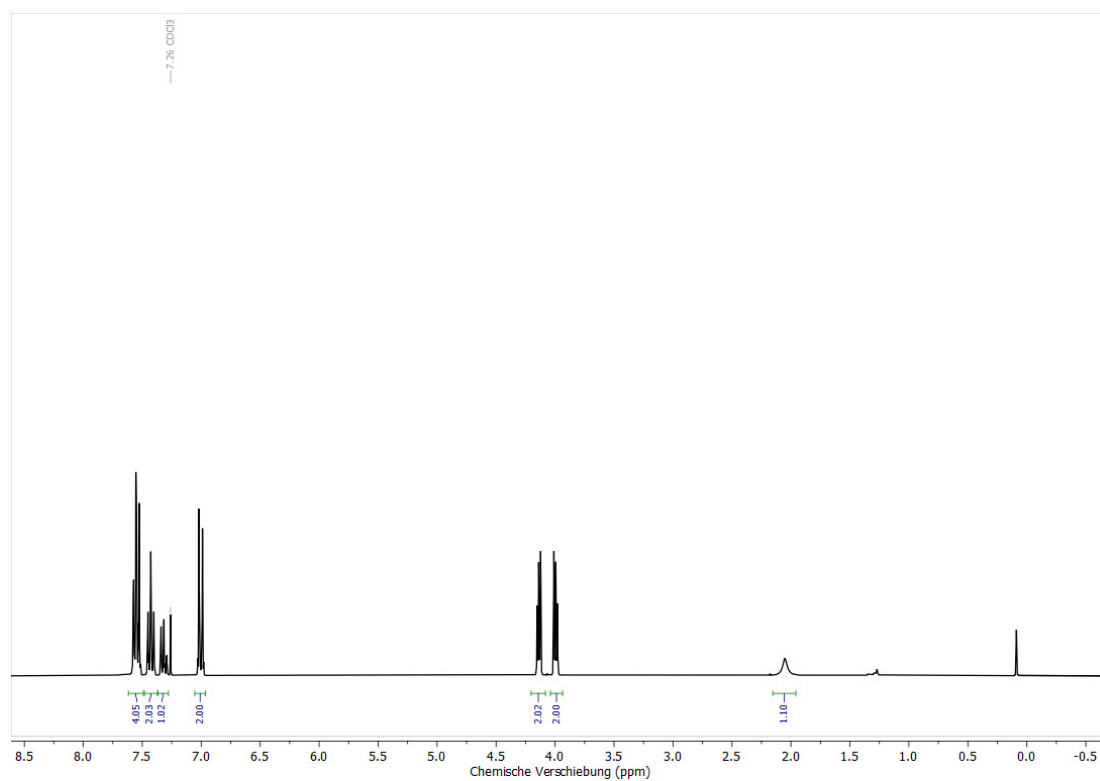
Anhang 2: ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** (CDCl_3 , 75 MHz).



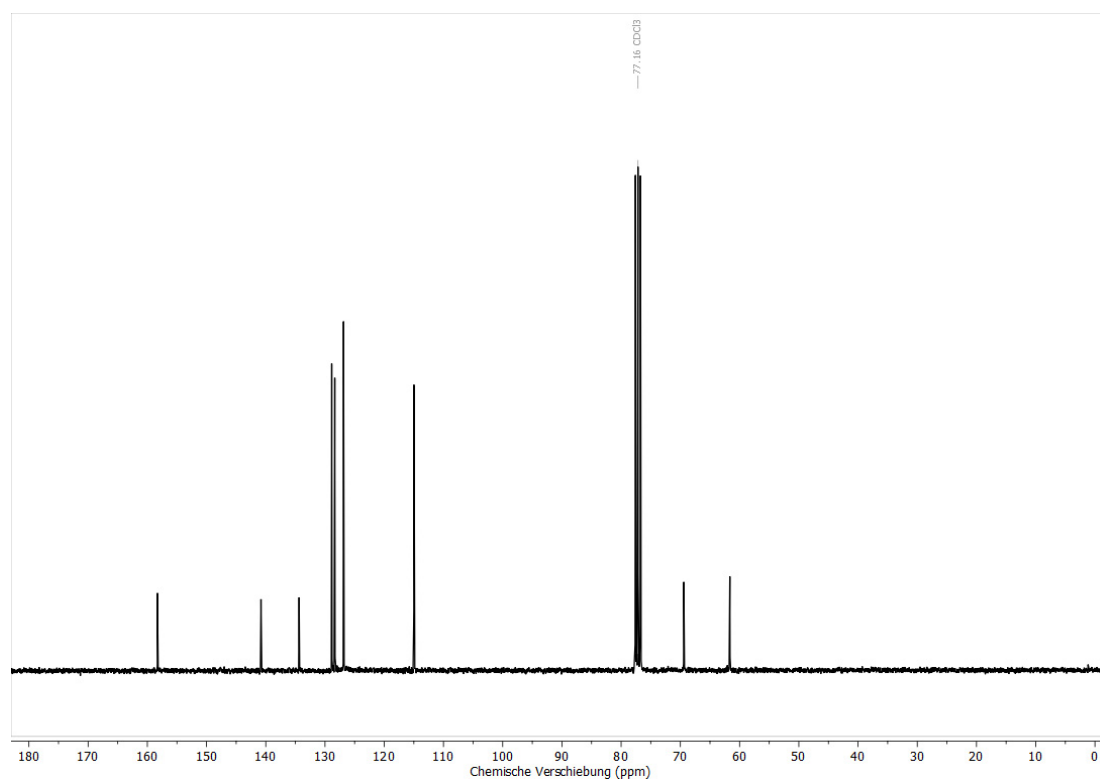
Anhang 3: ^1H -NMR-Spektrum von **2** (CDCl_3 , 300 MHz).



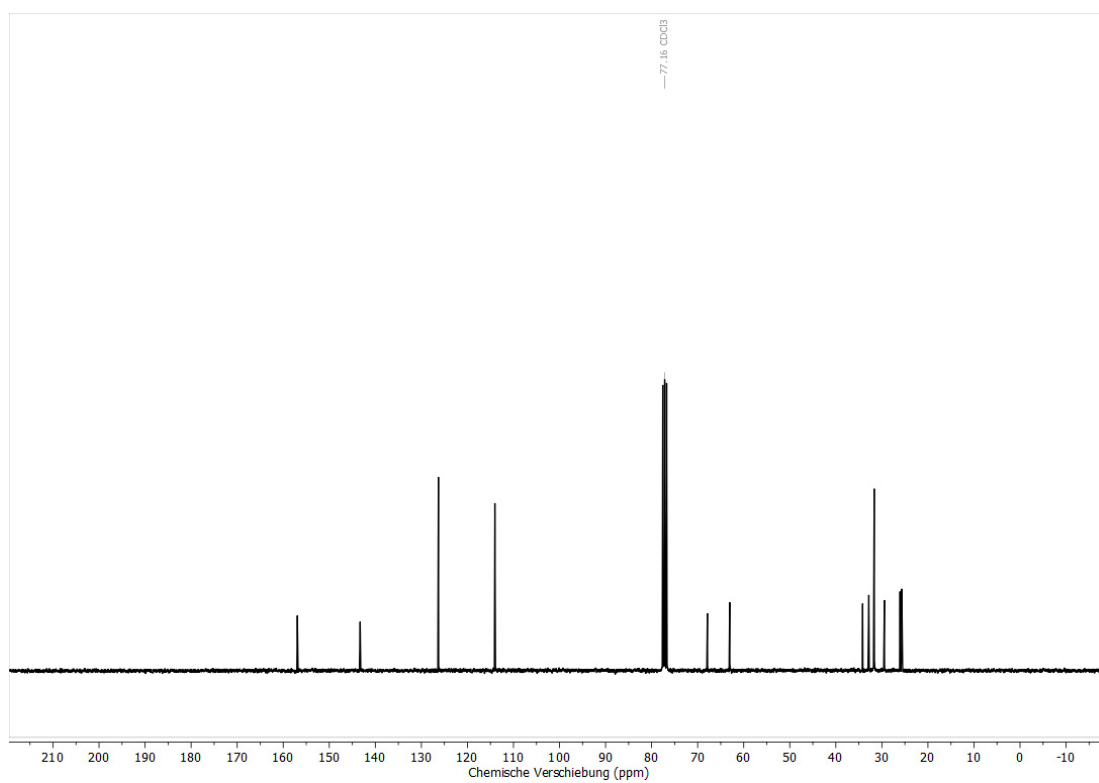
Anhang 4: ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** (CDCl_3 , 75 MHz).



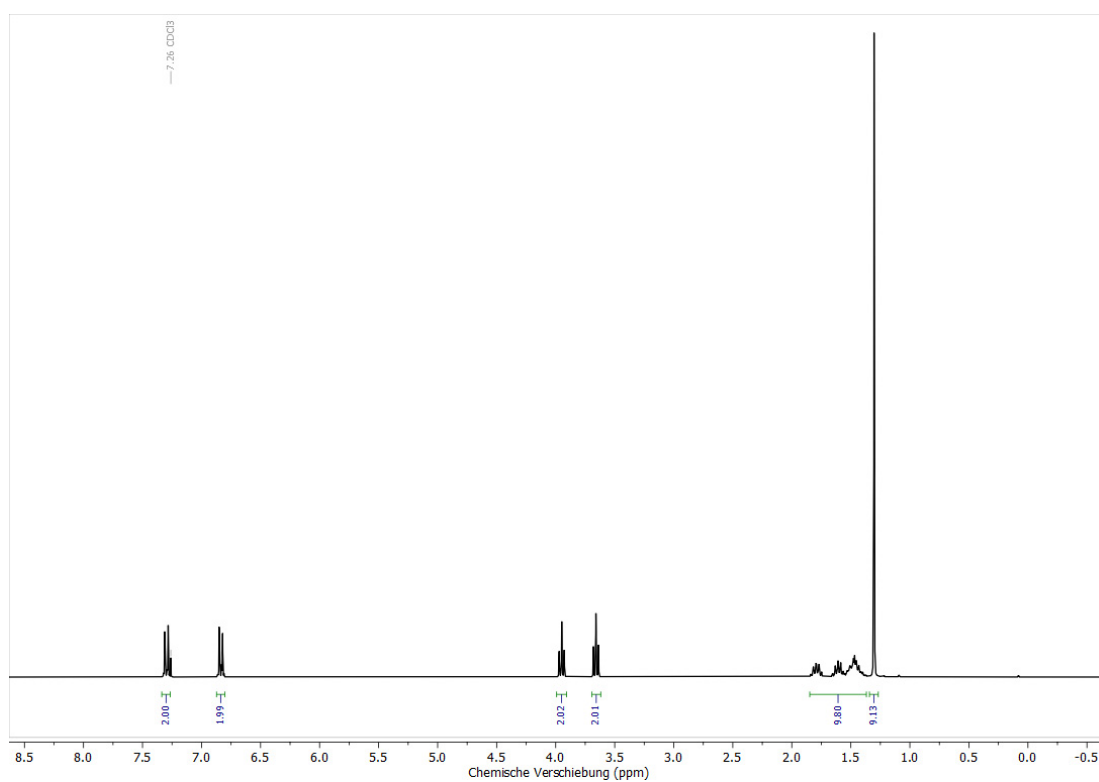
Anhang 5: ^1H -NMR-Spektrum von **3** (CDCl_3 , 300 MHz).



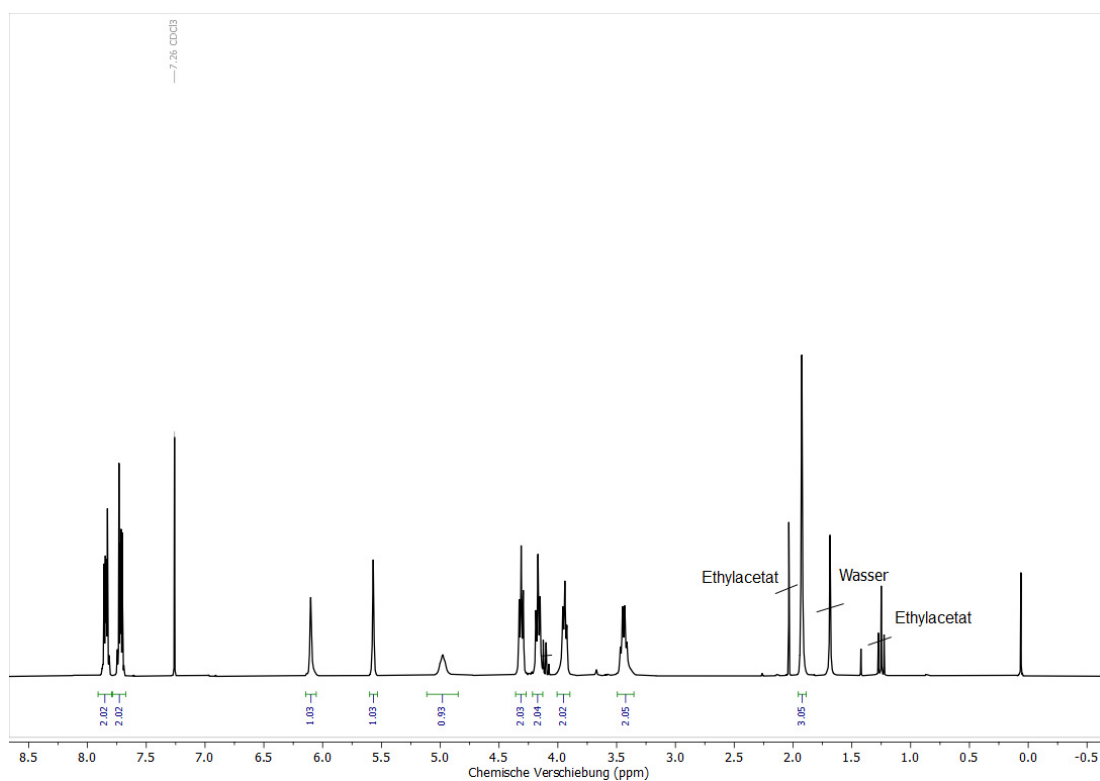
Anhang 6: ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** (CDCl_3 , 75 MHz).



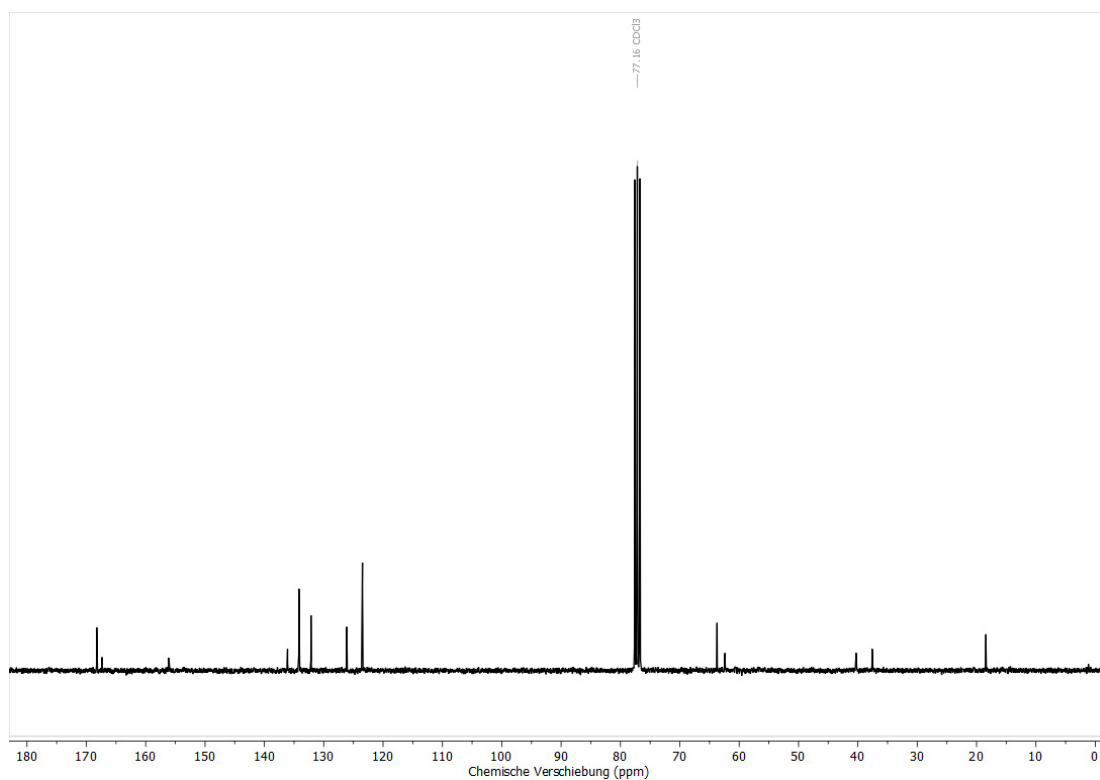
Anhang 7: ^1H -NMR-Spektrum von **4** (CDCl_3 , 300 MHz).



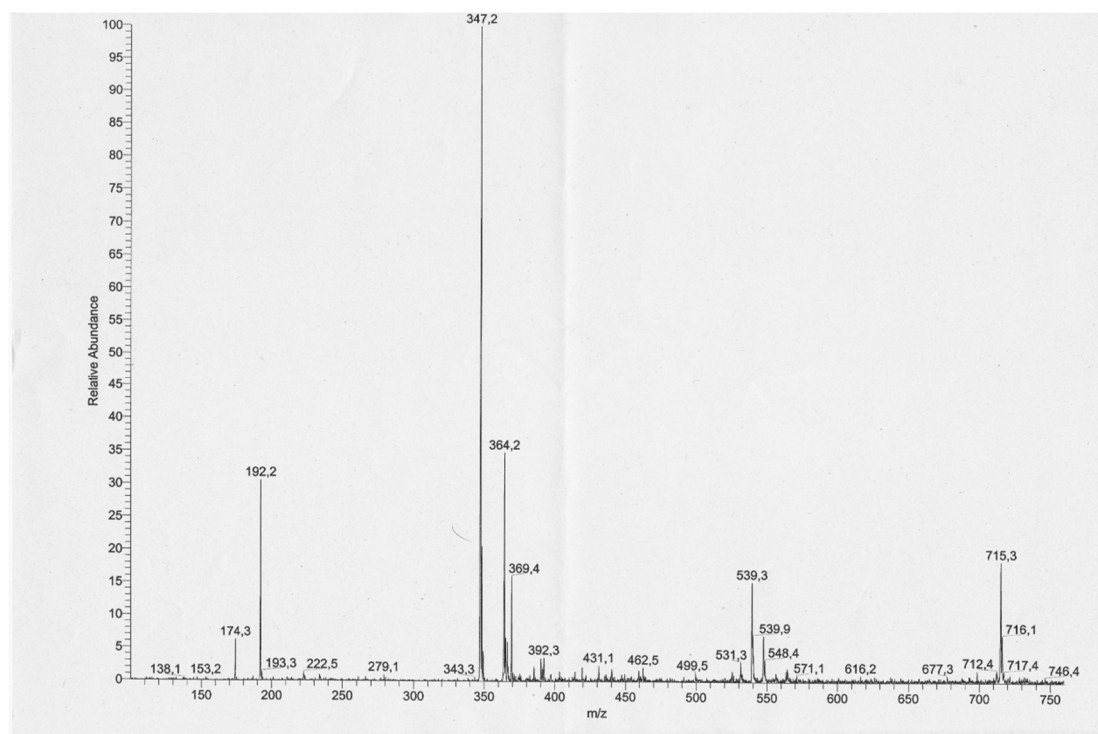
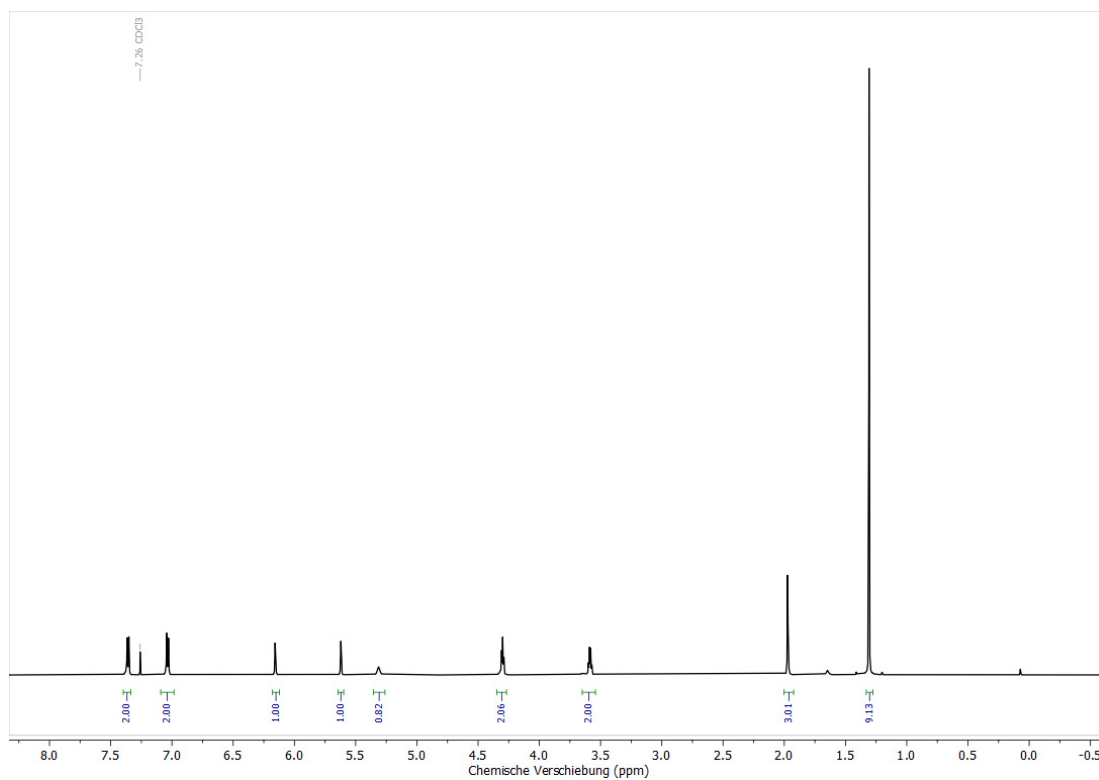
Anhang 8: ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** (CDCl_3 , 75 MHz).

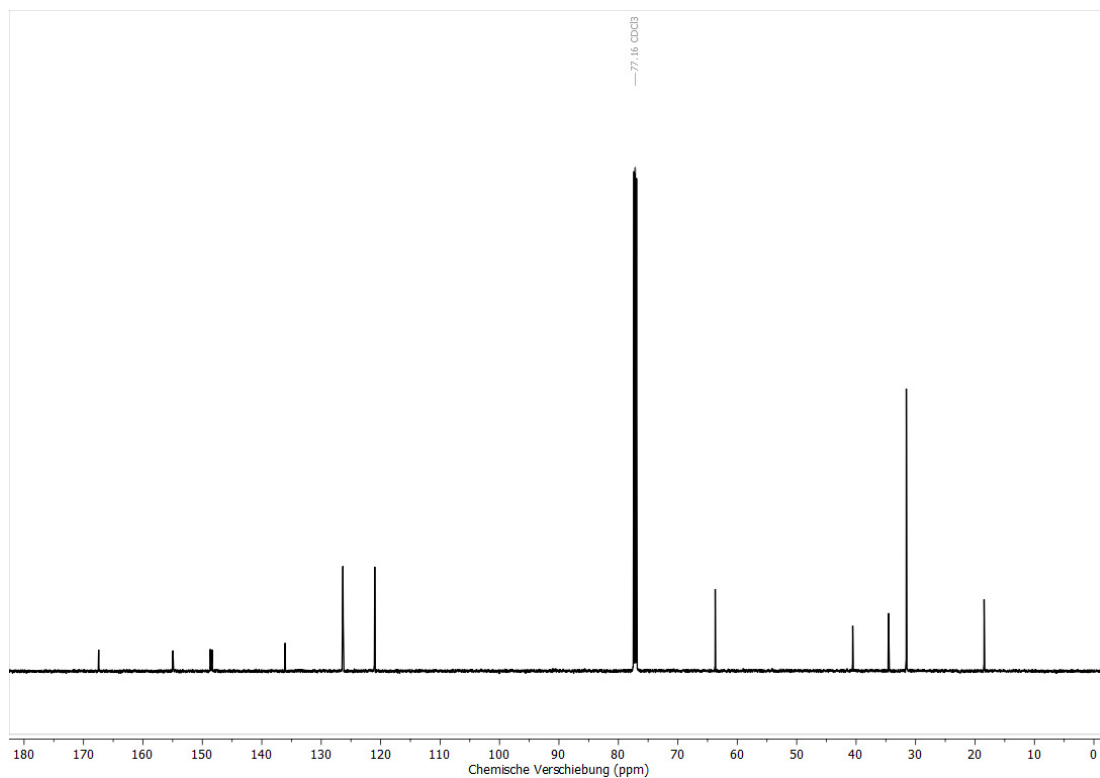


Anhang 9: ¹H-NMR-Spektrum von **5** (CDCl₃, 300 MHz).

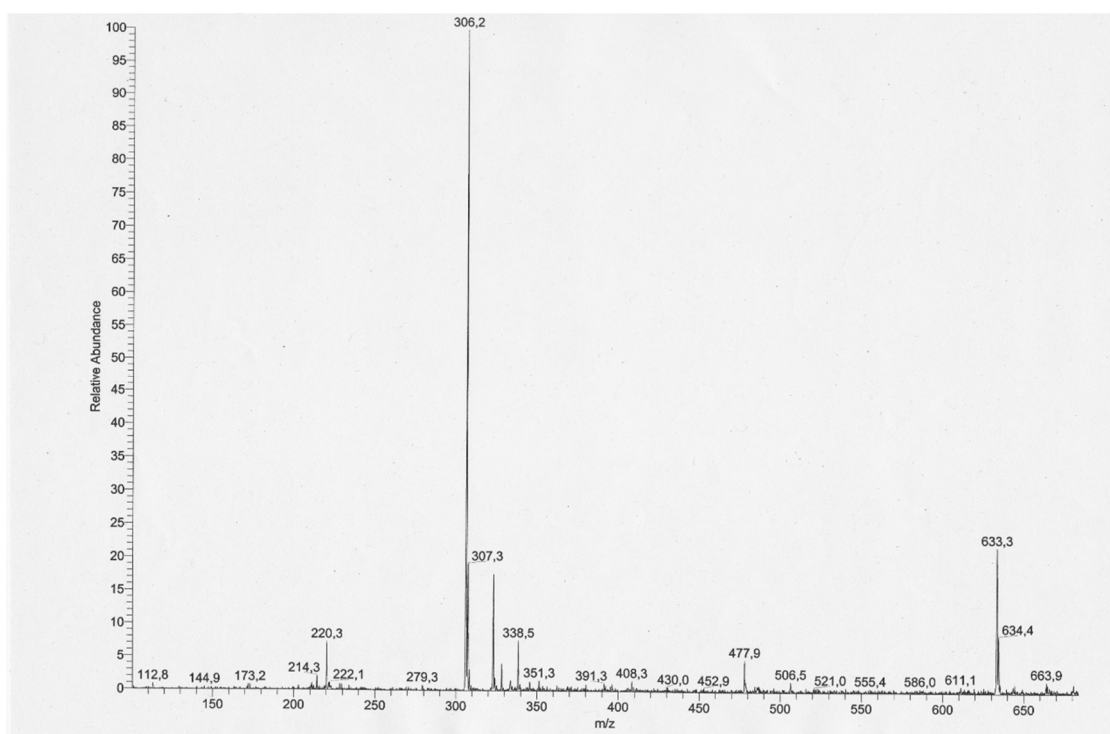


Anhang 10: ¹³C-NMR-Spektrum von **5** (CDCl₃, 75 MHz).

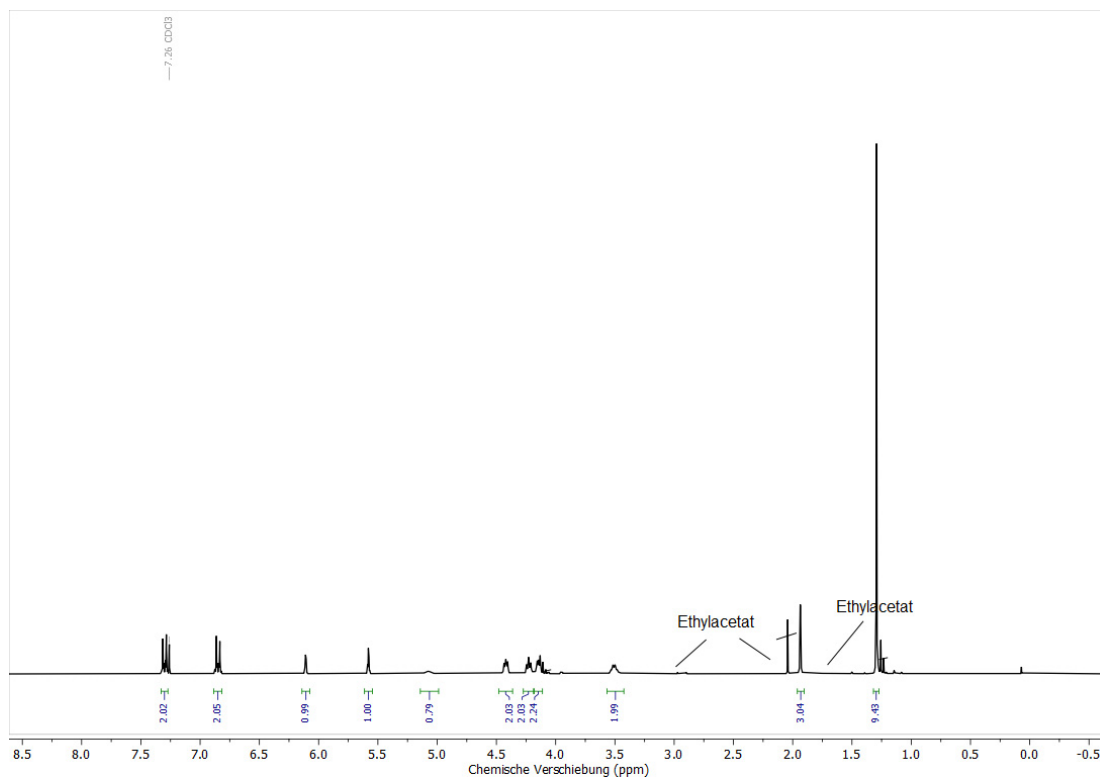
Anhang 11: ESI-MS-Spektrum von **5** (Positivmodus).Anhang 12: ^1H -NMR-Spektrum von **6** (CDCl_3 , 600 MHz).



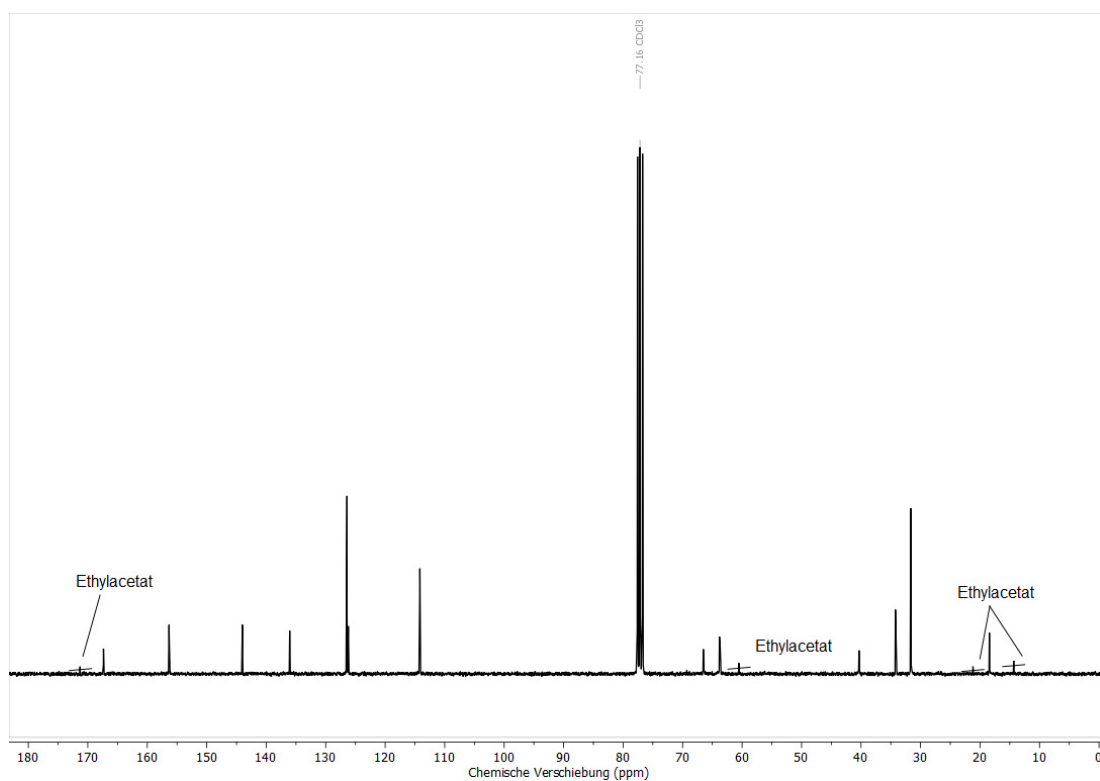
Anhang 13: ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** (CDCl_3 , 151 MHz).



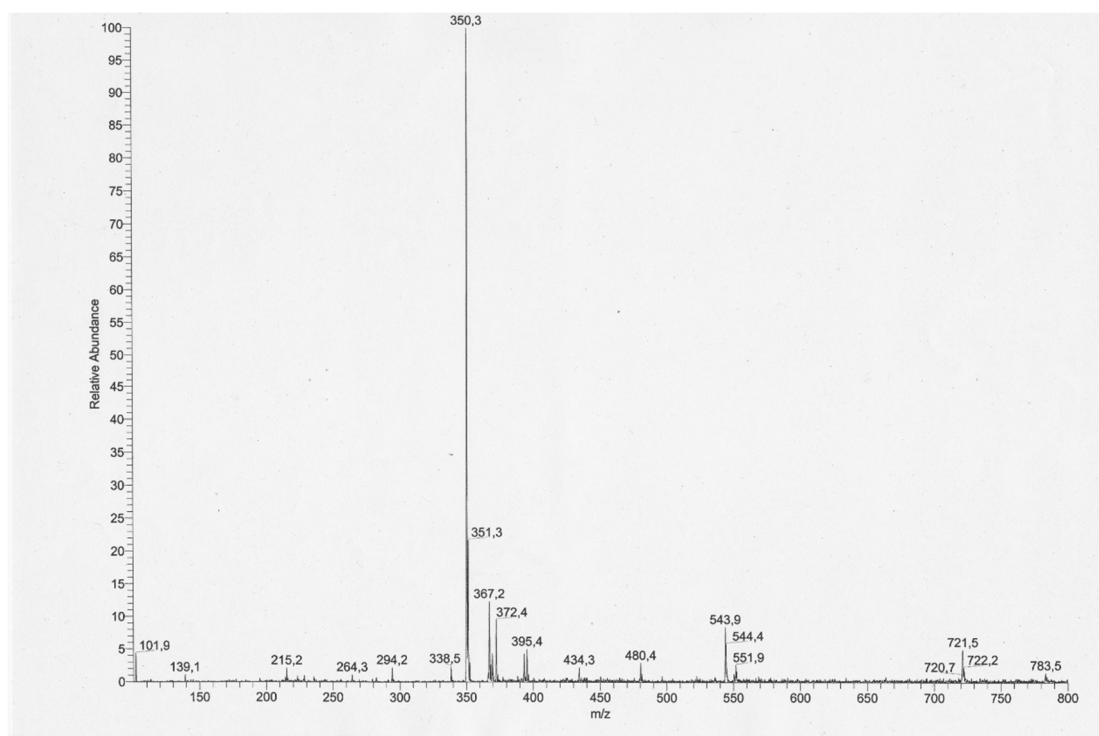
Anhang 14: ESI-MS-Spektrum von **6** (Positivmodus).



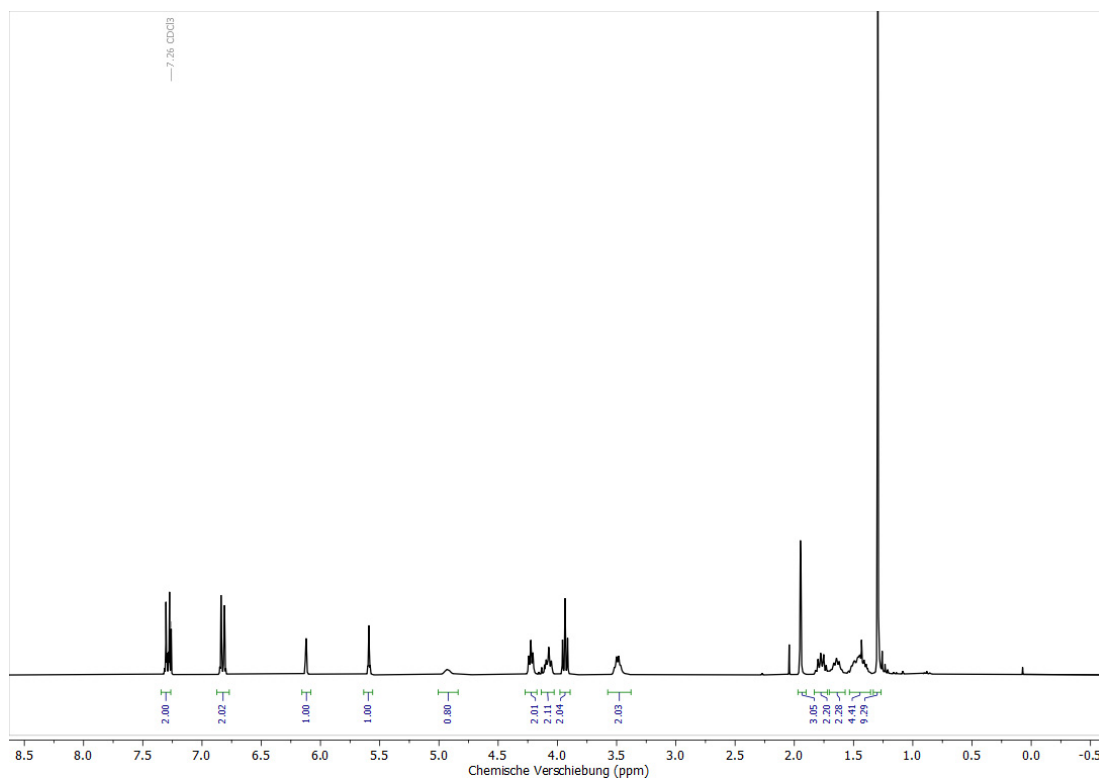
Anhang 15: ^1H -NMR-Spektrum von **7** (CDCl_3 , 300 MHz).



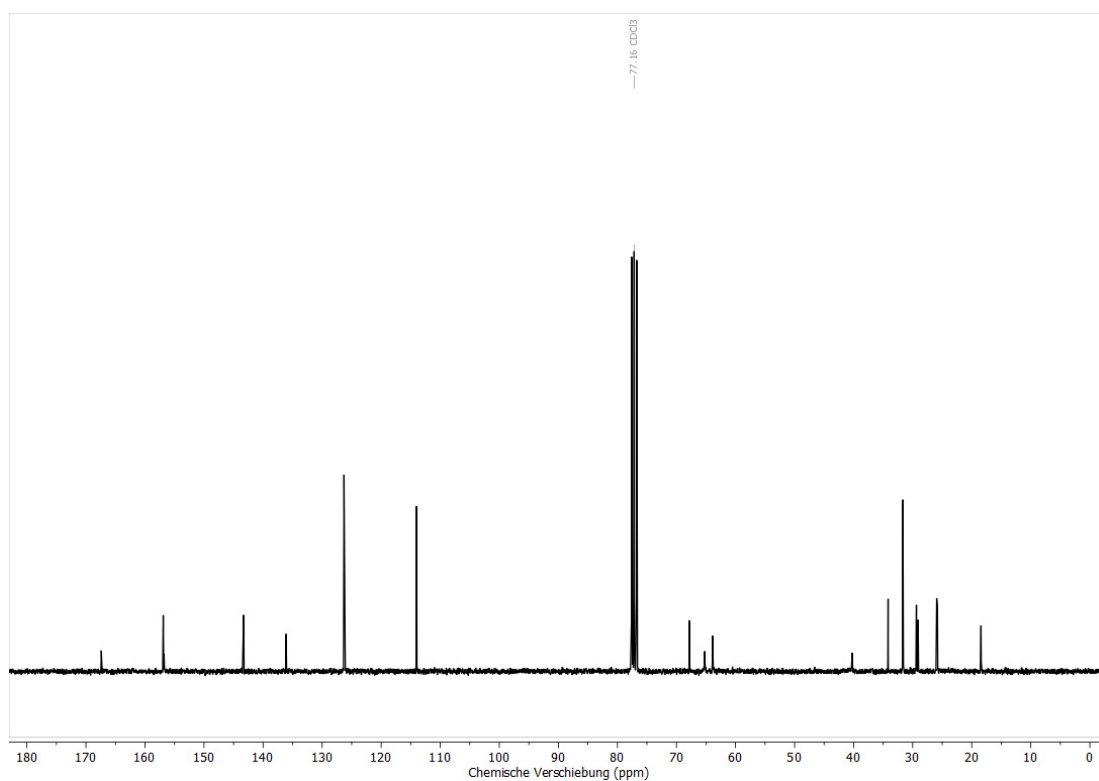
Anhang 16: ^{13}C -NMR-Spektrum von **7** (CDCl_3 , 75 MHz).



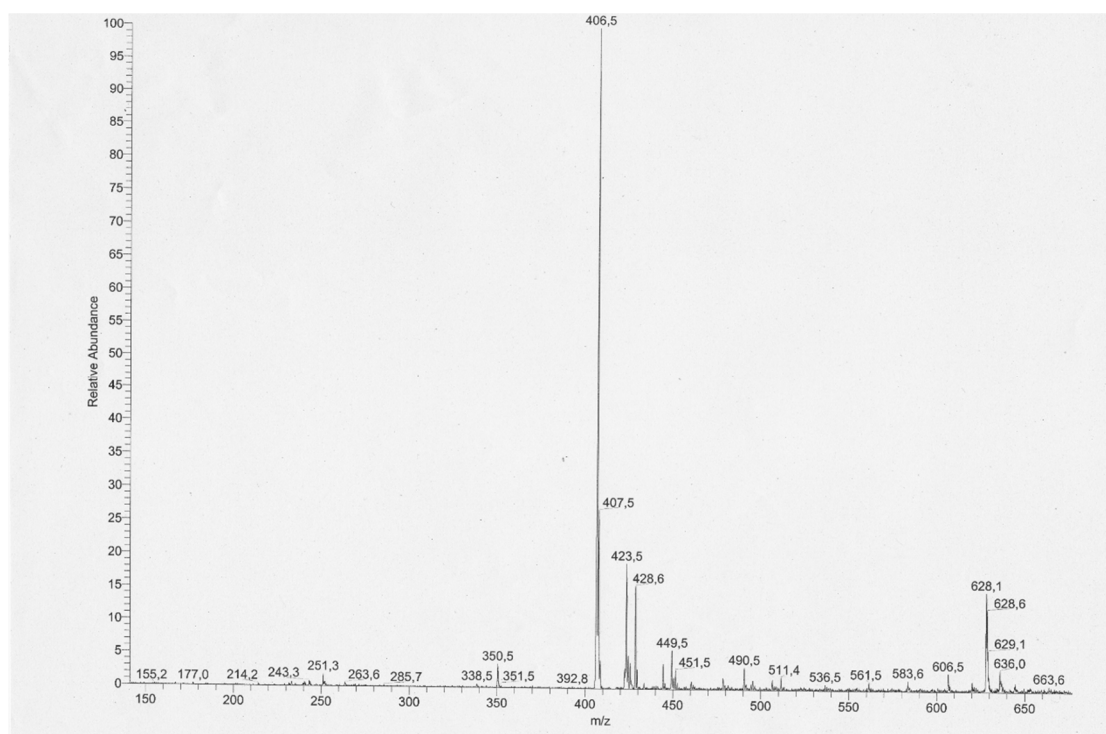
Anhang 17: ESI-MS-Spektrum von **7** (Positivmodus).



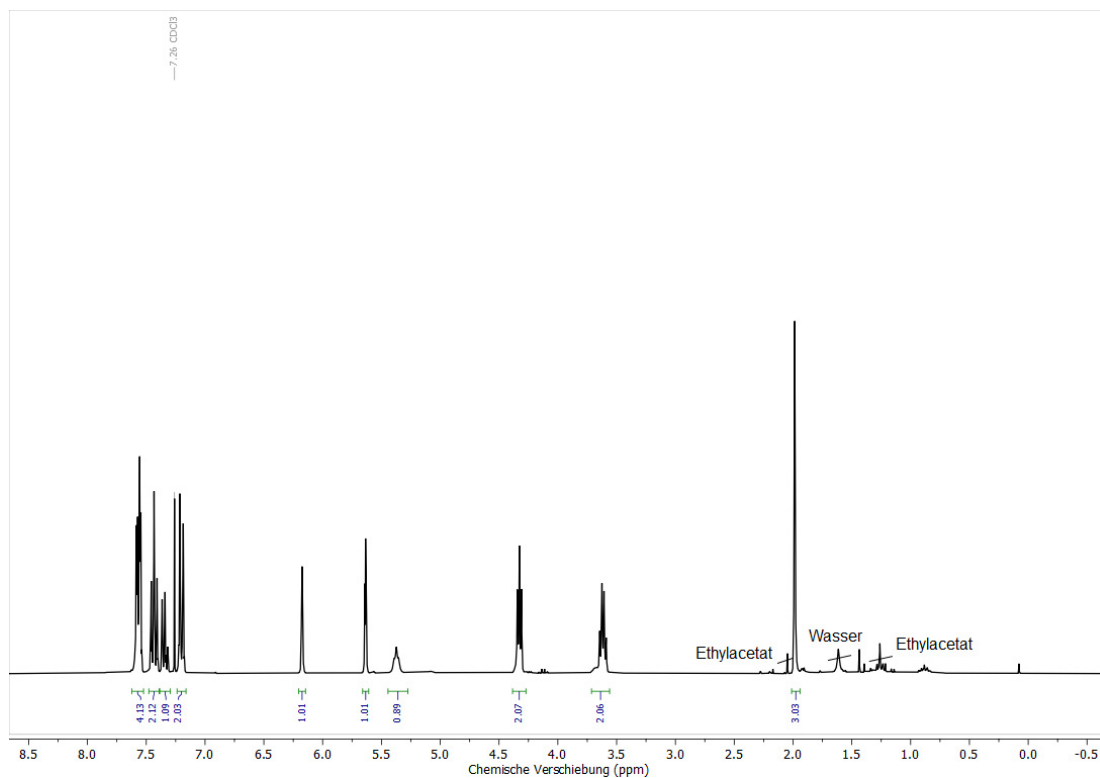
Anhang 18: ^1H -NMR-Spektrum von **8** (CDCl_3 , 300 MHz).



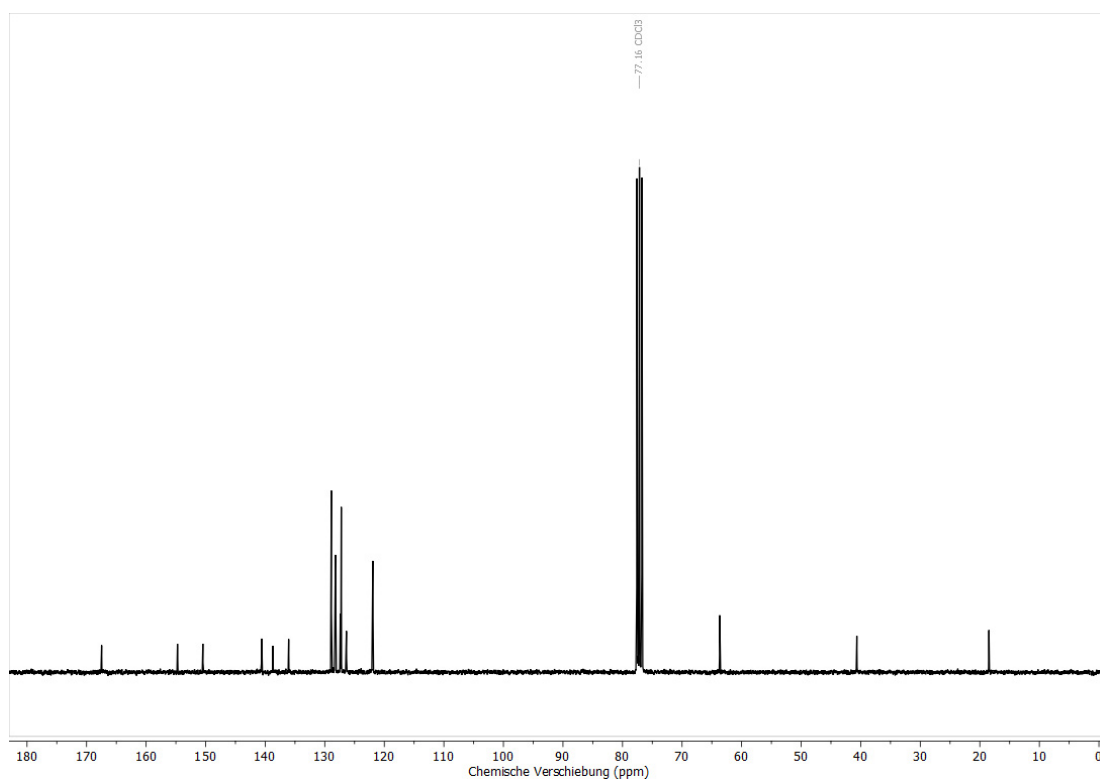
Anhang 19: ^{13}C -NMR-Spektrum von **8** (CDCl_3 , 75 MHz).



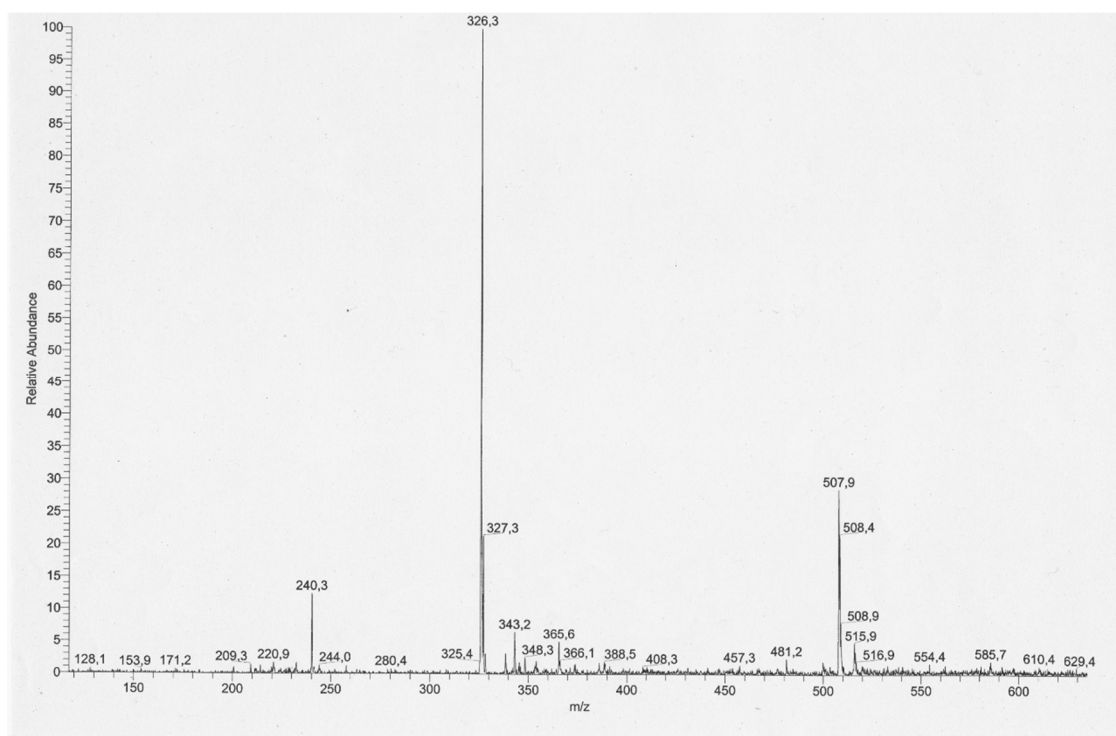
Anhang 20: ESI-MS-Spektrum von **8** (Positivmodus).



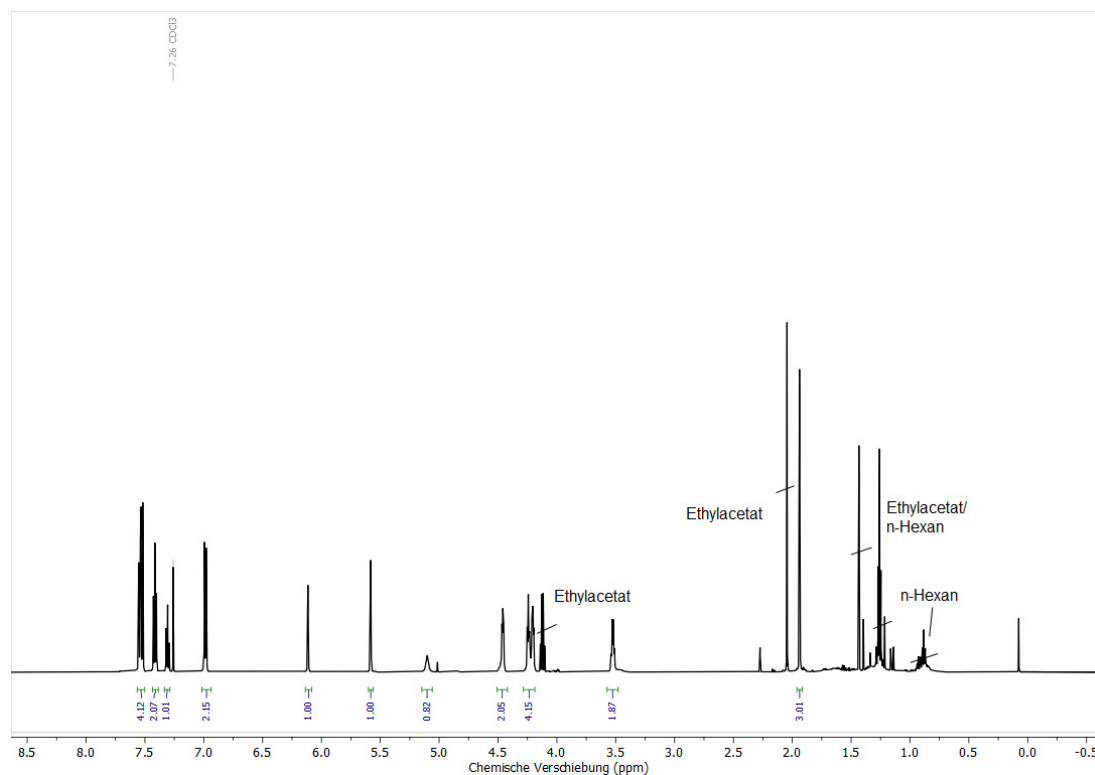
Anhang 21: ^1H -NMR-Spektrum von **9** (CDCl_3 , 300 MHz).



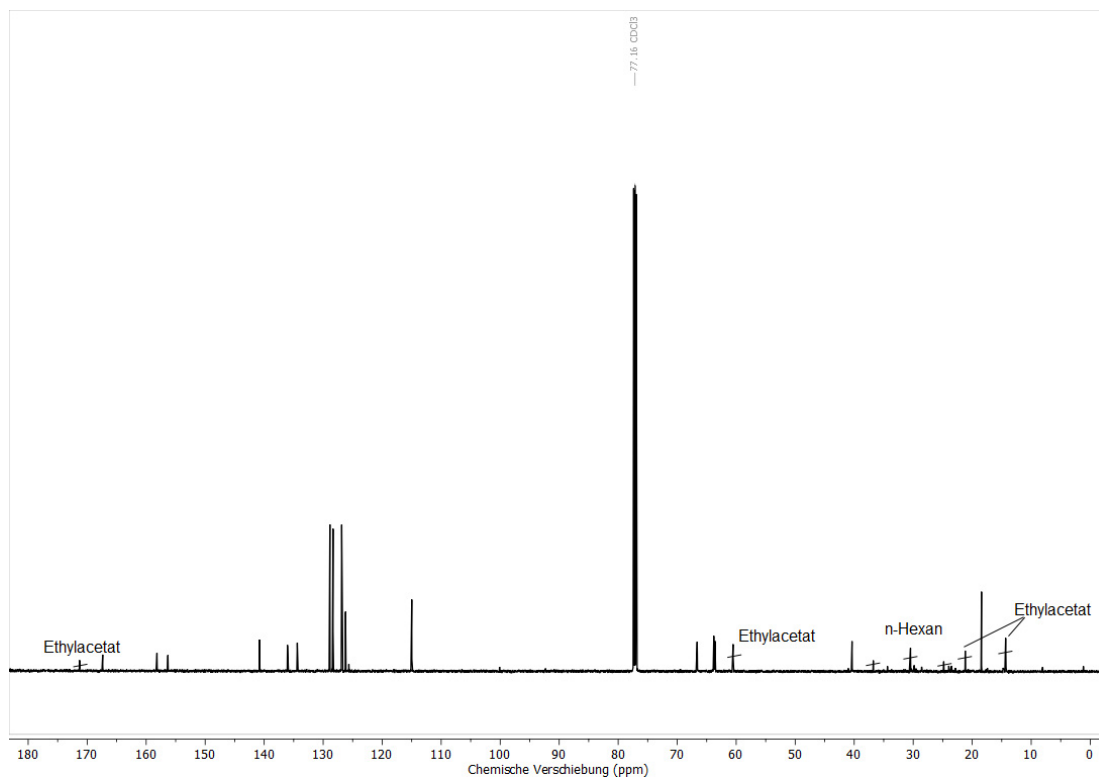
Anhang 22: ^{13}C -NMR-Spektrum von **9** (CDCl_3 , 75 MHz).



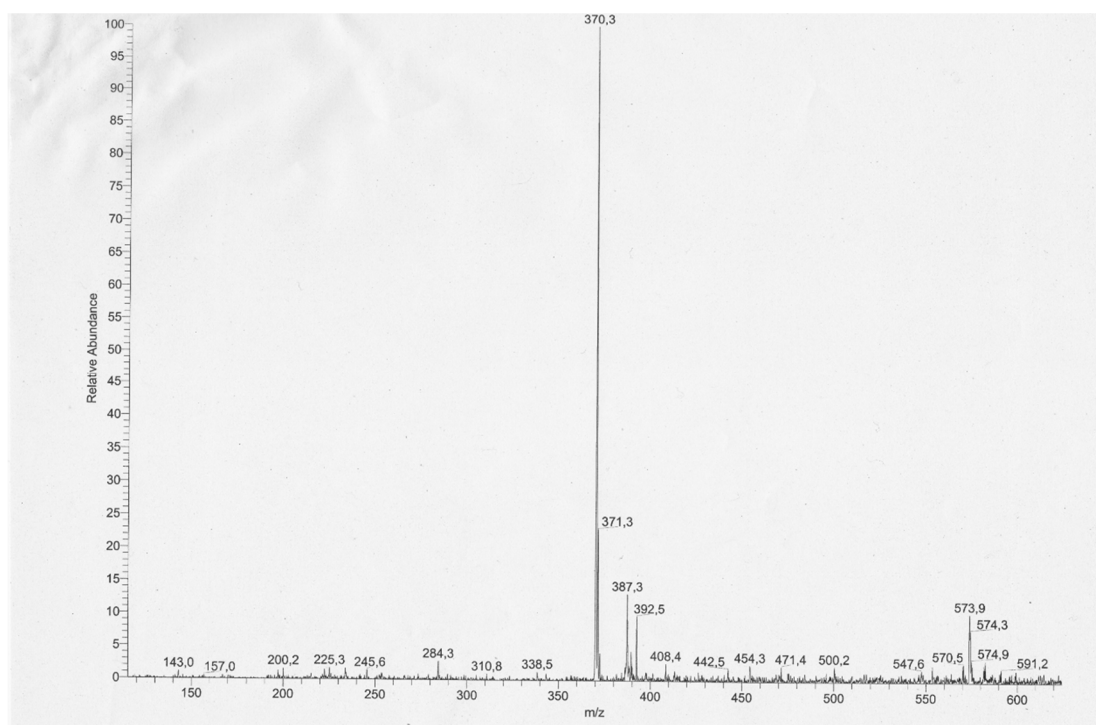
Anhang 23: ESI-MS-Spektrum von **9** (Positivmodus).



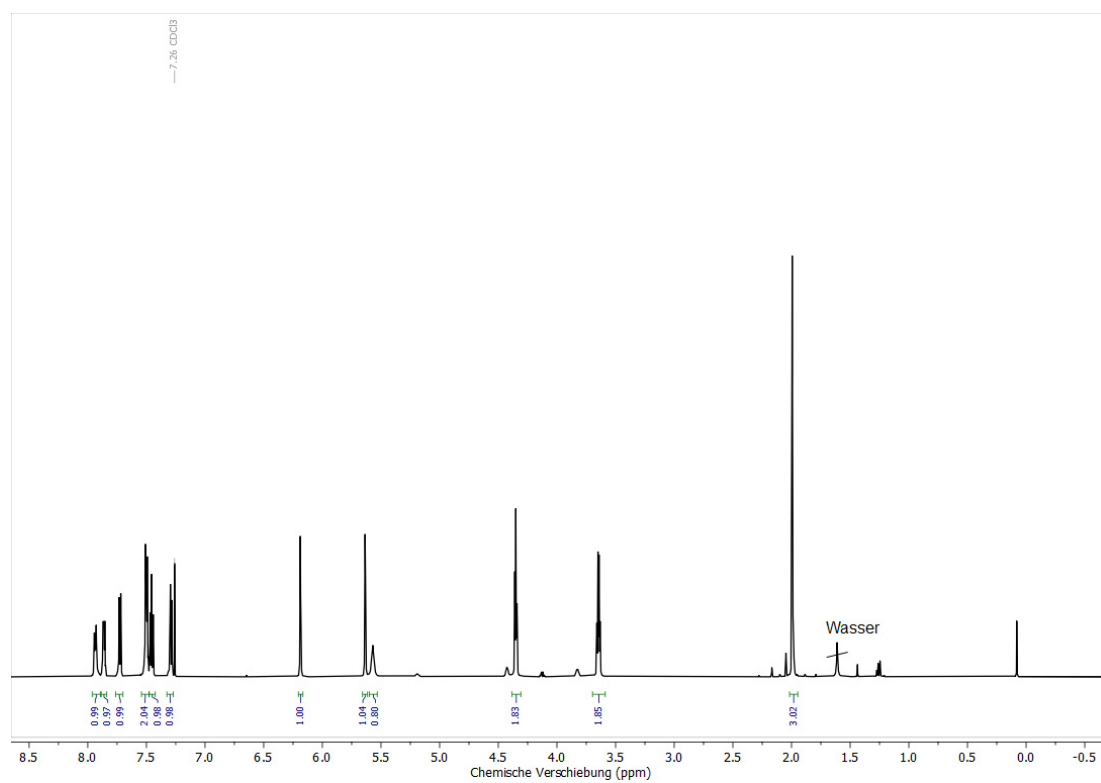
Anhang 24: ^1H -NMR-Spektrum von **10** (CDCl_3 , 600 MHz).



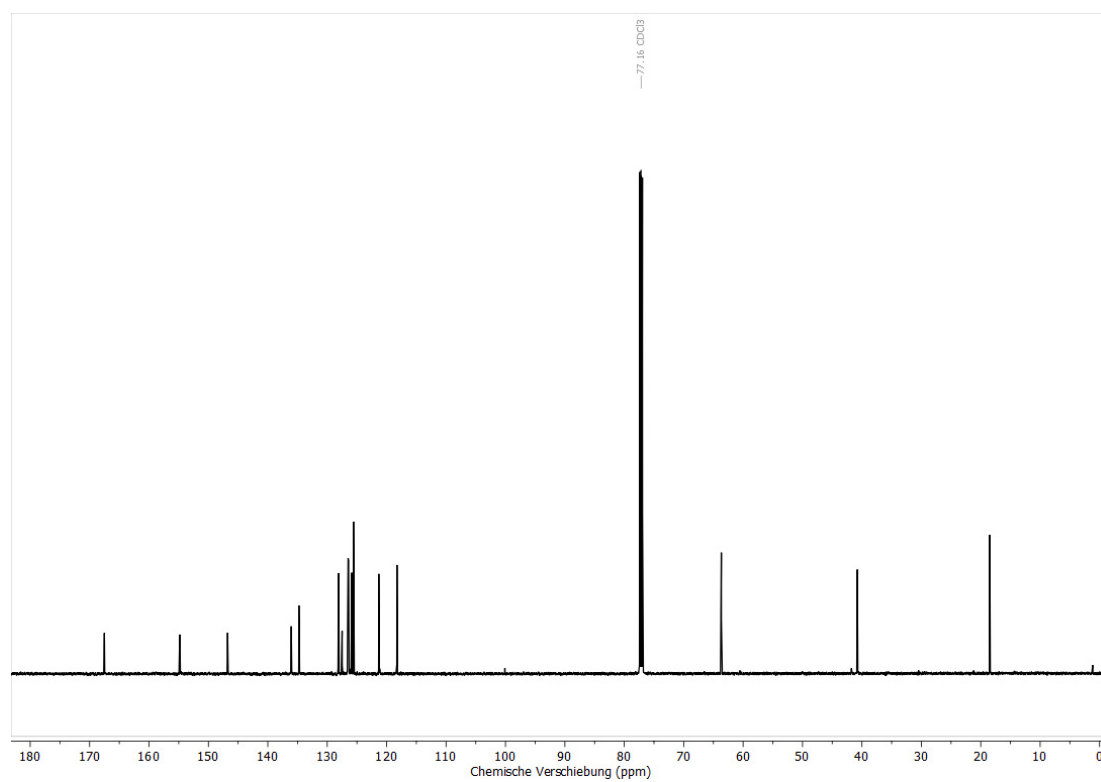
Anhang 25: ^{13}C -NMR-Spektrum von **10** (CDCl_3 , 151 MHz).



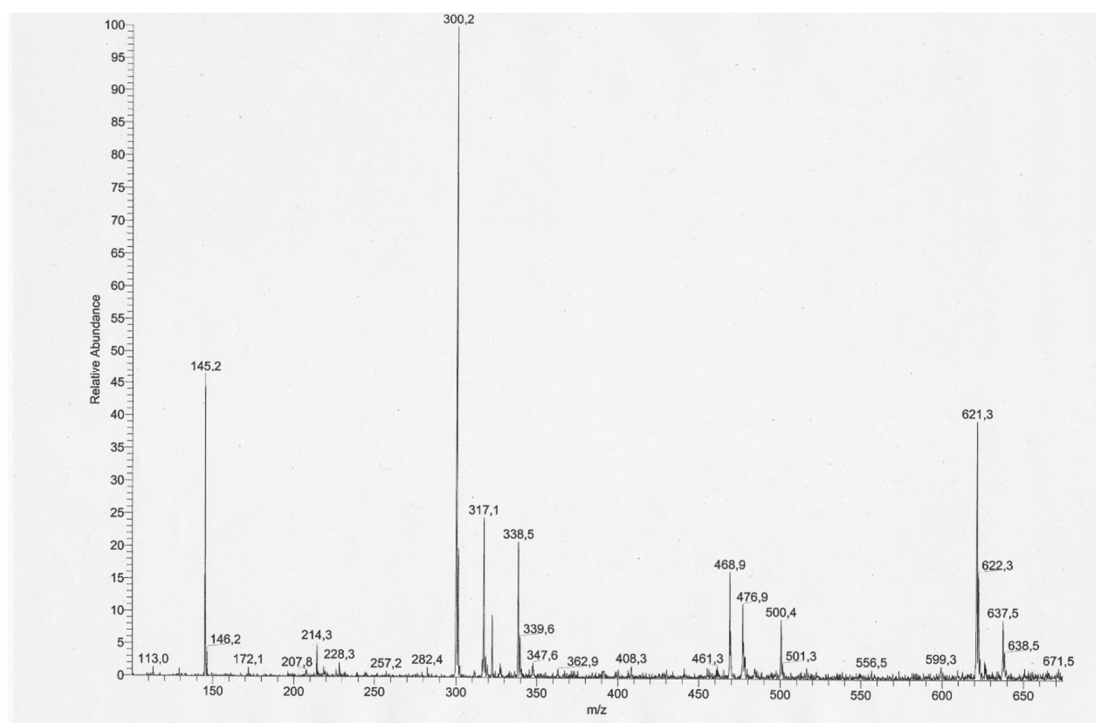
Anhang 26: ESI-MS-Spektrum von **10** (Positivmodus).



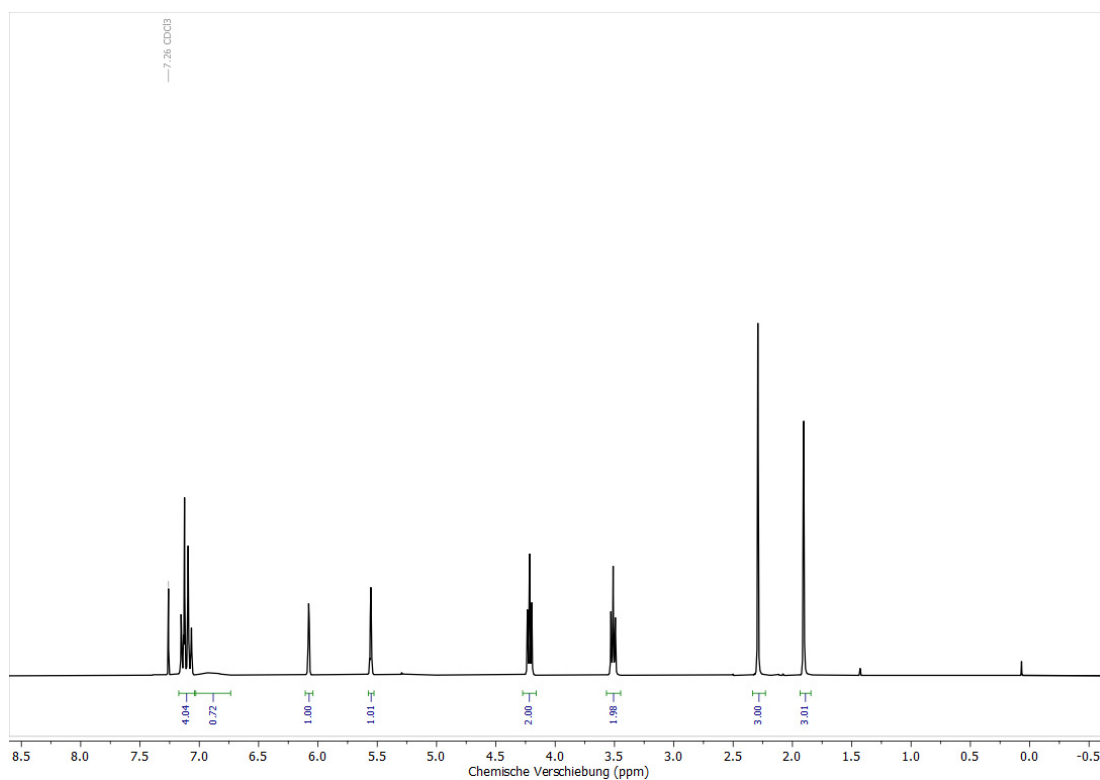
Anhang 27: ^1H -NMR-Spektrum von **11** (CDCl_3 , 600 MHz).



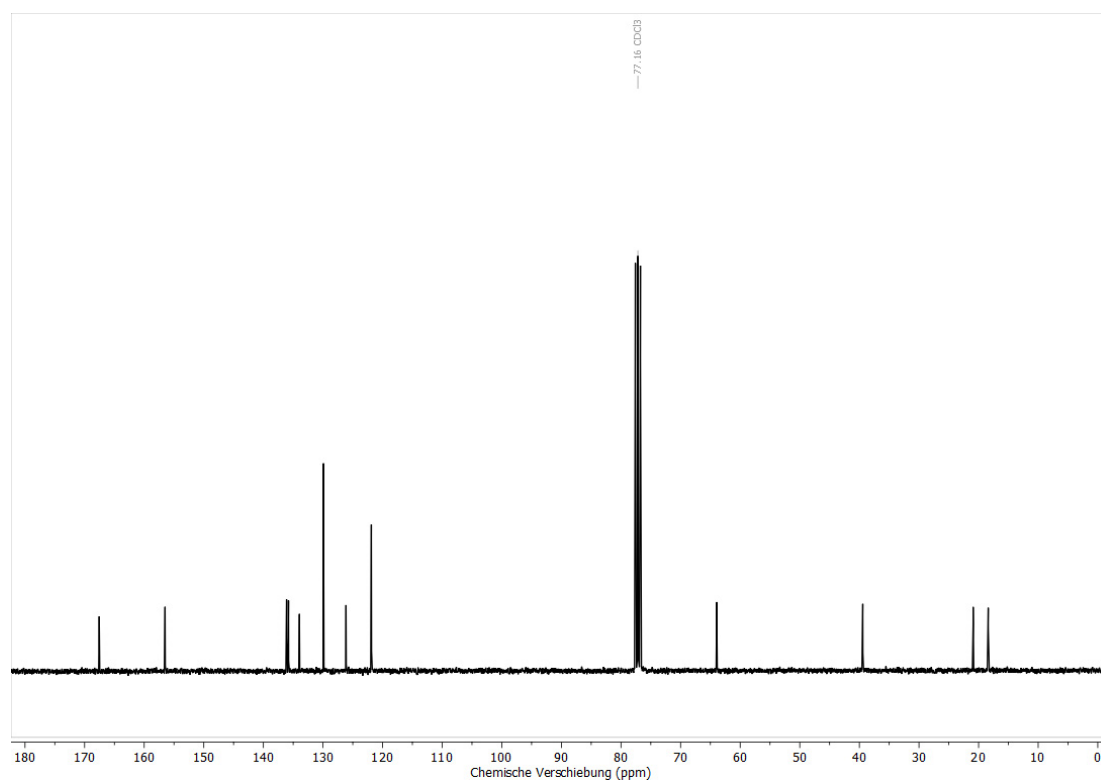
Anhang 28: ^{13}C -NMR-Spektrum von **11** (CDCl_3 , 151 MHz).



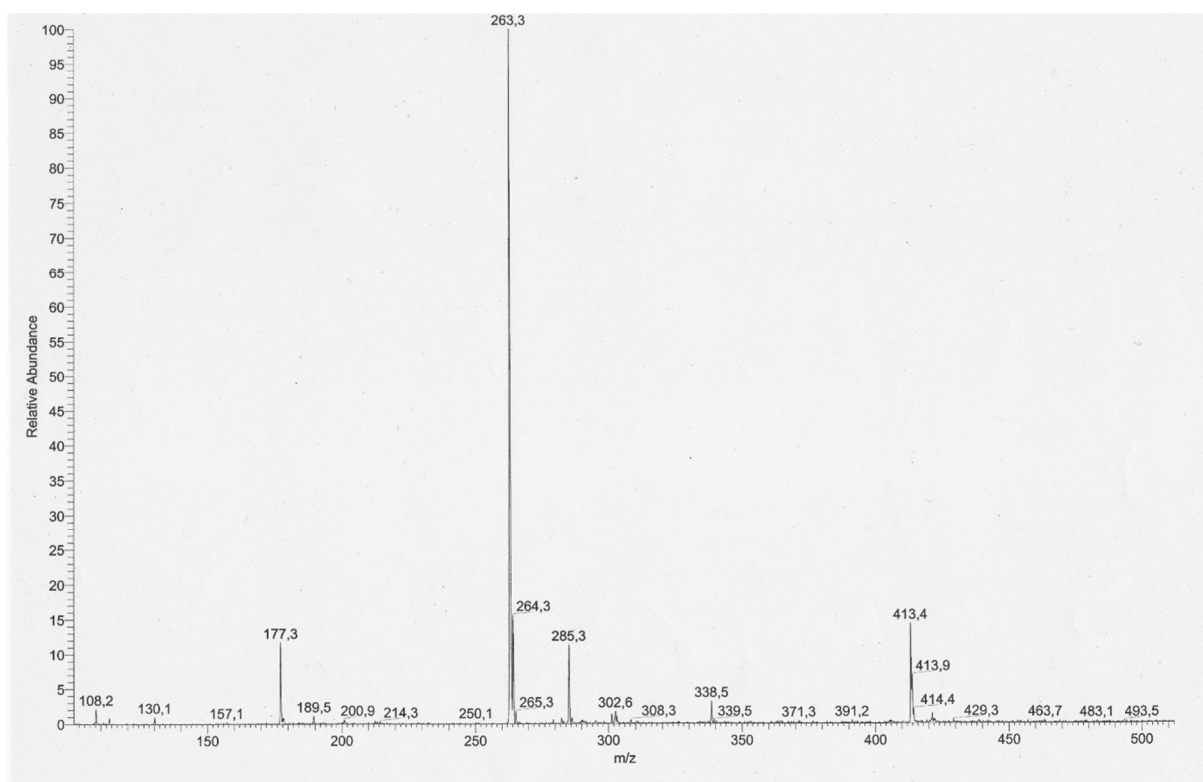
Anhang 29: ESI-MS-Spektrum von **11** (Positivmodus).



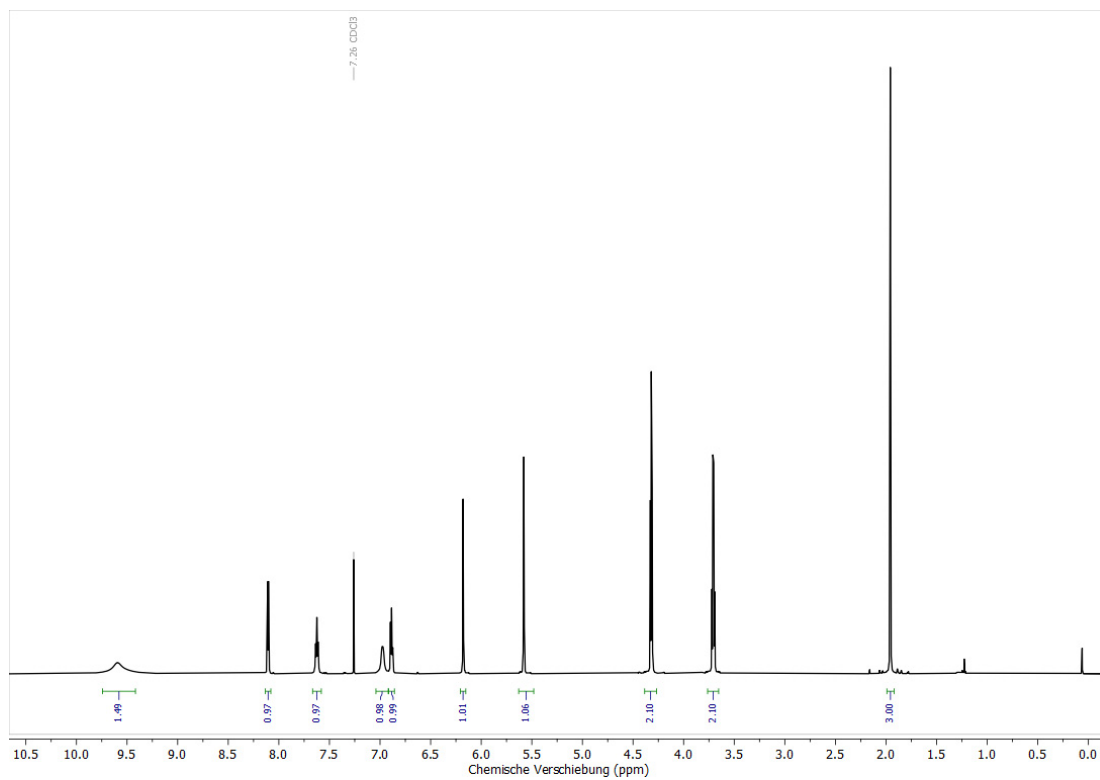
Anhang 30: ^1H -NMR-Spektrum von **12** (CDCl_3 , 300 MHz).



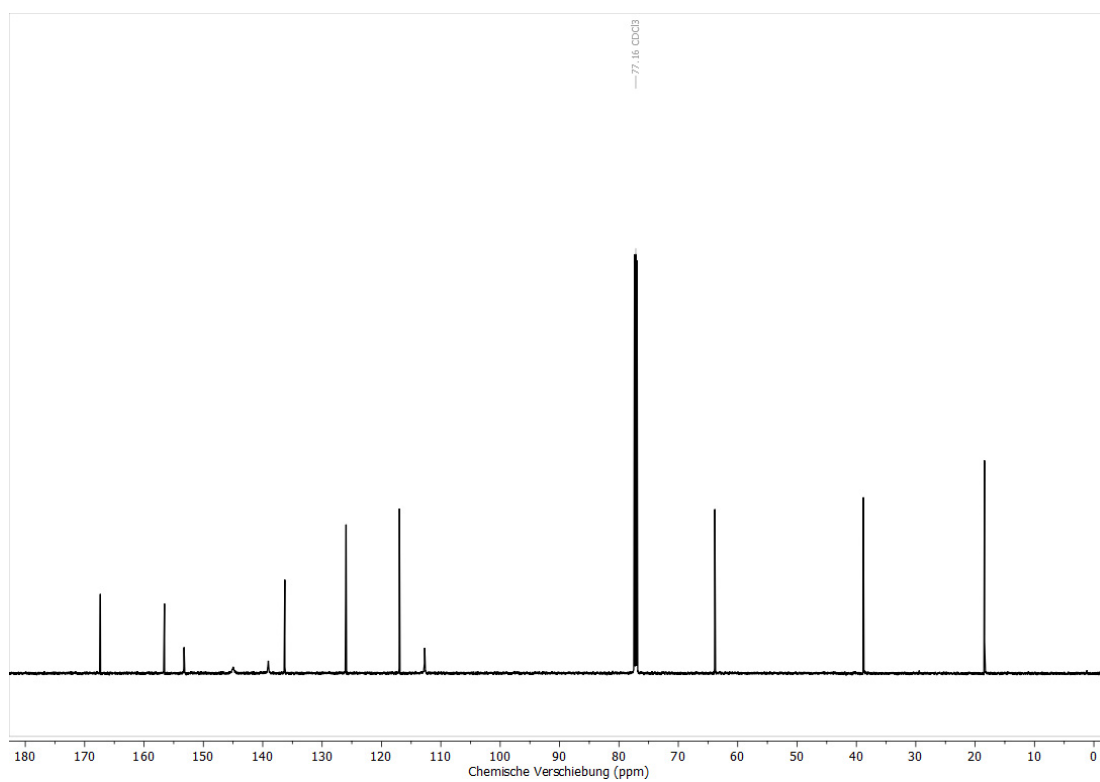
Anhang 31: ^{13}C -NMR-Spektrum von **12** (CDCl_3 , 75 MHz).



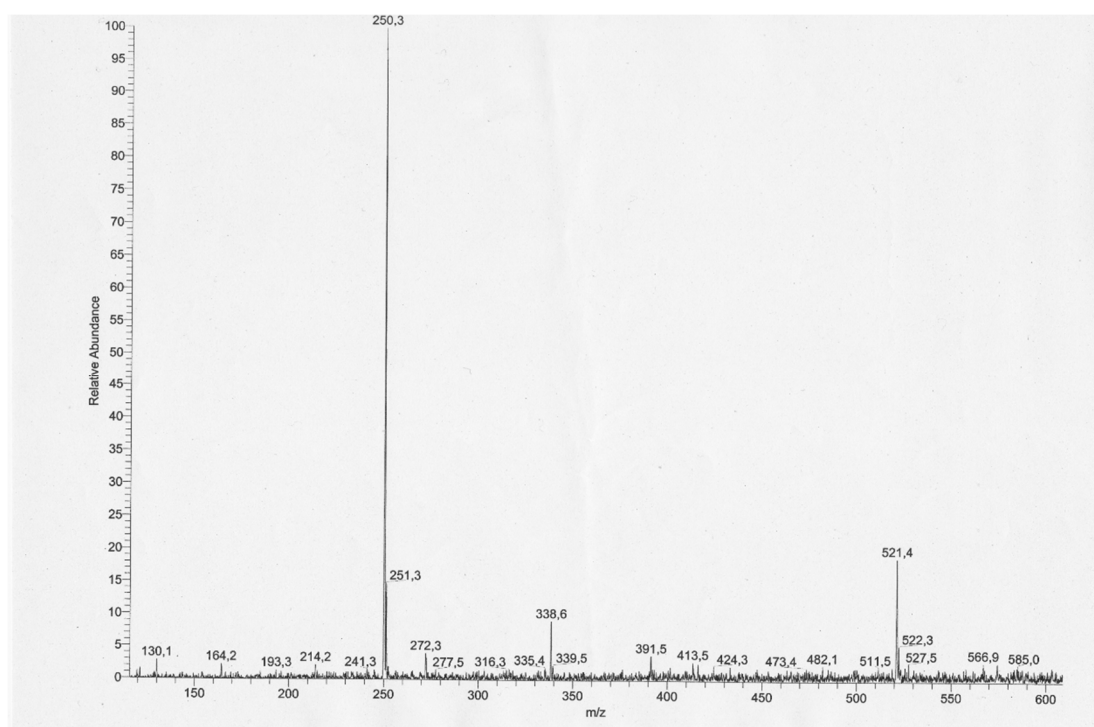
Anhang 32: ESI-MS-Spektrum von **12** (Positivmodus).



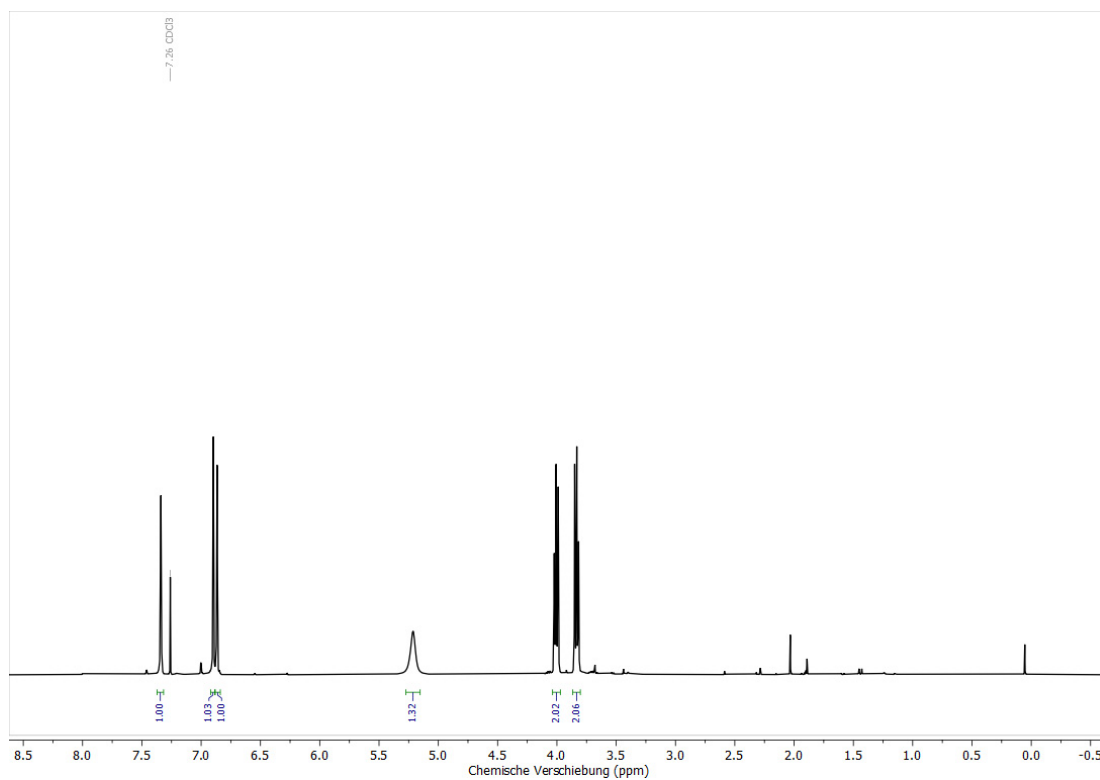
Anhang 33: ^1H -NMR-Spektrum von **13** (CDCl_3 , 600 MHz).



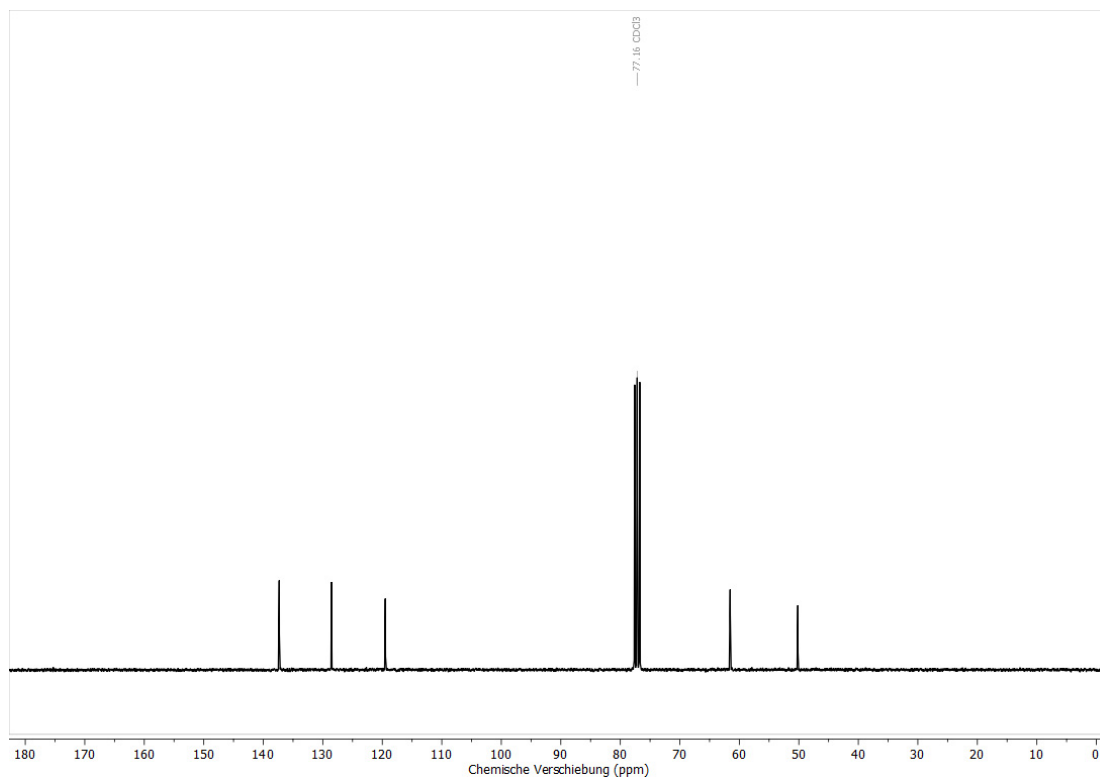
Anhang 34: ^{13}C -NMR-Spektrum von **13** (CDCl_3 , 151 MHz).



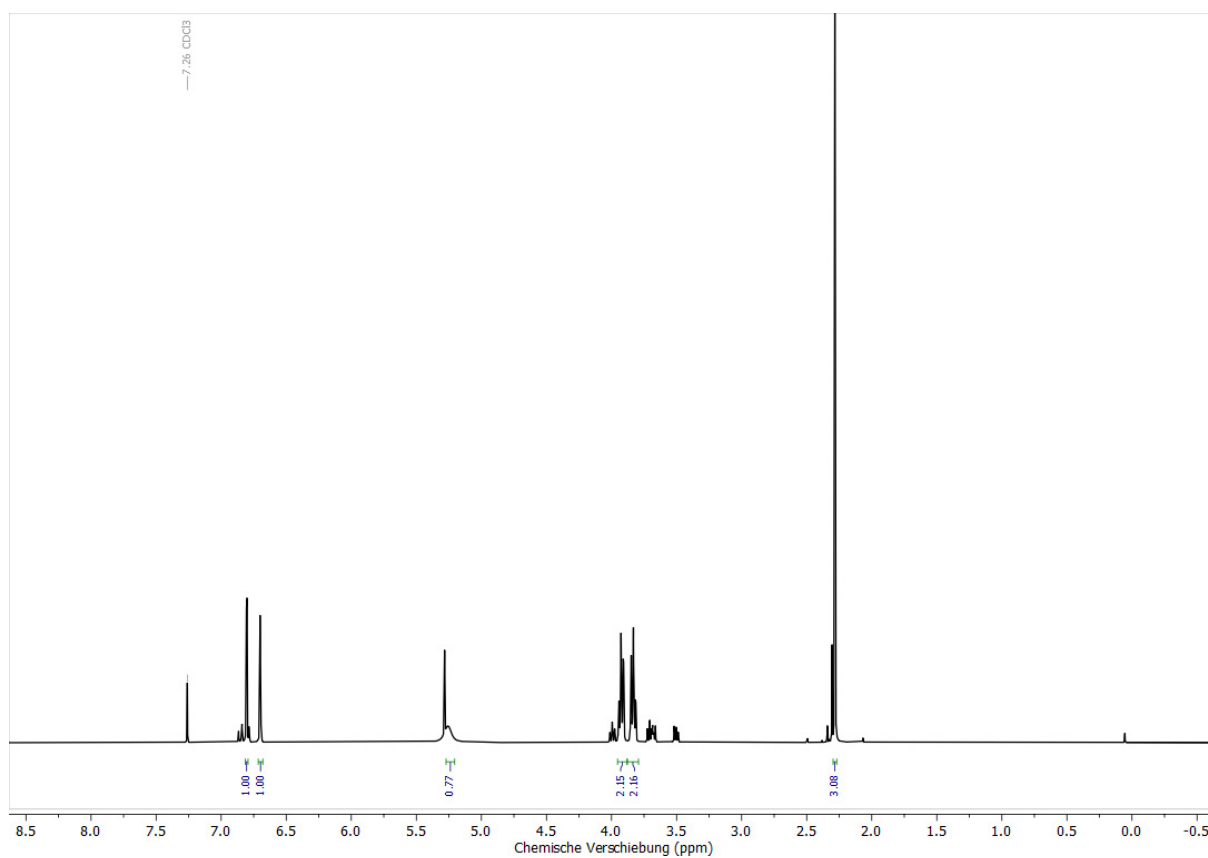
Anhang 35: ESI-MS-Spektrum von **13** (Positivmodus).



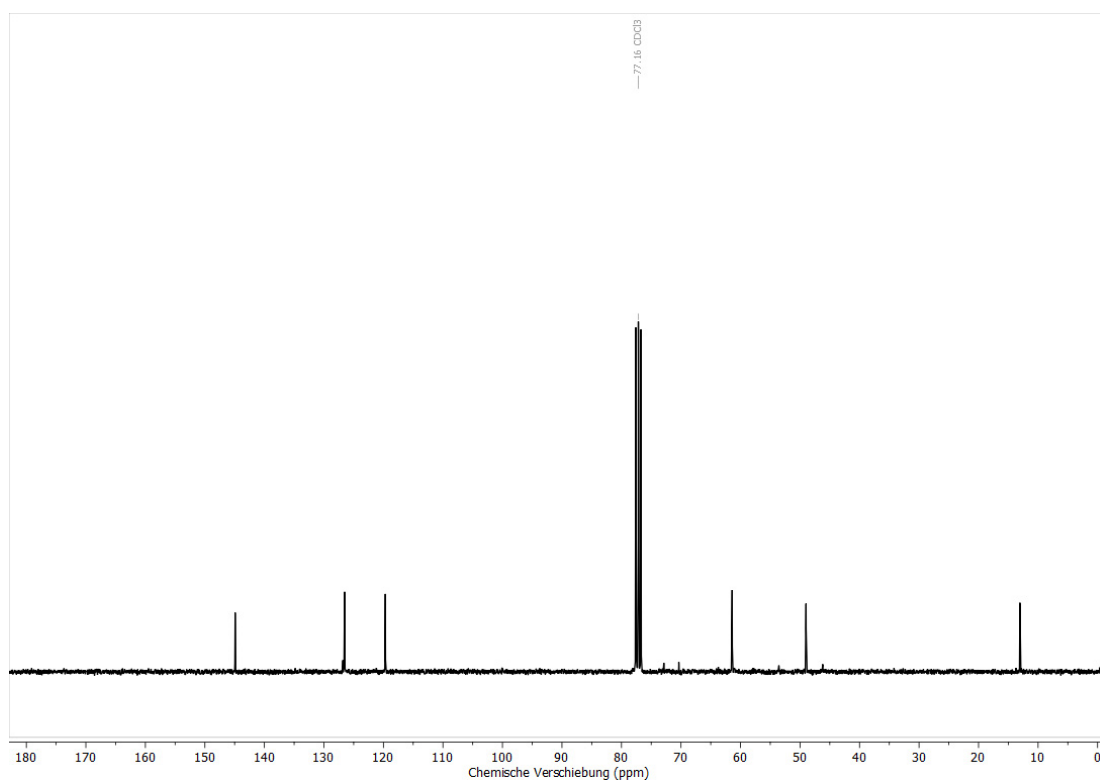
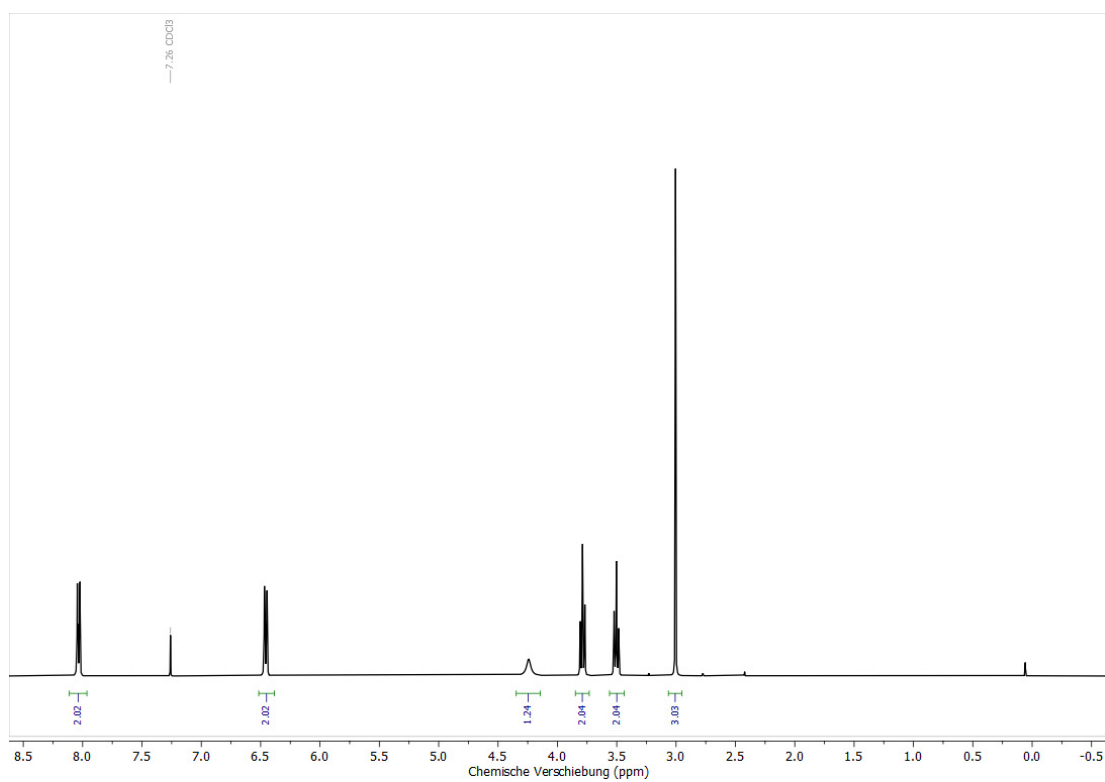
Anhang 36: ^1H -NMR-Spektrum von **14** (CDCl_3 , 300 MHz).

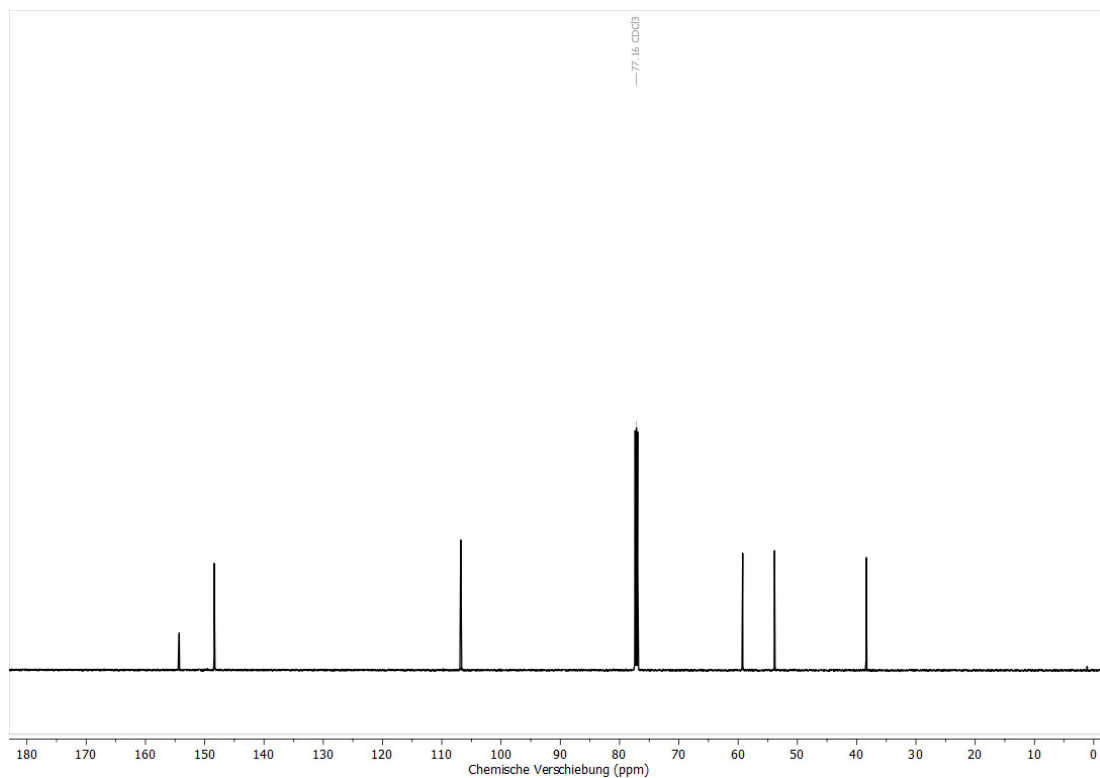


Anhang 37: ^{13}C -NMR-Spektrum von **14** (CDCl_3 , 75 MHz).

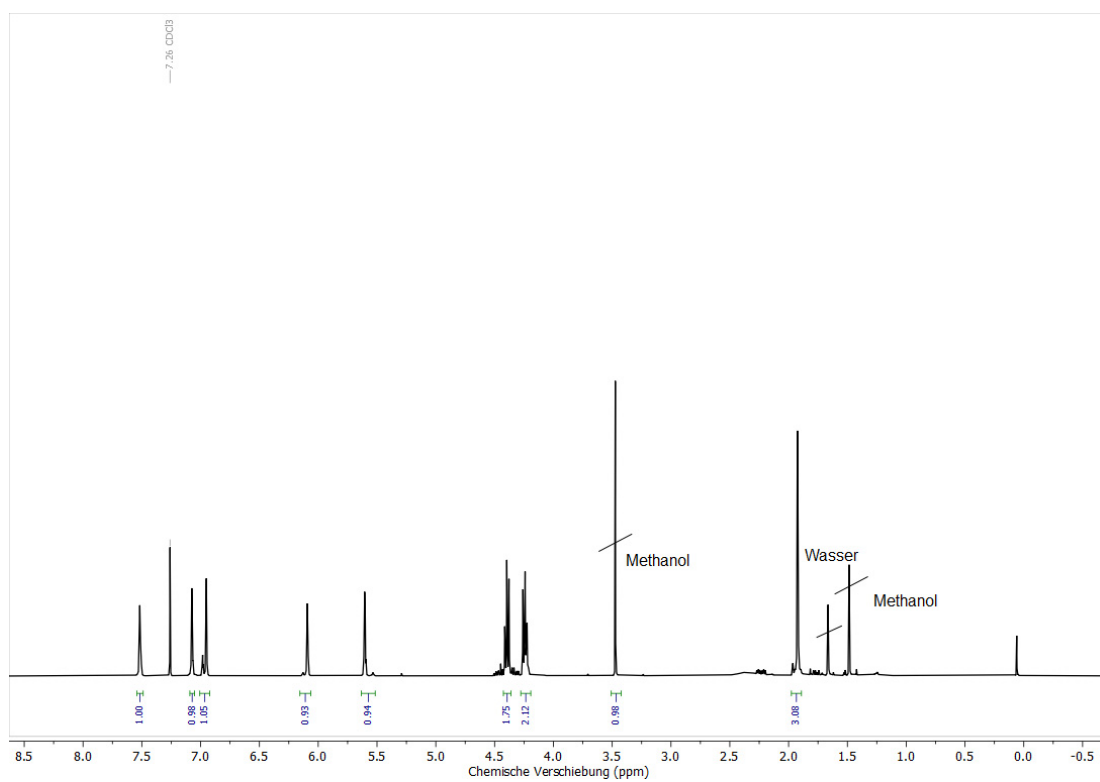


Anhang 38: ^1H -NMR-Spektrum von **15** (CDCl_3 , 300 MHz).

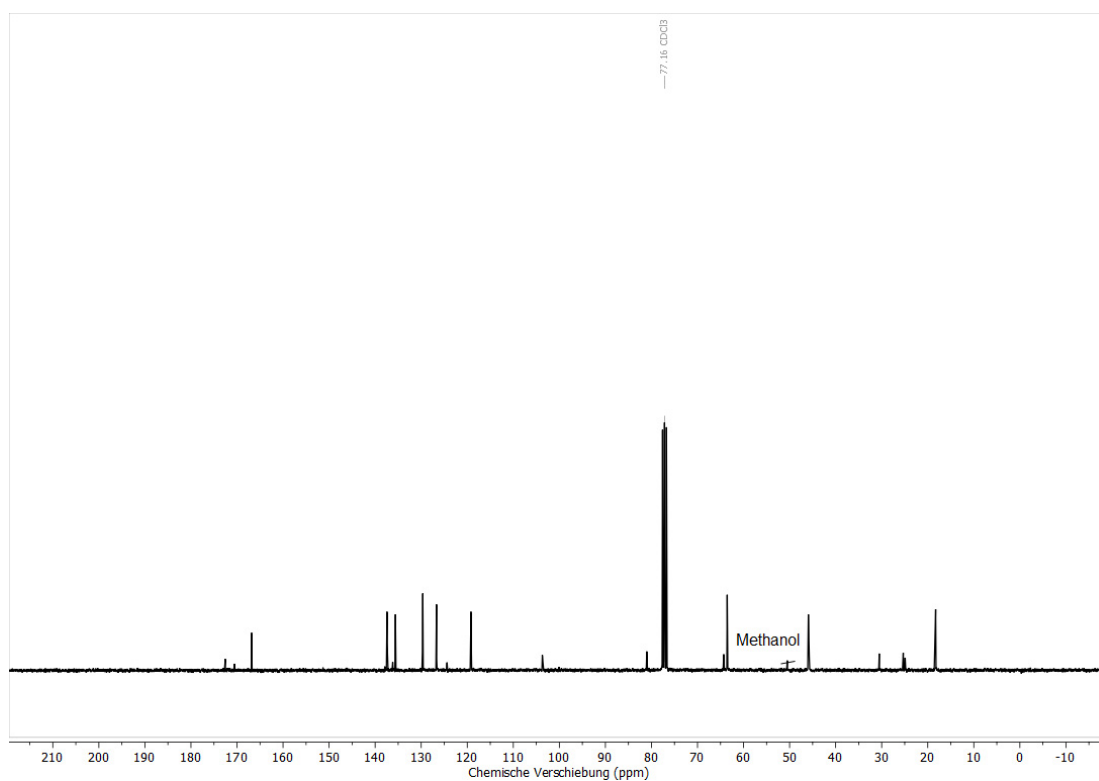
Anhang 39: ^{13}C -NMR-Spektrum von **15** (CDCl_3 , 75 MHz).Anhang 40: ^1H -NMR-Spektrum von **16** (CDCl_3 , 300 MHz).



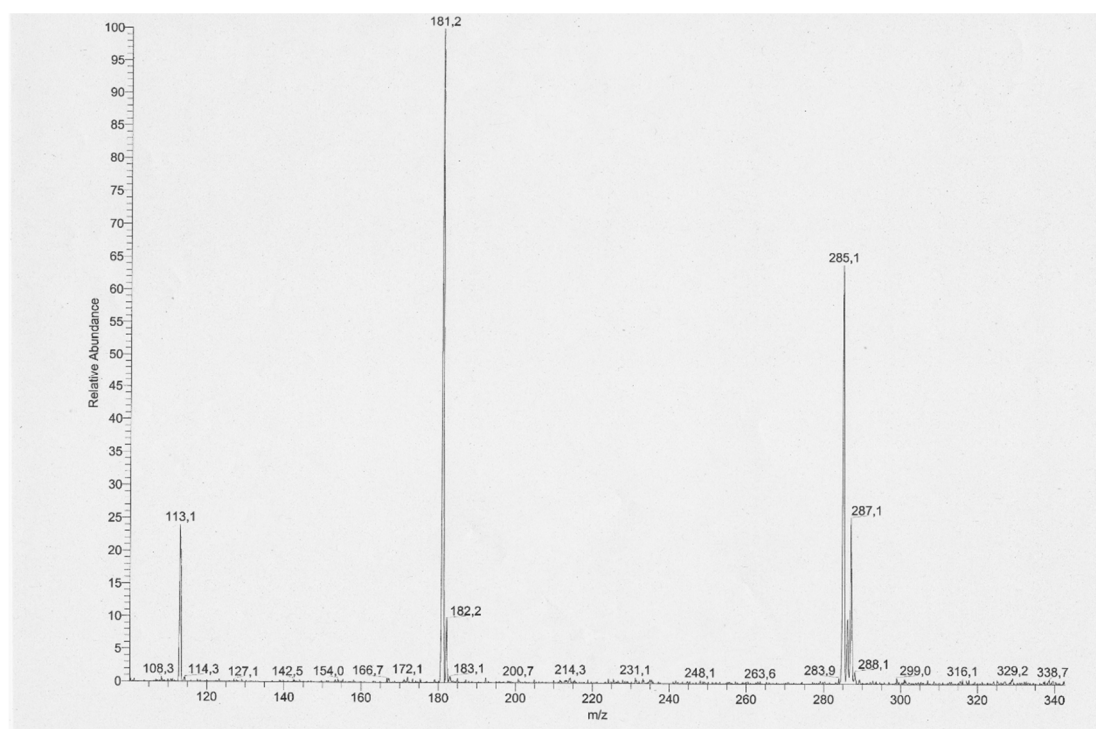
Anhang 41: ^{13}C -NMR-Spektrum von **16** (CDCl_3 , 151 MHz).



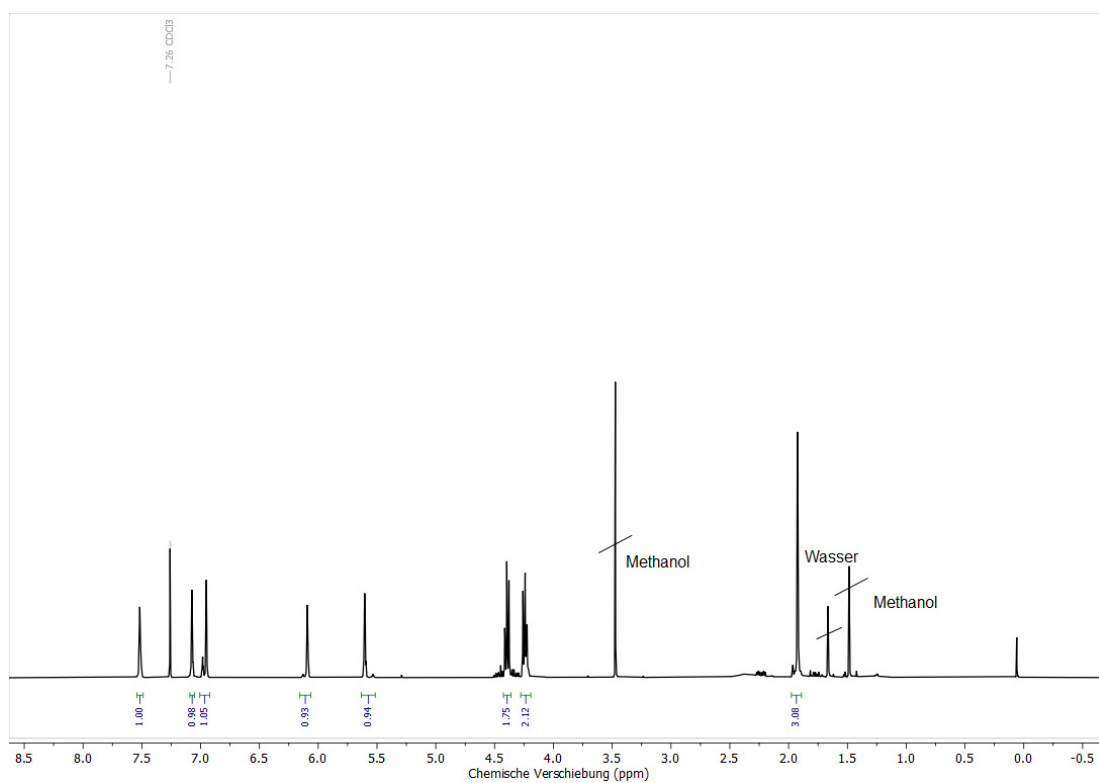
Anhang 42: ^1H -NMR-Spektrum von **17** (CDCl_3 , 300 MHz).



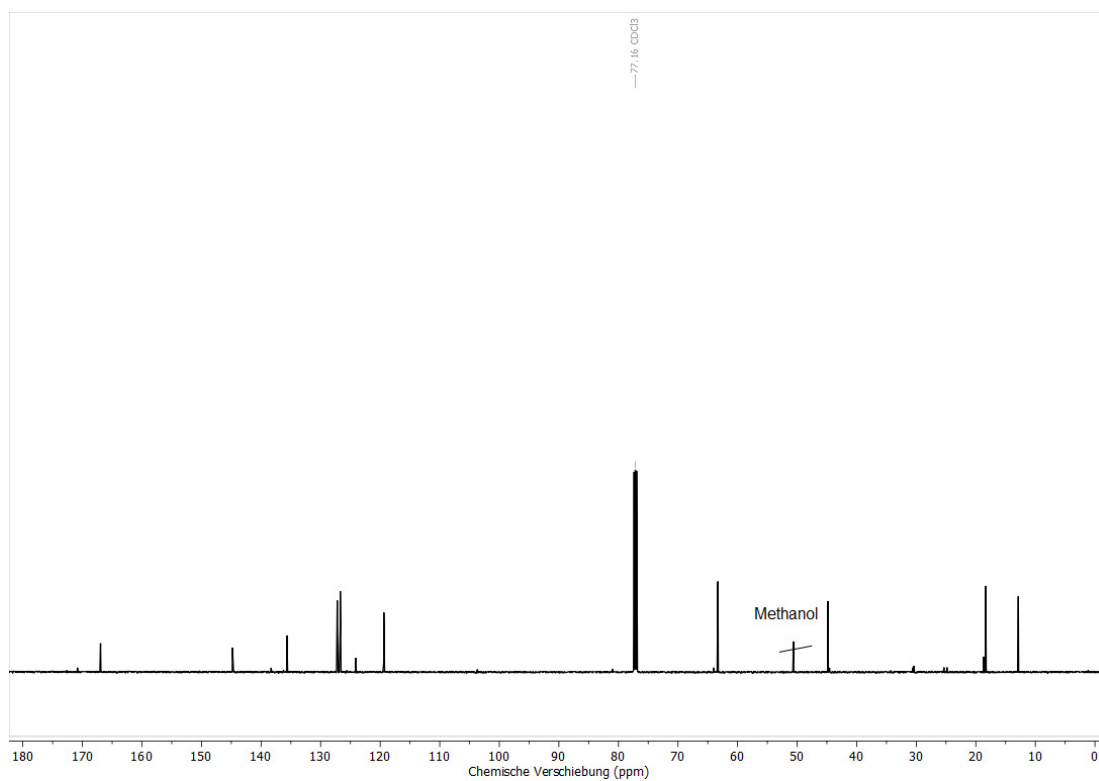
Anhang 43: ^{13}C -NMR-Spektrum von **17** (CDCl_3 , 75 MHz).



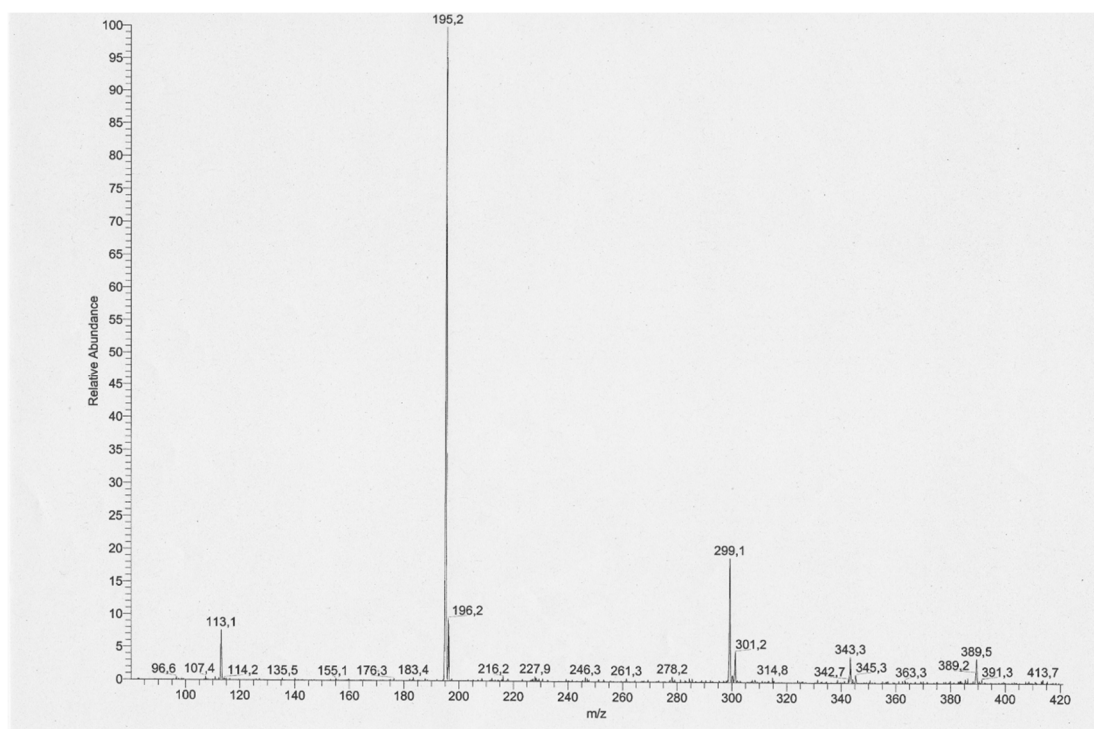
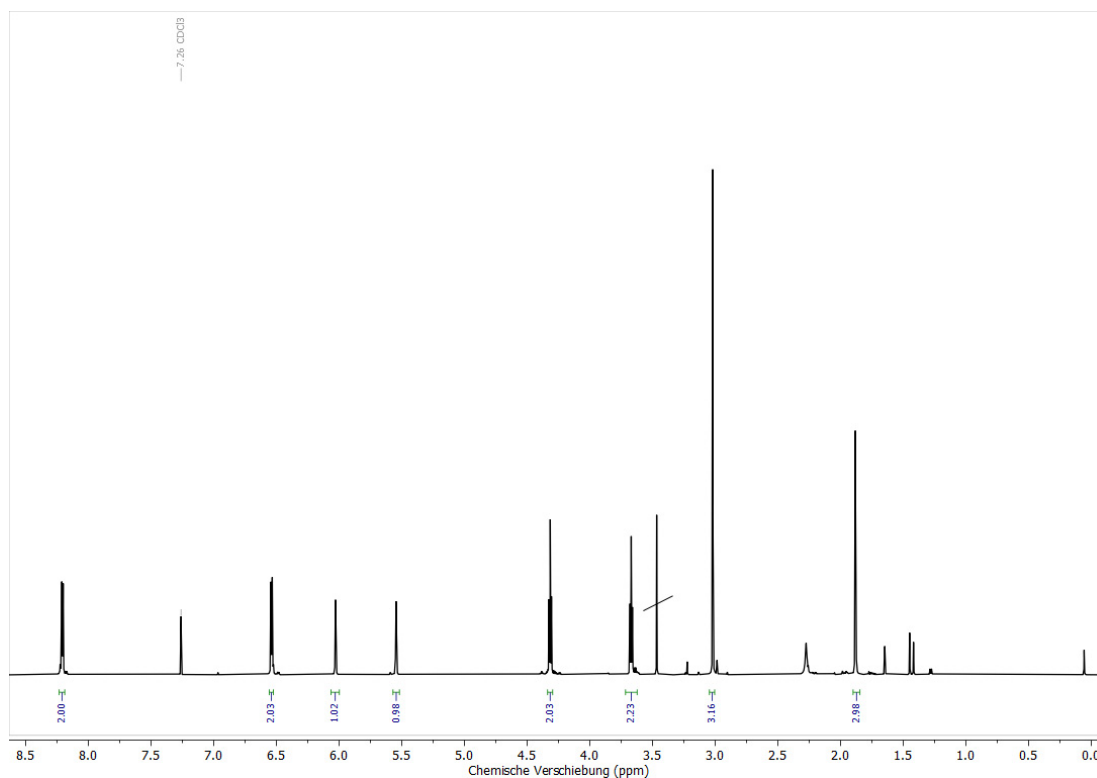
Anhang 44: ESI-MS-Spektrum von **17** (Positivmodus).

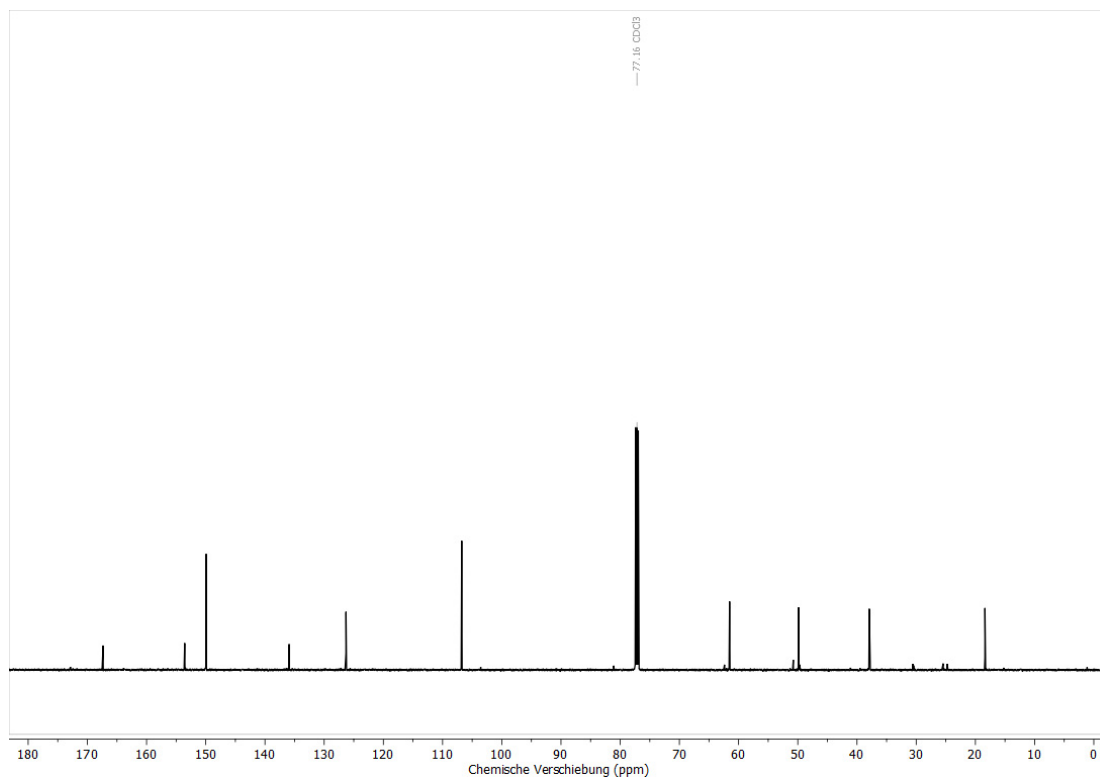


Anhang 45: ^1H -NMR-Spektrum von **18** (CDCl_3 , 300 MHz).

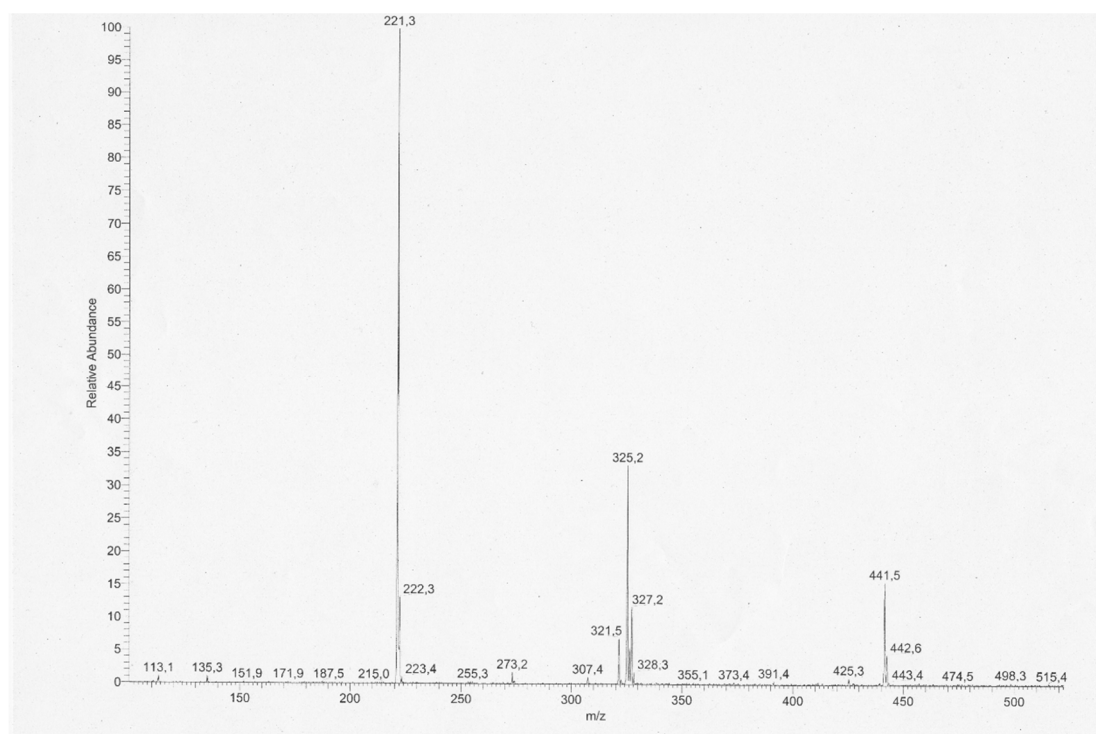


Anhang 46: ^{13}C -NMR-Spektrum von **18** (CDCl_3 , 75 MHz).

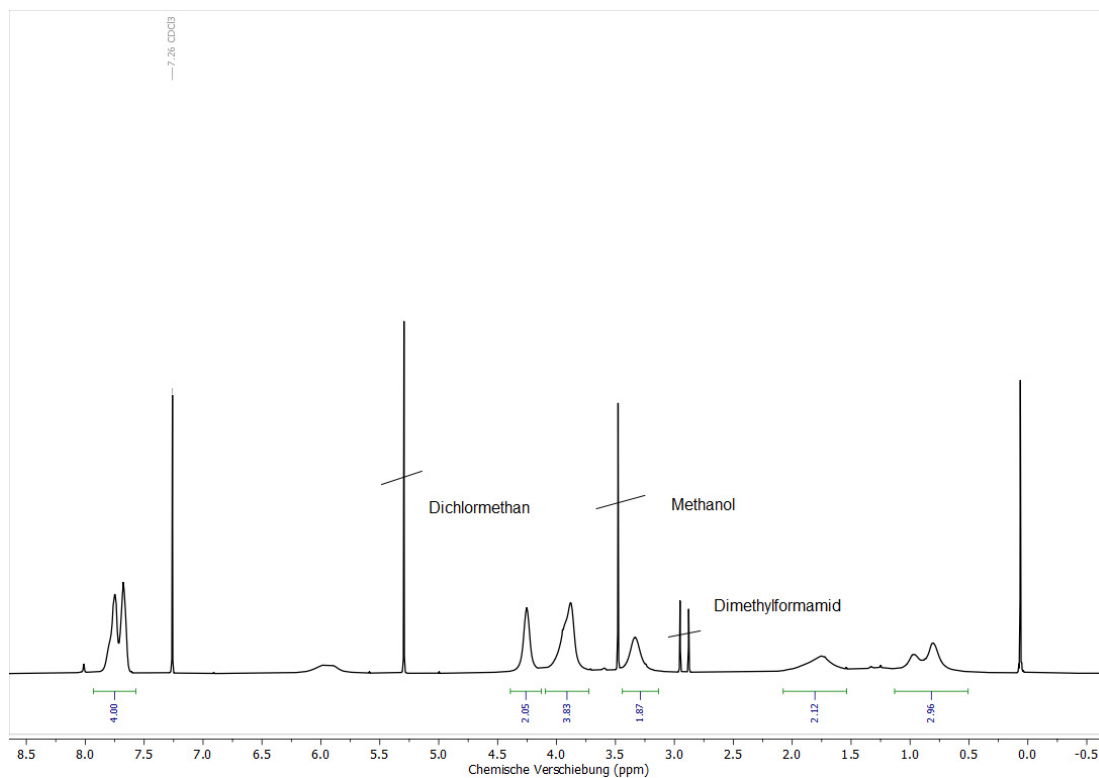
Anhang 47: ESI-MS-Spektrum von **18** (Positivmodus).Anhang 48: ^1H -NMR-Spektrum von **19** (CDCl_3 , 600 MHz).



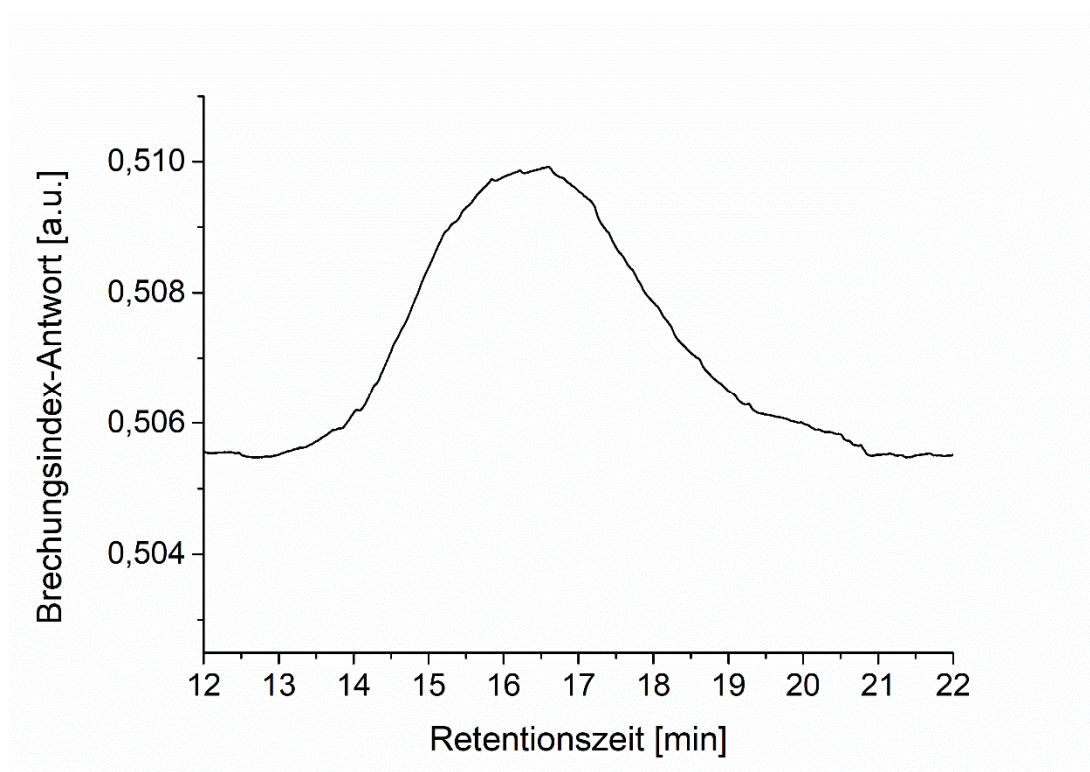
Anhang 49: ^{13}C -NMR-Spektrum von **19** (CDCl_3 , 151 MHz).



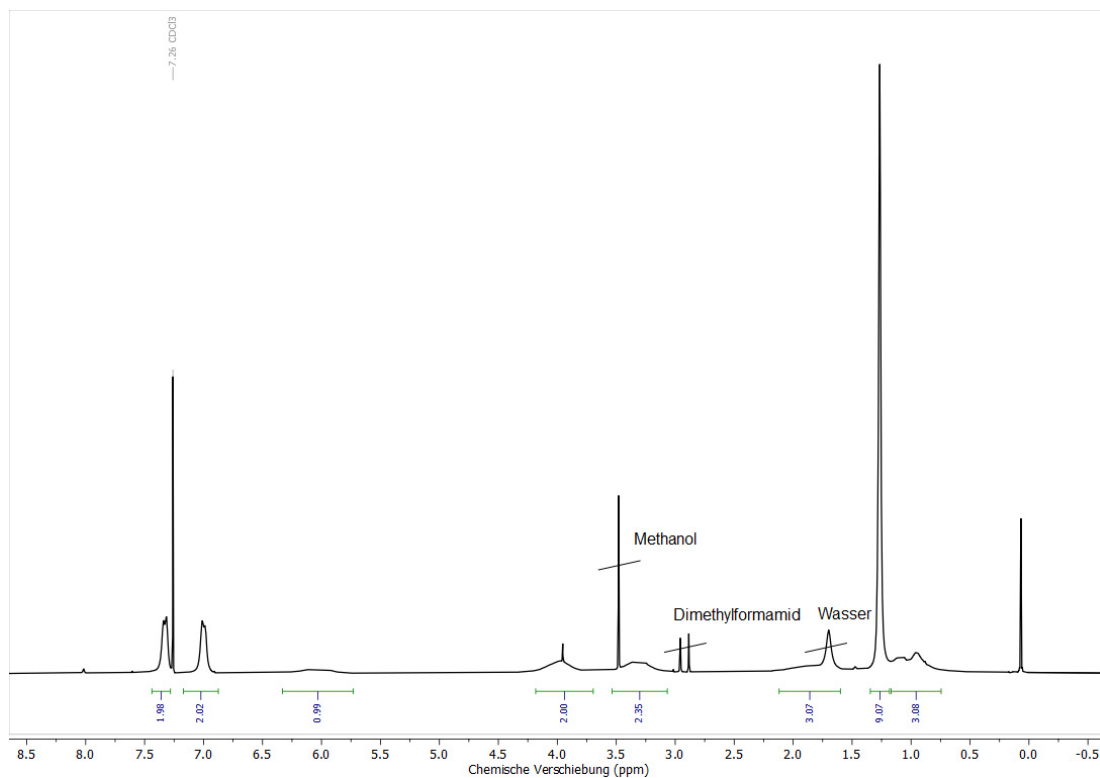
Anhang 50: ESI-MS-Spektrum von **19** (Positivmodus).



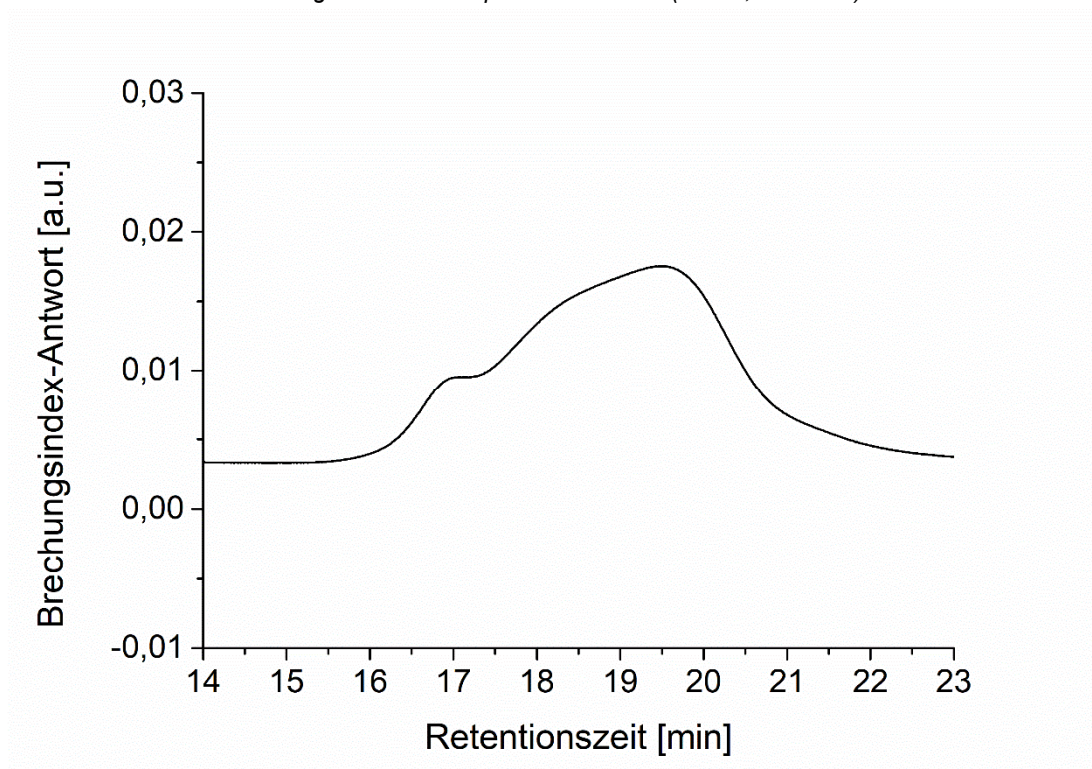
Anhang 51: ^1H -NMR-Spektrum von **P_H1** (CDCl_3 , 300 MHz).



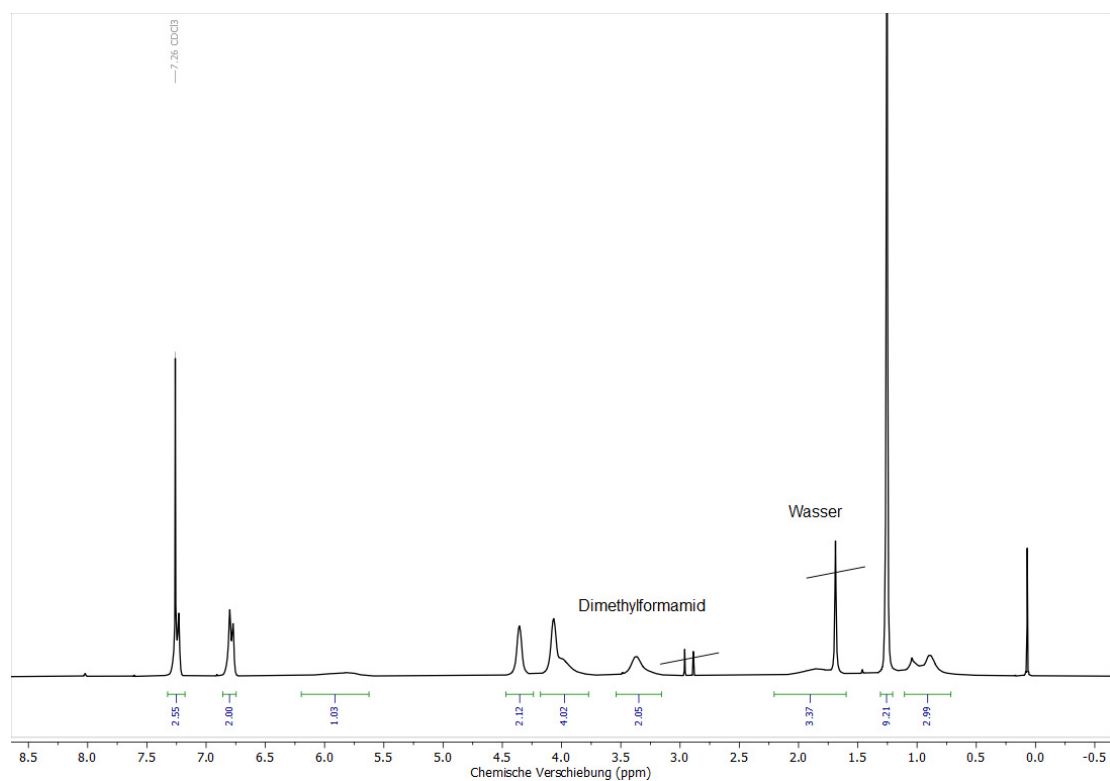
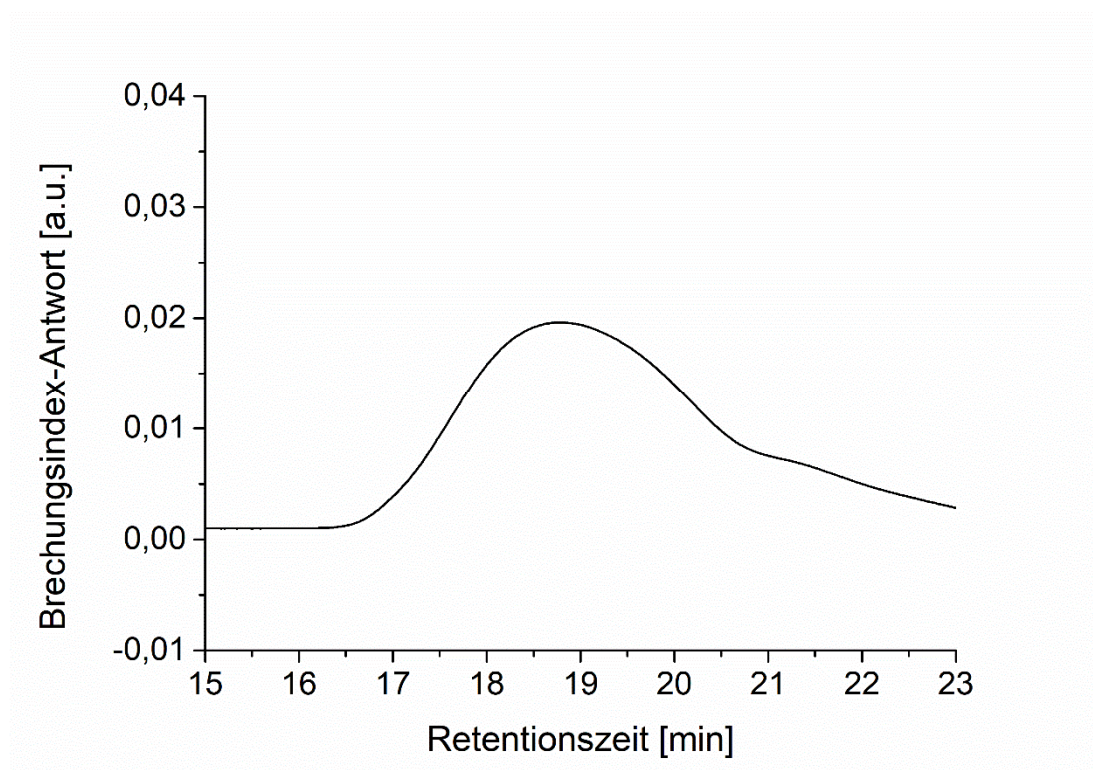
Anhang 52: GPC-Eluogramm von **P_H1** (Eluent DMF).

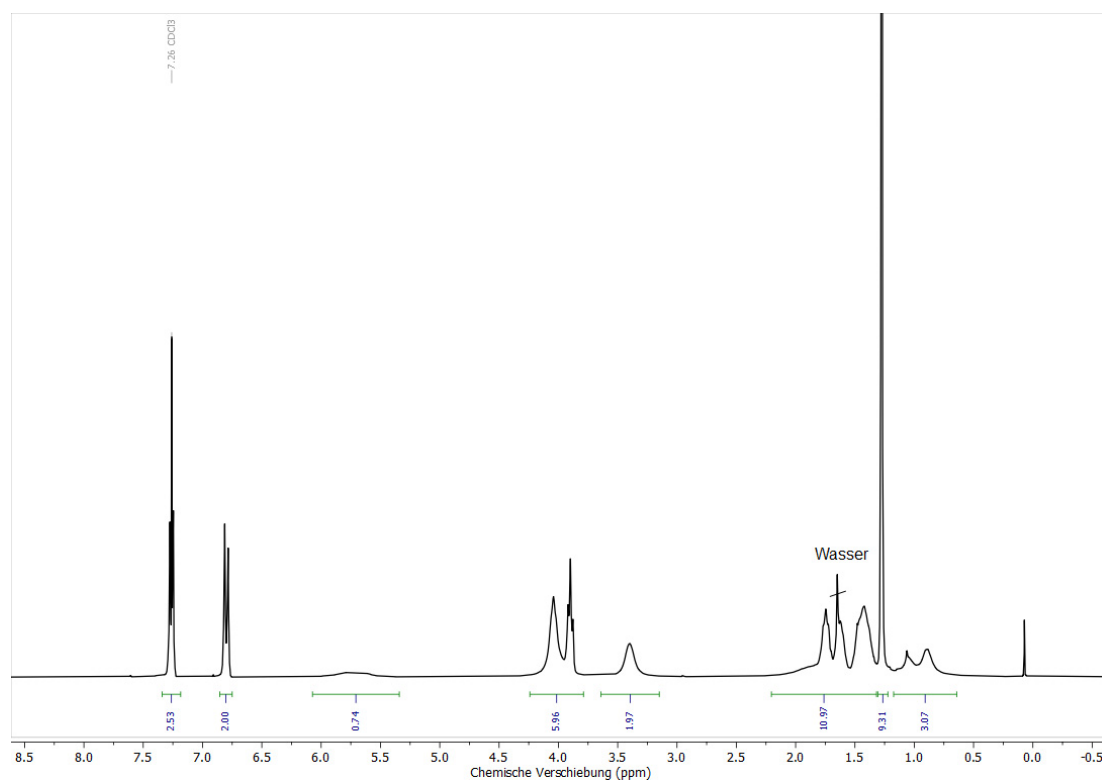


Anhang 53: ^1H -NMR-Spektrum von **PH2** (CDCl_3 , 300 MHz).

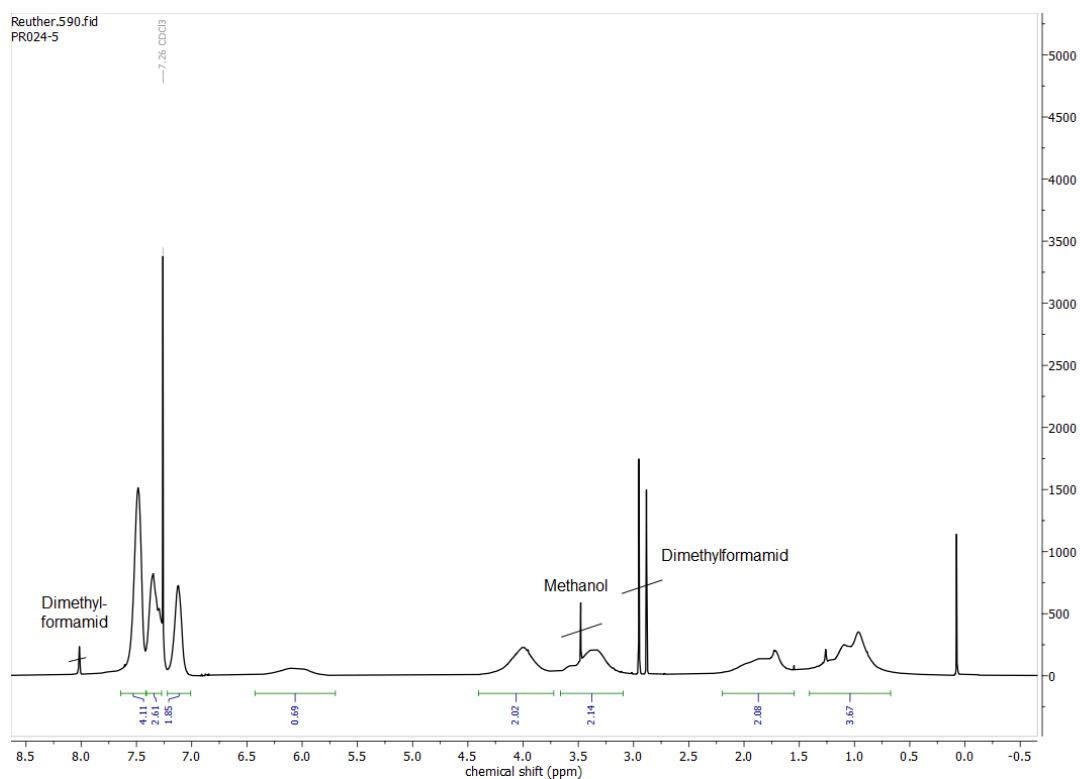


Anhang 54: GPC-Elugramm von **PH2** (Eluent DMF).

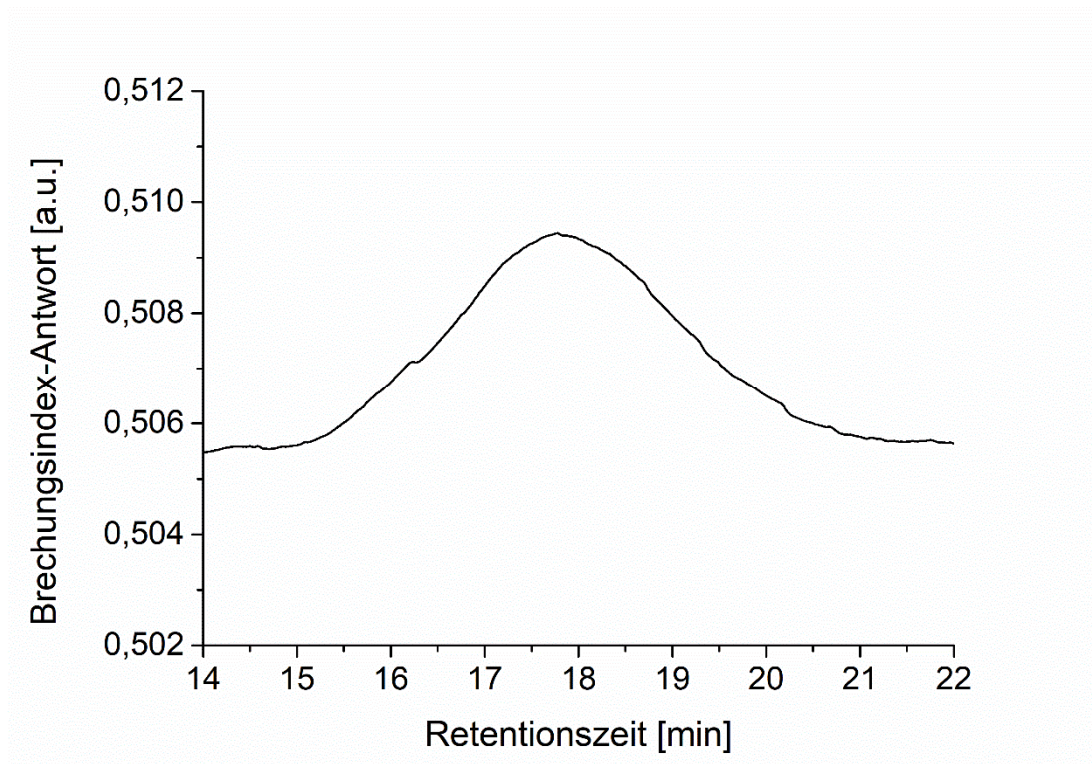
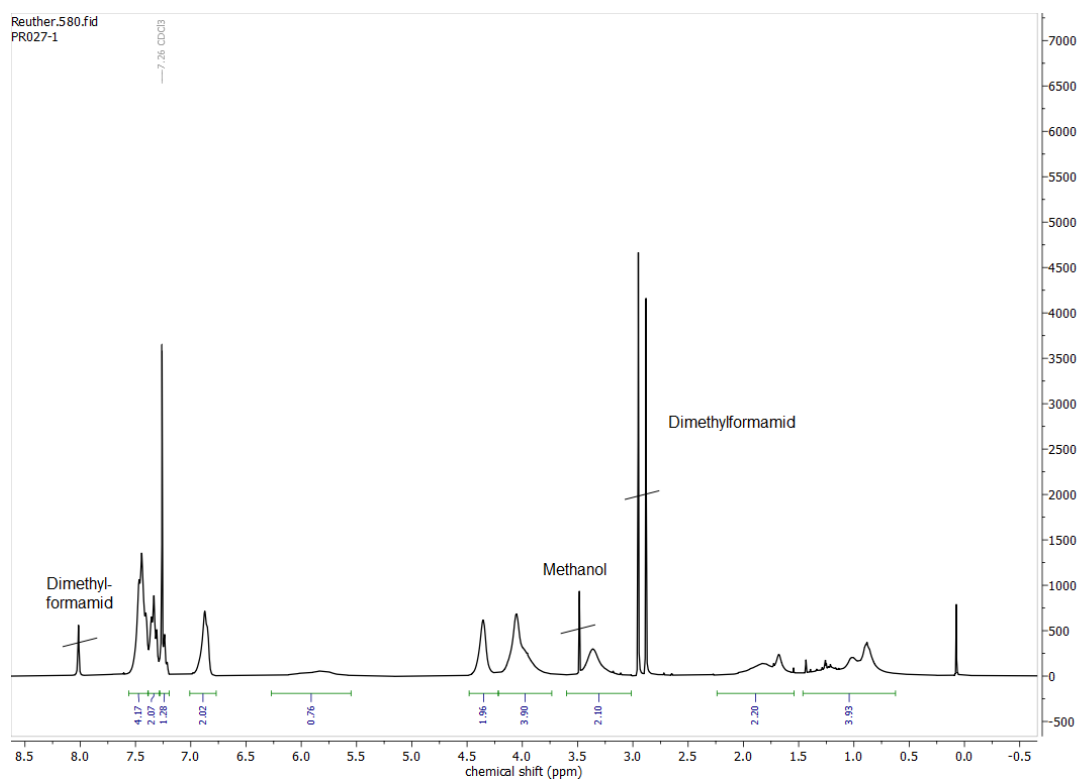
Anhang 55: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{P}_\text{H}3$ (CDCl_3 , 300 MHz).Anhang 56: GPC-Eluogramm von $\text{P}_\text{H}3$ (Eluent DMF).

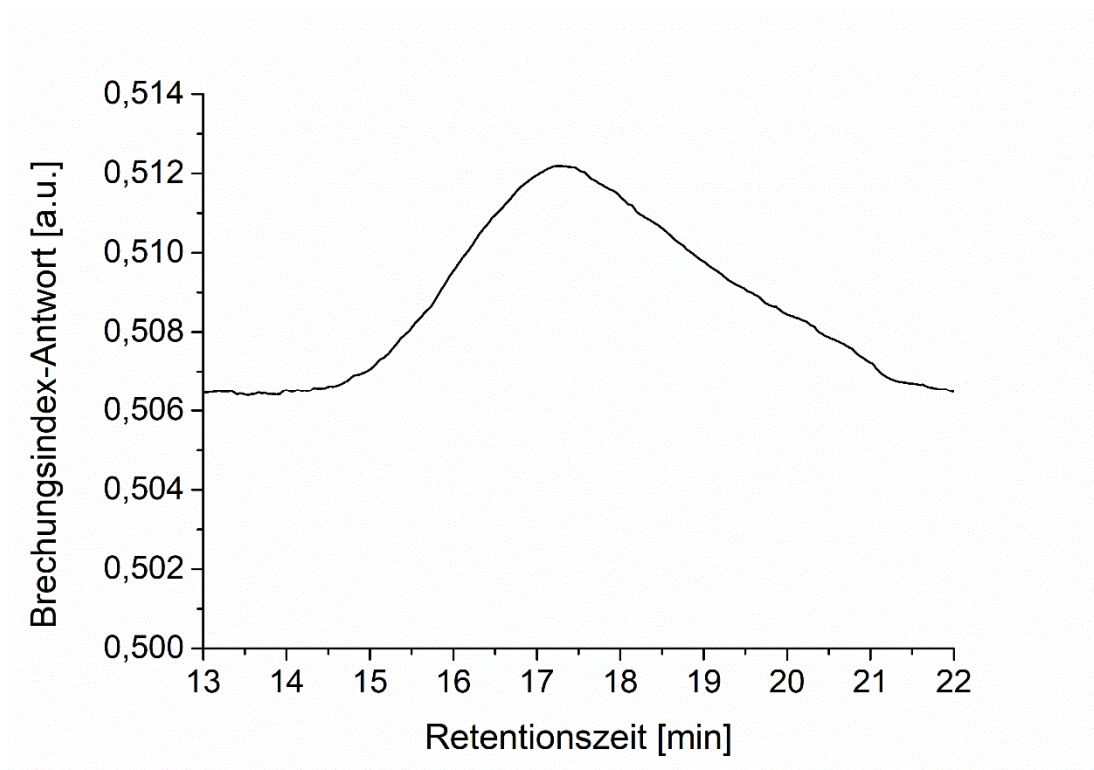


Anhang 57: ^1H -NMR-Spektrum von **P_H4** (CDCl_3 , 300 MHz).

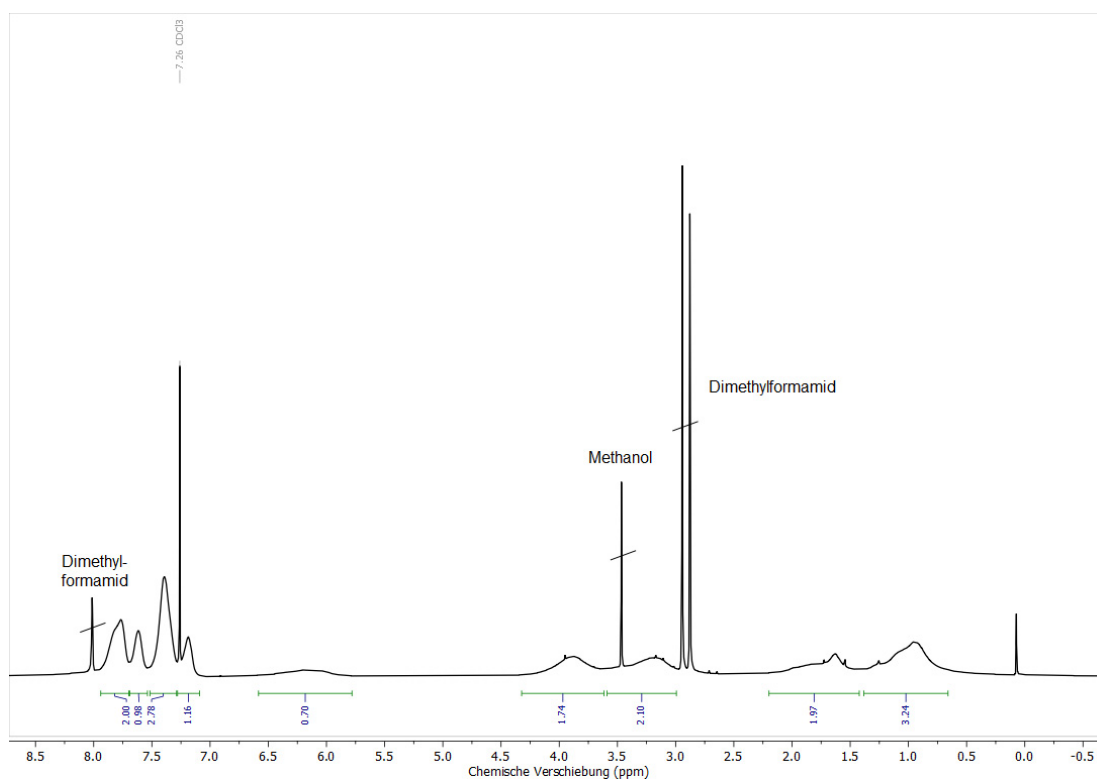


Anhang 58: ^1H -NMR-Spektrum von **P_H5** (CDCl_3 , 300 MHz).

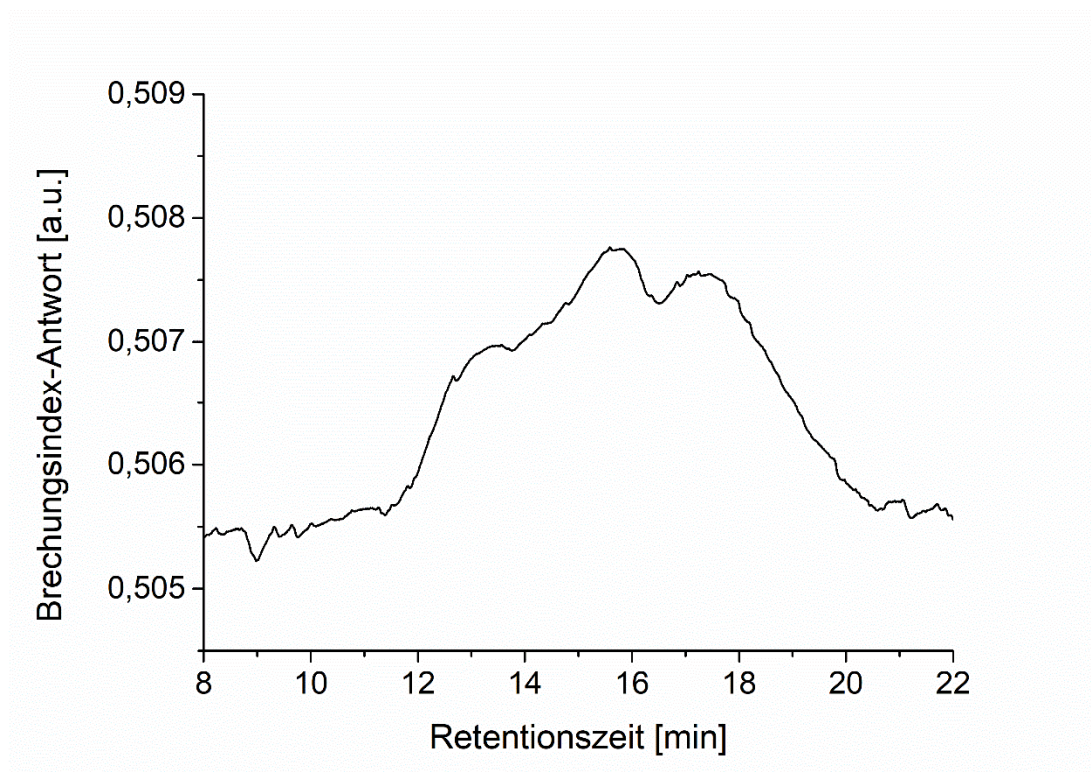
Anhang 59: GPC-Elugramm von P_{H5} (Eluent DMF).Anhang 60: ^1H -NMR-Spektrum von P_{H6} (CDCl_3 , 300 MHz).



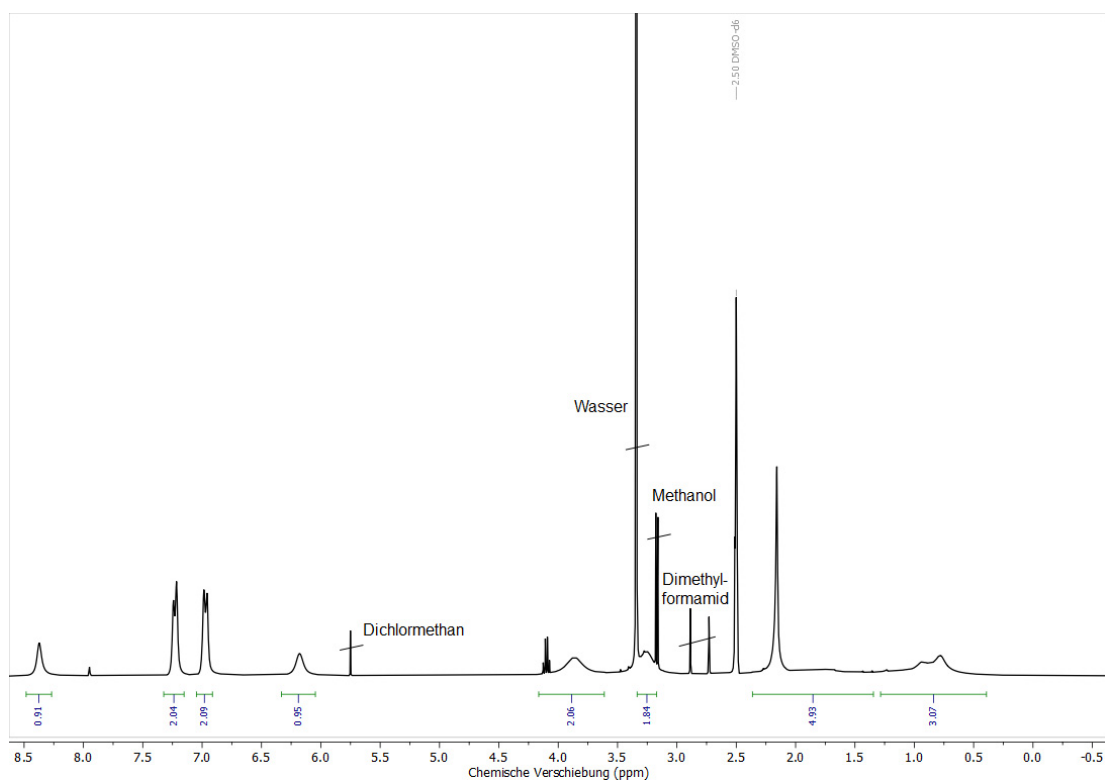
Anhang 61: GPC-Elugramm von **P_H6** (Eluent DMF).



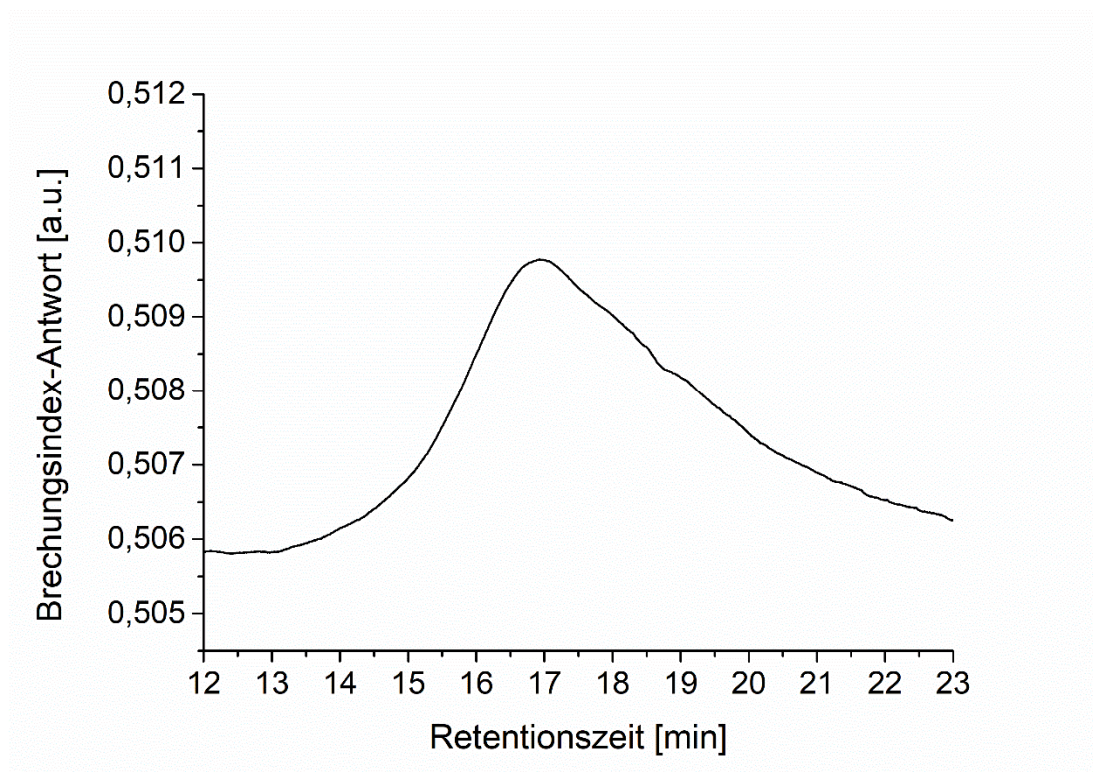
Anhang 62: ¹H-NMR-Spektrum von **P_H7** (CDCl₃, 300 MHz).



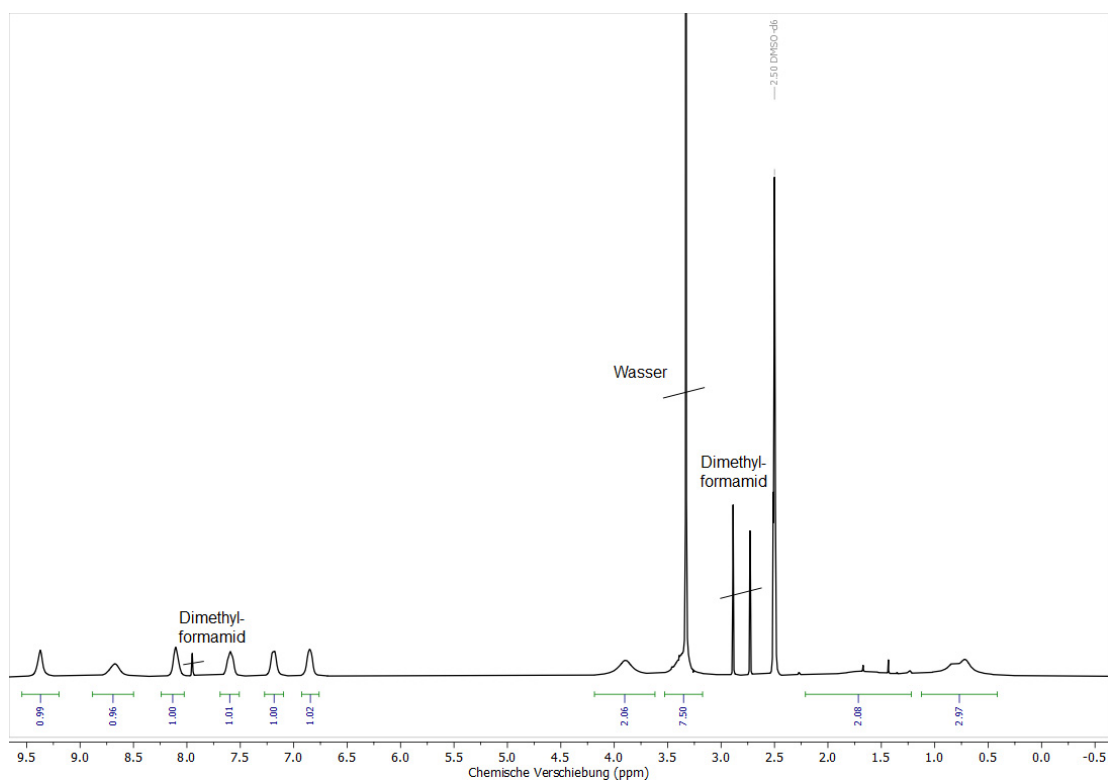
Anhang 63: GPC-Elugramm von **P_H7** (Eluent DMF).



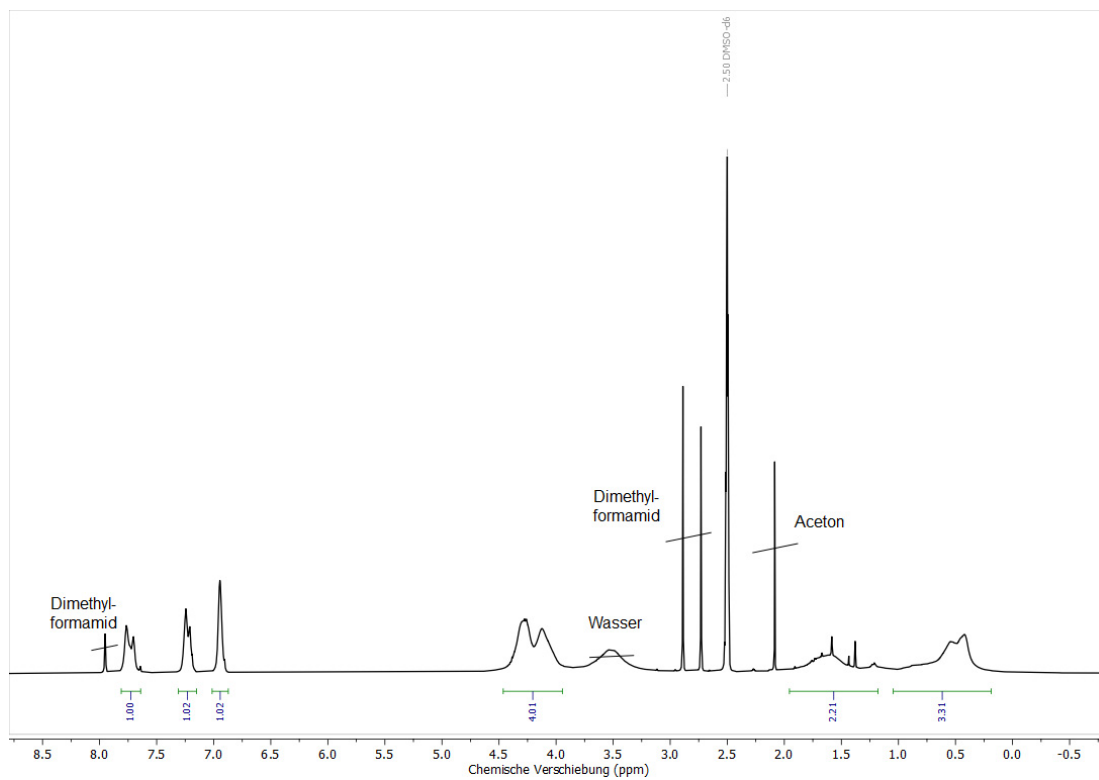
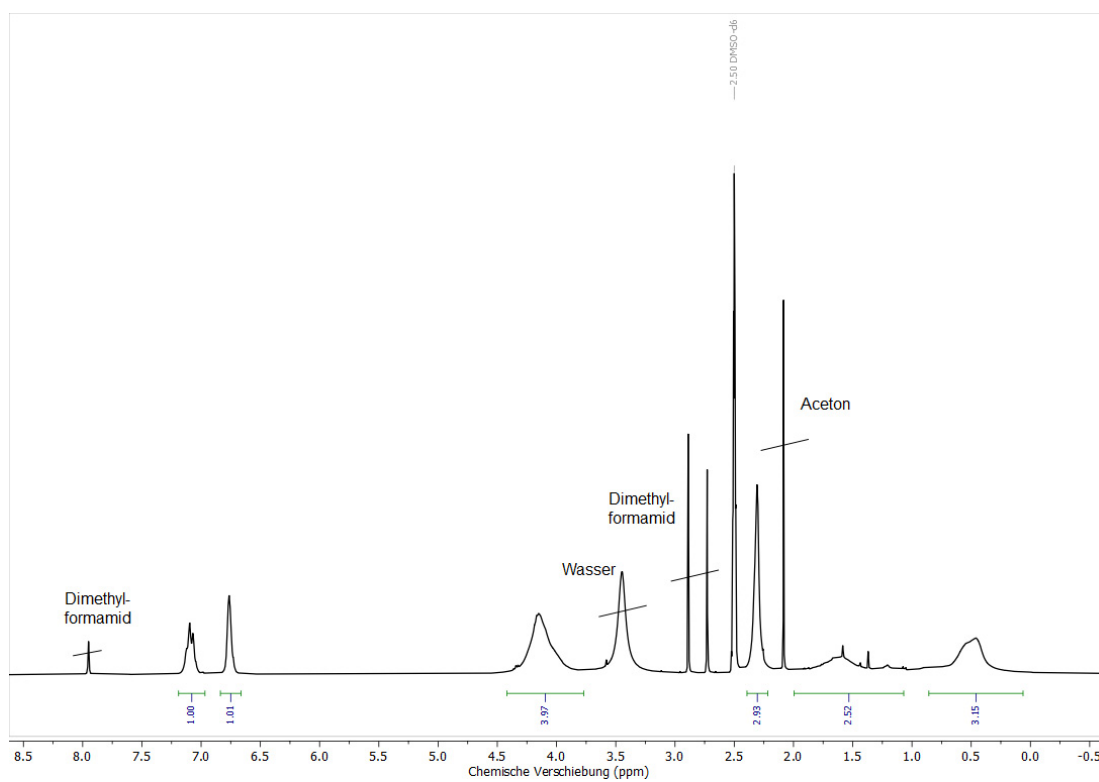
Anhang 64: ¹H-NMR-Spektrum von **P_H8** (DMSO-d₆, 300 MHz).

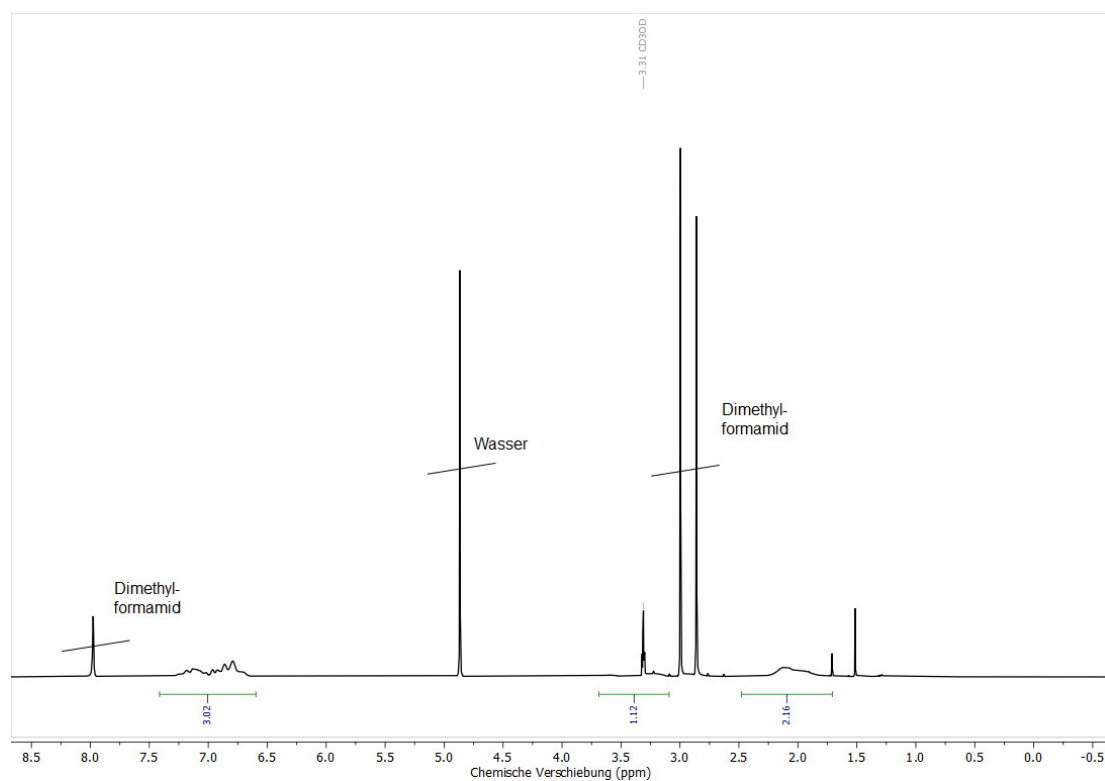


Anhang 65: GPC-Eluogramm von **P_H8** (Eluent DMF).

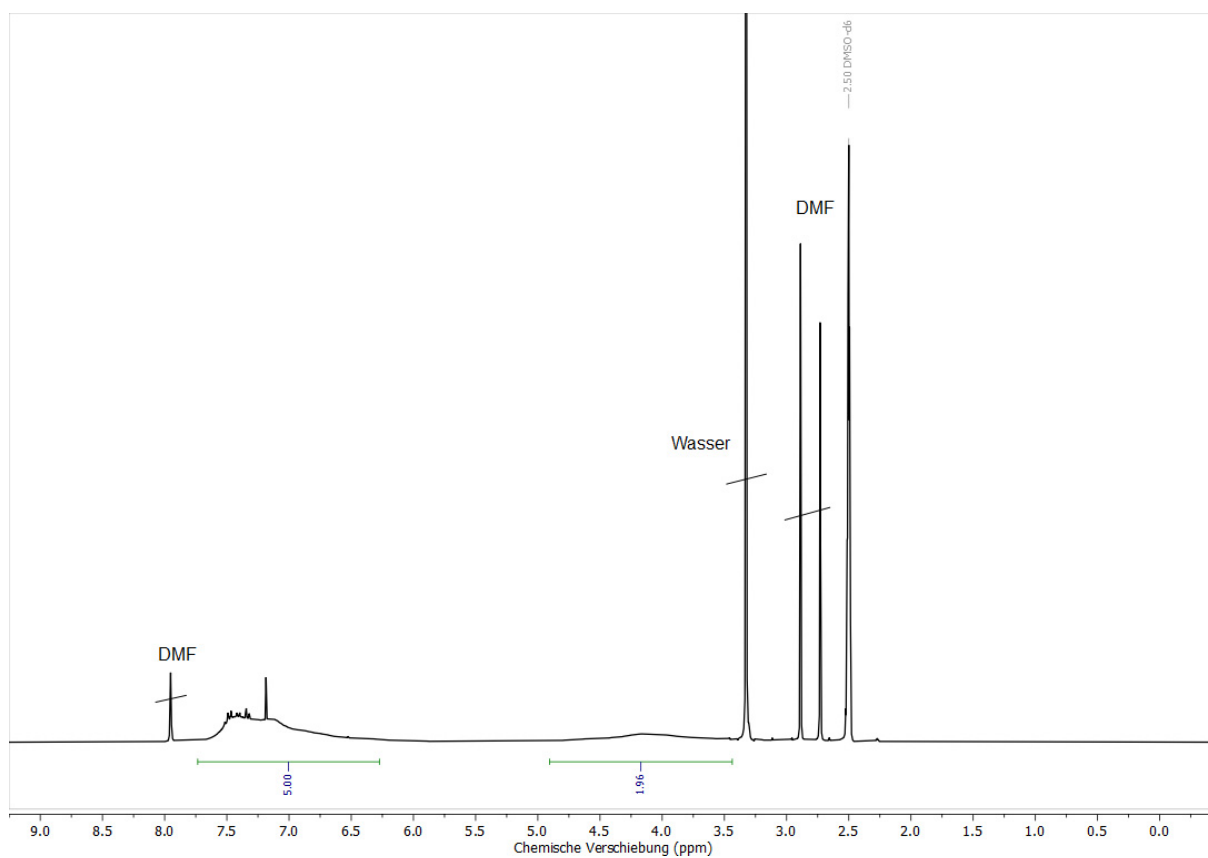


Anhang 66: ¹H-NMR-Spektrum von **P_H9** (DMSO-d₆, 300 MHz).

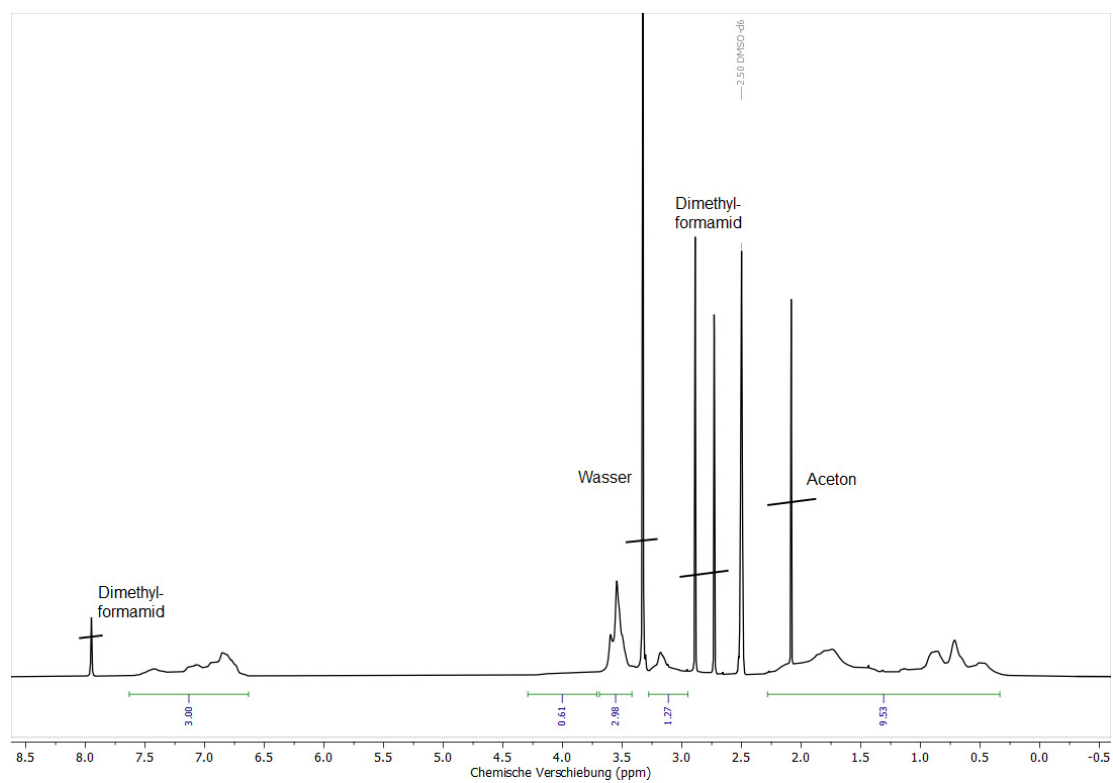
Anhang 67: ¹H-NMR-Spektrum von **P_H10** (DMSO-d₆, 300 MHz).Anhang 68: ¹H-NMR-Spektrum von **P_H11** (DMSO-d₆, 300 MHz).



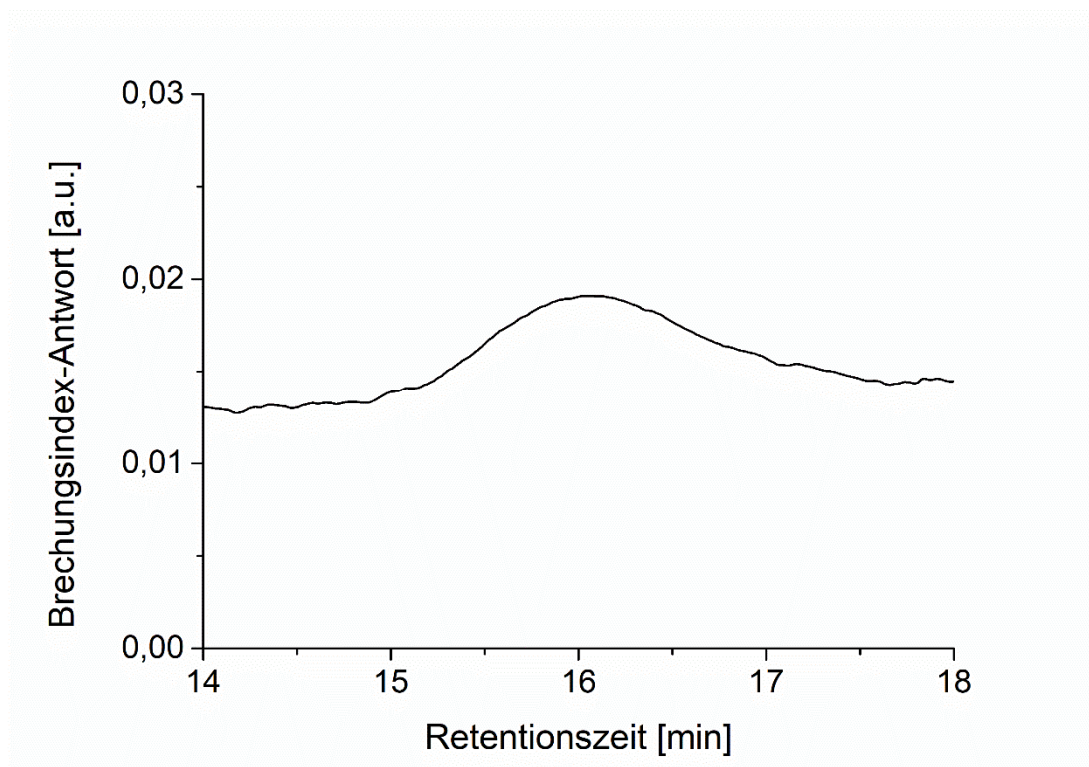
Anhang 69: ^1H -NMR-Spektrum von $P_{\text{H}13}$ (MeOH- d_4 , 300 MHz).



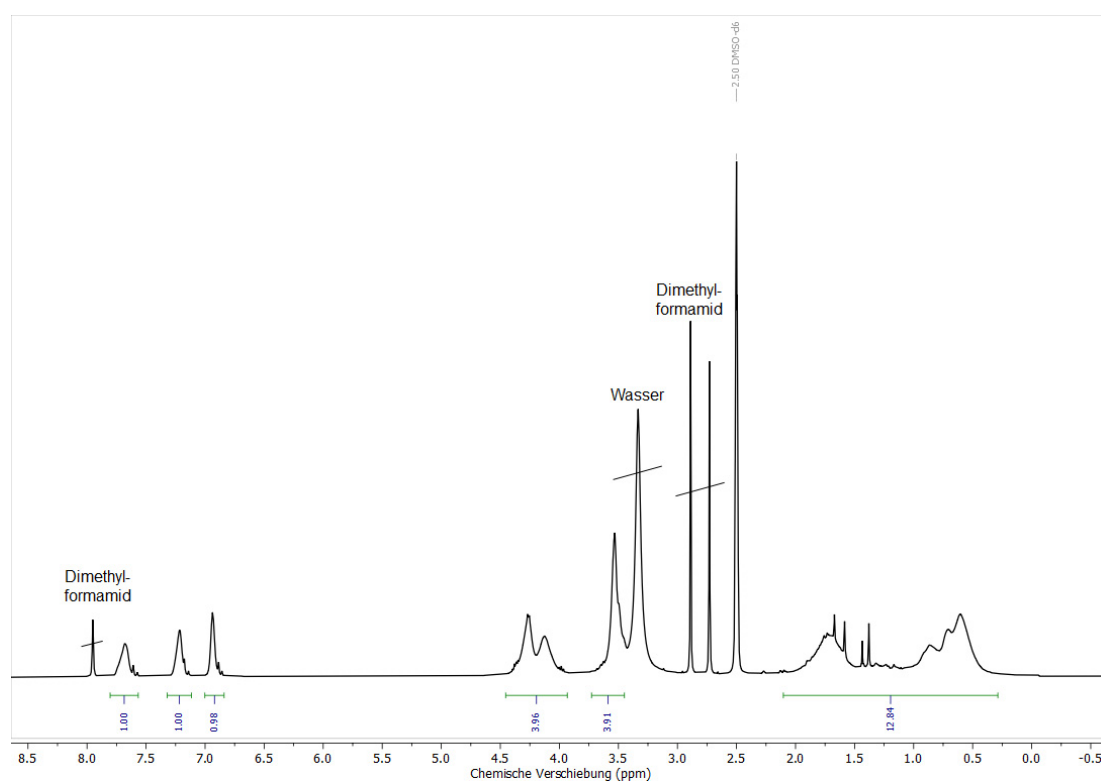
Anhang 70: ^1H -NMR-Spektrum des Homopolymers von *N*-Phenylmaleinimid (DMSO- d_6 , 300 MHz).



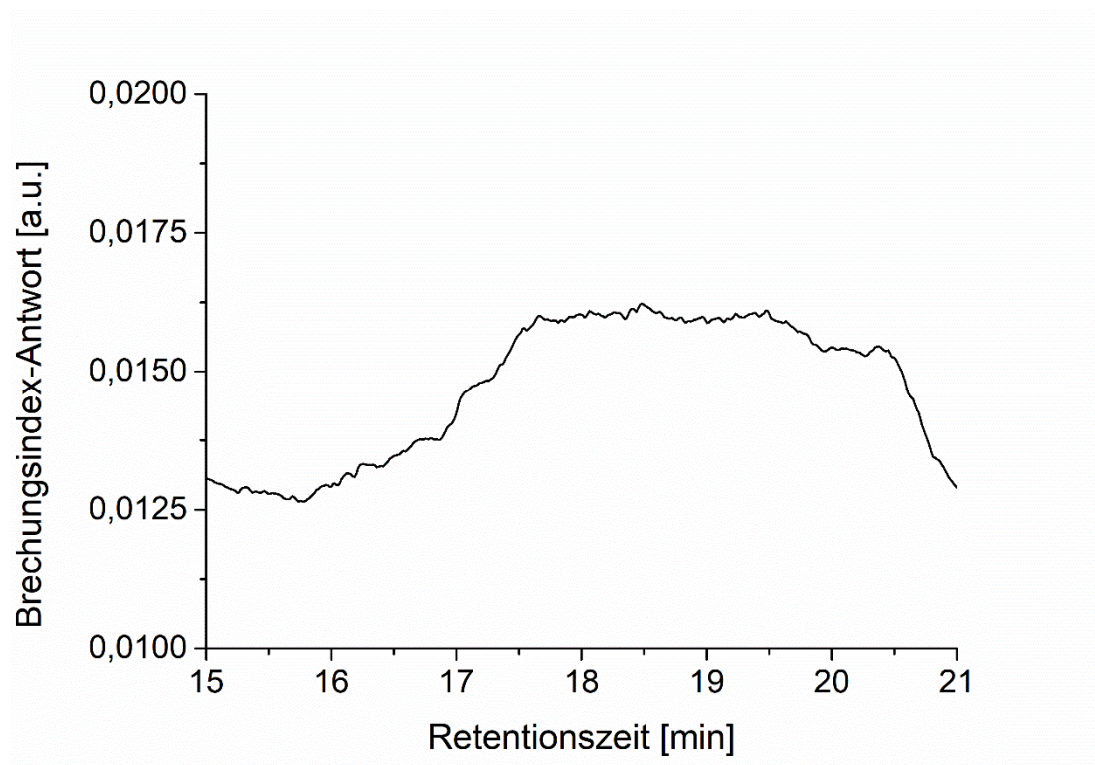
Anhang 71: ^1H -NMR-Spektrum von **P1** (DMSO-d_6 , 300 MHz).



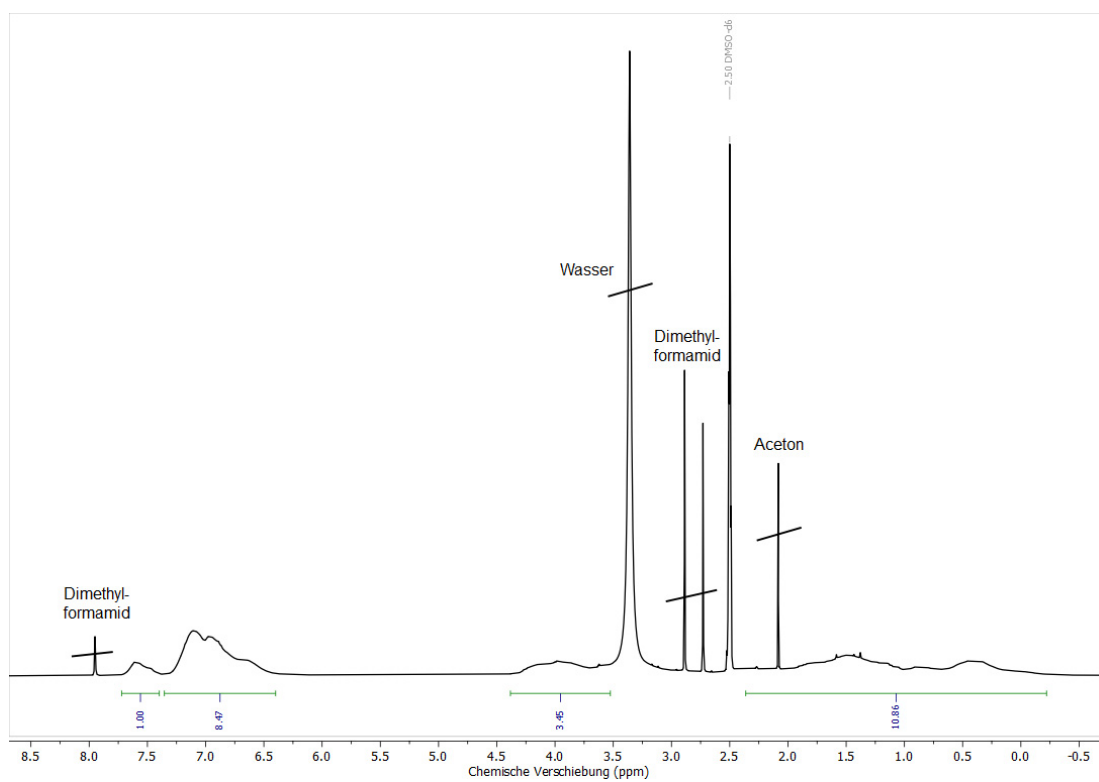
Anhang 72: GPC-Elugramm von **P1** (Eluent DMF).



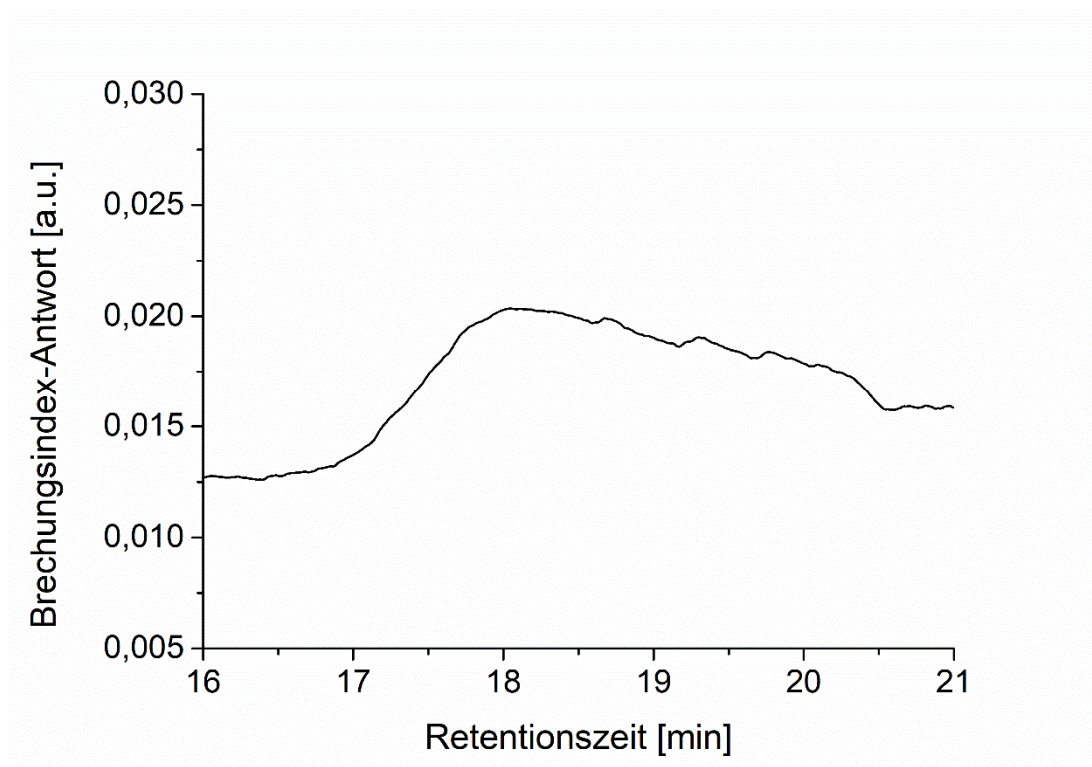
Anhang 73: ^1H -NMR-Spektrum von **P2** (DMSO- d_6 , 300 MHz).



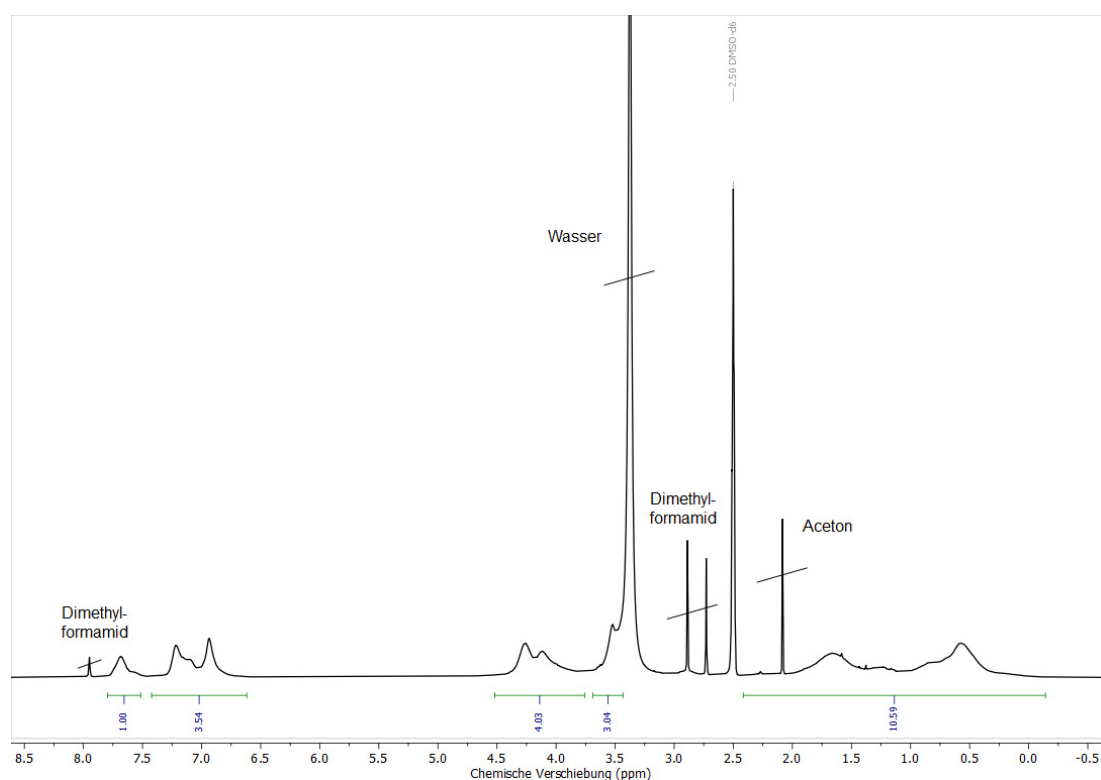
Anhang 74: GPC-Elugramm von **P2** (Eluent DMF).



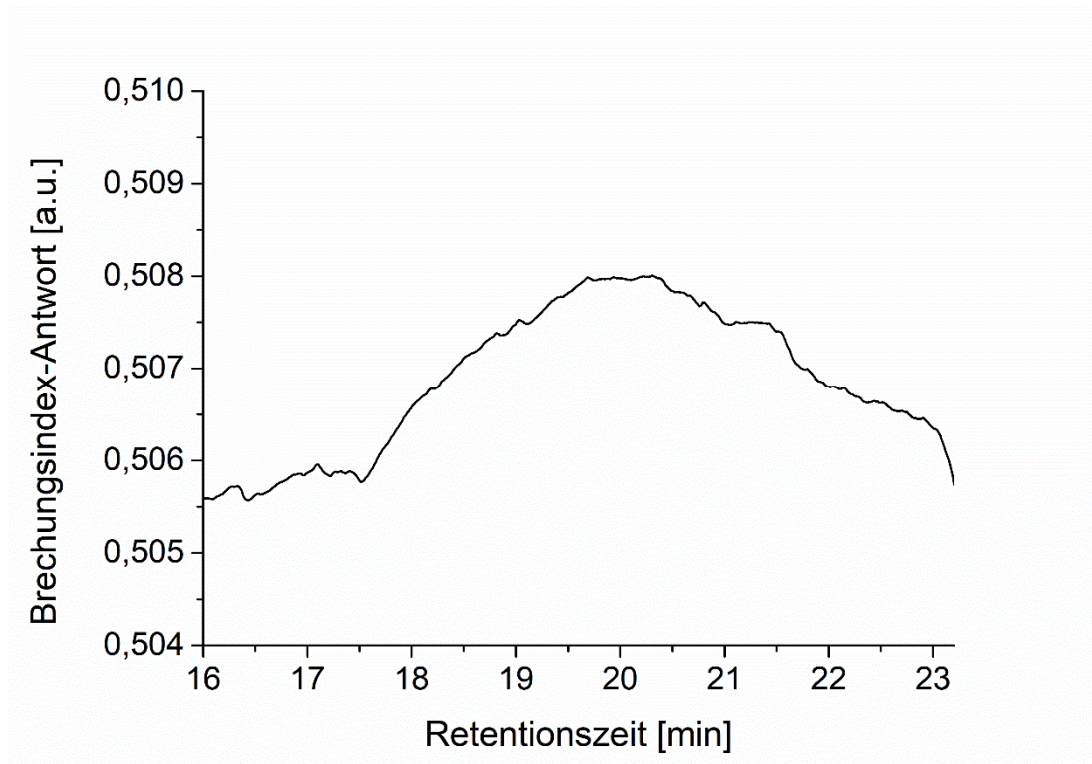
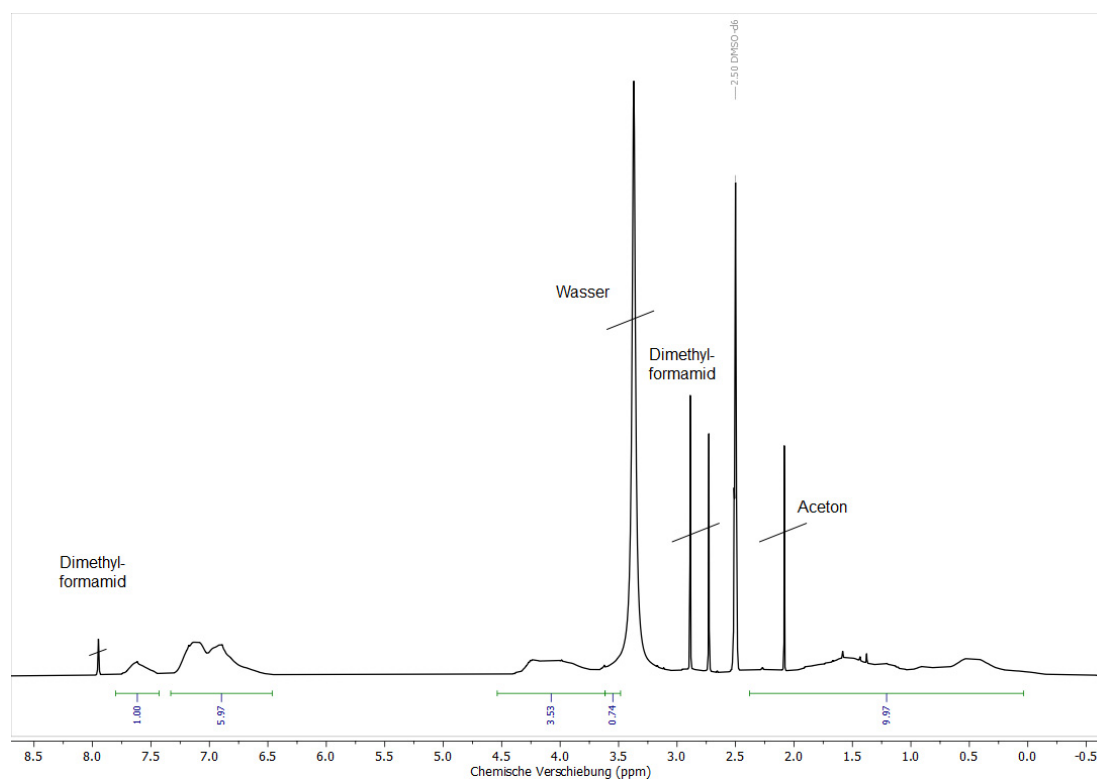
Anhang 75: ^1H -NMR-Spektrum von **P3** (DMSO- d_6 , 300 MHz).

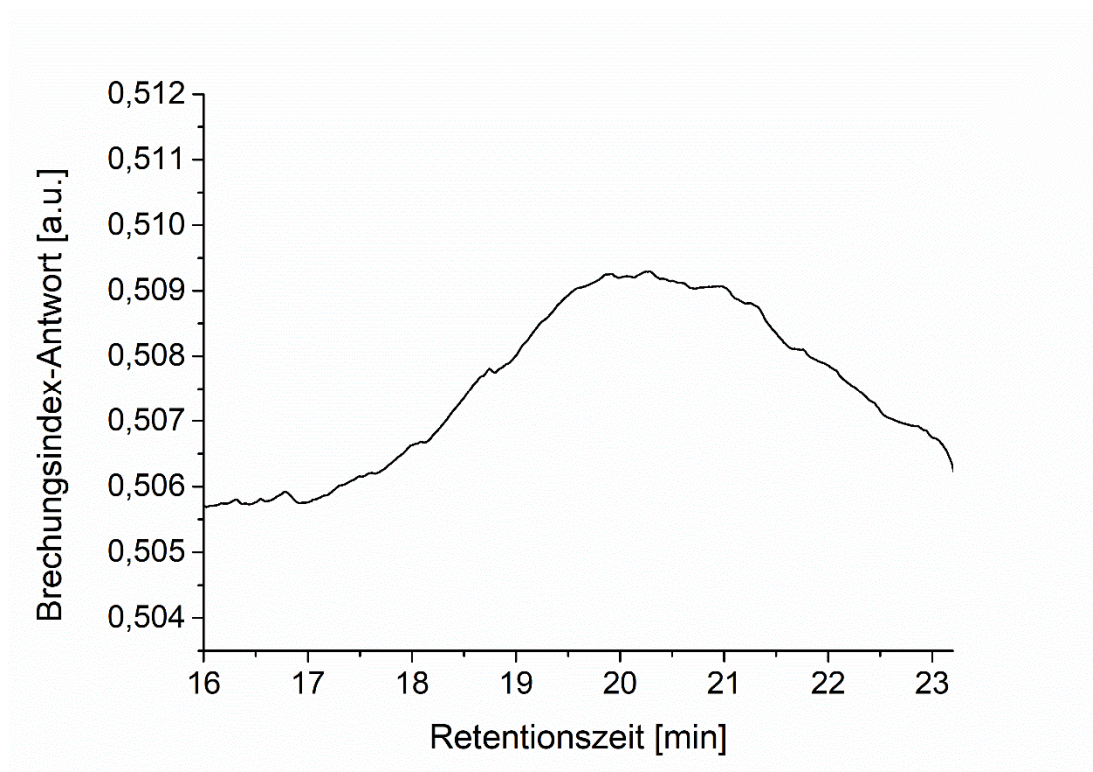


Anhang 76: GPC-Elugramm von **P3** (Eluent DMF).

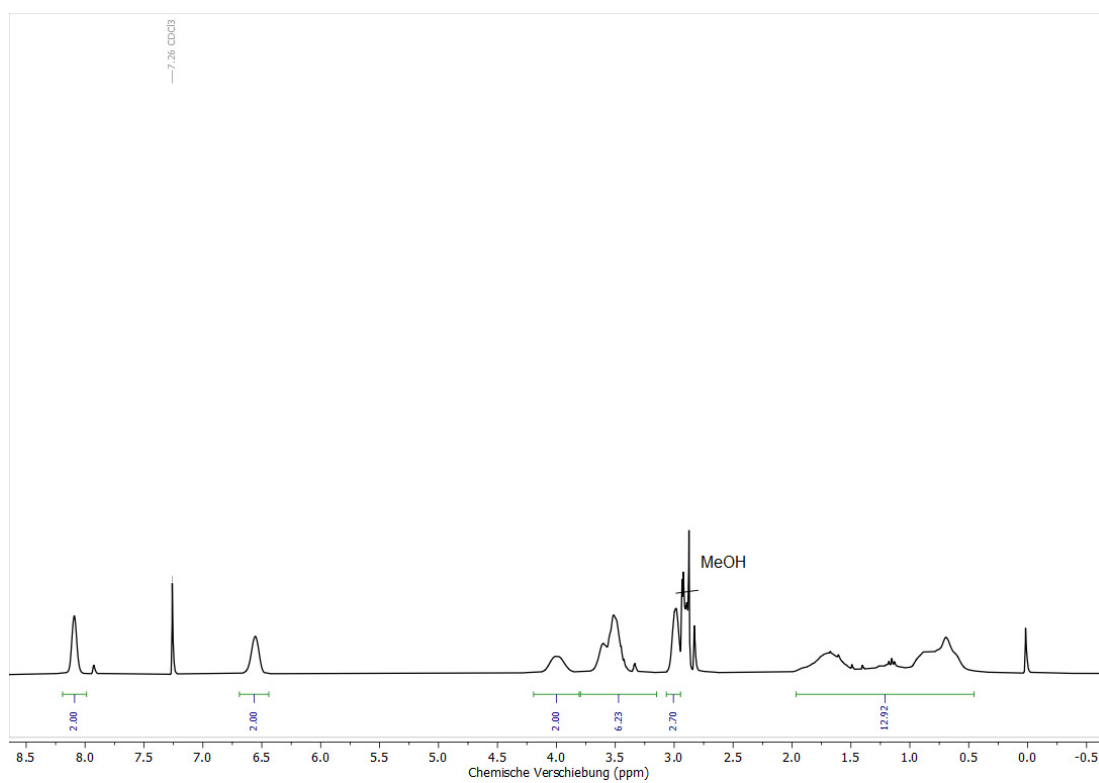


Anhang 77: ^1H -NMR-Spektrum von **P4-1** (DMSO- d_6 , 300 MHz).

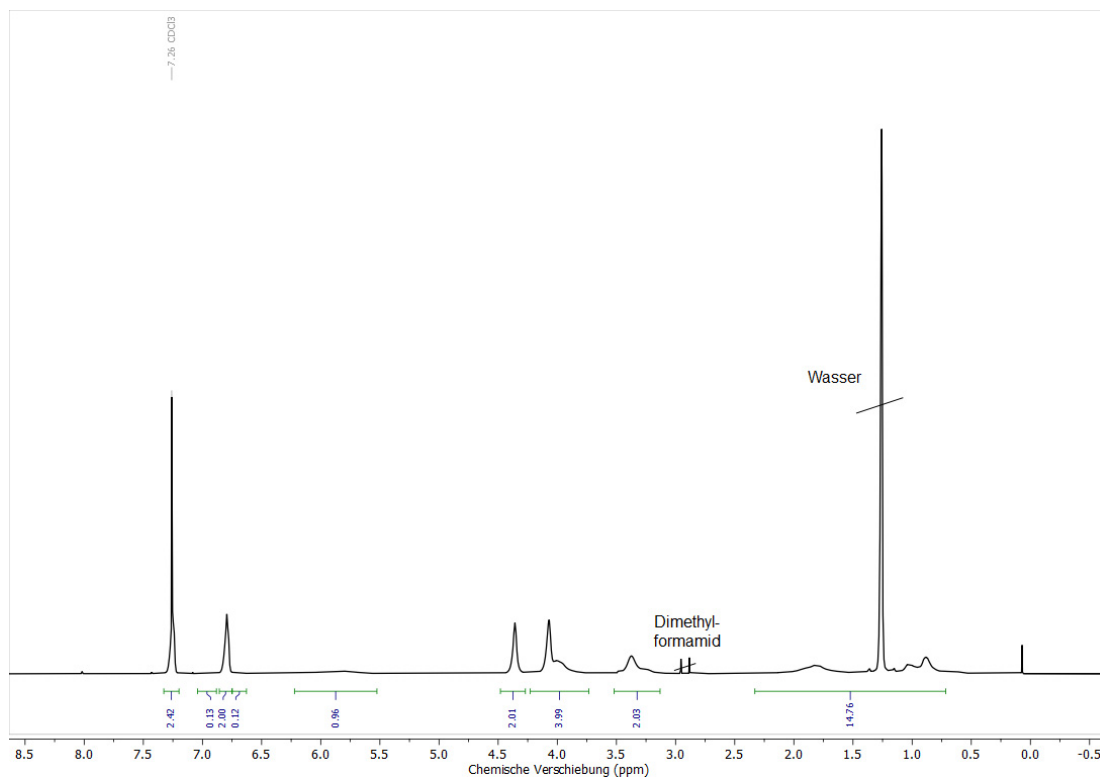
Anhang 78: GPC-Elugramm von **P4-1** (Eluent DMF).Anhang 79: ¹H-NMR-Spektrum von **P4-2** (DMSO-d₆, 300 MHz).



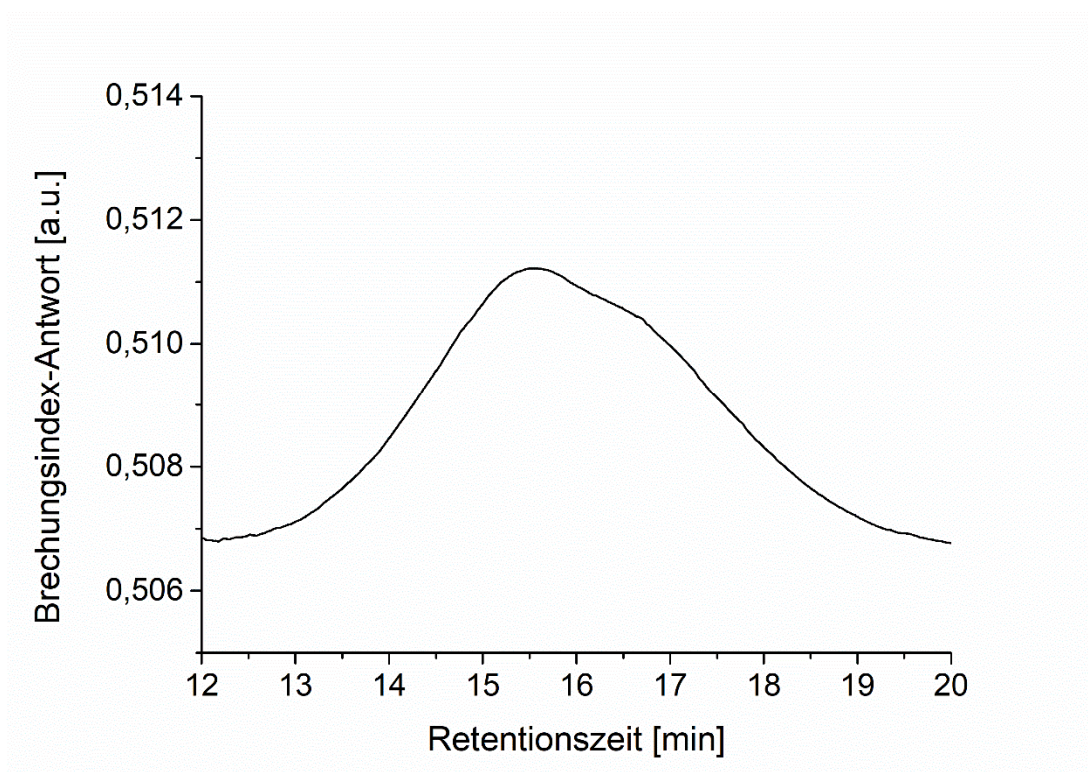
Anhang 80: GPC-Eluogramm von **P4-2** (Eluent DMF).



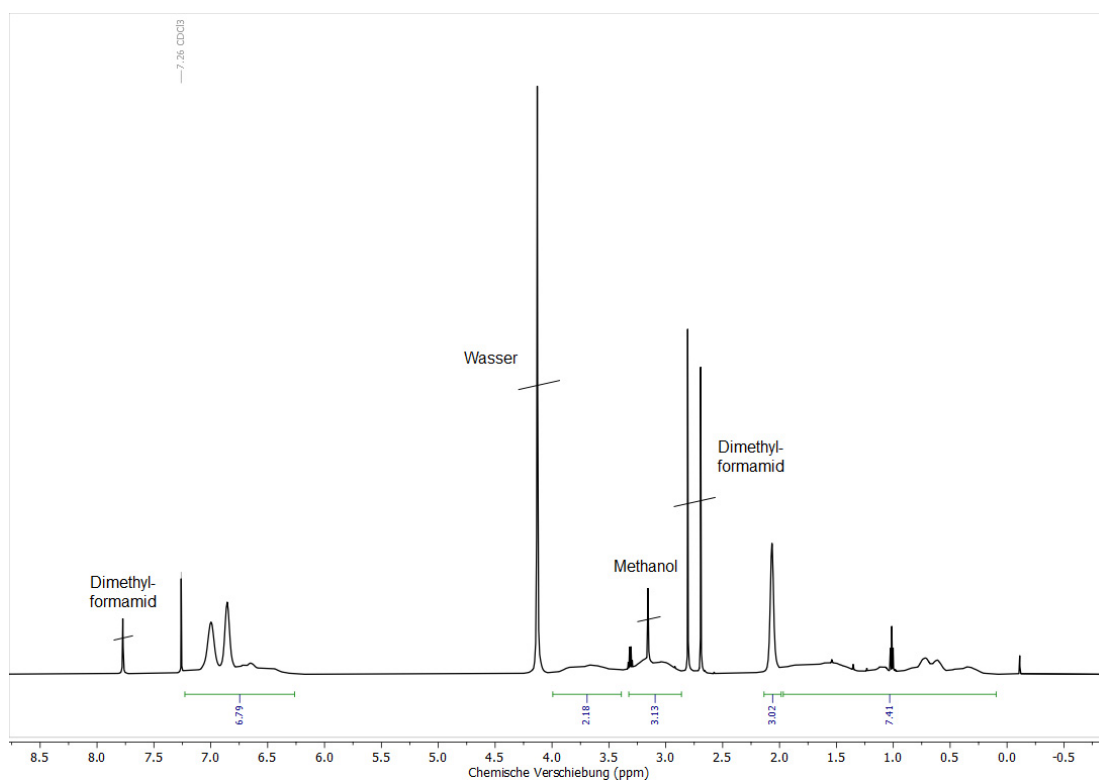
Anhang 81: ^1H -NMR-Spektrum von **P5** ($\text{CDCl}_3/\text{MeOH-d}_4$ 9:1, 300 MHz).



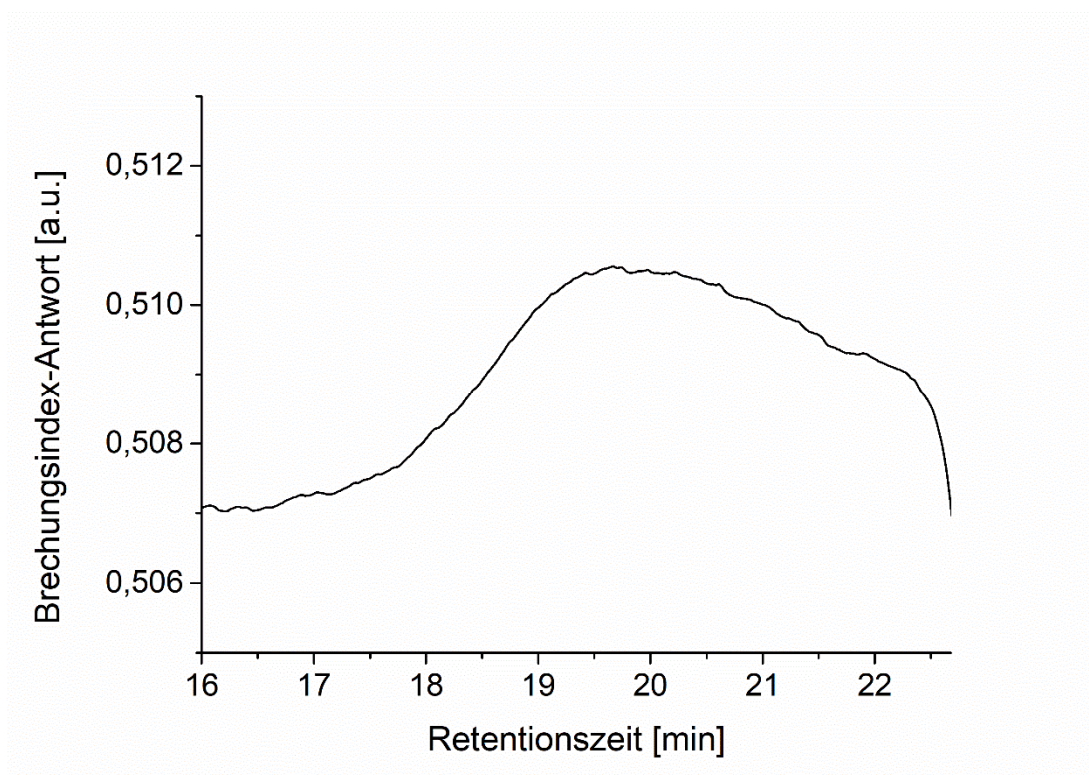
Anhang 82: ^1H -NMR-Spektrum von **P7** ($\text{CDCl}_3/\text{MeOH-d}_4$ 9:1, 600 MHz).



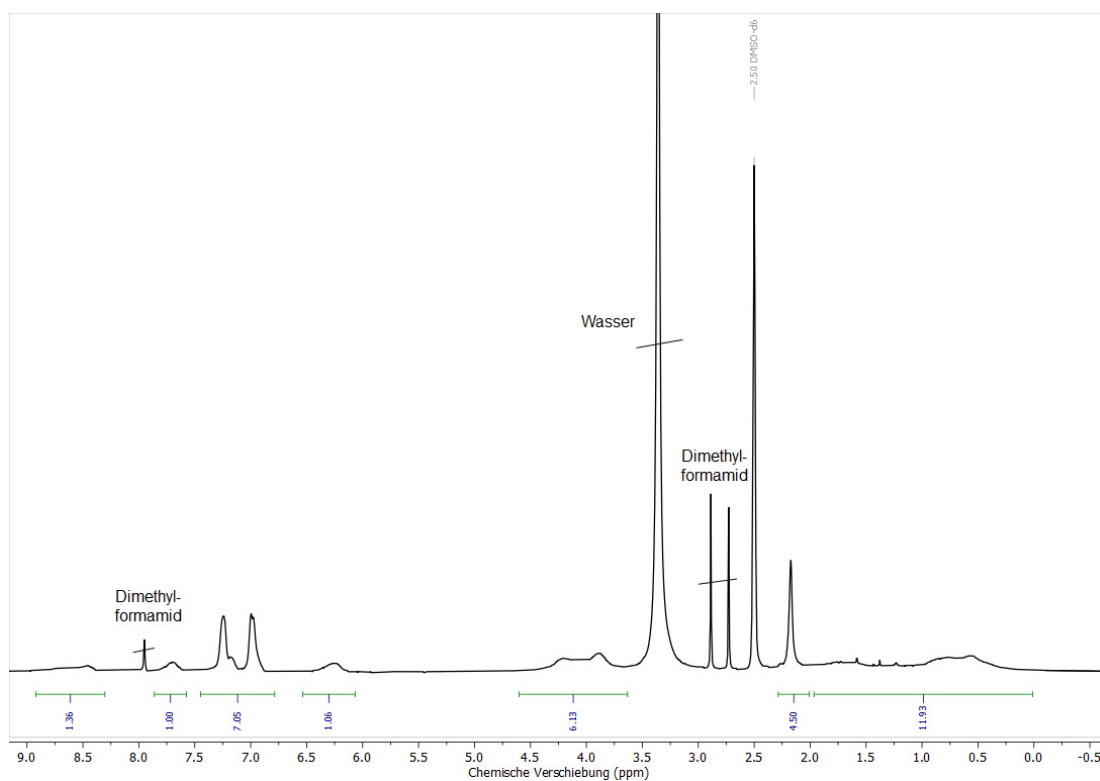
Anhang 83: GPC-Eluogramm von **P7** (Eluent DMF).



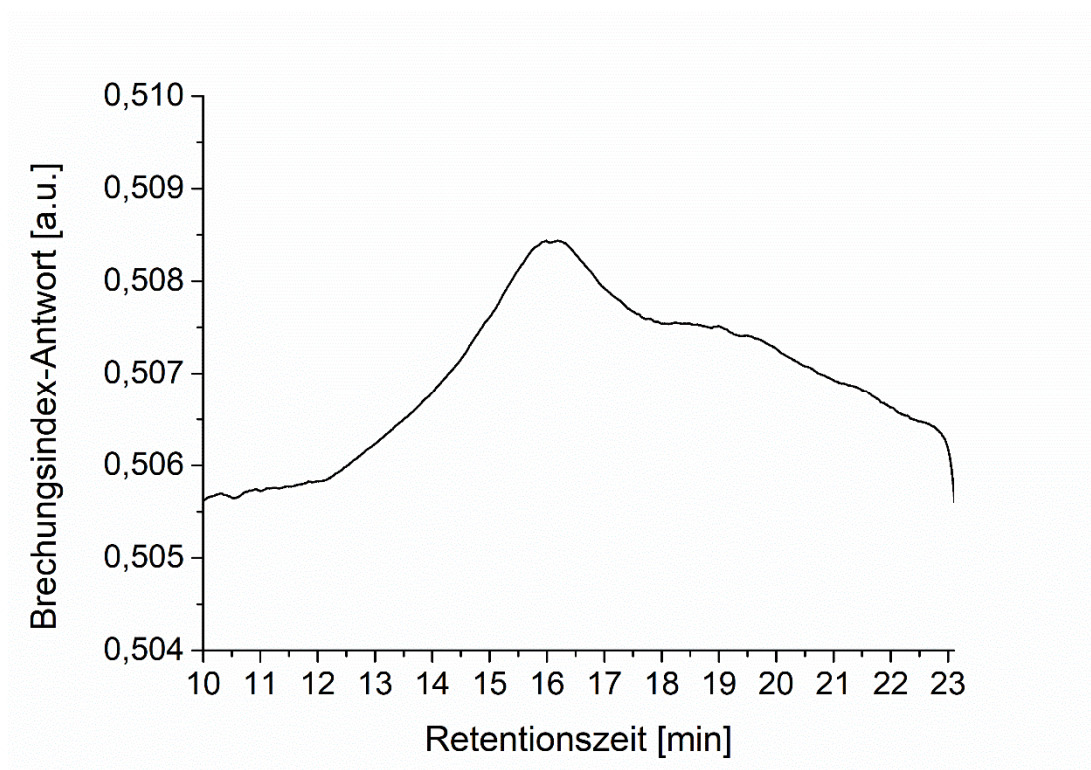
Anhang 84: ^1H -NMR-Spektrum von **P10** ($\text{CDCl}_3/\text{MeOH-d}_4$ 1:1, 600 MHz).



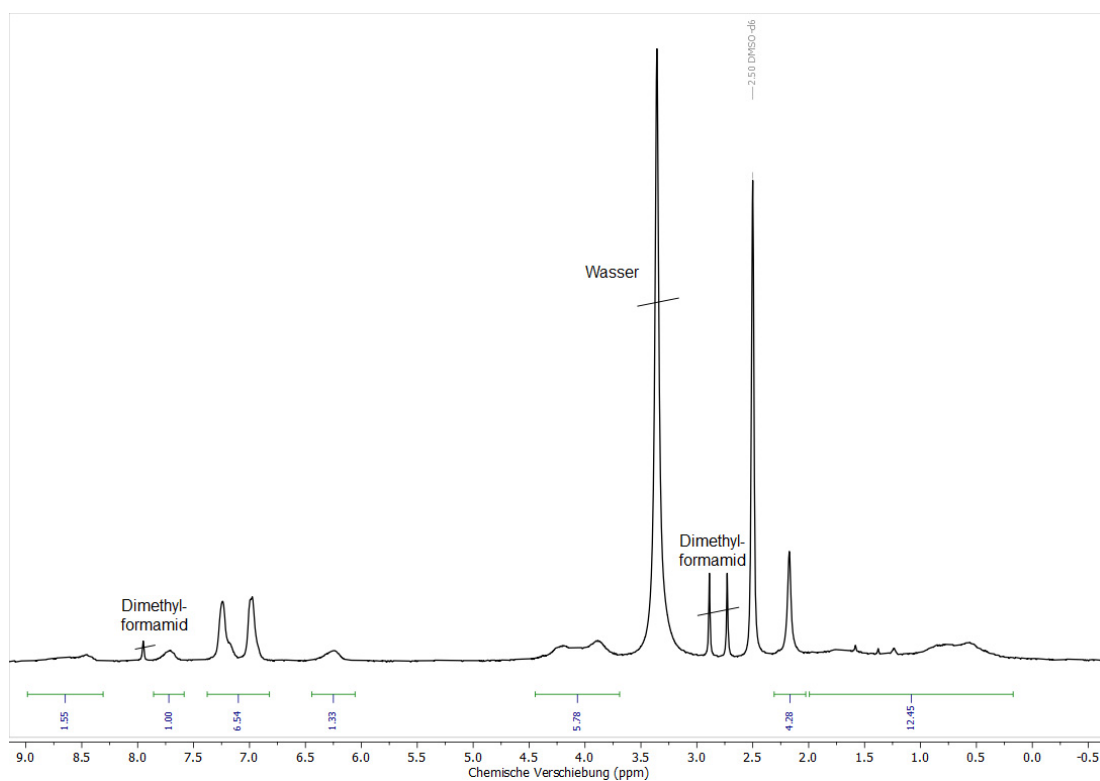
Anhang 85: GPC-Eluogramm von **P10** (Eluent DMF).



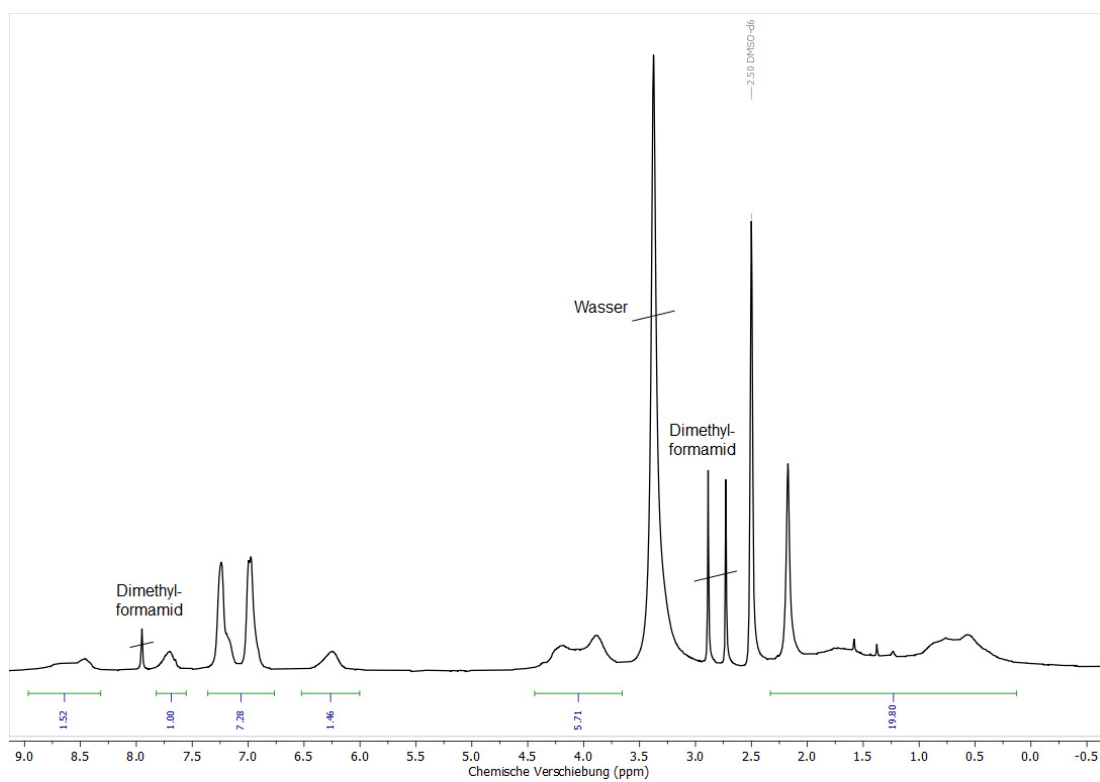
Anhang 86: ¹H-NMR-Spektrum von **P11-1** (DMSO-d₆, 300 MHz).



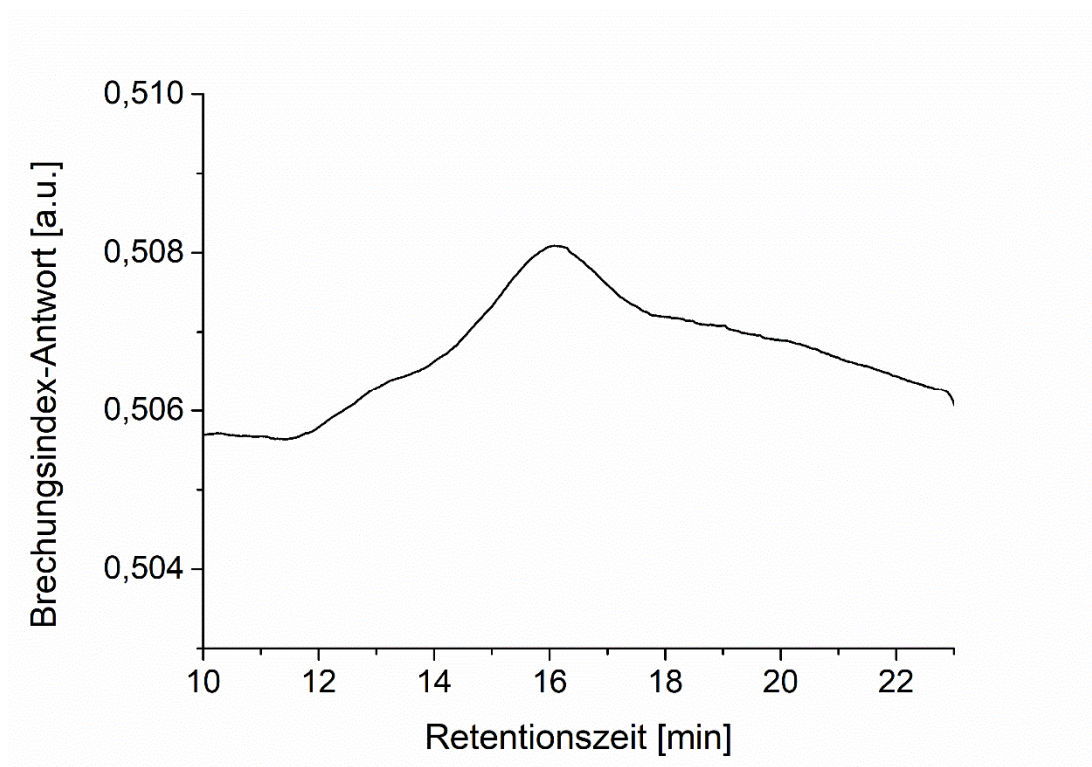
Anhang 87: GPC-Eluogramm von **P11-1** (Eluent DMF).



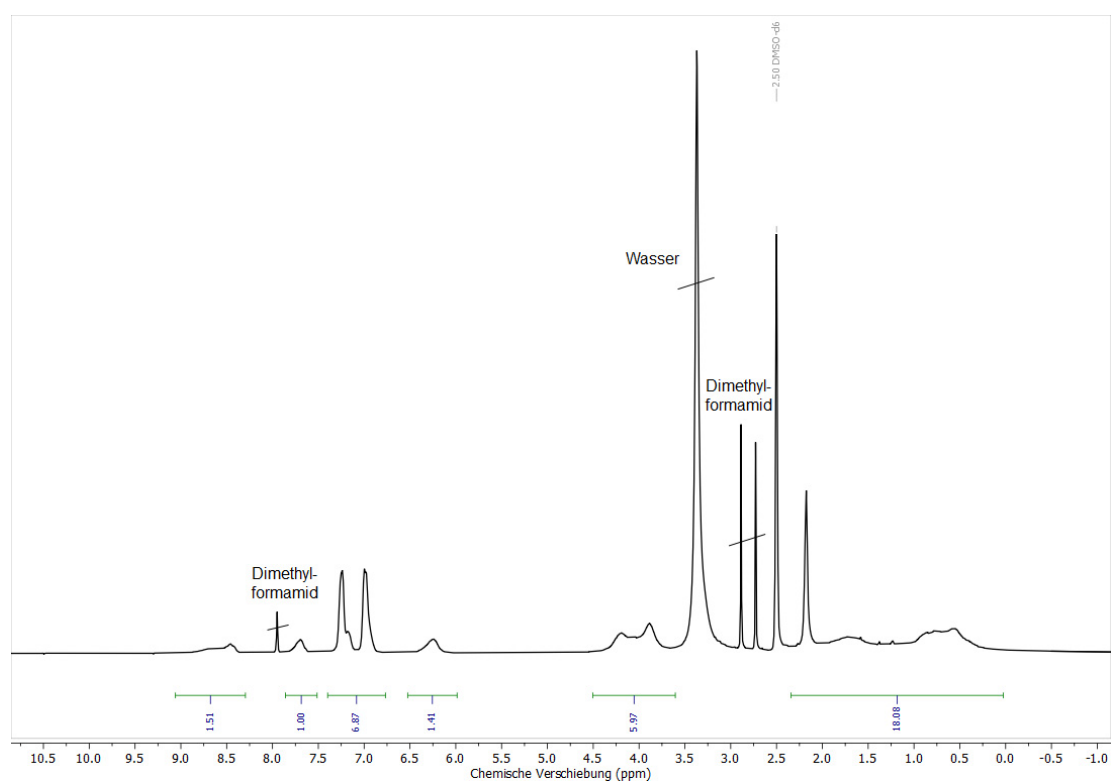
Anhang 88: ¹H-NMR-Spektrum von **P11-2** (DMSO-d₆, 300 MHz).



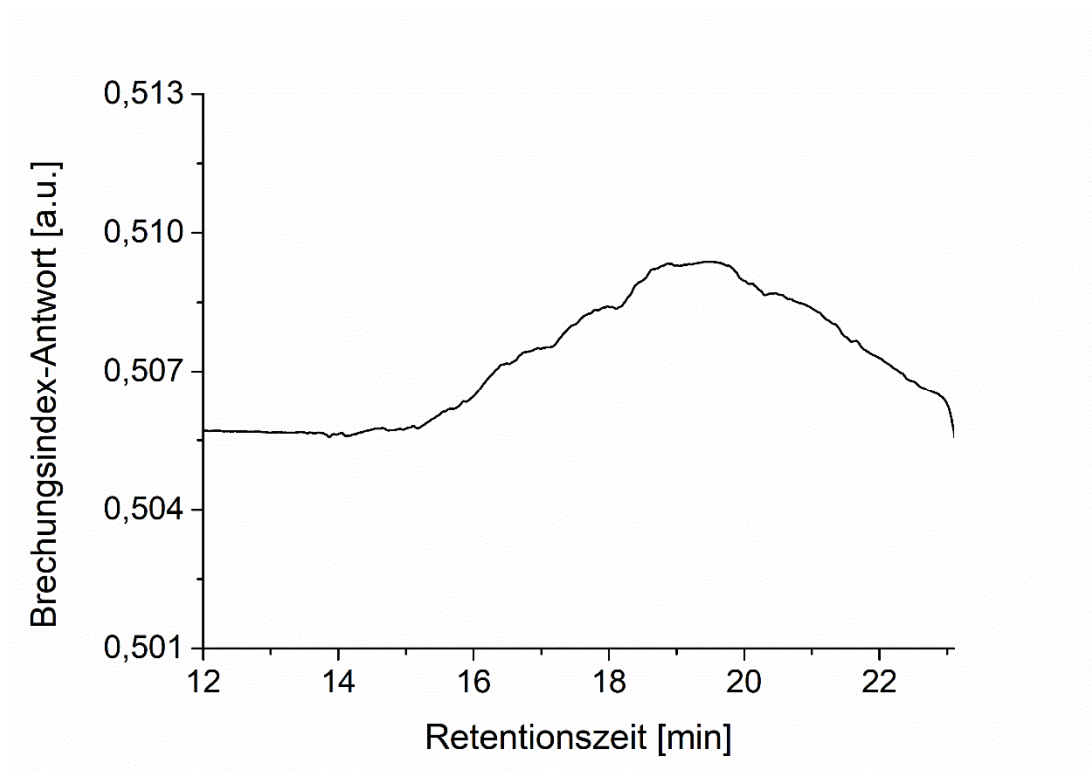
Anhang 89: ¹H-NMR-Spektrum von **P11-3** (DMSO-d₆, 300 MHz).



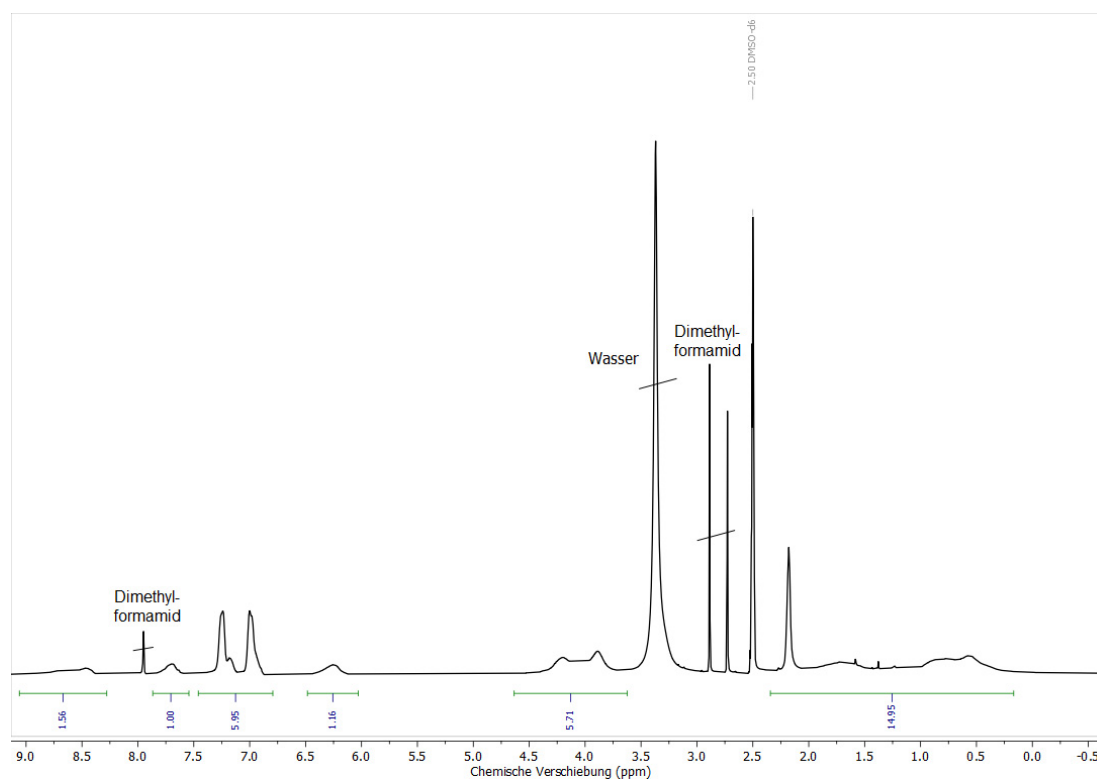
Anhang 90: GPC-Elugramm von **P11-3** (Eluent DMF).



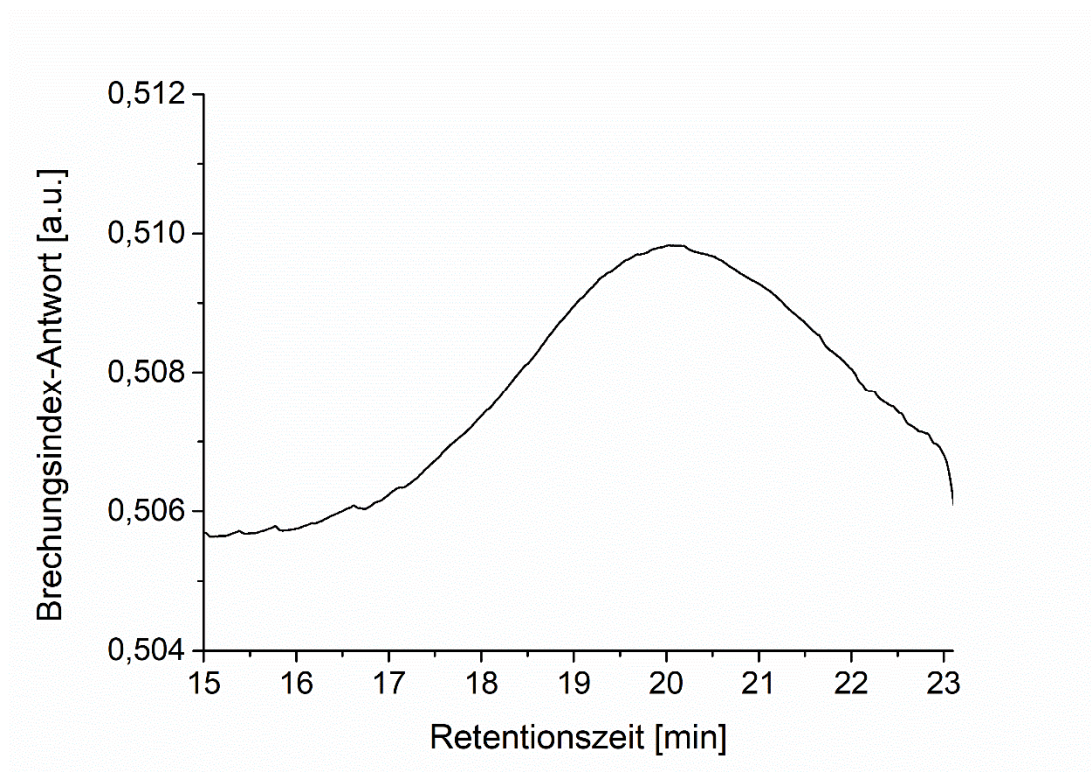
Anhang 91: ^1H -NMR-Spektrum von **P11-4** (DMSO-d₆, 300 MHz).



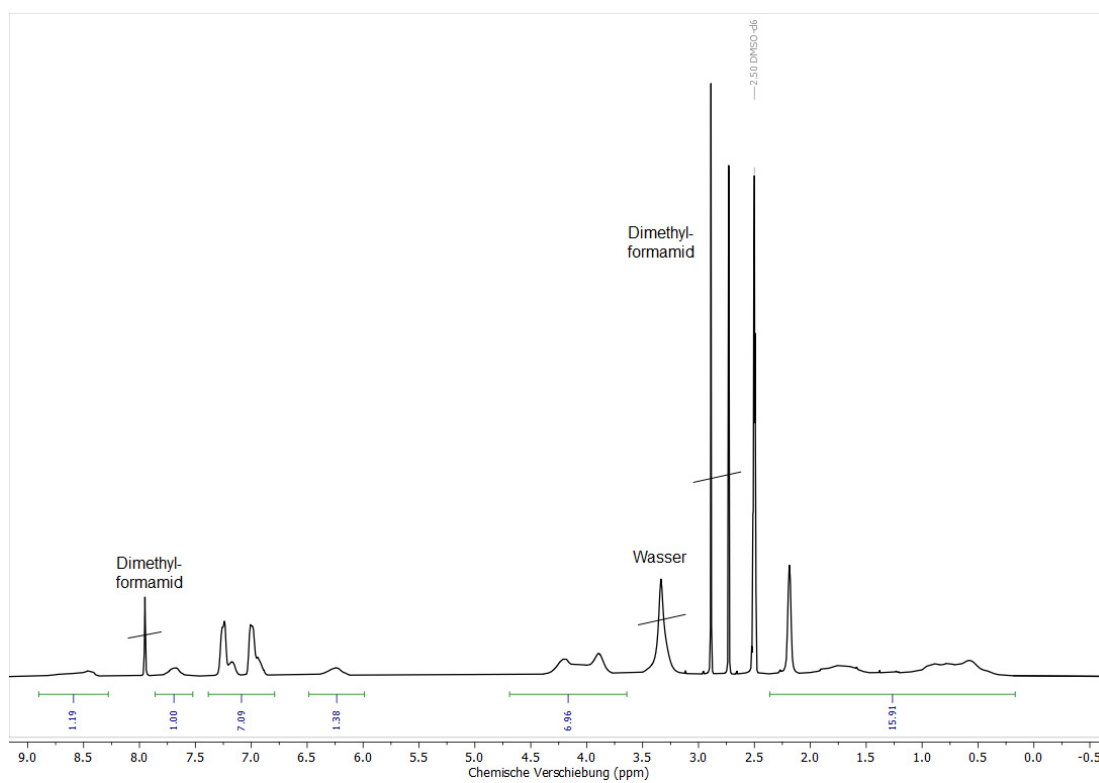
Anhang 92: GPC-Elugramm von **P11-4** (Eluent DMF).



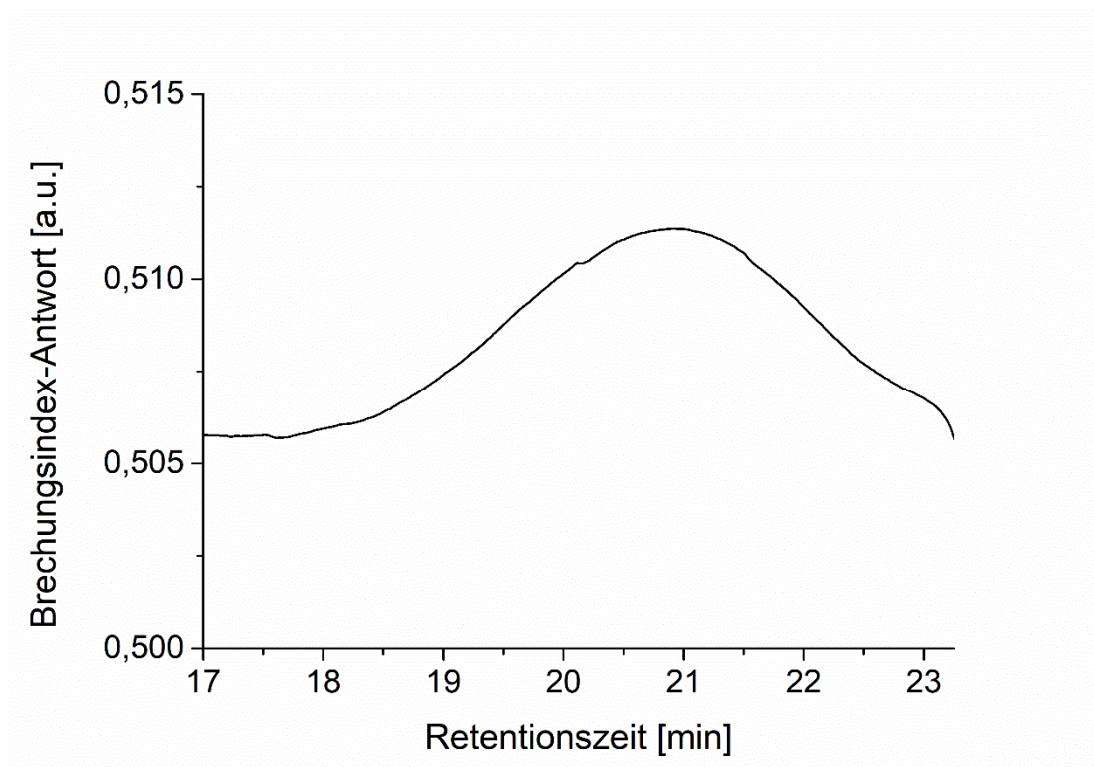
Anhang 93: ^1H -NMR-Spektrum von **P11-5** (DMSO- d_6 , 300 MHz).



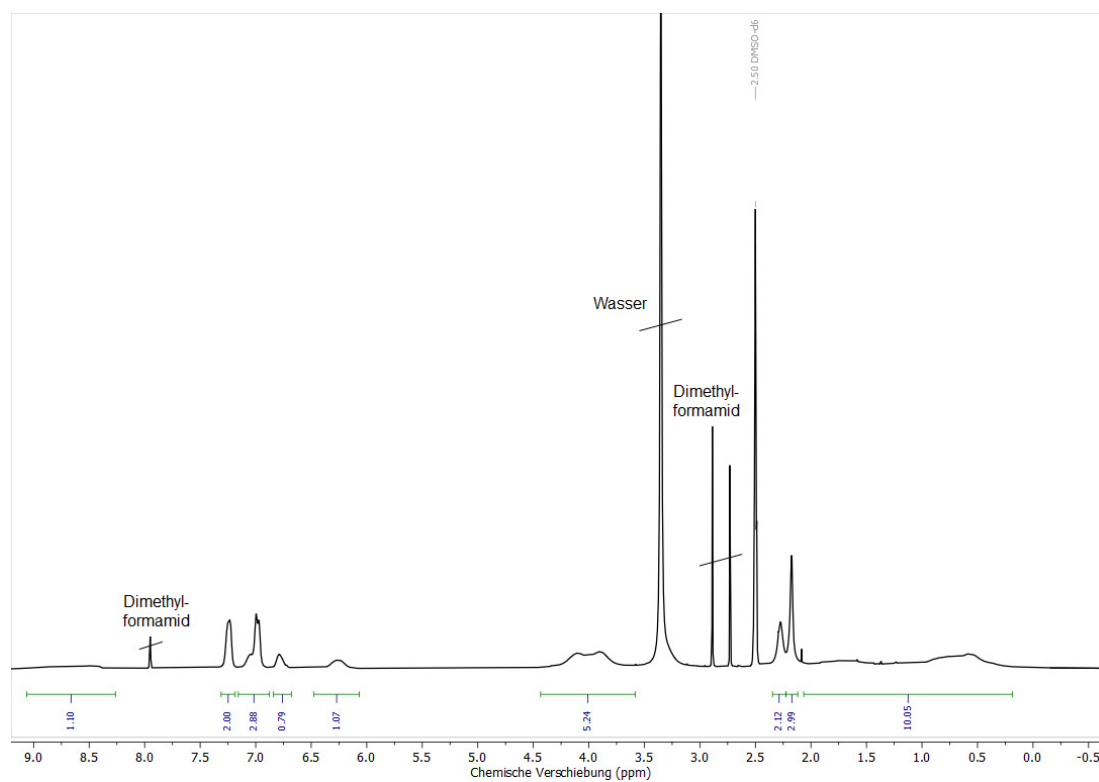
Anhang 94: GPC-Elugramm von **P11-5** (Eluent DMF).



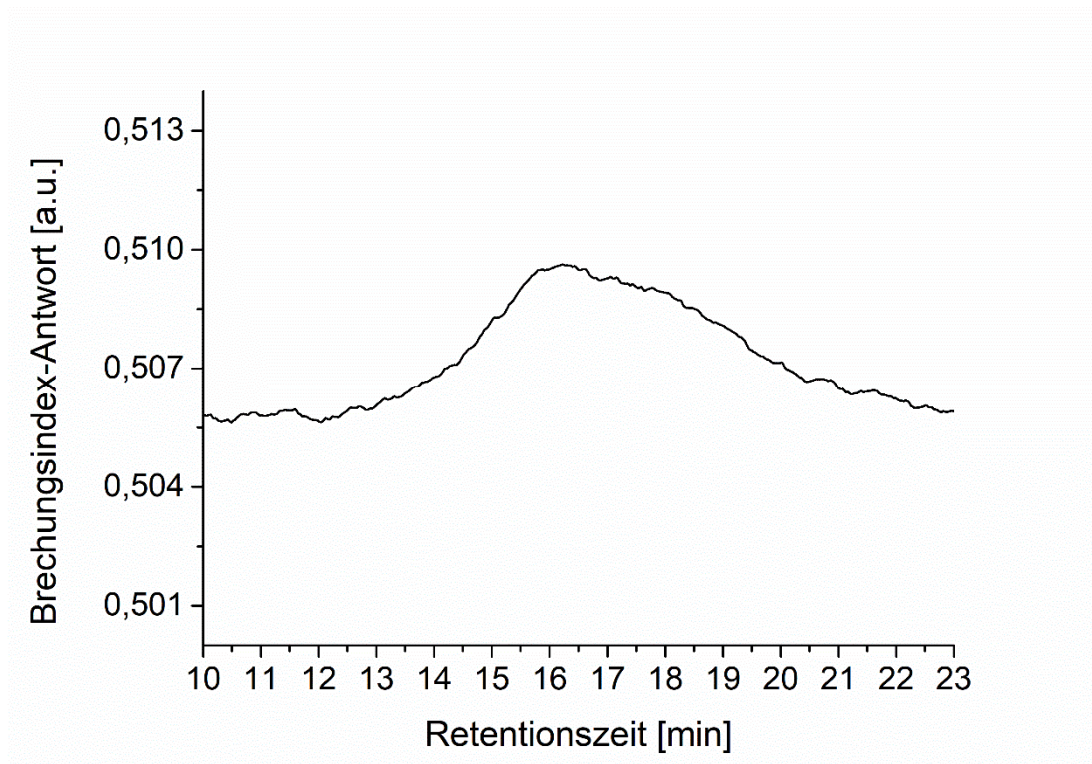
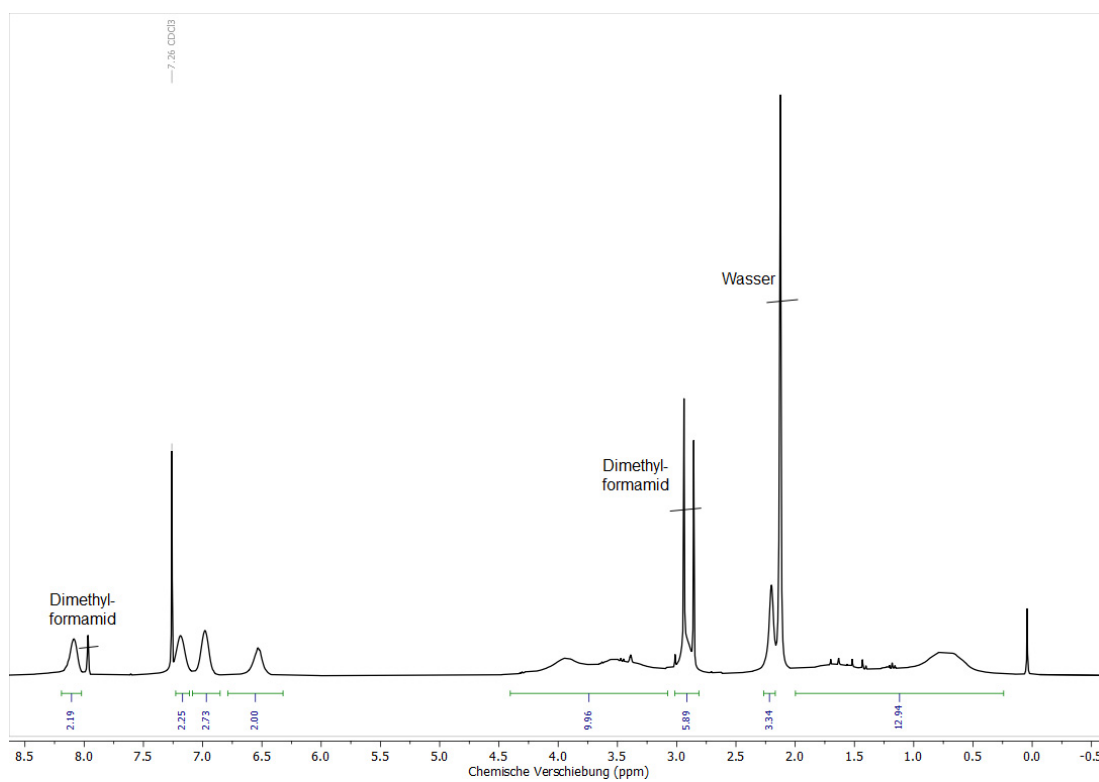
Anhang 95: ^1H -NMR-Spektrum von **P11-6** (DMSO-d₆, 300 MHz).

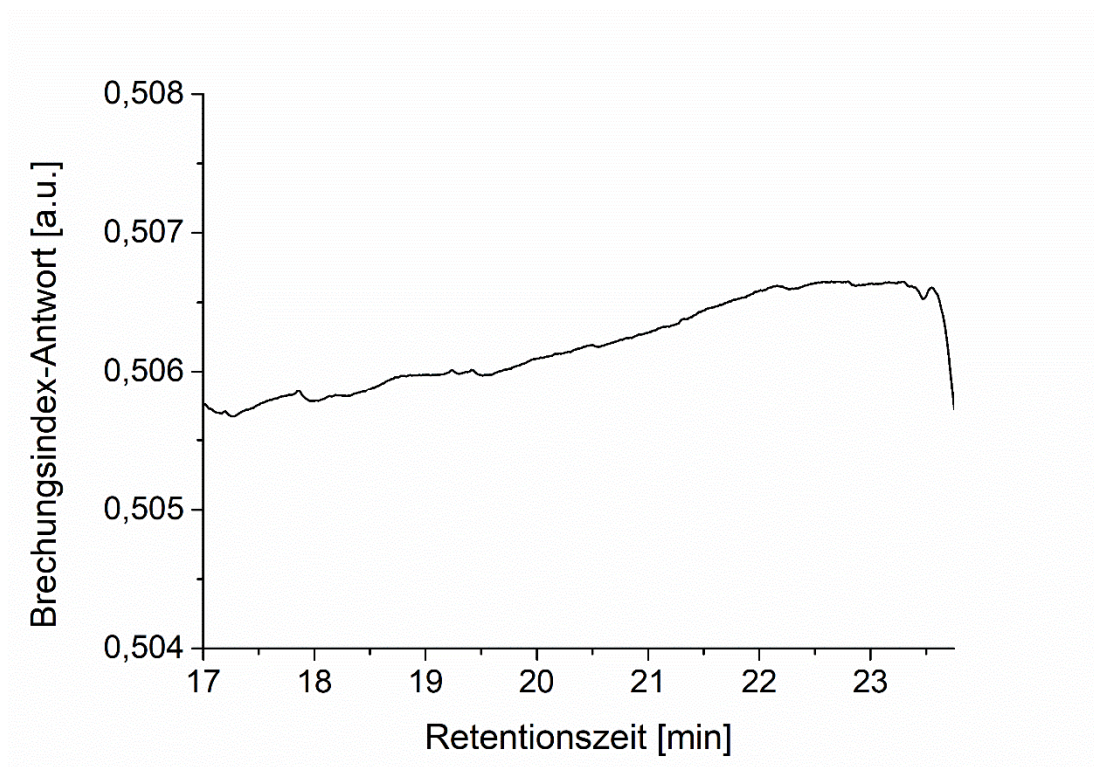


Anhang 96: GPC-Eluogramm von **P11-6** (Eluent DMF).

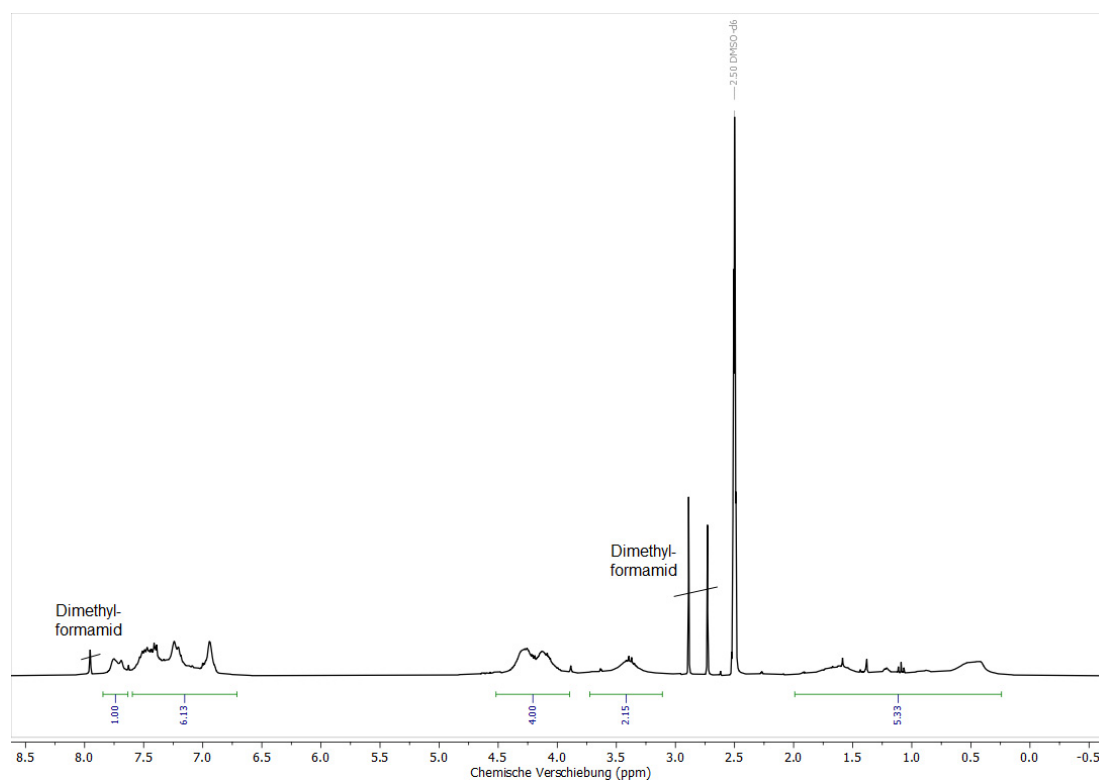


Anhang 97: ^1H -NMR-Spektrum von **P12** (DMSO- d_6 , 300 MHz).

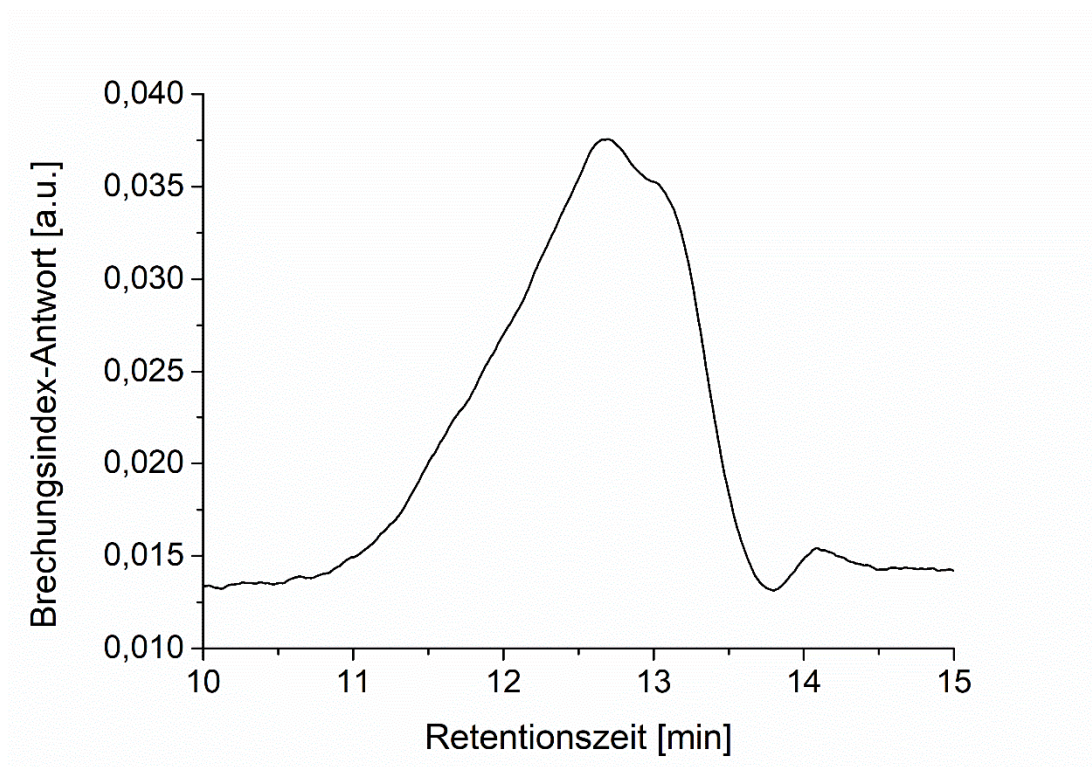
Anhang 98: GPC-Eluogramm von **P12** (Eluent DMF).Anhang 99: ^1H -NMR-Spektrum von **P13** ($\text{CDCl}_3/\text{MeOH}-d_4$ 9:1, 300 MHz).



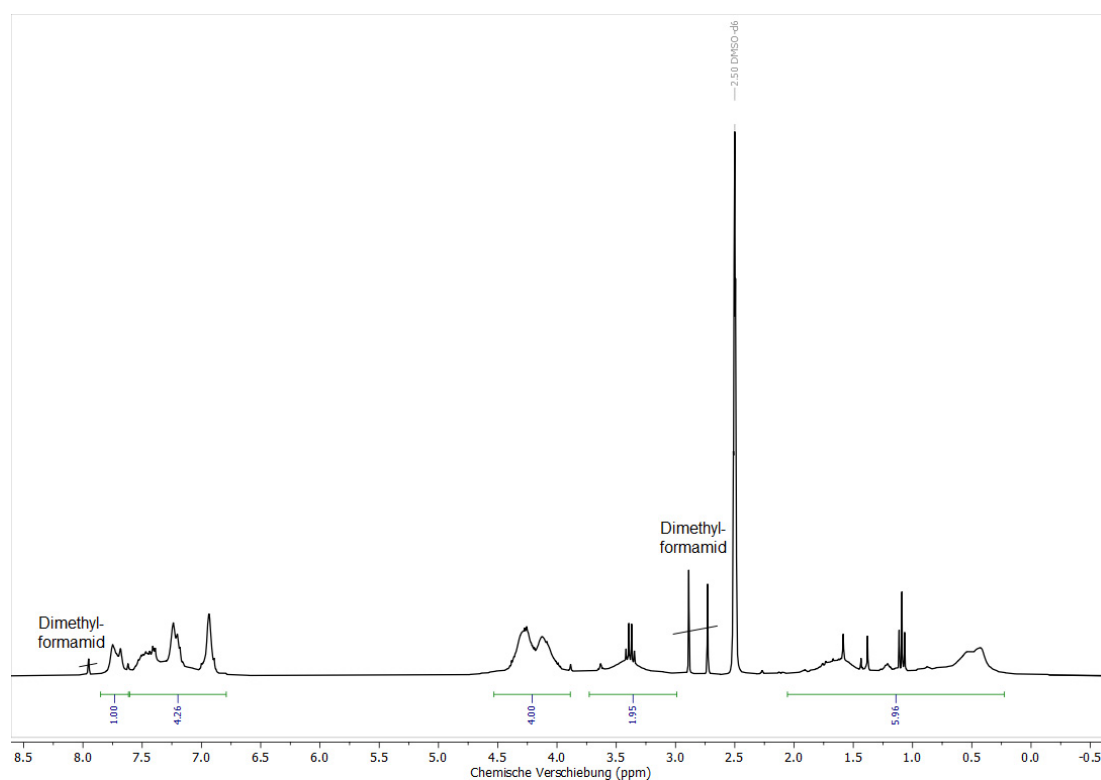
Anhang 100: GPC-Elugramm von **P13** (Eluent DMF).



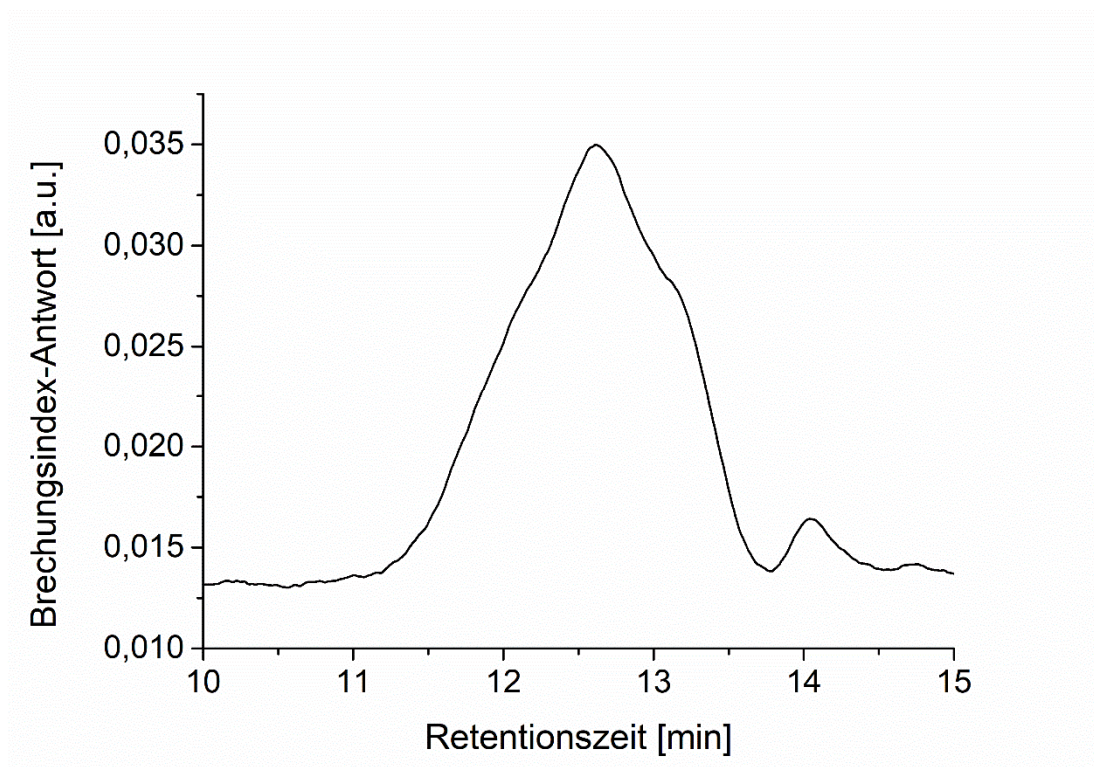
Anhang 101: ^1H -NMR-Spektrum von **P14-1** (DMSO- d_6 , 300 MHz).



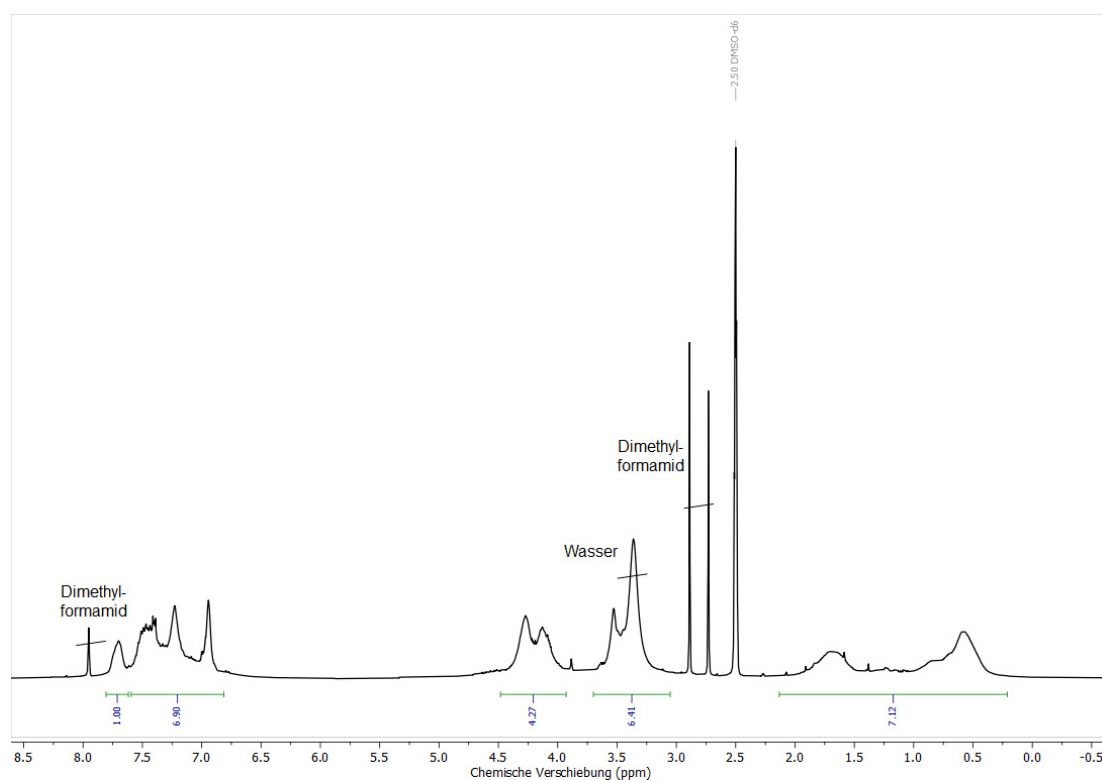
Anhang 102: GPC-Elugramm von **P14-1** (Eluent DMF).



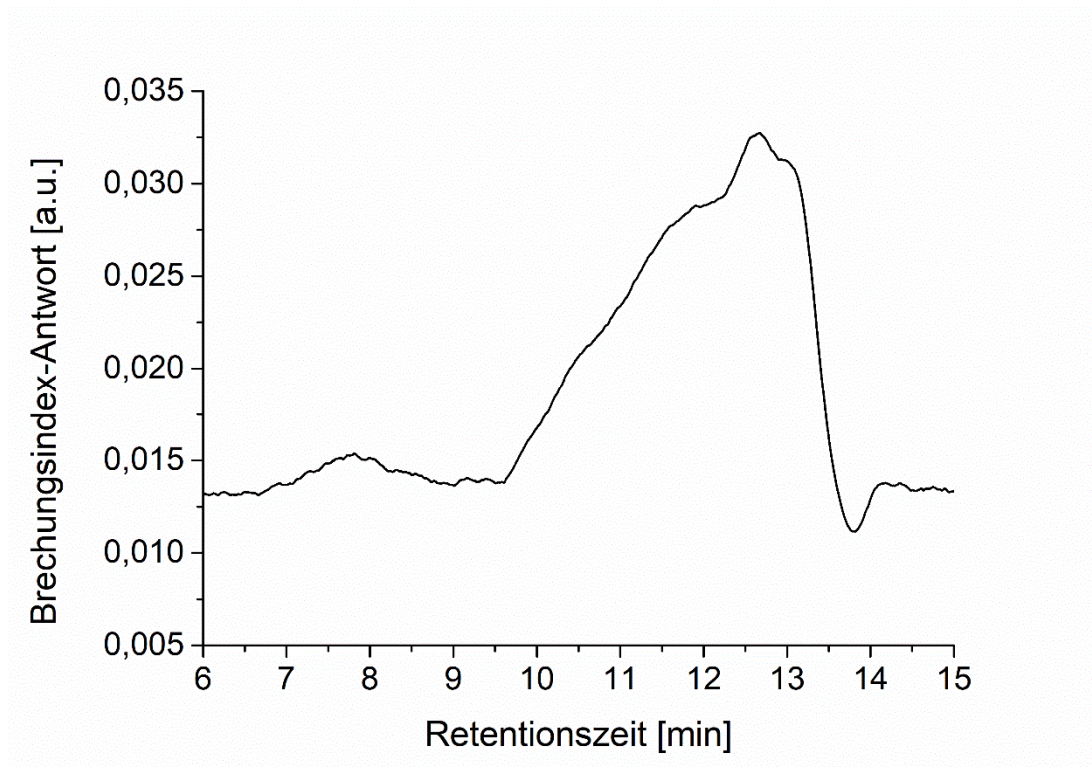
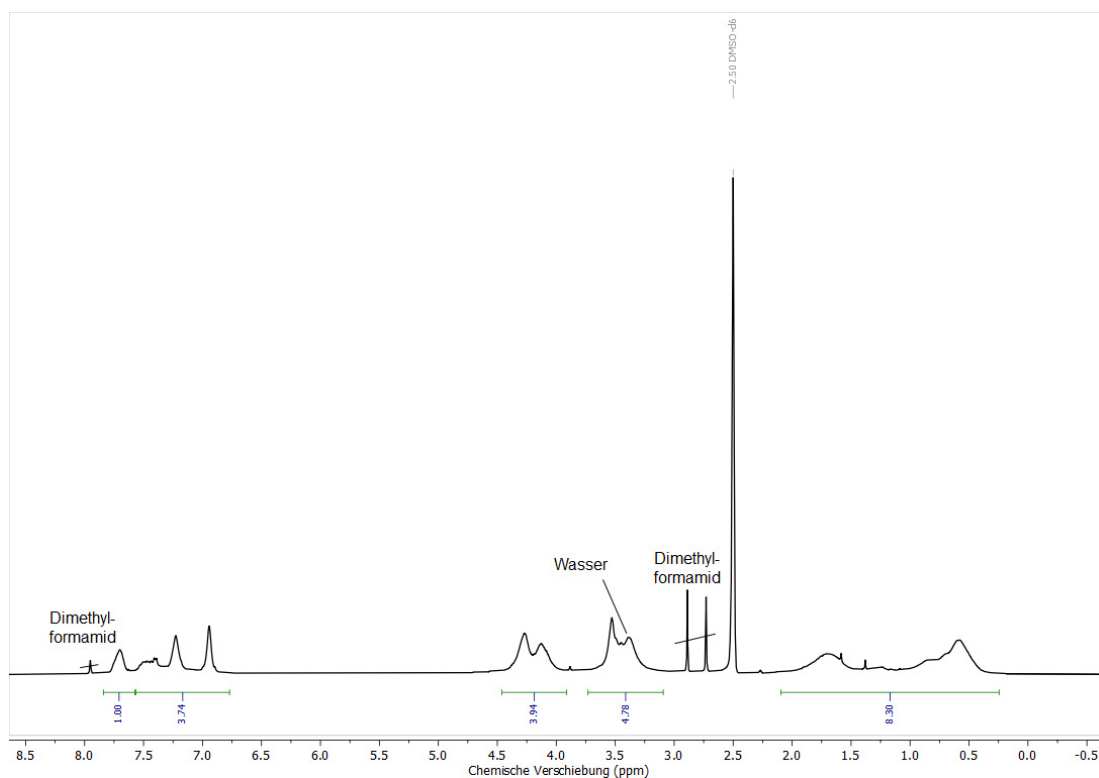
Anhang 103: ¹H-NMR-Spektrum von **P14-2** (DMSO-d₆, 300 MHz).

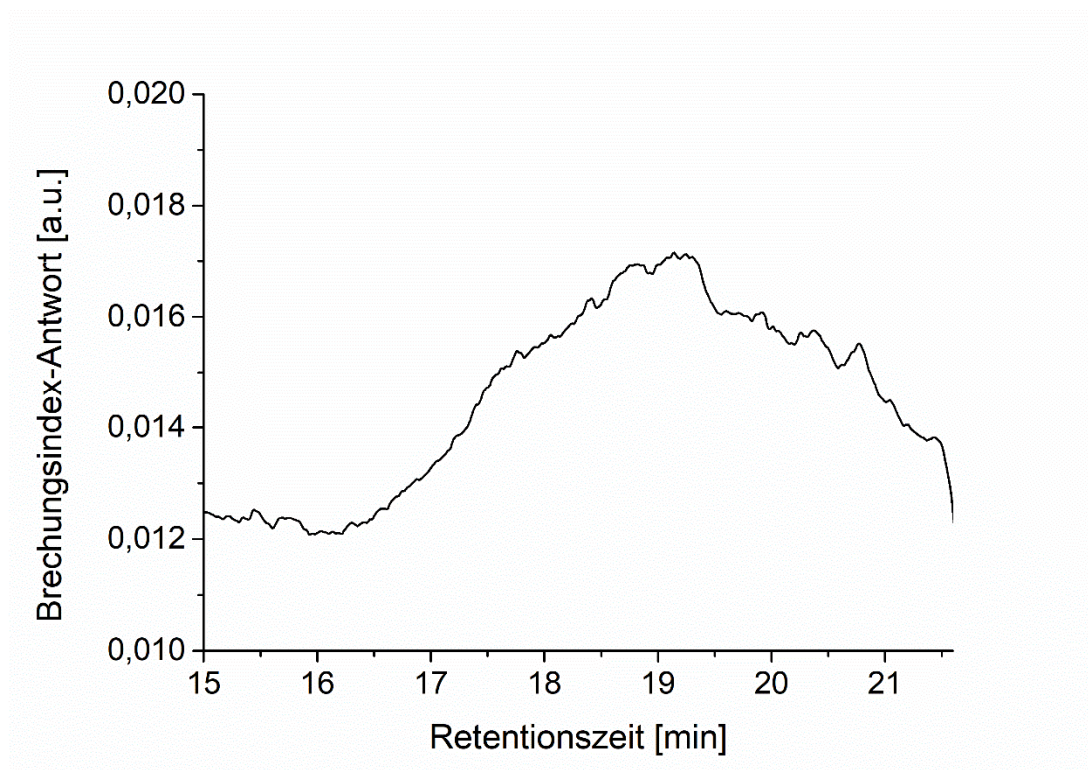


Anhang 104: GPC-Eluogramm von **P14-2** (Eluent DMF).

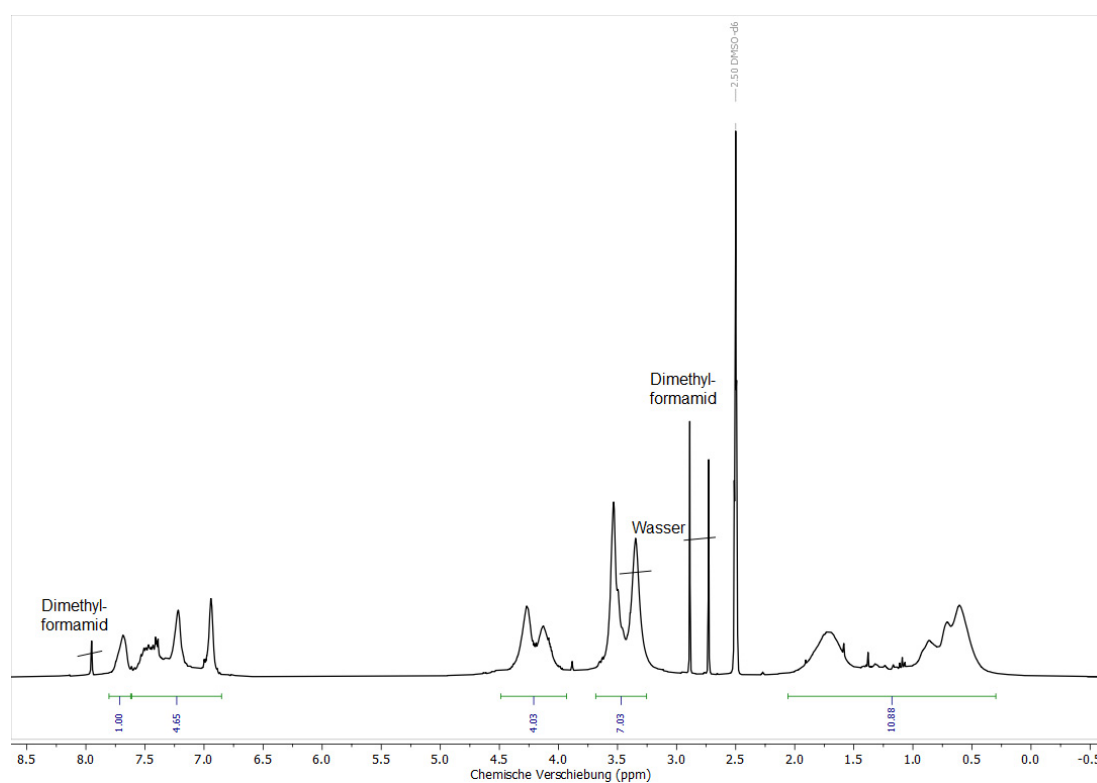


Anhang 105: ^1H -NMR-Spektrum von **P15-1** (DMSO- d_6 , 300 MHz).

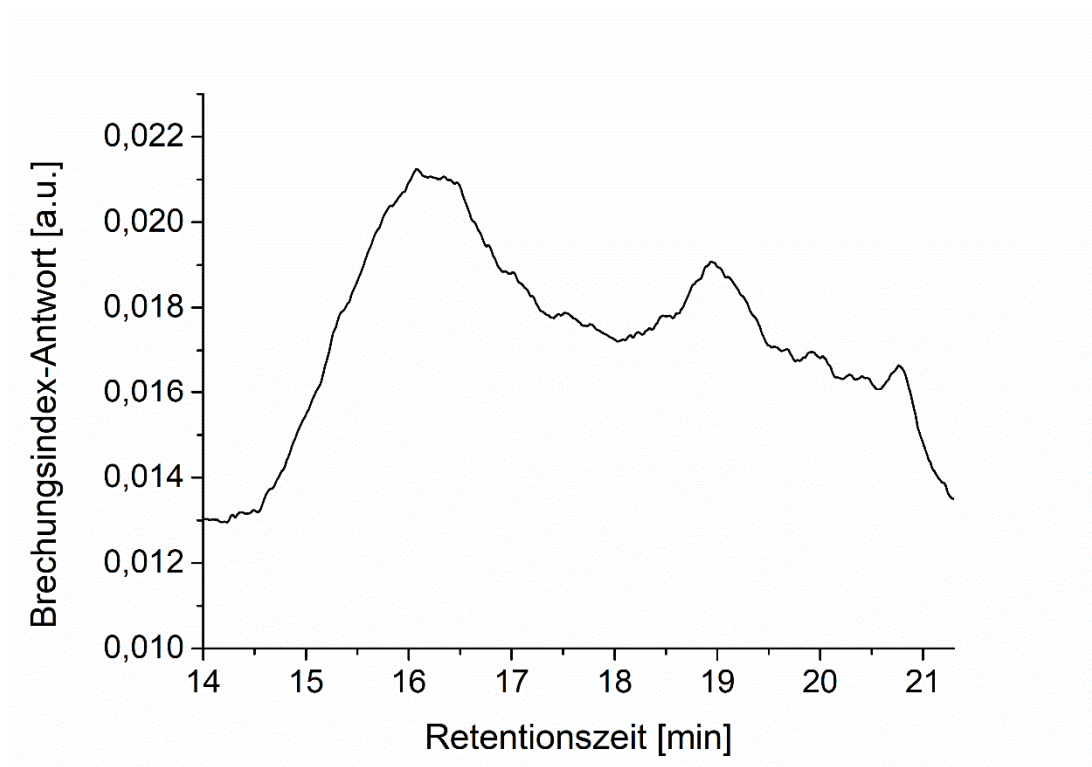
Anhang 106: GPC-Eluogramm von **P15-1** (Eluent DMF).Anhang 107: ¹H-NMR-Spektrum von **P15-2** (DMSO-d₆, 300 MHz).



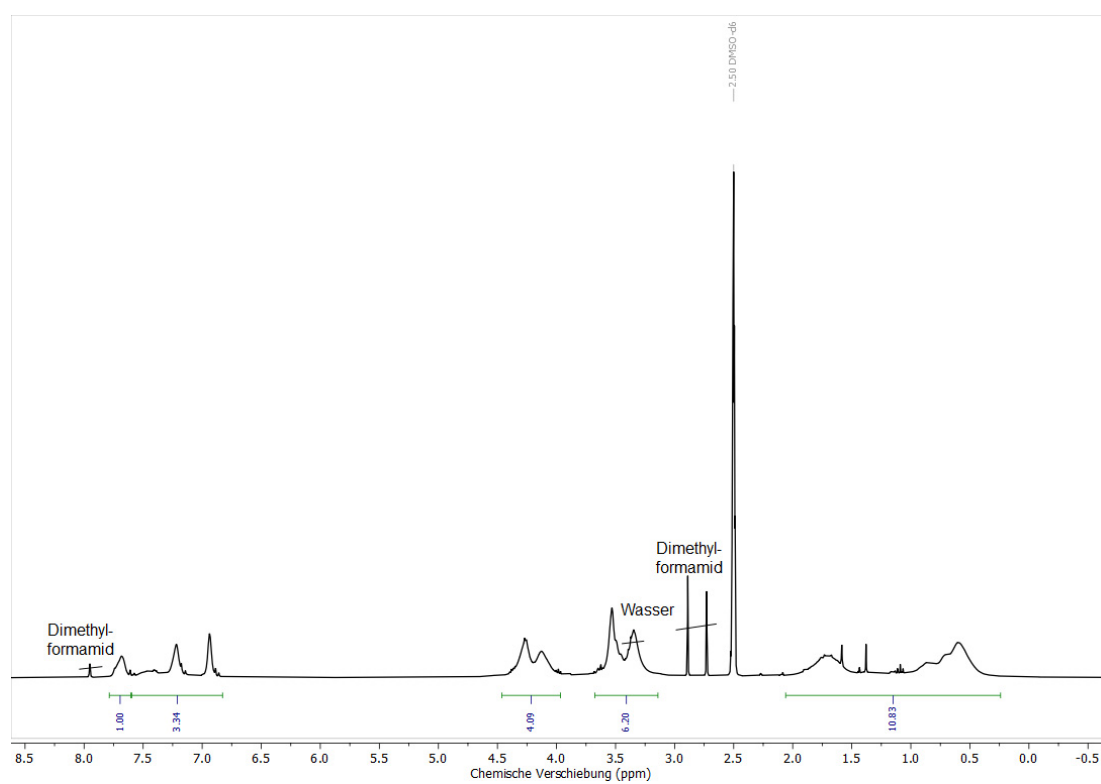
Anhang 108: GPC-Eluogramm von **P15-2** (Eluent DMF).



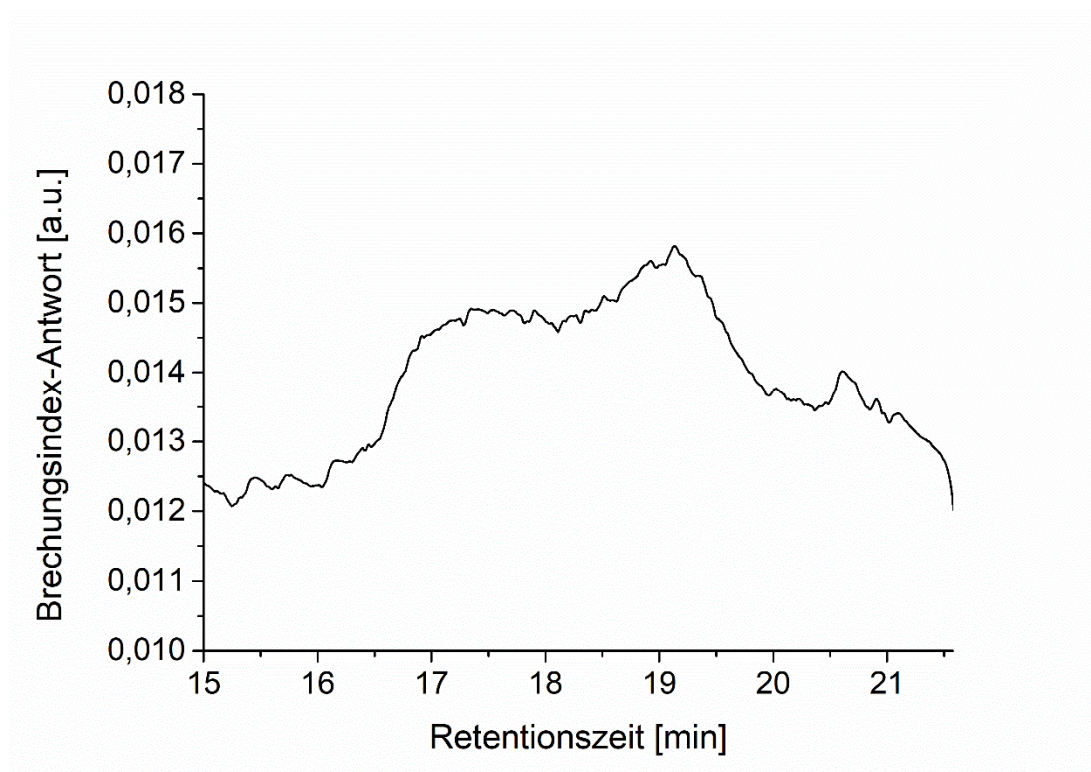
Anhang 109: ^1H -NMR-Spektrum von **P15-3** (DMSO- d_6 , 300 MHz).



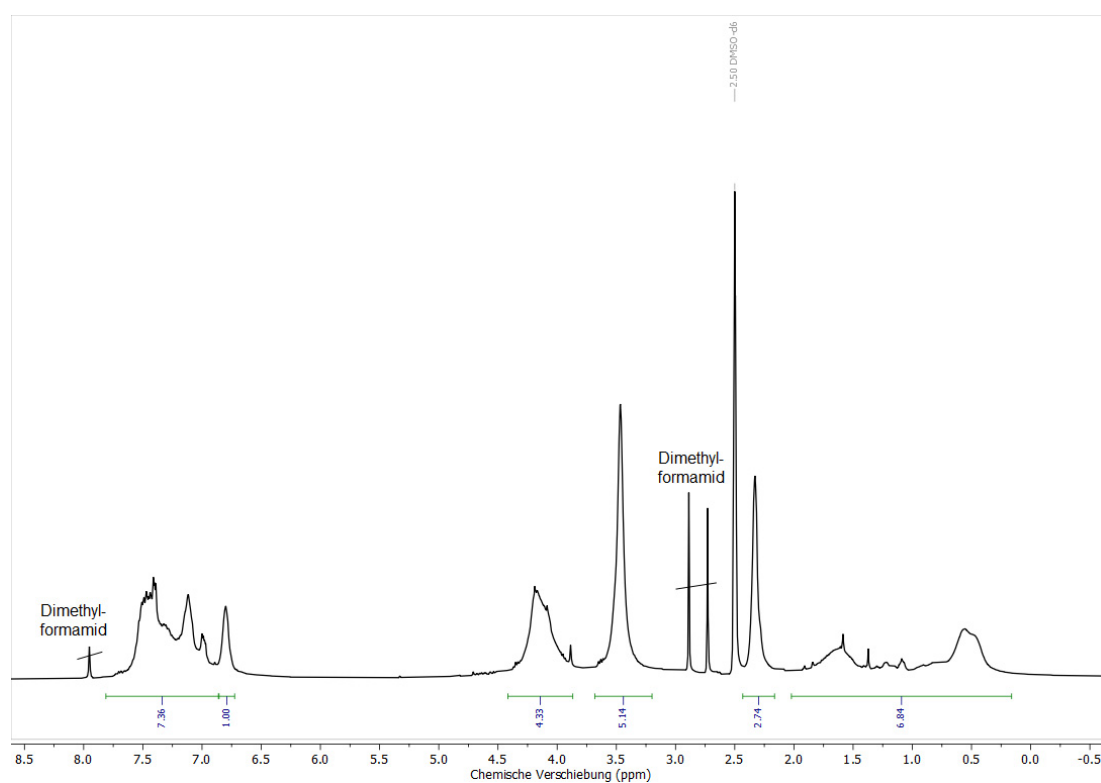
Anhang 110: GPC-Elugramm von **P15-3** (Eluent DMF).



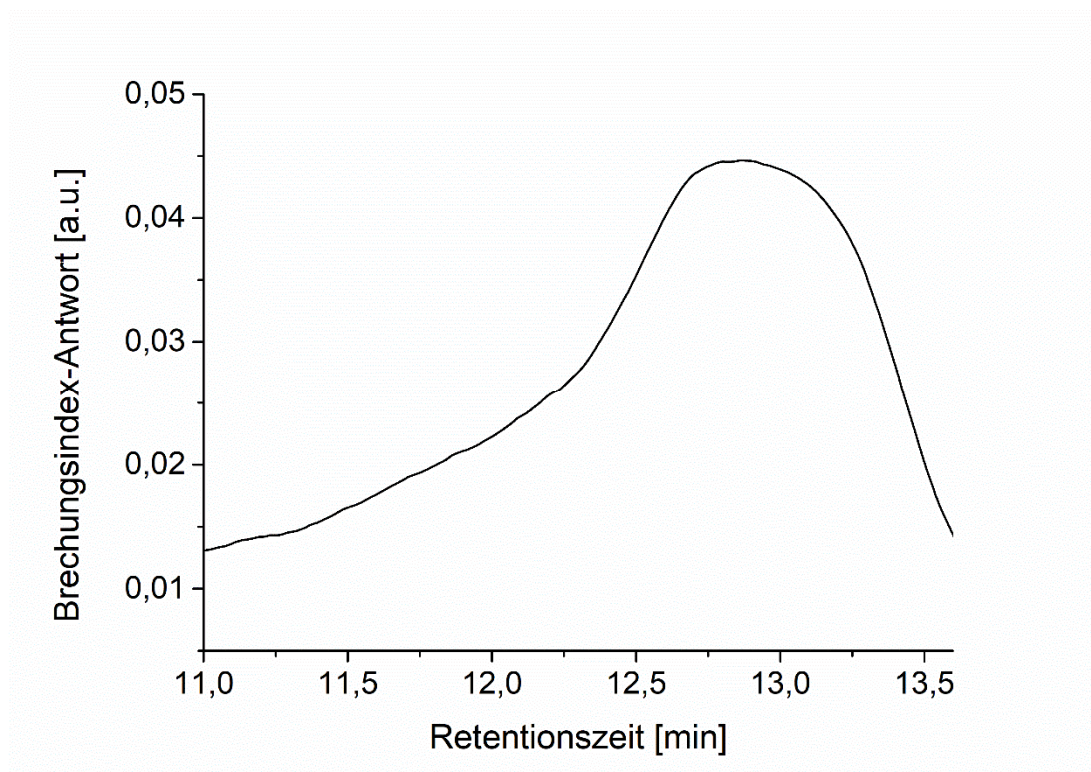
Anhang 111: ^1H -NMR-Spektrum von **P15-4** (DMSO- d_6 , 300 MHz).



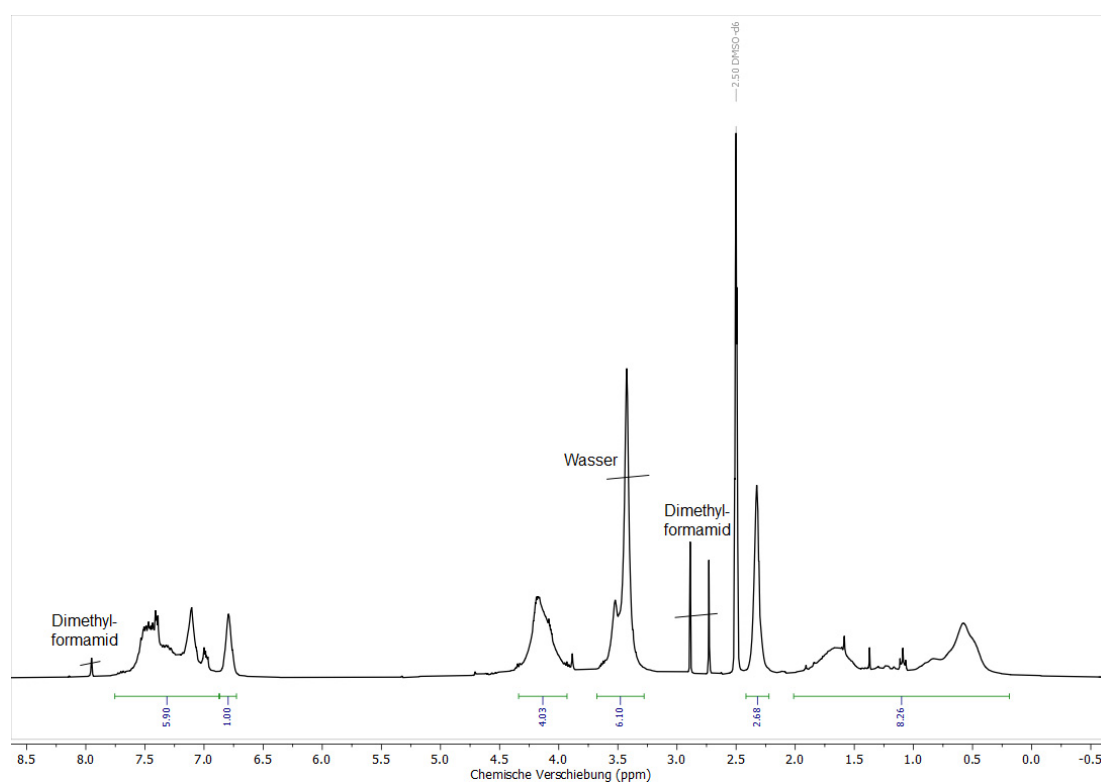
Anhang 112: GPC-Eluogramm von **P15-4** (Eluent DMF).



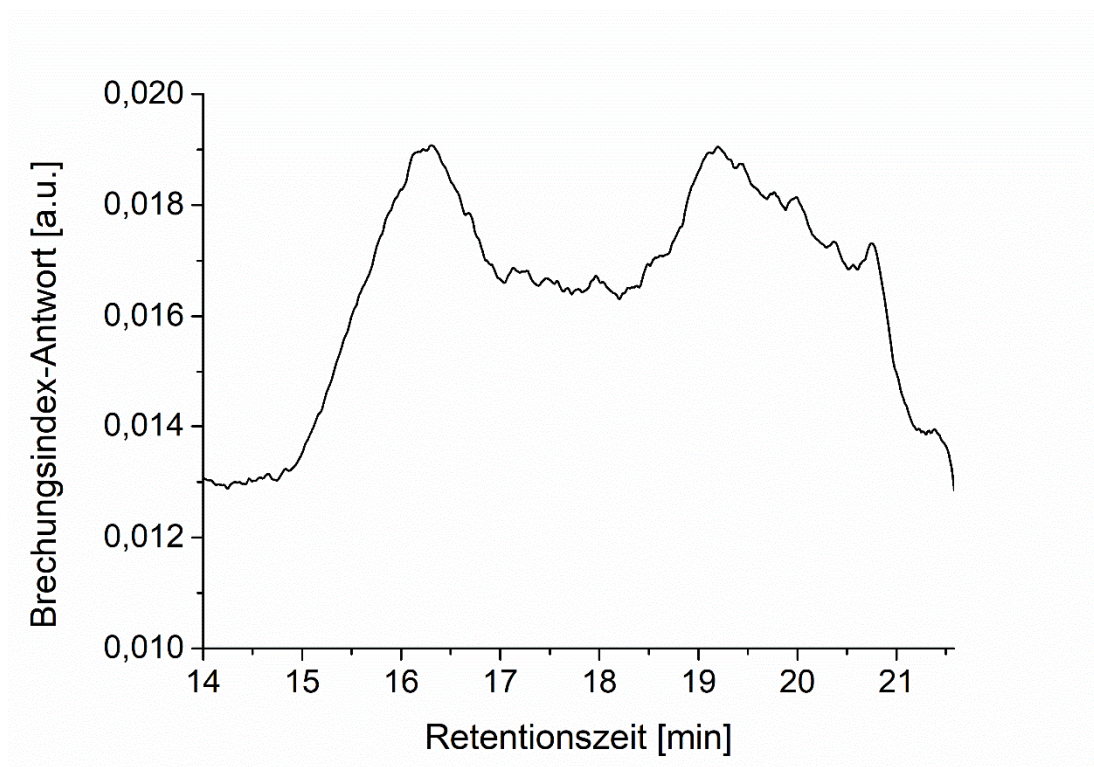
Anhang 113: ^1H -NMR-Spektrum von **P16-1** (DMSO- d_6 , 300 MHz).



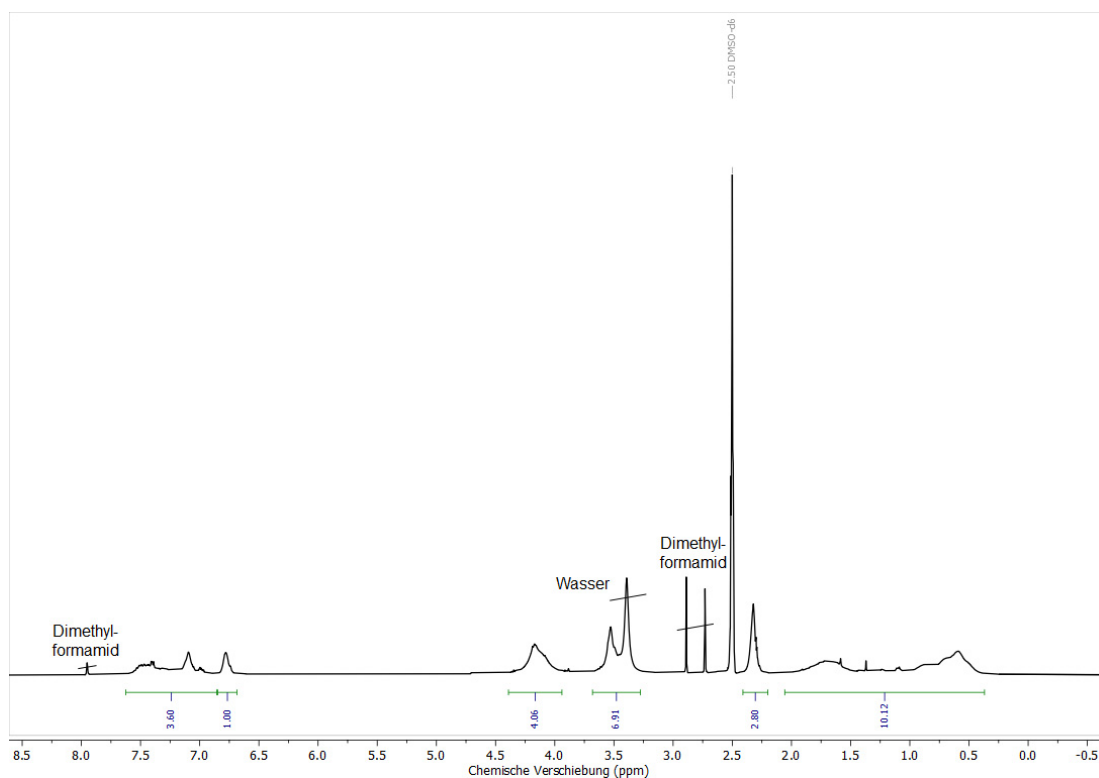
Anhang 114: GPC-Eluogramm von **P16-1** (Eluent DMF).



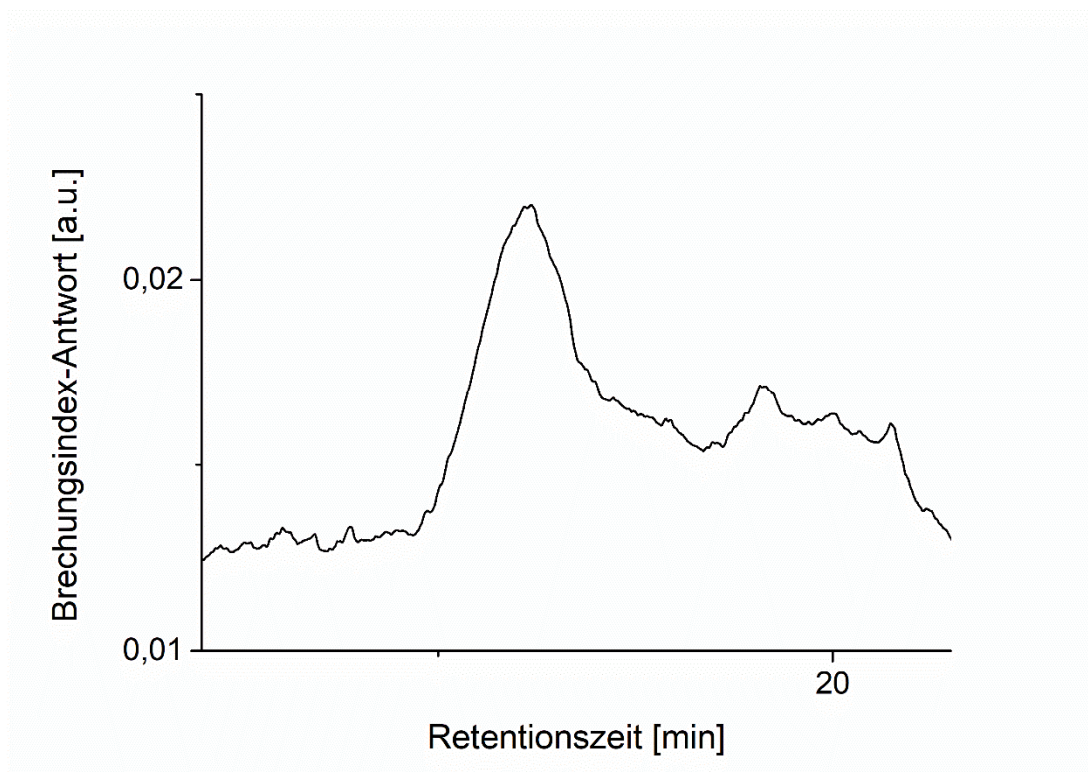
Anhang 115: ¹H-NMR-Spektrum von **P16-2** (DMSO-d₆, 300 MHz).



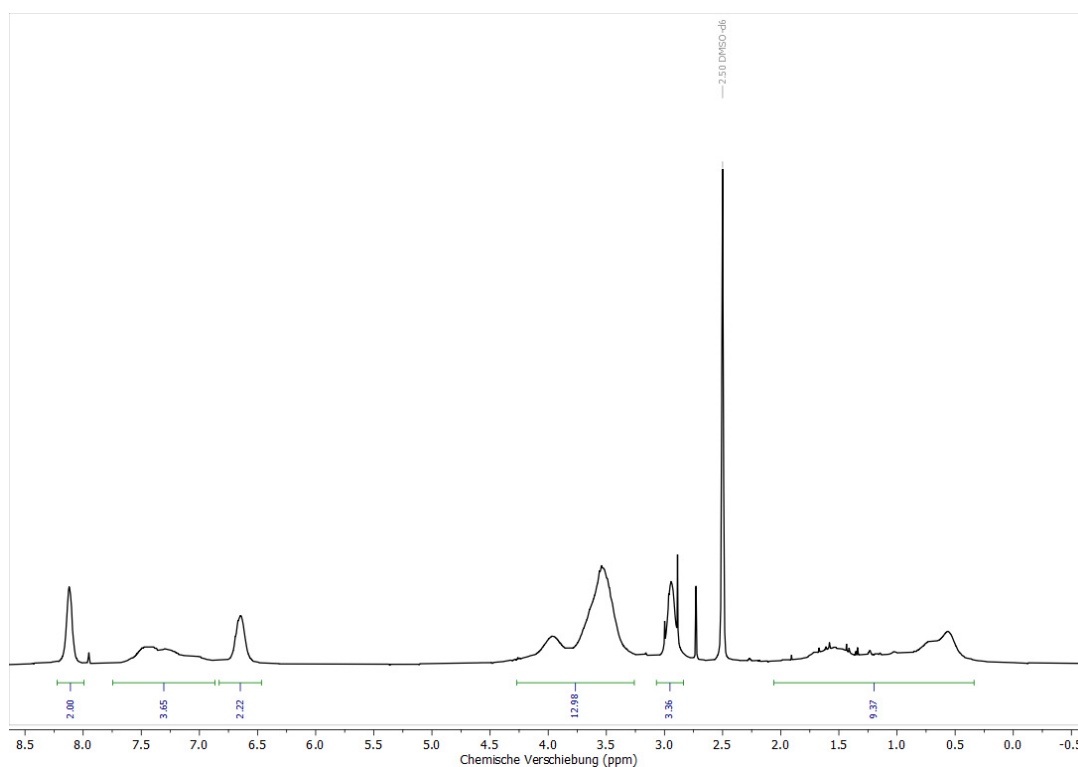
Anhang 116: GPC-Elugramm von **P16-2** (Eluent DMF).



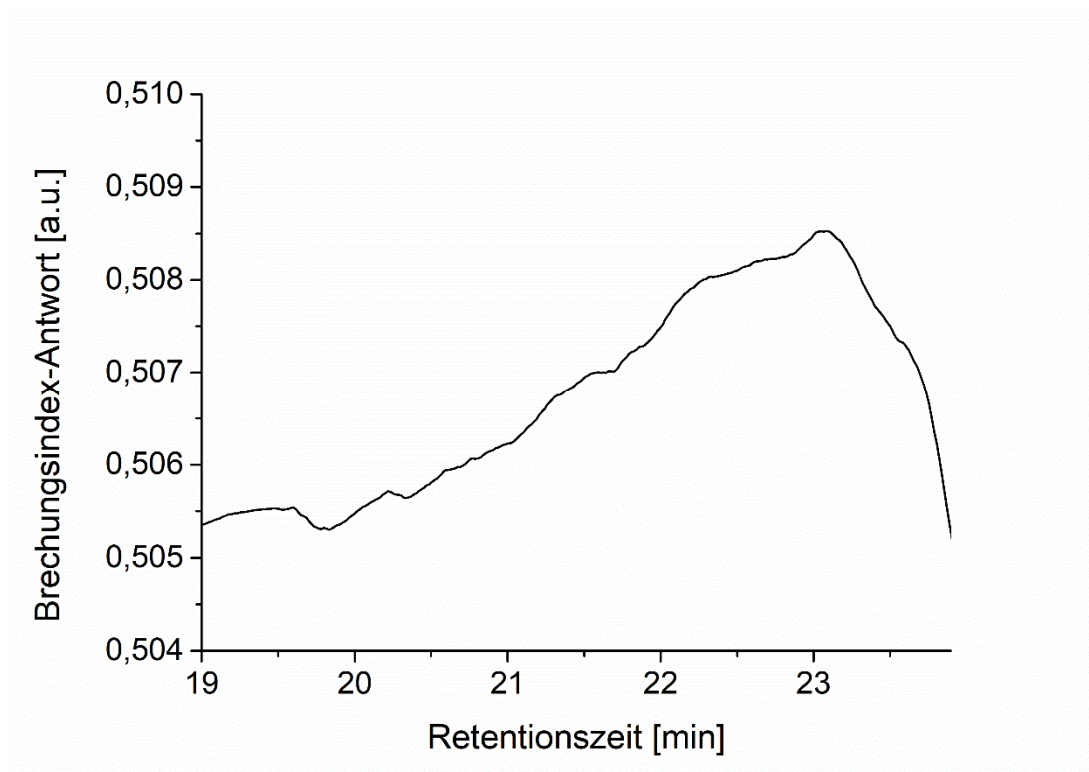
Anhang 117: ^1H -NMR-Spektrum von **P16-3** (DMSO- d_6 , 300 MHz).



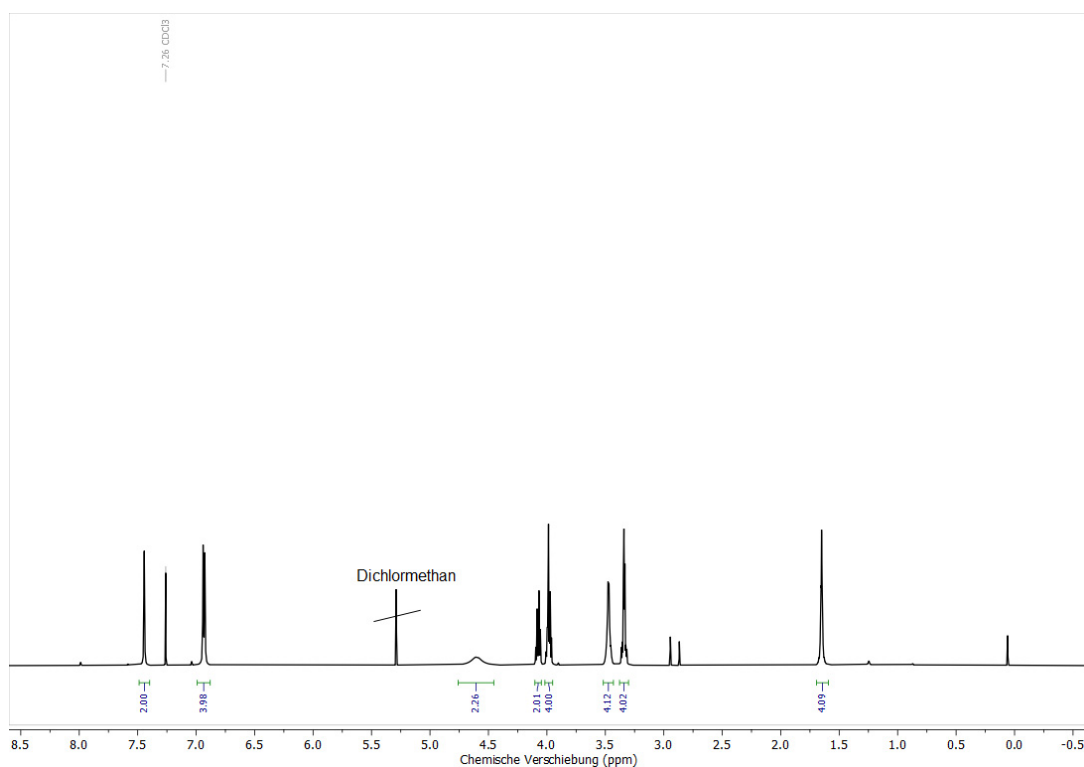
Anhang 118: GPC-Elugramm von **P16-3** (Eluent DMF).



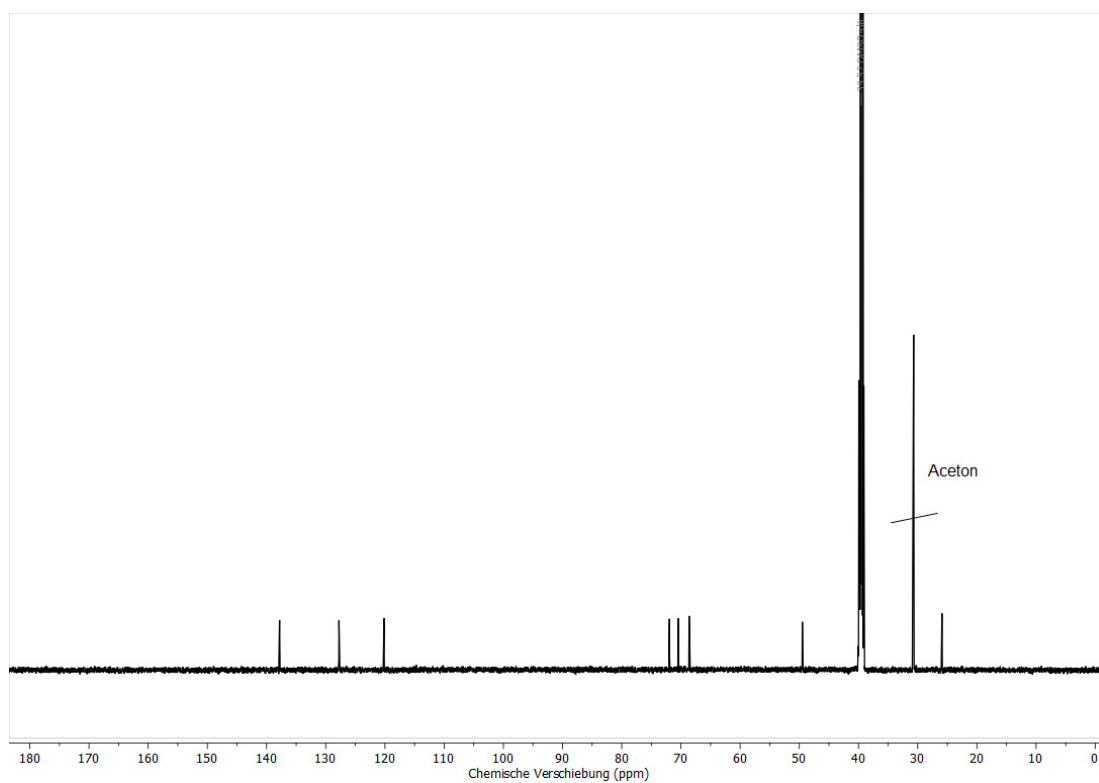
Anhang 119: ¹H-NMR-Spektrum von **P17** (DMSO-d₆, 300 MHz).



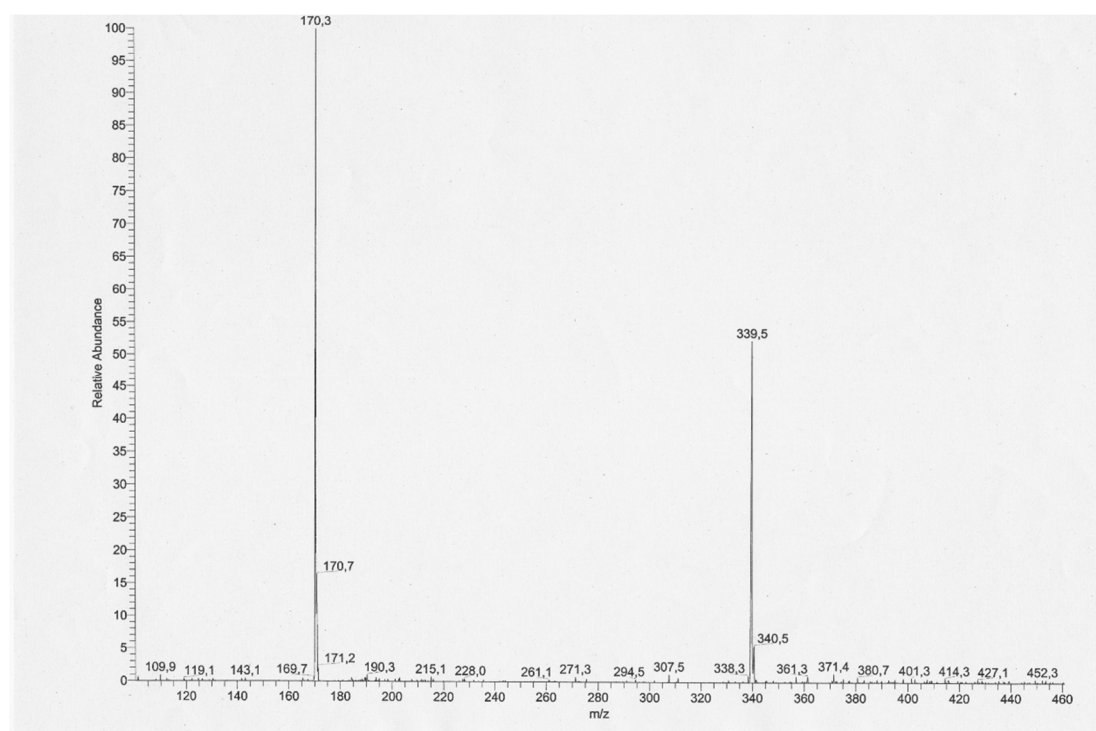
Anhang 120: GPC-Elugramm von **P17** (Eluent DMF).



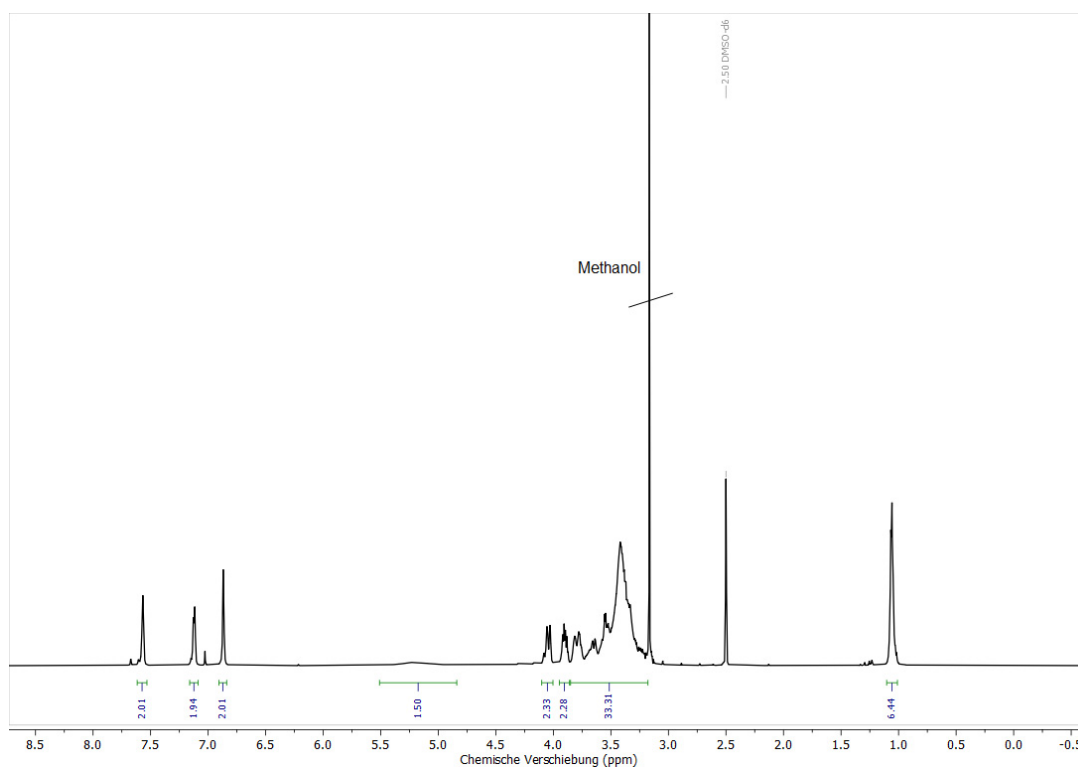
Anhang 121: ^1H -NMR-Spektrum von **D1** (CDCl_3 , 600 MHz).



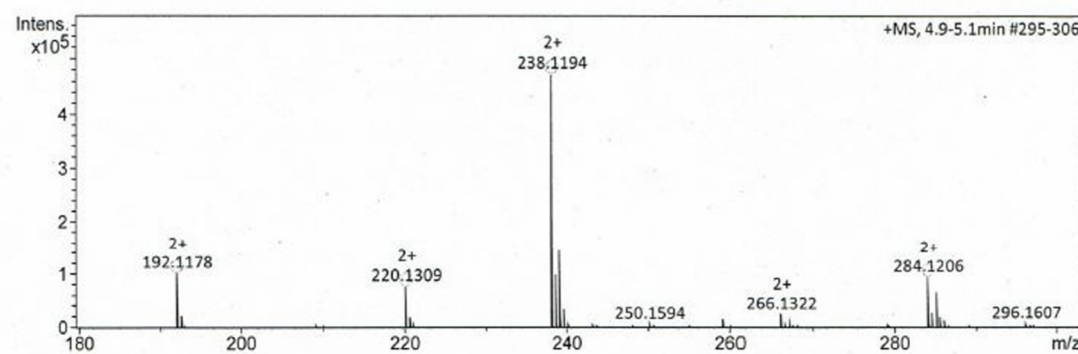
Anhang 122: ^{13}C -NMR-Spektrum von **D1** (DMSO- d_6 , 151 MHz).



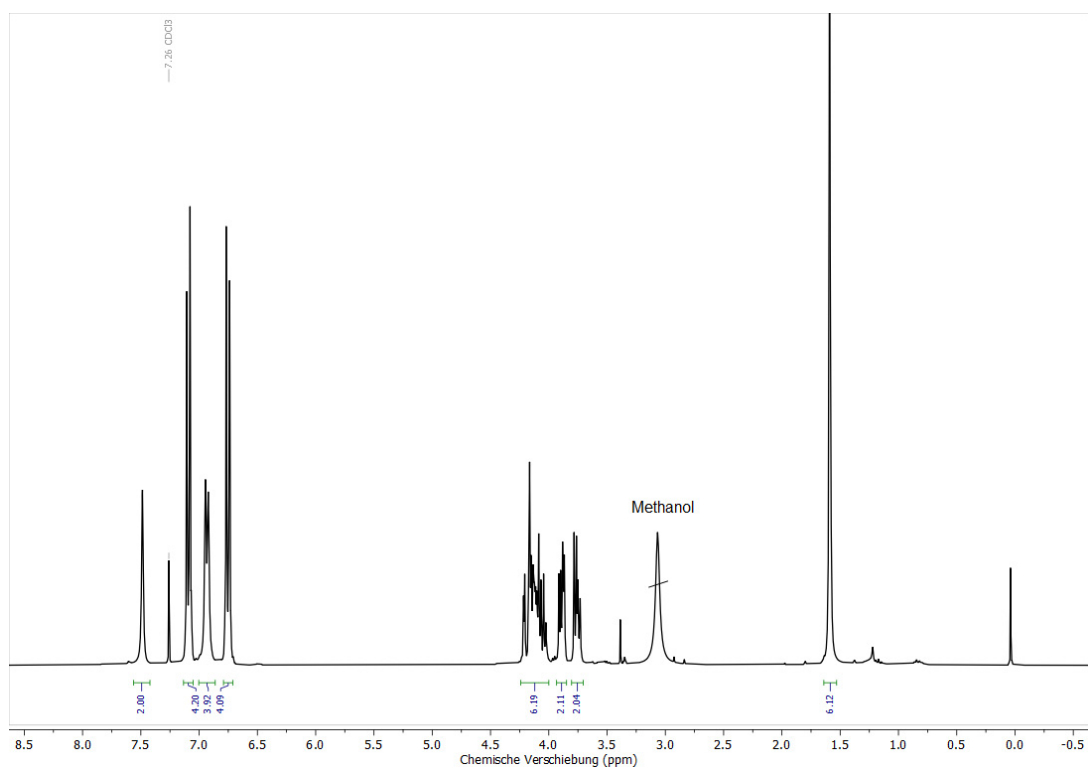
Anhang 123: ESI-MS-Spektrum von **D1** (Positivmodus).



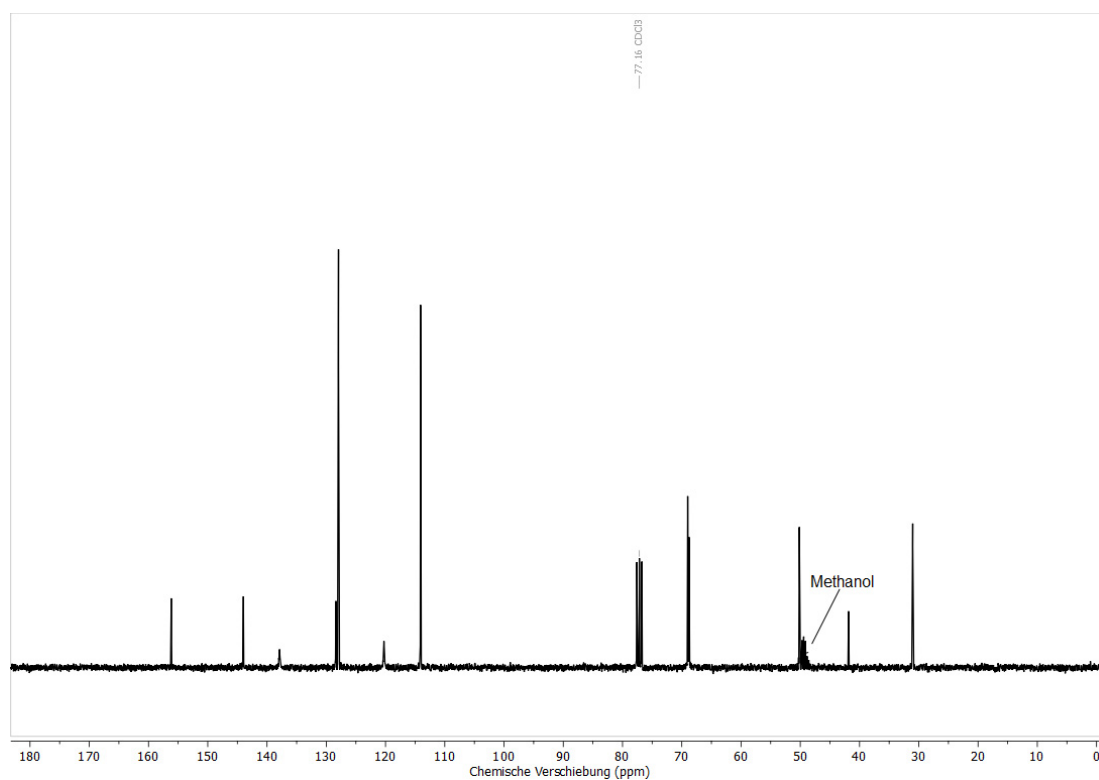
Anhang 124: ^1H -NMR-Spektrum von **D2** (DMSO- d_6 , 600 MHz).



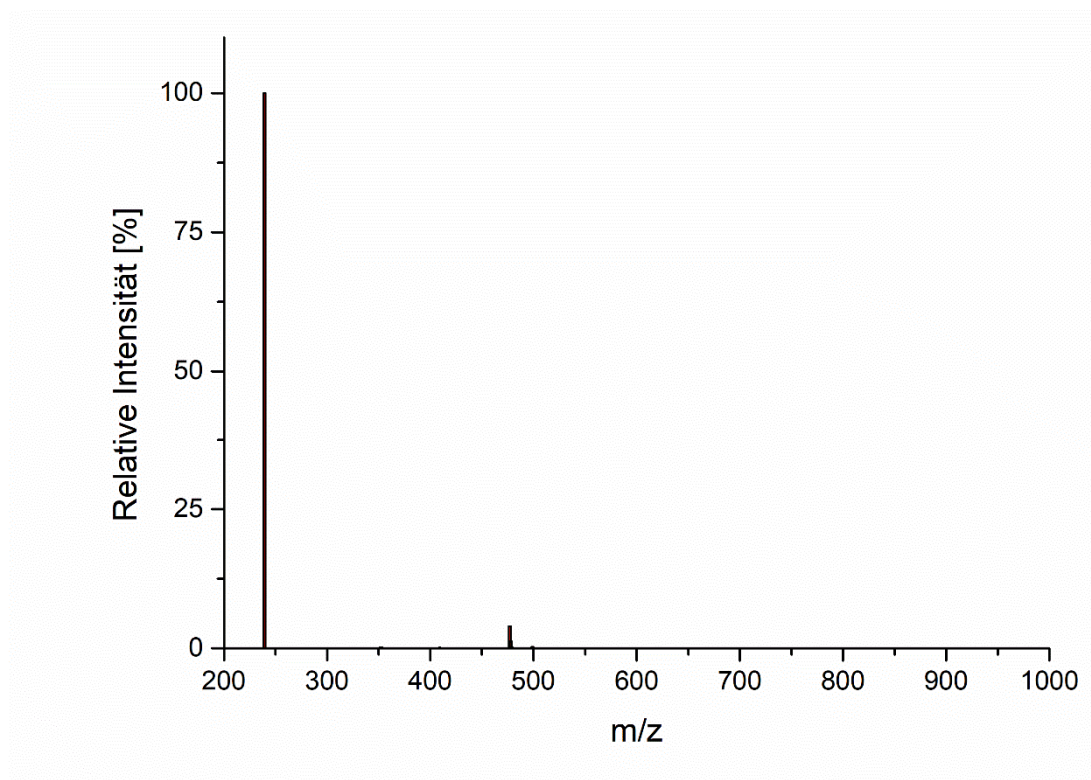
Anhang 125: HR-ESI-MS-Spektrum von **D2** (Positivmodus).



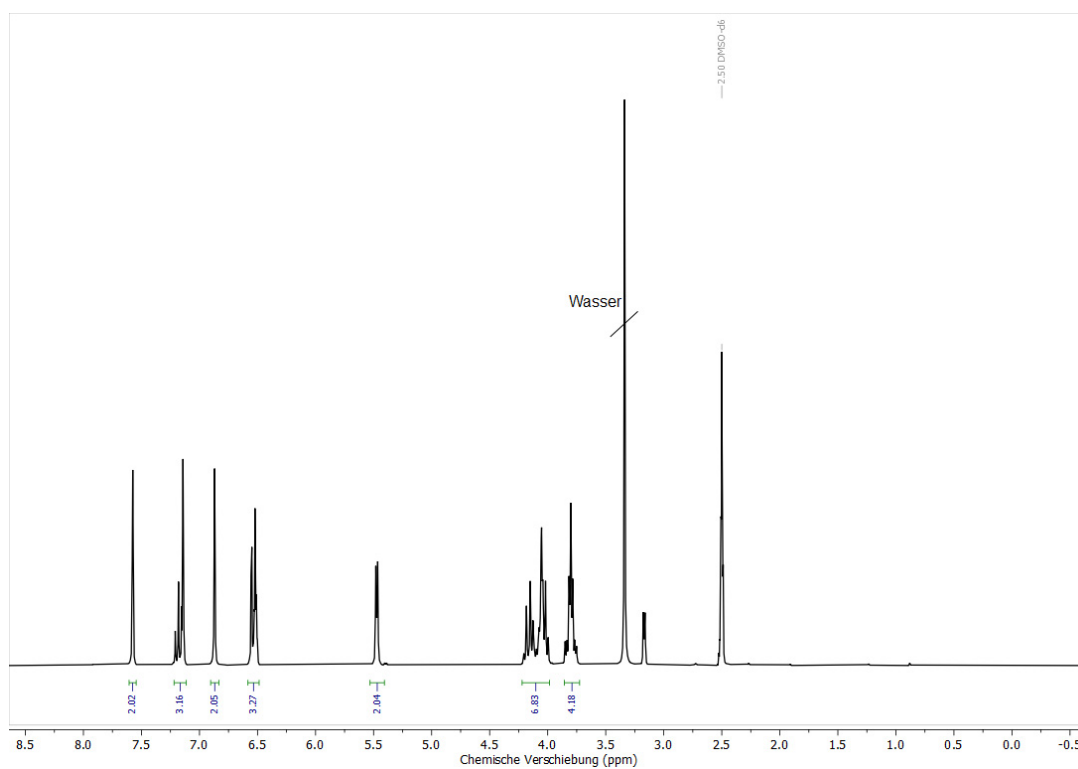
Anhang 126: ^1H -NMR-Spektrum von **D3** (CDCl_3 : MeOH-d_4 1:1, 300 MHz).



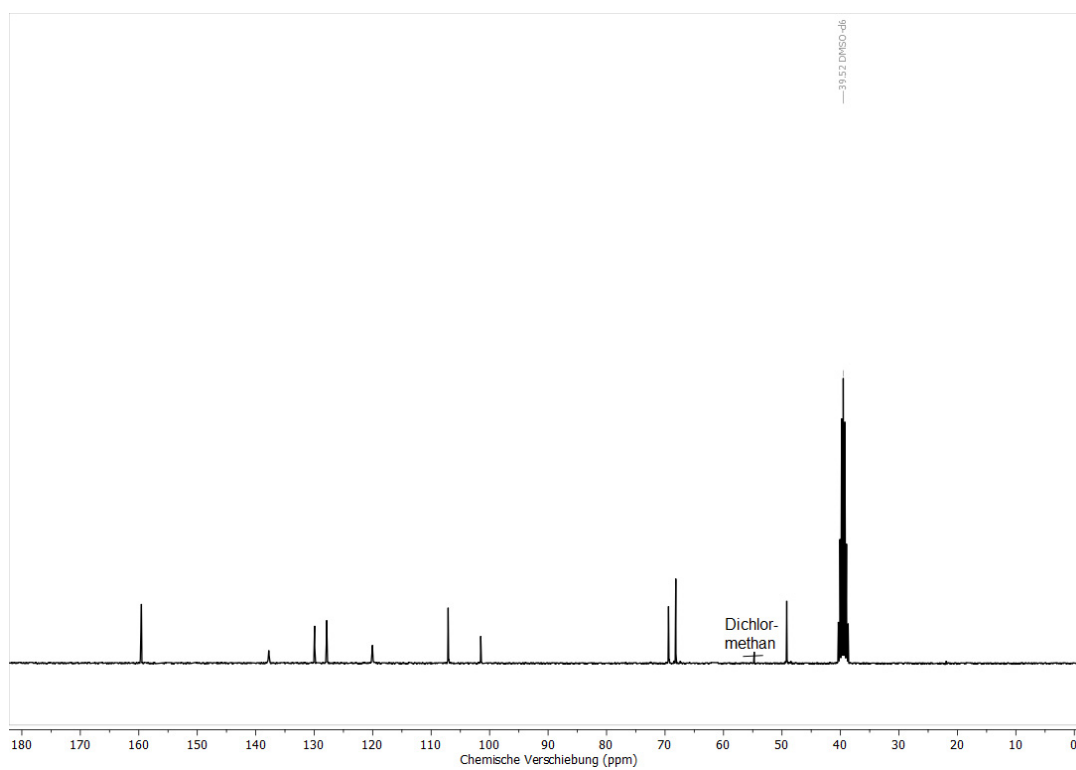
Anhang 127: ^{13}C -NMR-Spektrum von **D3** (CDCl_3 : MeOH-d_4 1:1, 75 MHz).



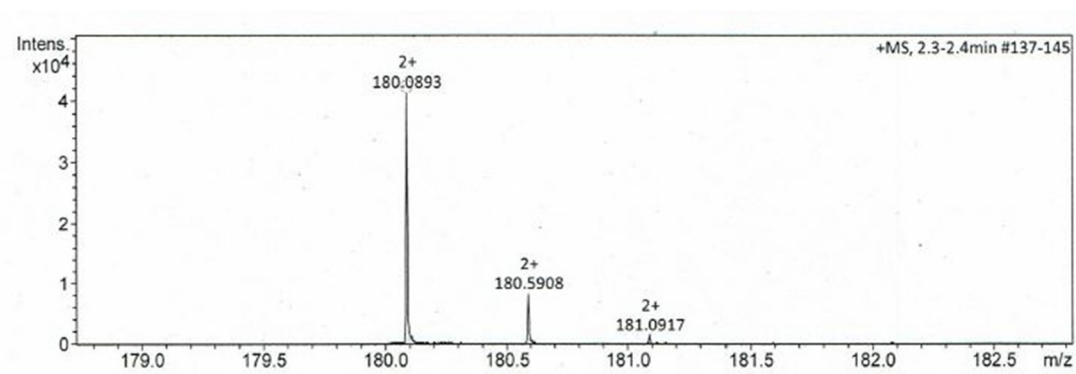
Anhang 128: ESI-MS-Spektrum von **D3** (Positivmodus).



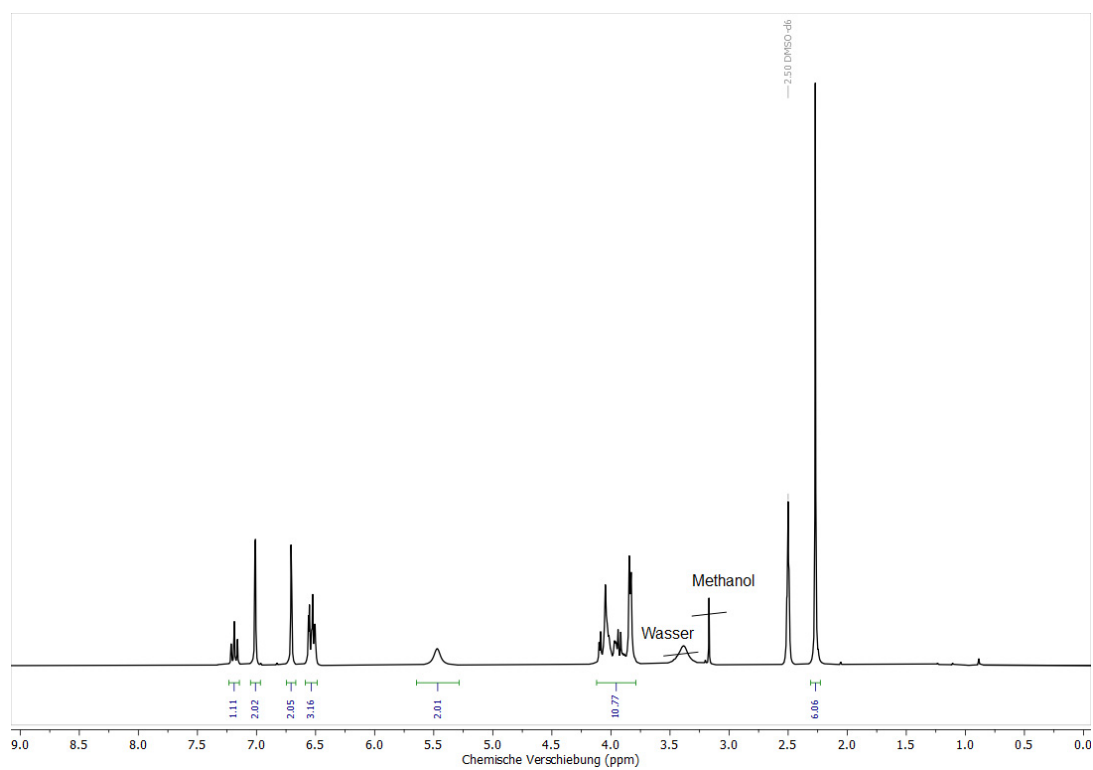
Anhang 129: ¹H-NMR-Spektrum von **D4** (DMSO-d₆, 300 MHz).



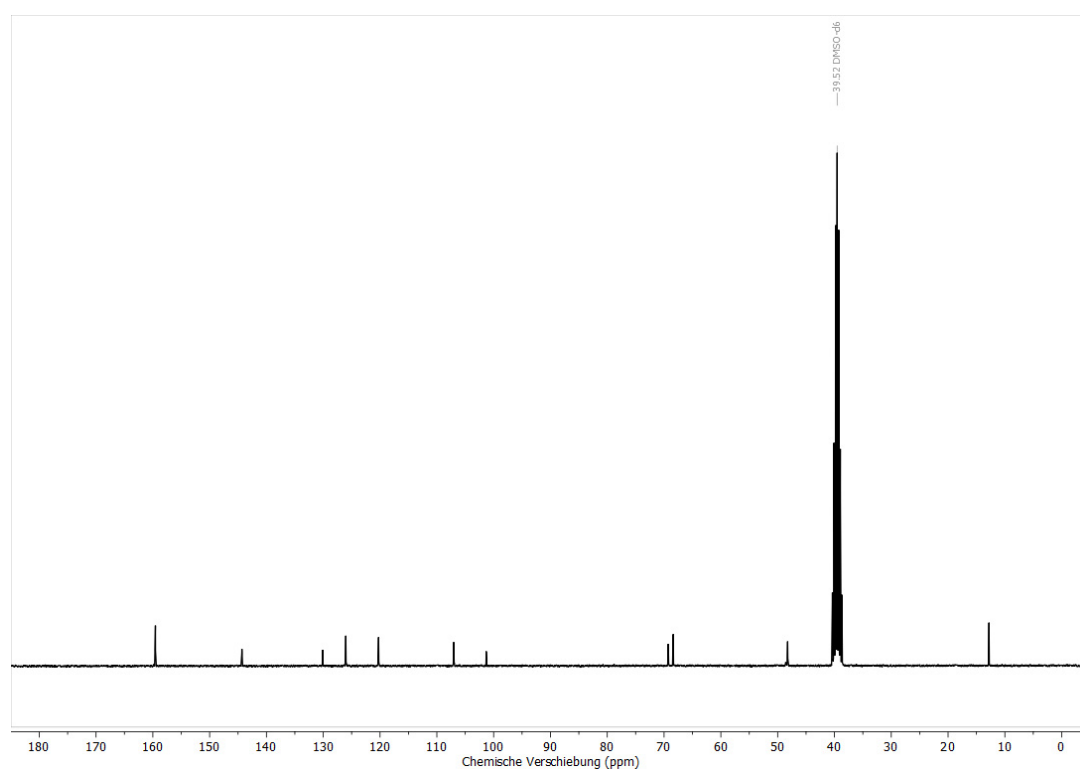
Anhang 130: ^{13}C -NMR-Spektrum von **D4** (DMSO- d_6 , 75 MHz).



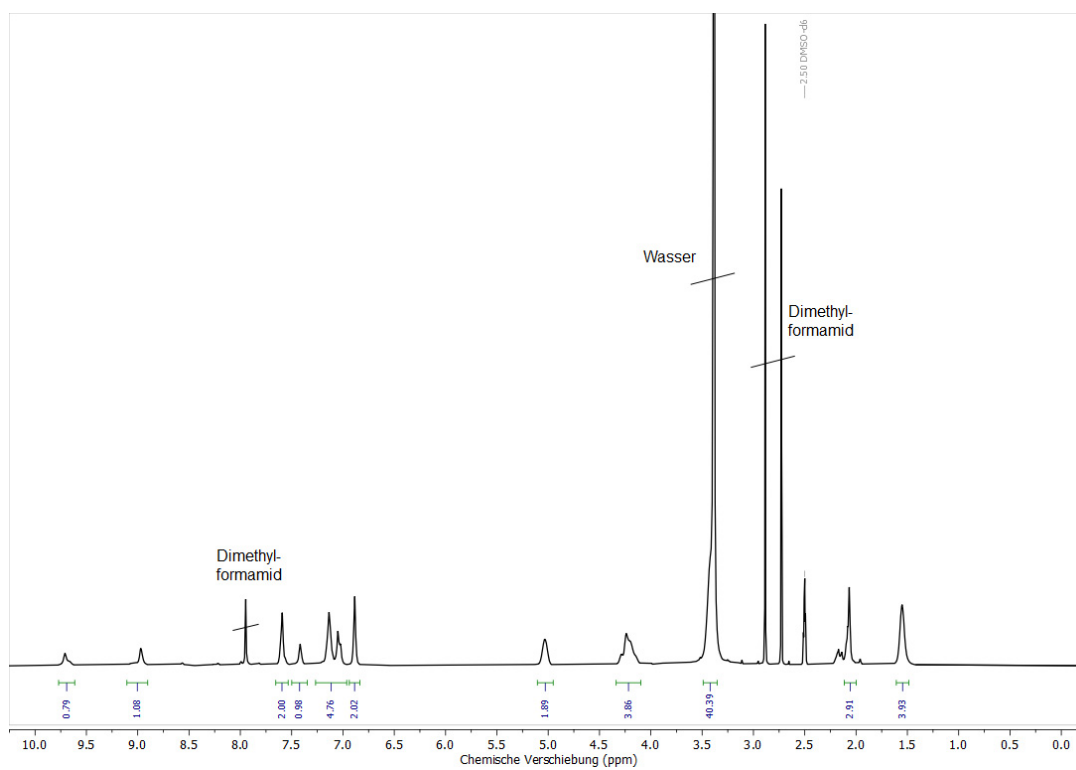
Anhang 131: HR-ESI-MS-Spektrum von **D4** (Positivmodus).



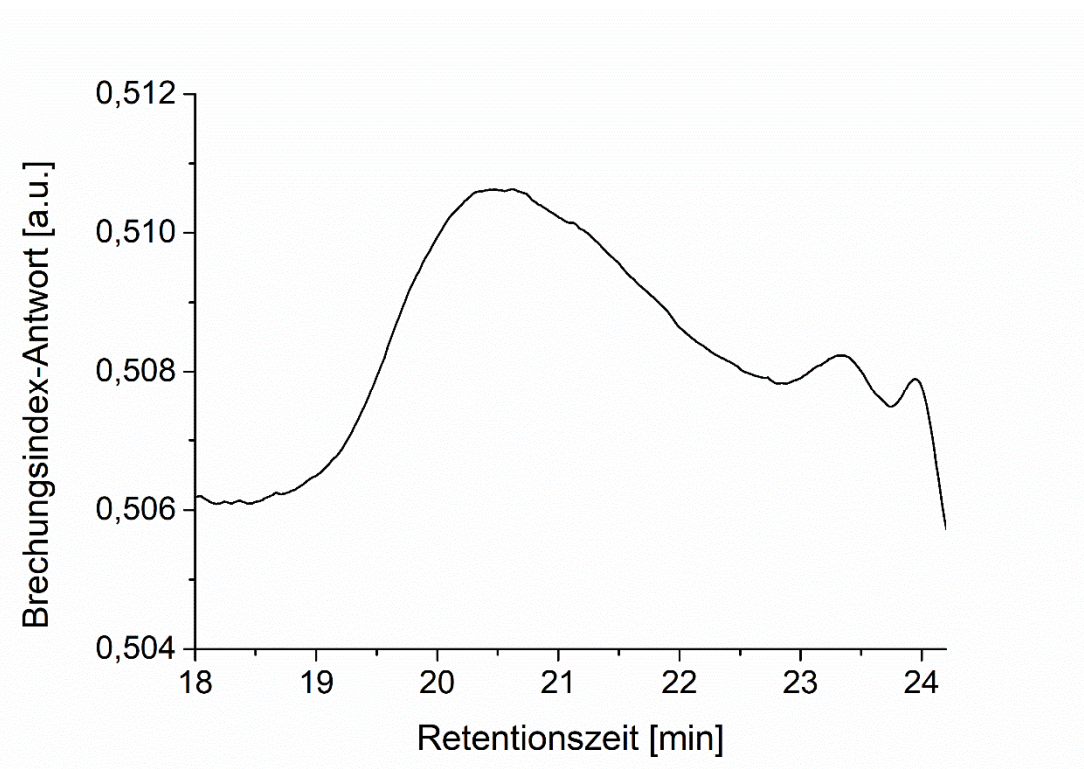
Anhang 132: ^1H -NMR-Spektrum von **D5** (DMSO-d₆, 300 MHz).



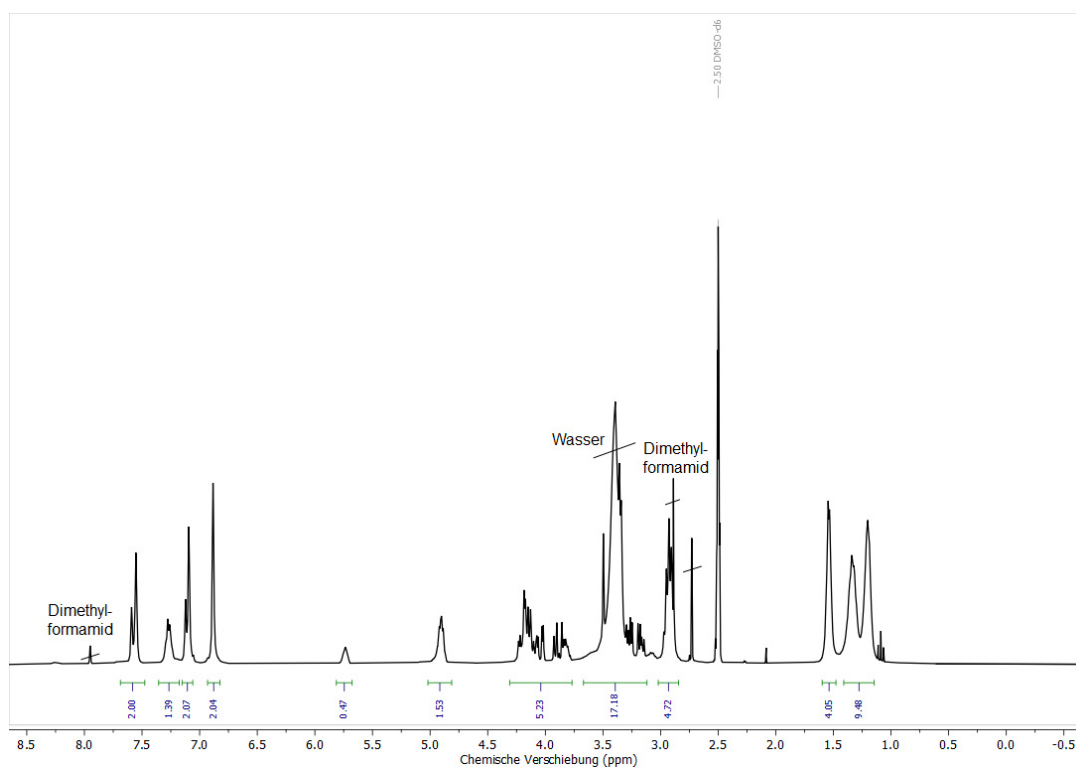
Anhang 133: ^{13}C -NMR-Spektrum von **D5** (DMSO-d₆, 75 MHz).



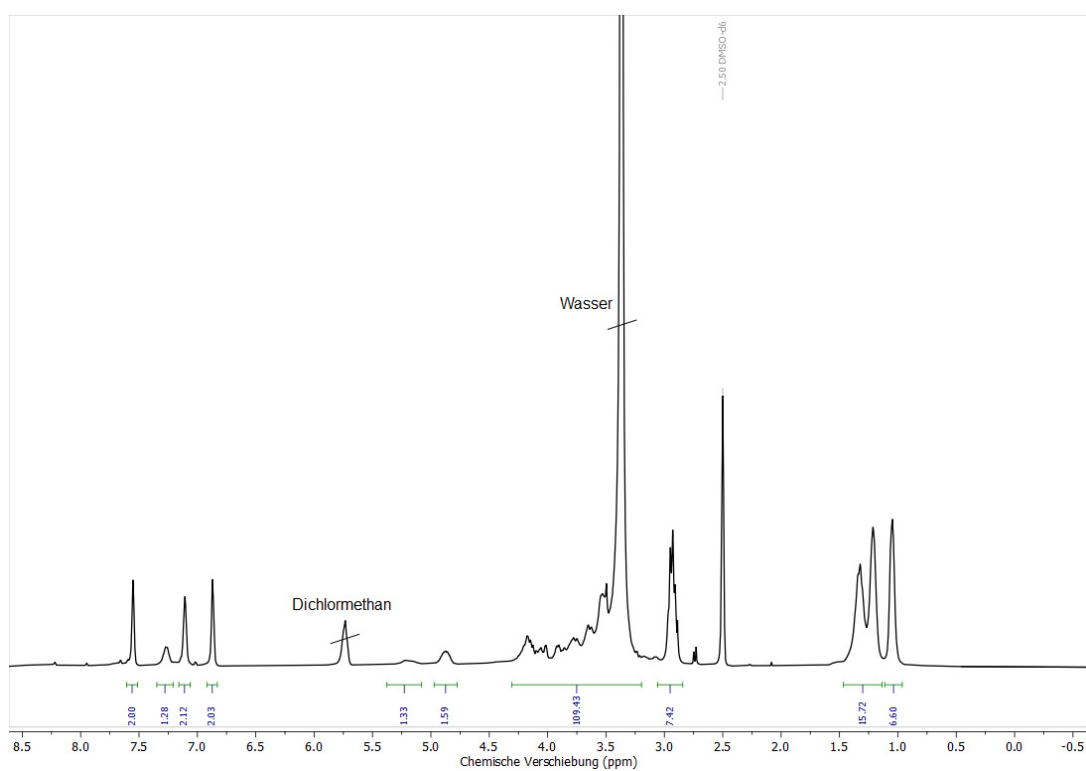
Anhang 134: ^1H -NMR-Spektrum von **PU1** (DMSO- d_6 , 300 MHz).



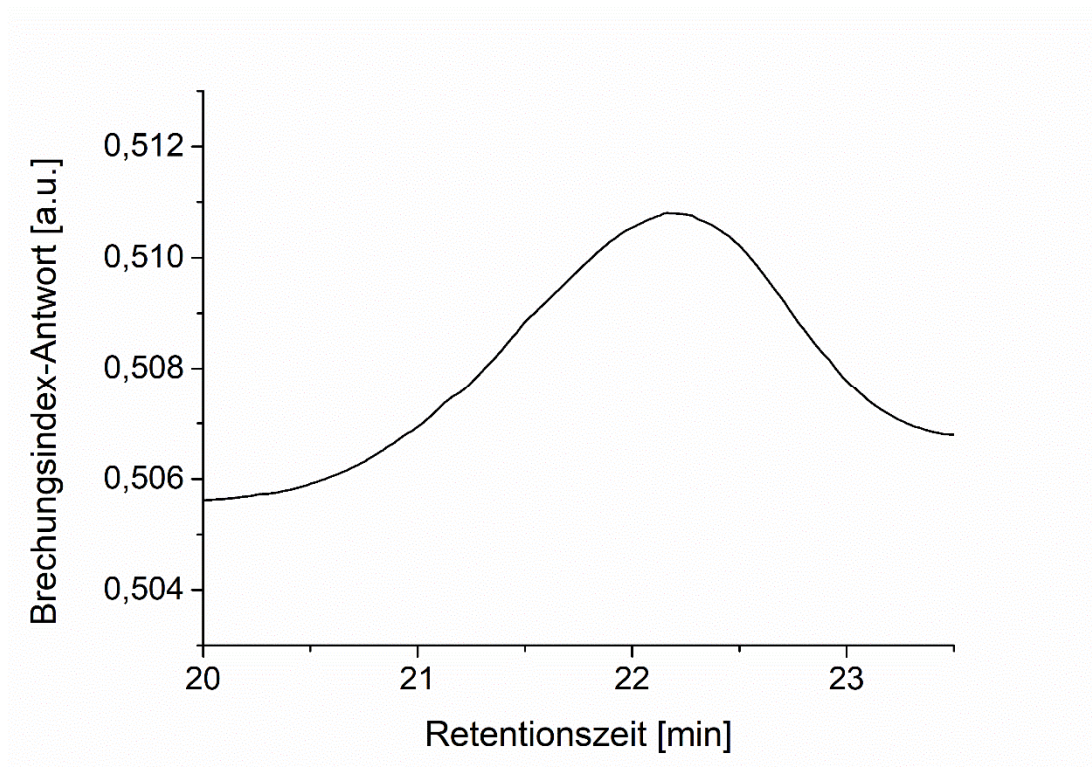
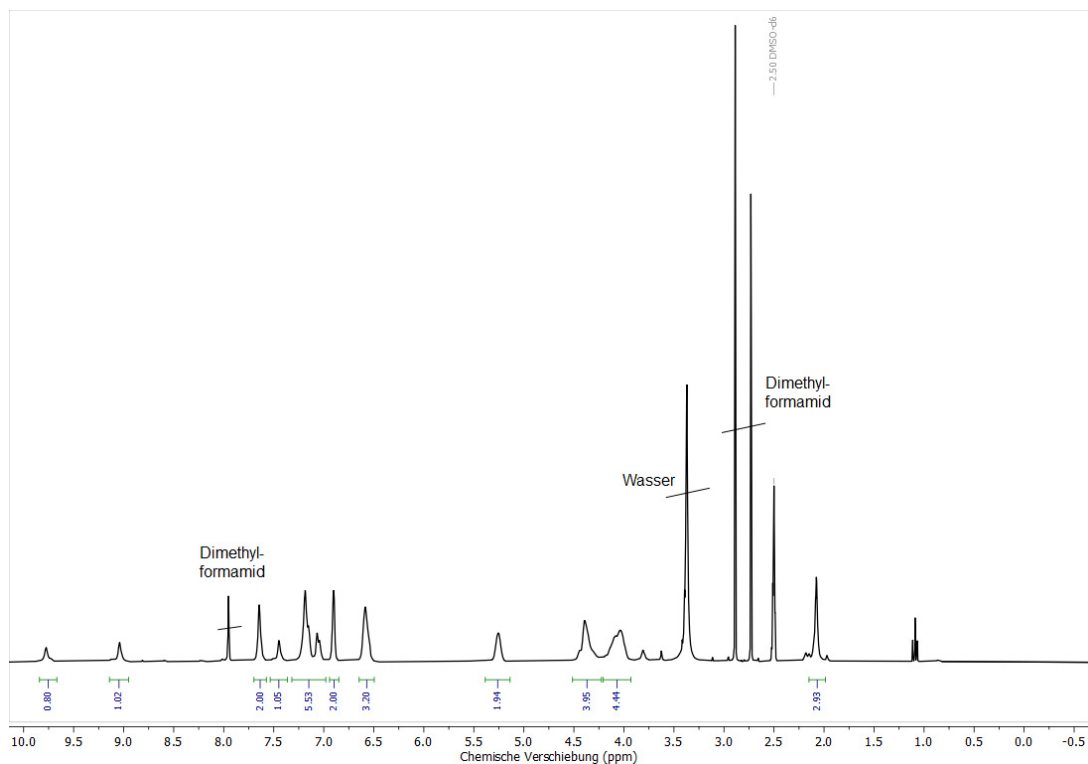
Anhang 135: GPC-Elugramm von **PU1** (Eluent DMF).

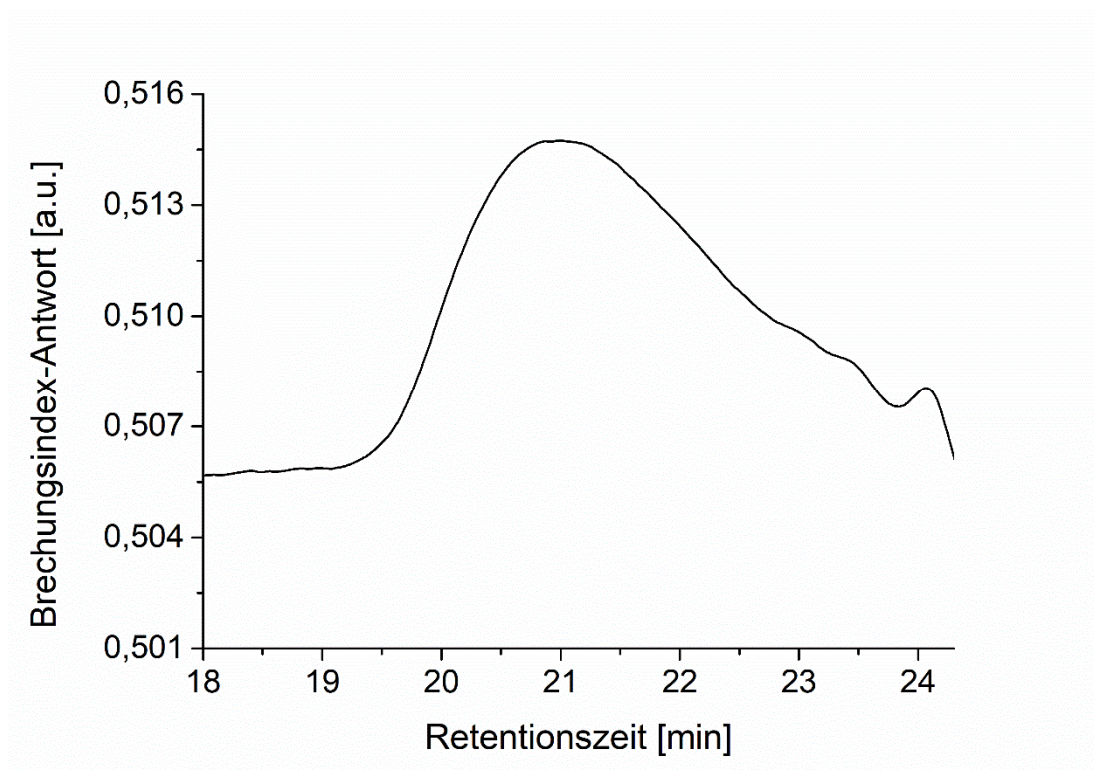


Anhang 136: ¹H-NMR-Spektrum von **PU2** (DMSO-d₆, 300 MHz).

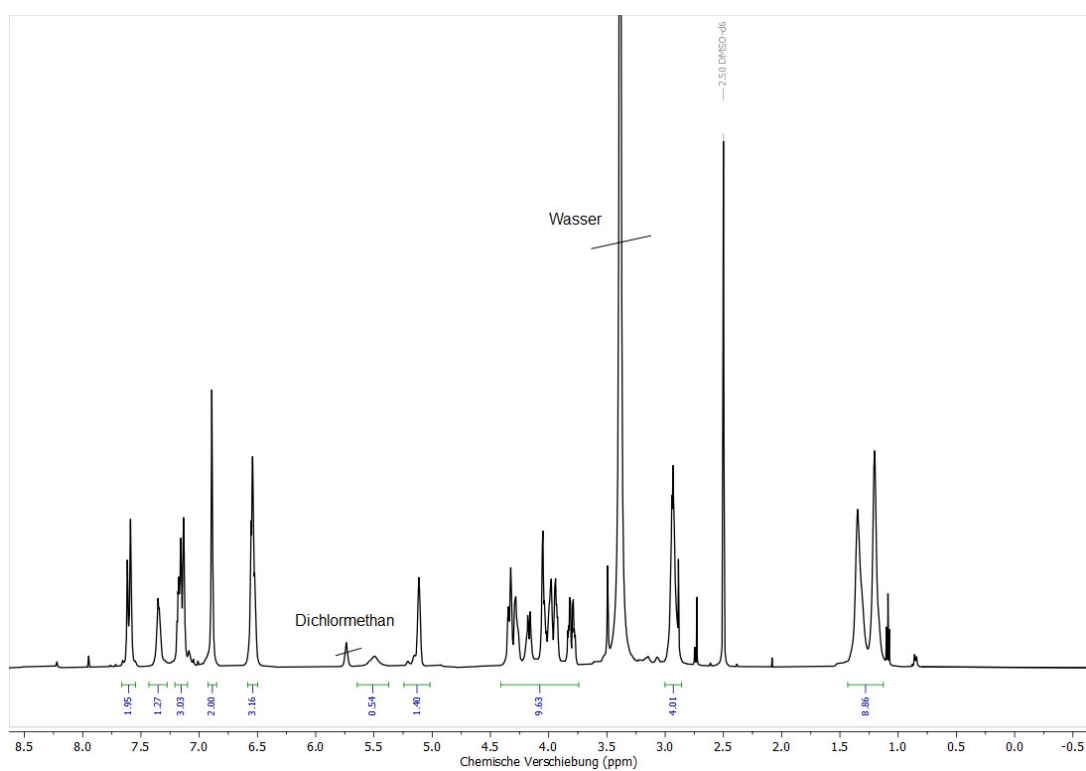


Anhang 137: ¹H-NMR-Spektrum von **PU3** (DMSO-d₆, 300 MHz).

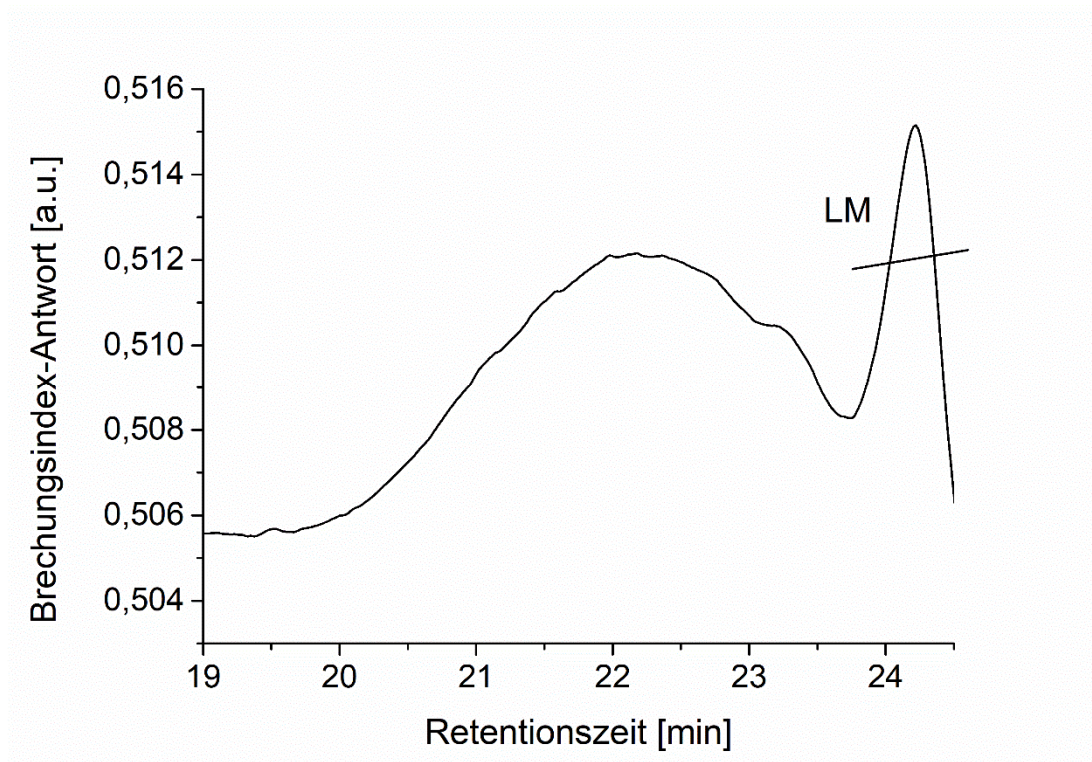
Anhang 138: GPC-Elugramm von **PU3** (Eluent DMF).Anhang 139: ^1H -NMR-Spektrum von **PU4** (DMSO- d_6 , 300 MHz).



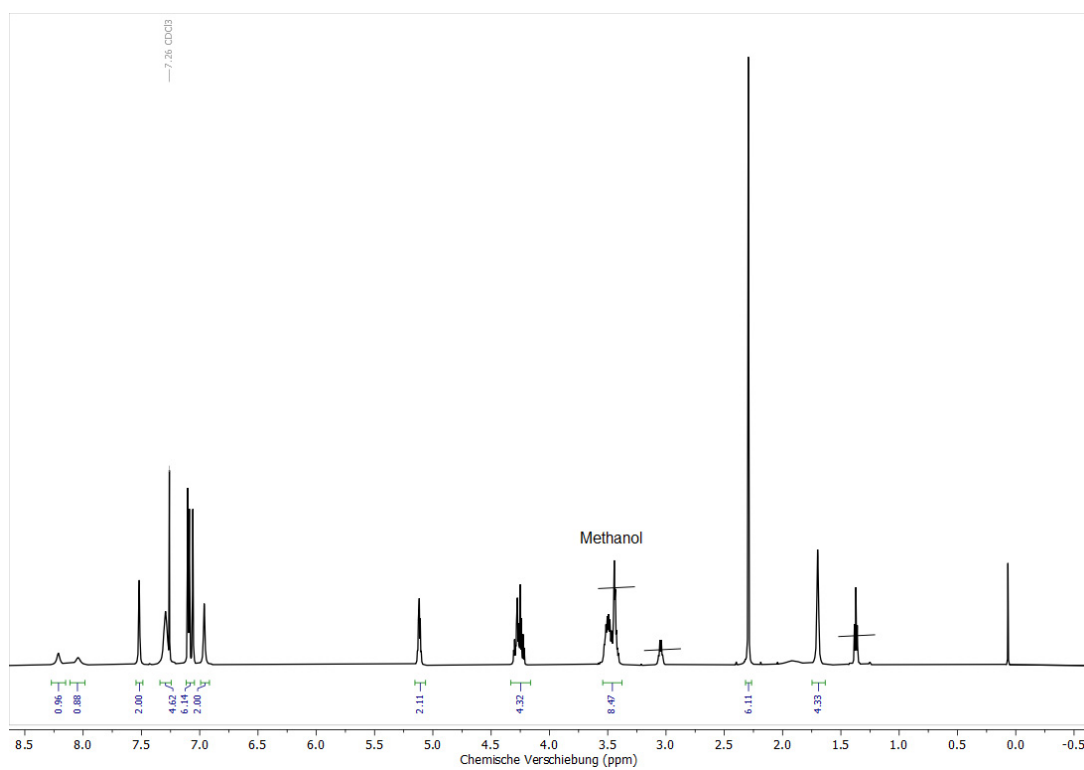
Anhang 140: GPC-Elugramm von **PU4** (Eluent DMF).



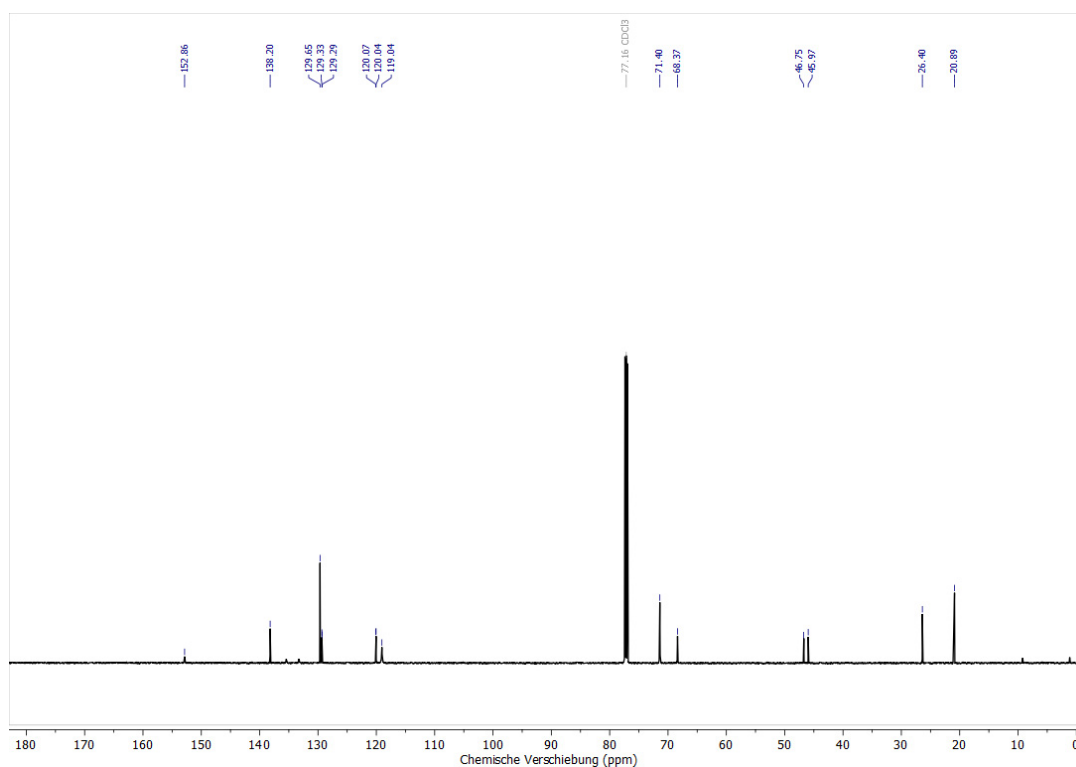
Anhang 141: ^1H -NMR-Spektrum von **PU5** (DMSO- d_6 , 600 MHz).



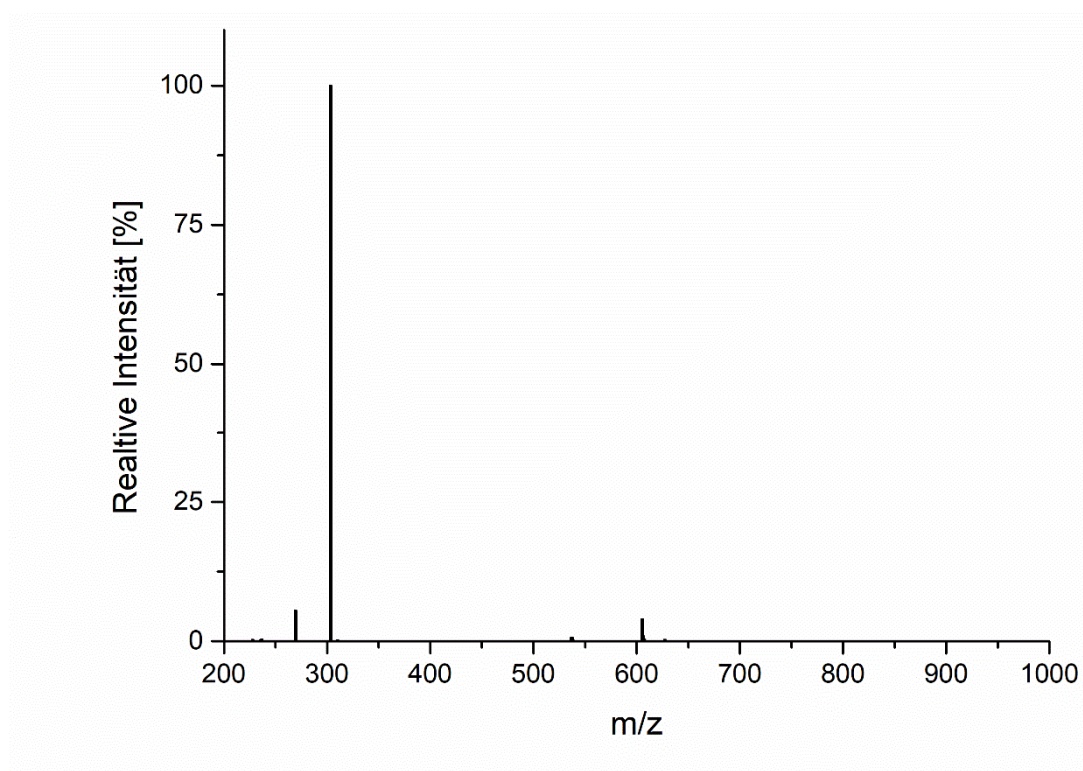
Anhang 142: GPC-Elugramm von **PU5** (Eluent DMF).



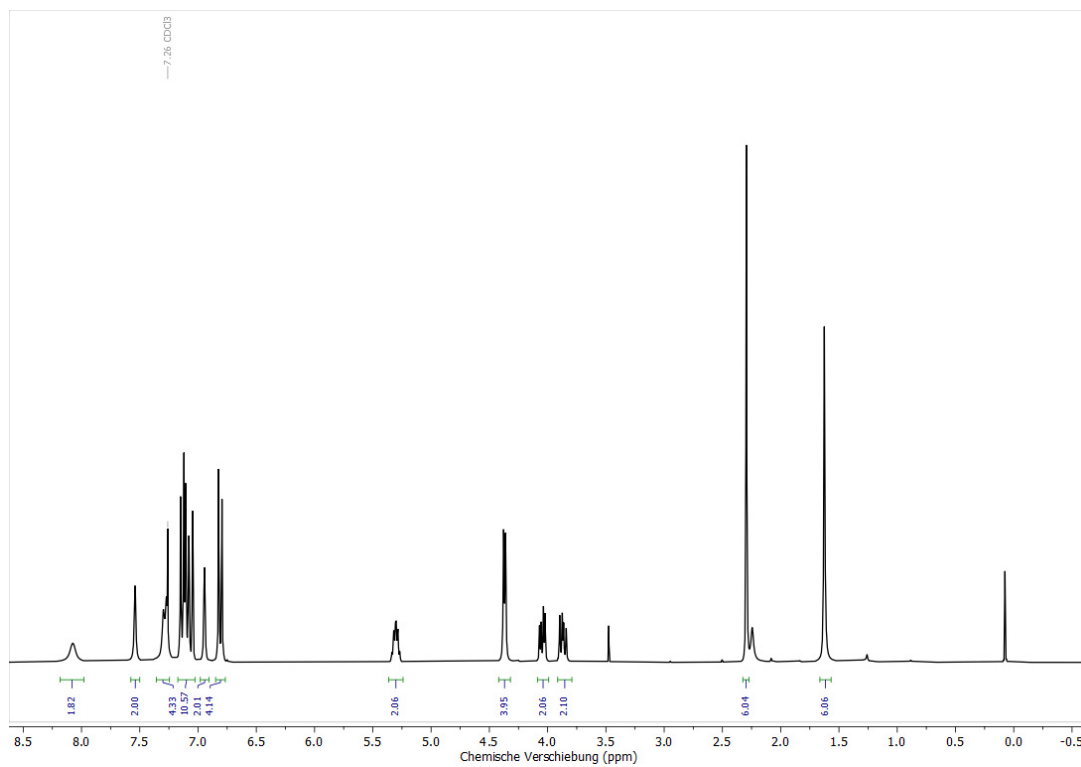
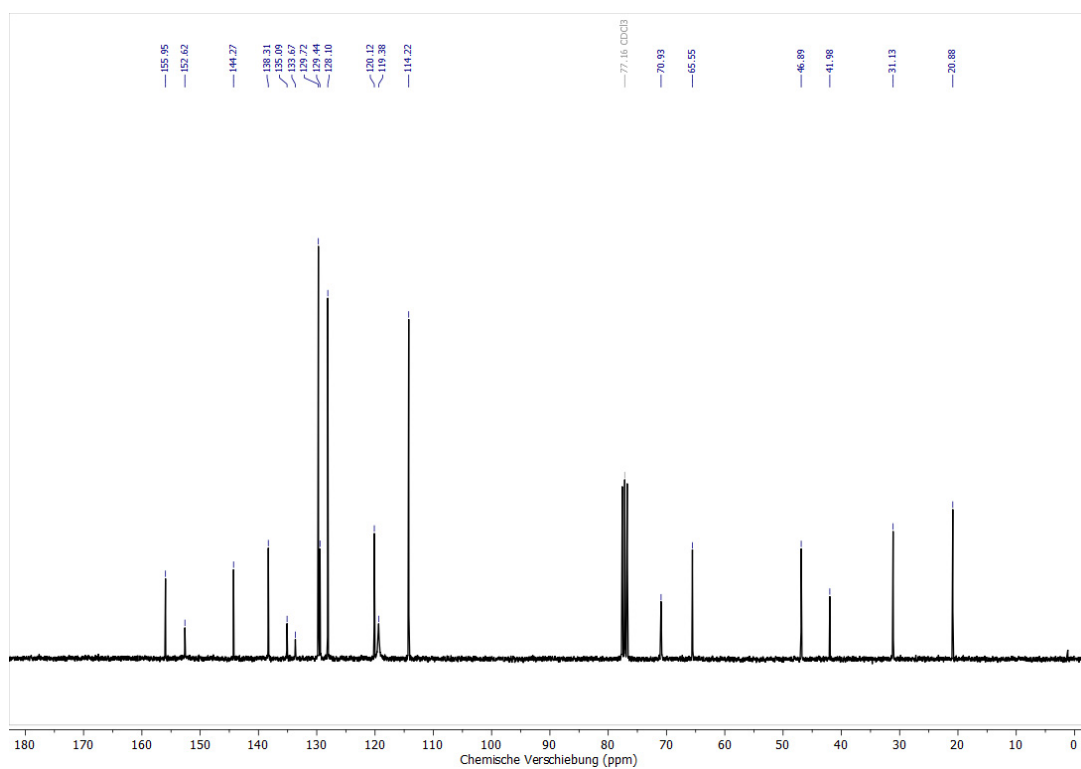
Anhang 143: ¹H-NMR-Spektrum von **UD1** (DMSO-d₆, 600 MHz).

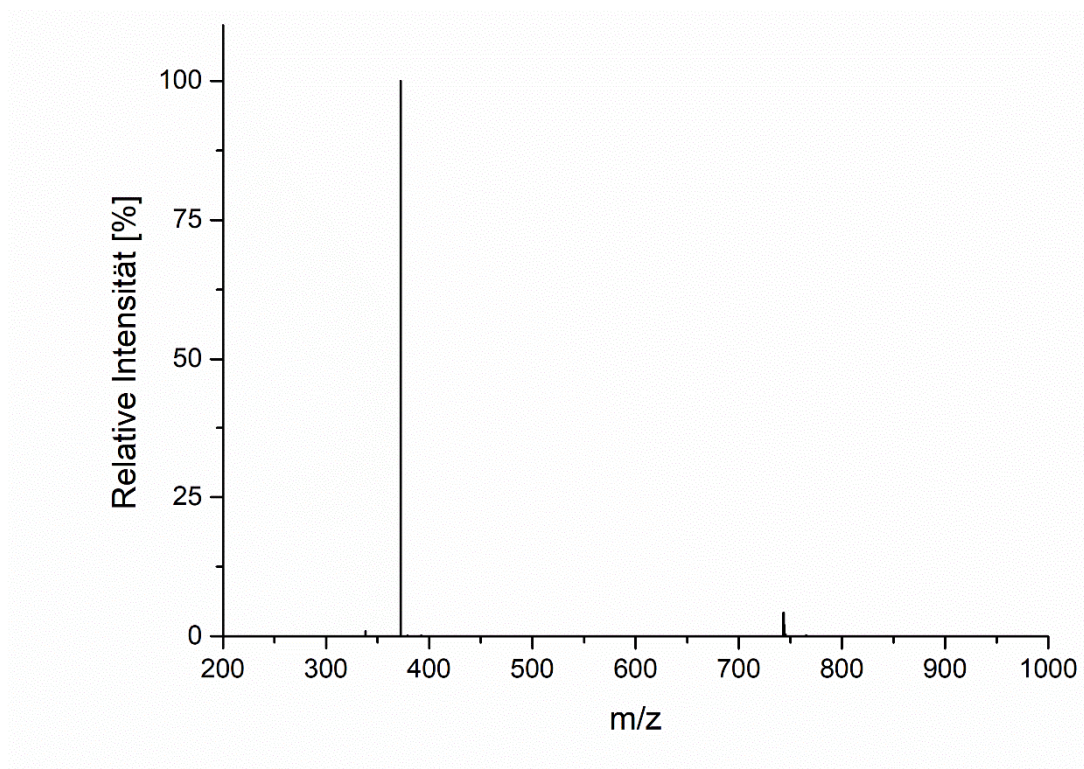


Anhang 144: ^{13}C -NMR-Spektrum von **UD1** (DMSO- d_6 , 151 MHz).

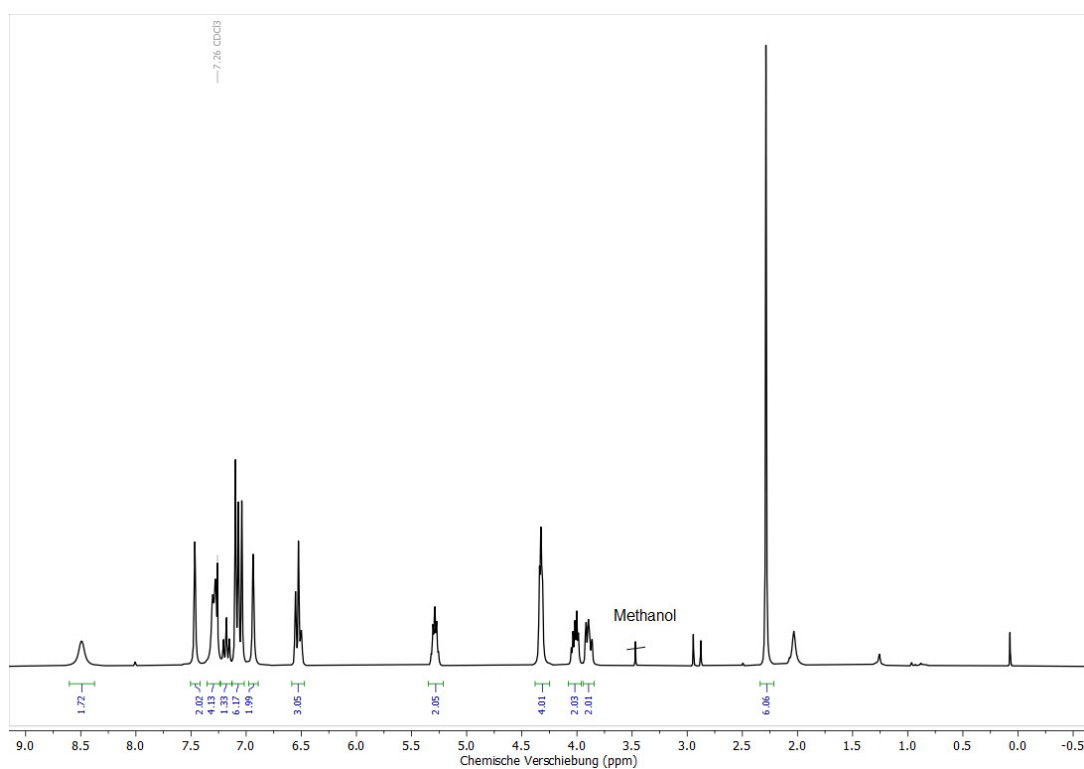


Anhang 145: ESI-MS-Spektrum von **UD1** (Positivmodus).

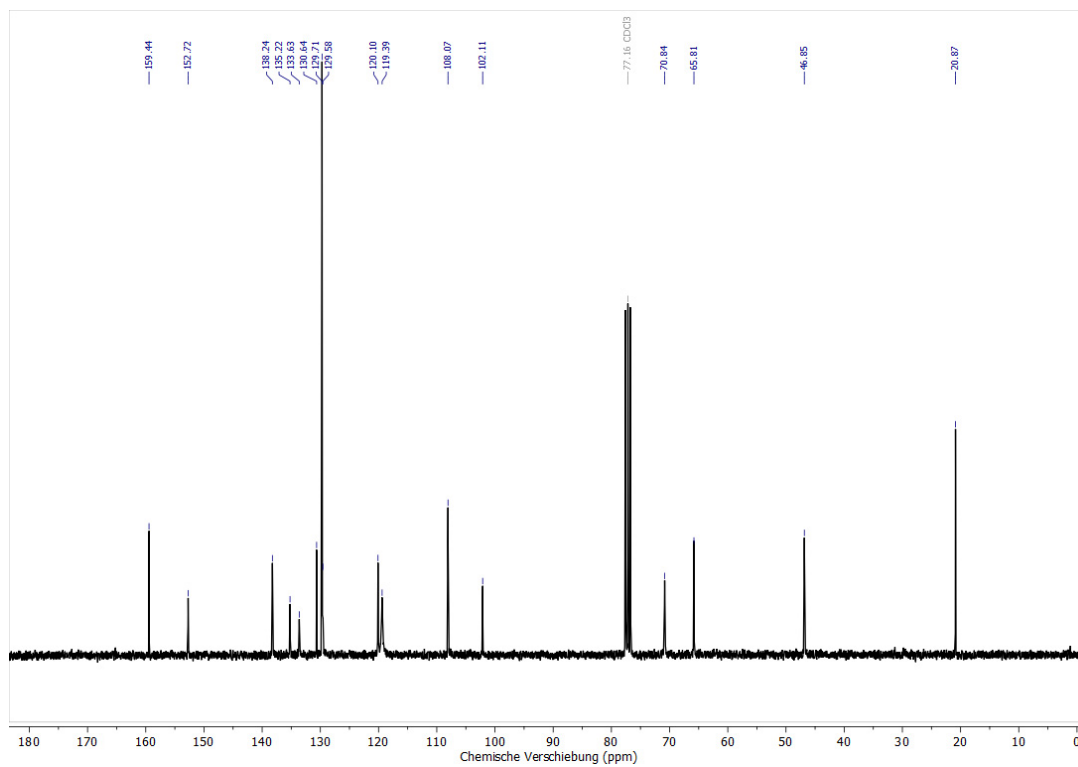
Anhang 146: ^1H -NMR-Spektrum von UD3 (DMSO- d_6 , 300 MHz).Anhang 147: ^{13}C -NMR-Spektrum von UD3 (DMSO- d_6 , 75 MHz).



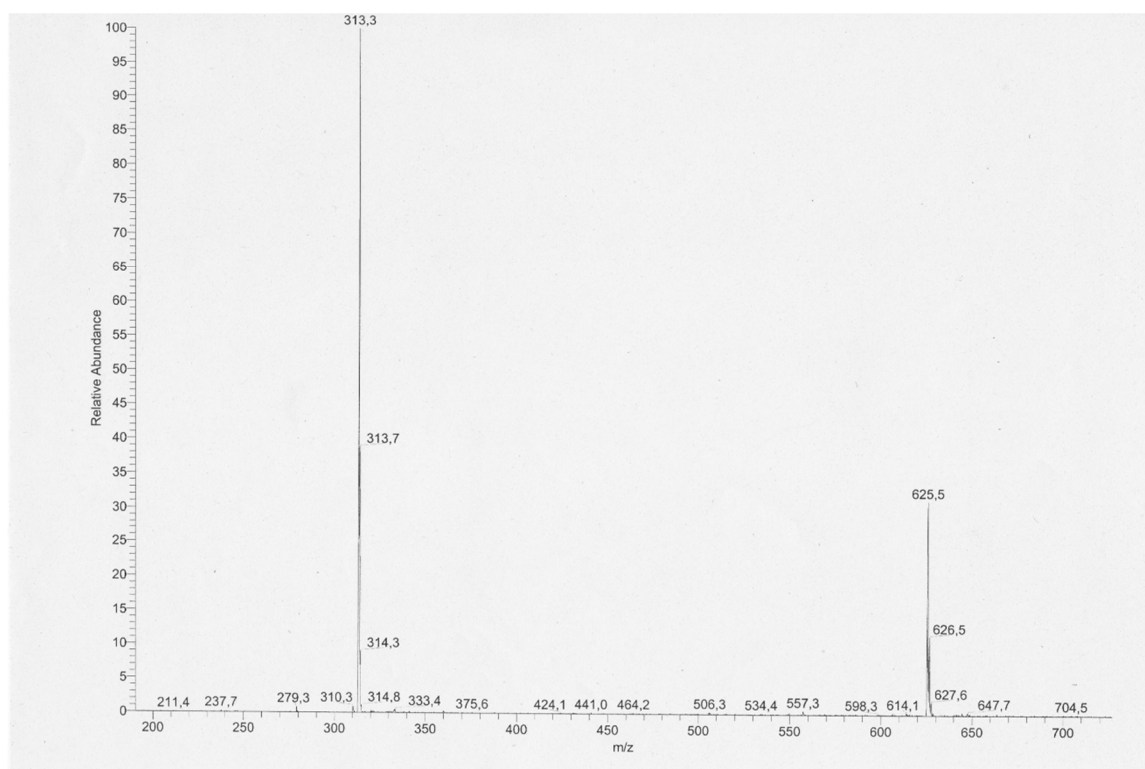
Anhang 148: ESI-MS-Spektrum von **UD3** (Positivmodus).



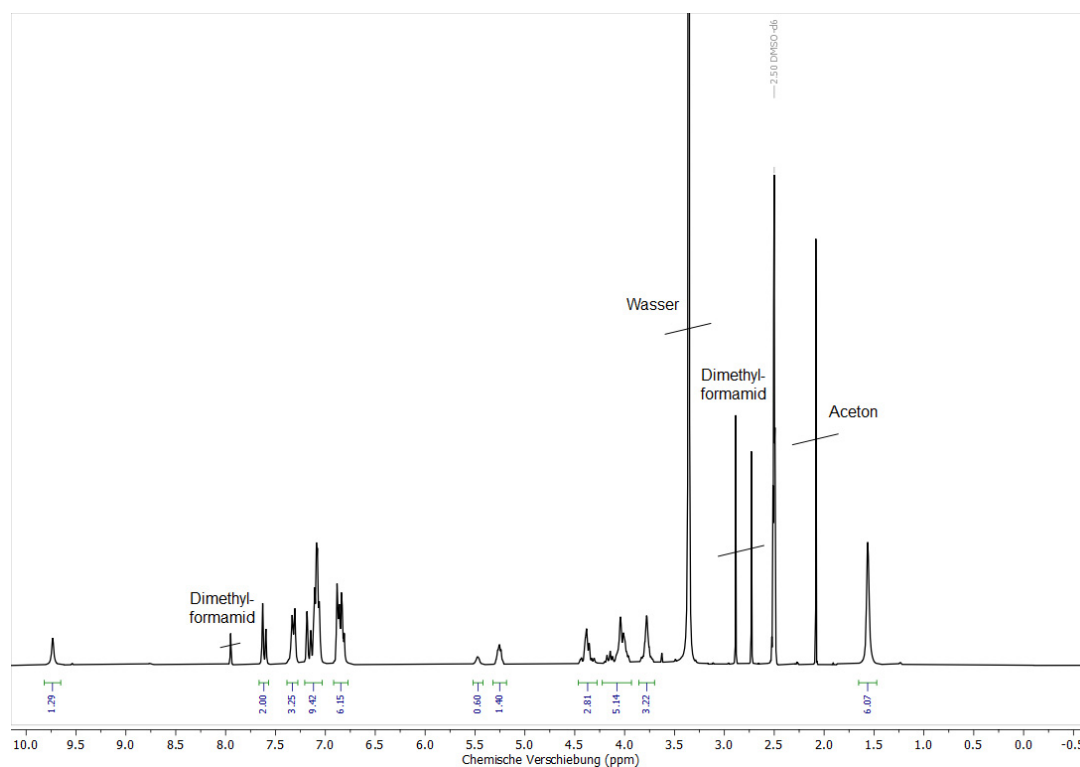
Anhang 149: ^1H -NMR-Spektrum von **UD4** (DMSO- d_6 , 300 MHz).



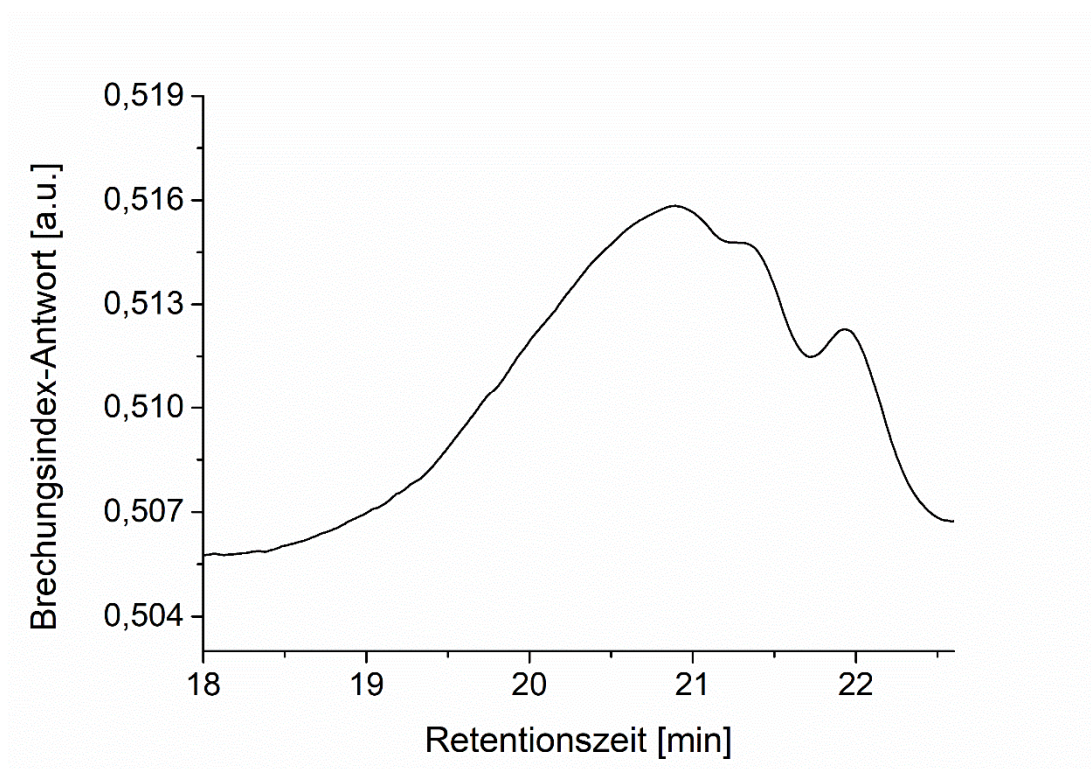
Anhang 150: ^{13}C -NMR-Spektrum von **UD4** (DMSO- d_6 , 75 MHz).



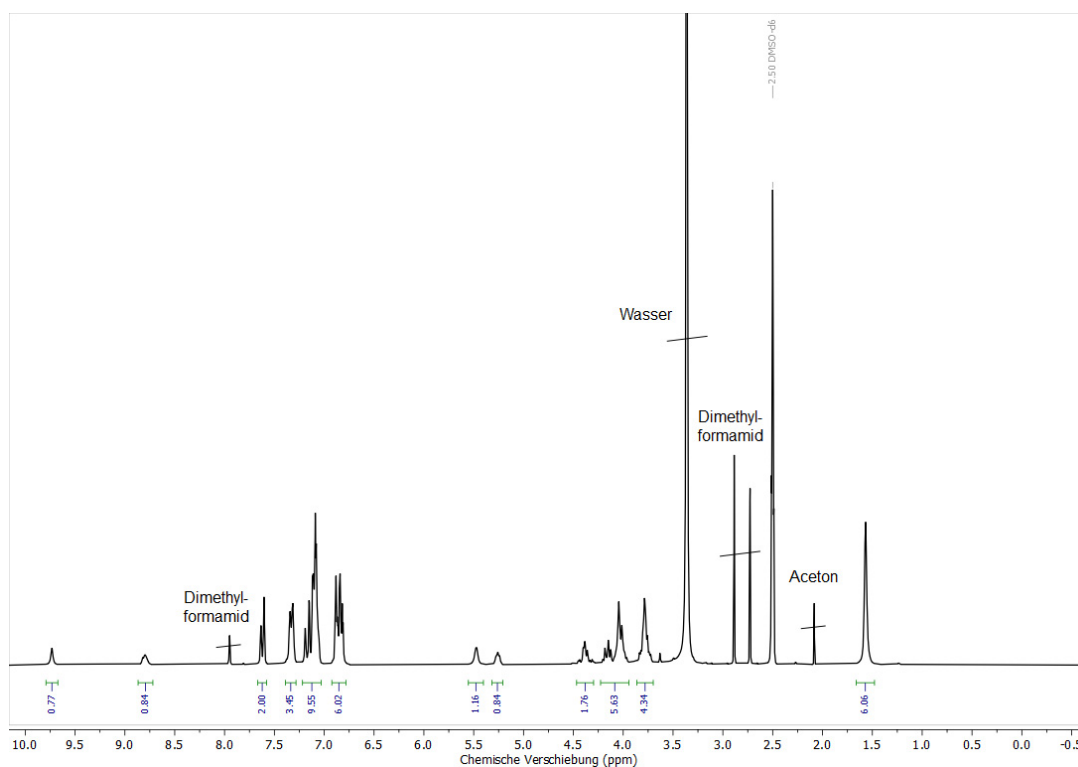
Anhang 151: ESI-MS-Spektrum von **UD4** (Positivmodus).



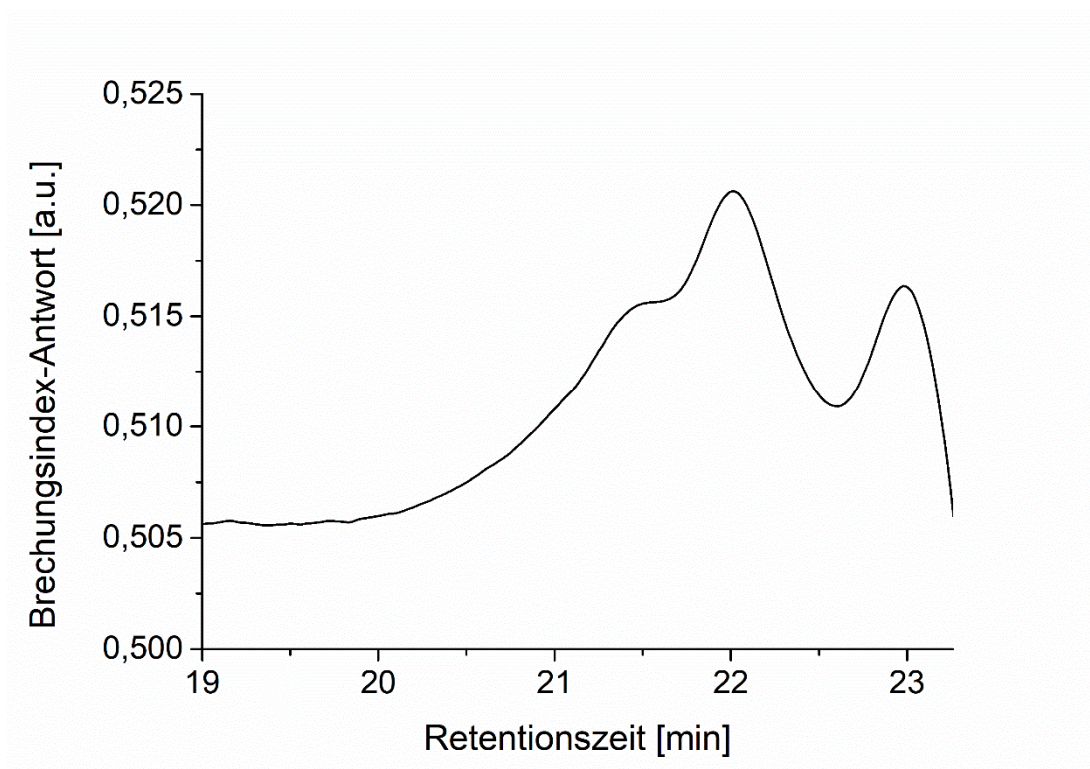
Anhang 152: ^1H -NMR-Spektrum von **OU1-1** (DMSO- d_6 , 300 MHz).



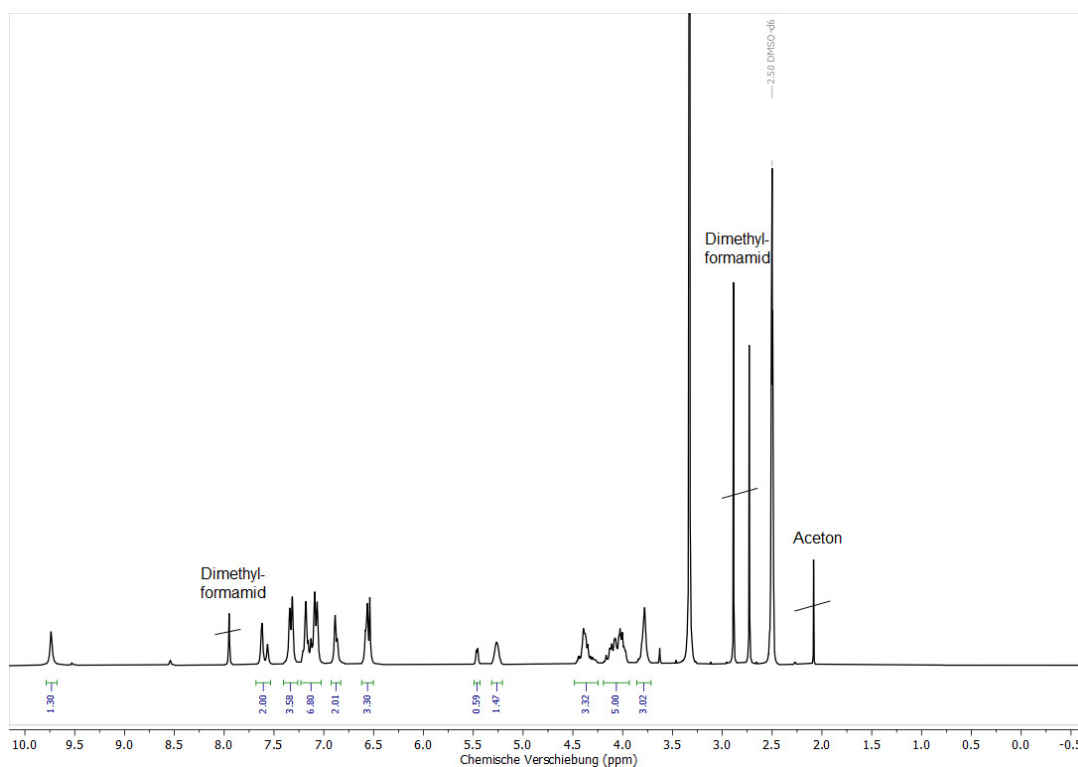
Anhang 153: GPC-Eluogramm von **OU1-1** (Eluent DMF).



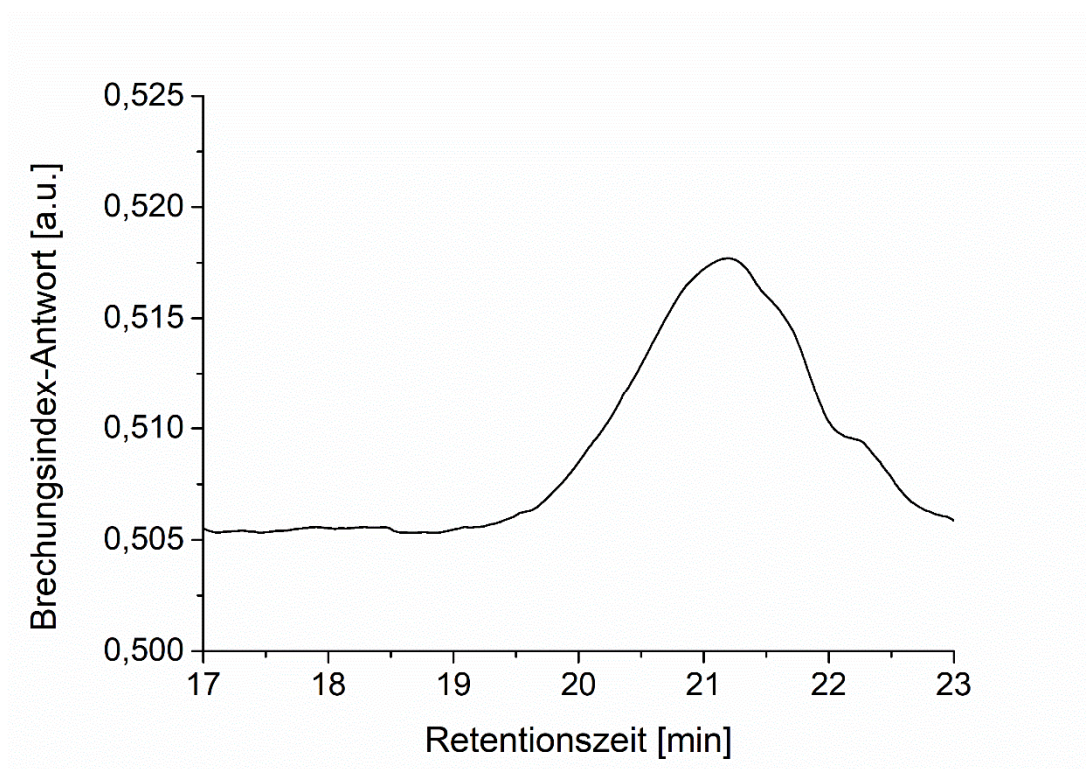
Anhang 154: ^1H -NMR-Spektrum von **OU1-2** (DMSO- d_6 , 300 MHz).



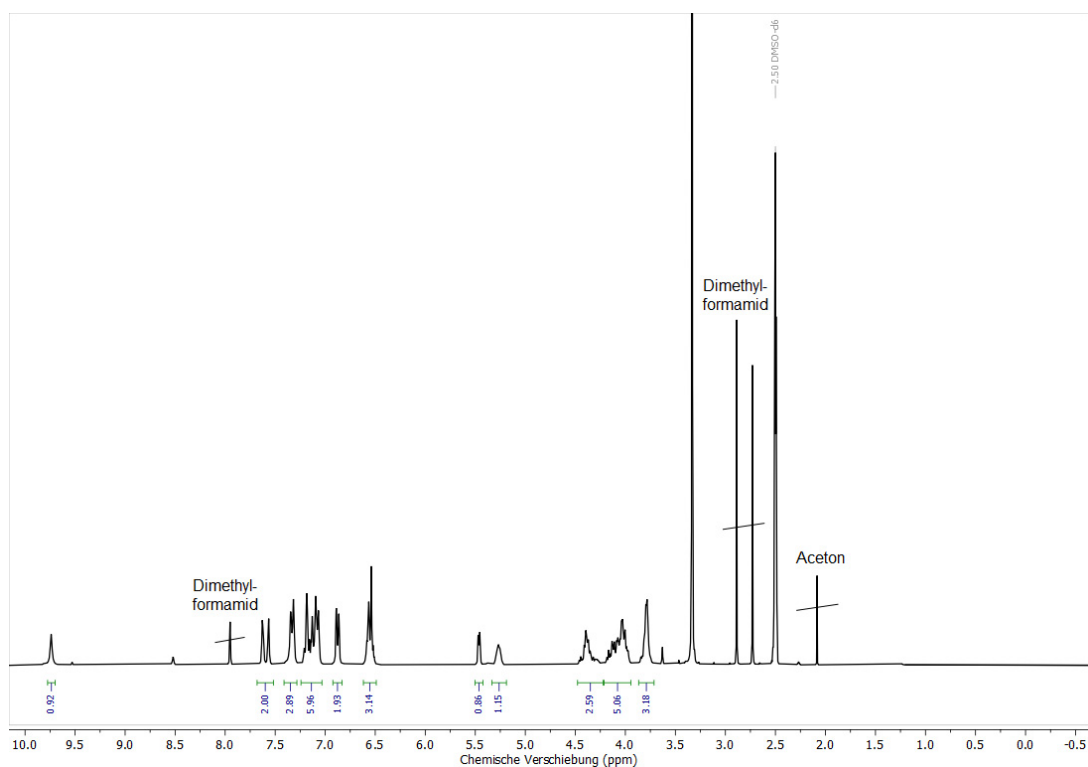
Anhang 155: GPC-Elugramm von **OU1-2** (Eluent DMF).



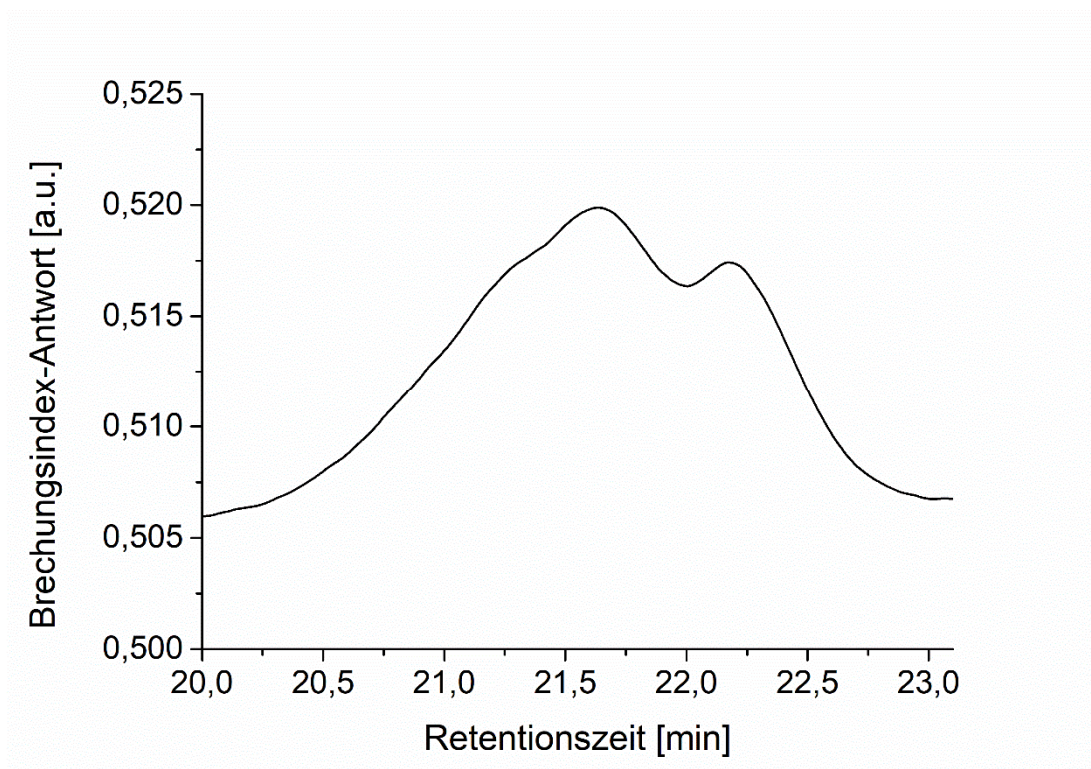
Anhang 156: ^1H -NMR-Spektrum von **OU2-1** (DMSO- d_6 , 300 MHz).



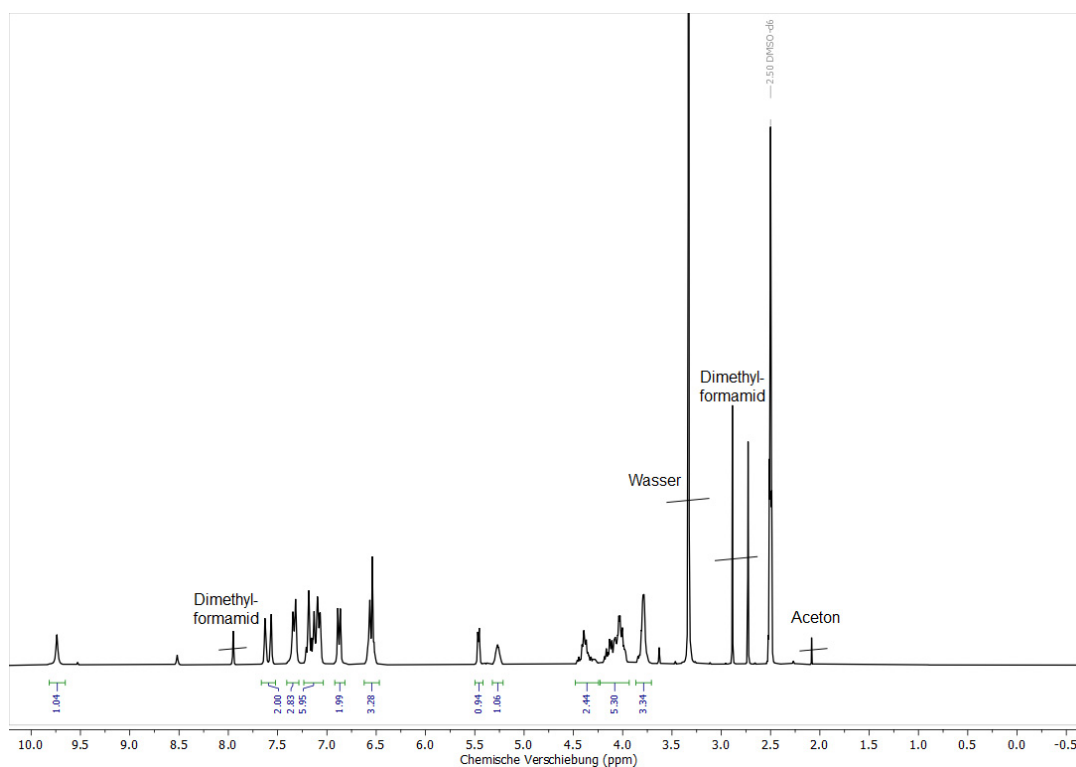
Anhang 157: GPC-Elugramm von **OU2-1** (Eluent DMF).



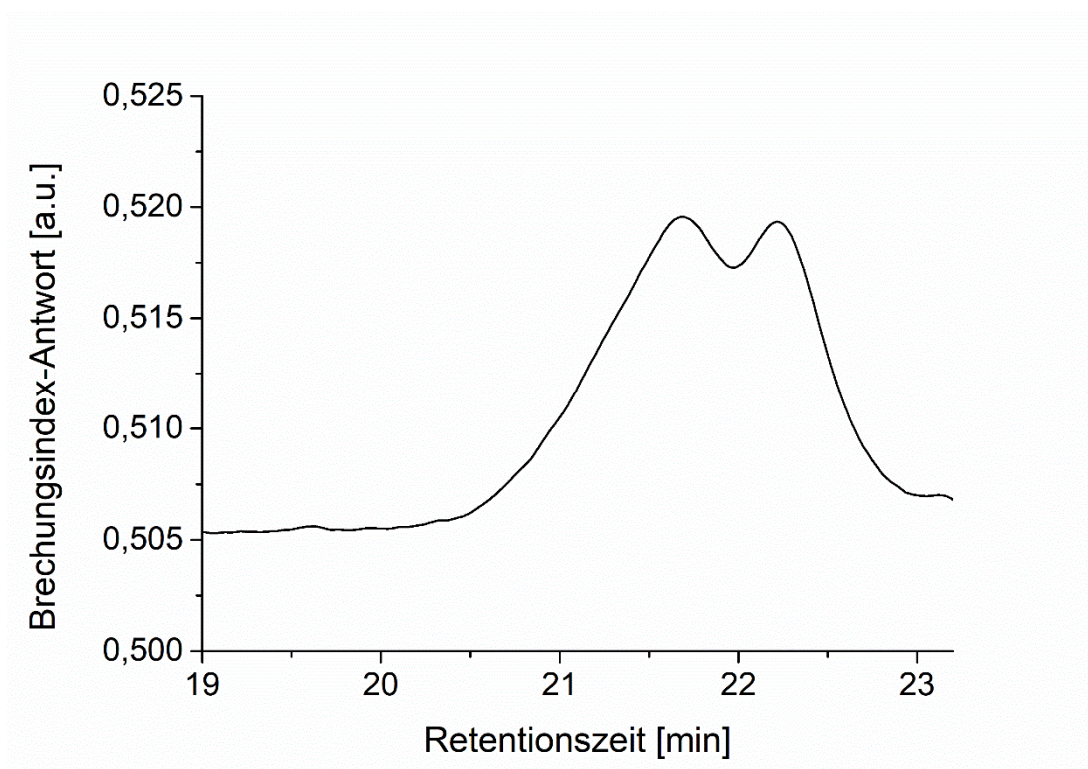
Anhang 158: ^1H -NMR-Spektrum von **OU2-2** (DMSO- d_6 , 300 MHz).



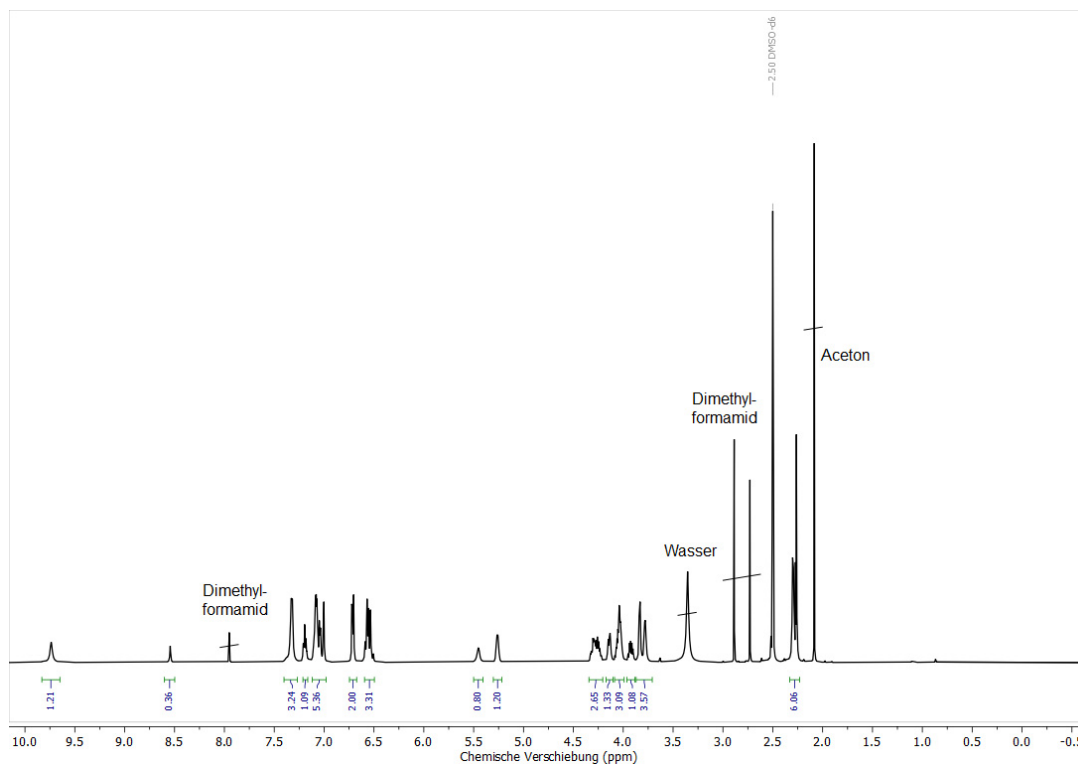
Anhang 159: GPC-Eluogramm von **OU2-2** (Eluent DMF).



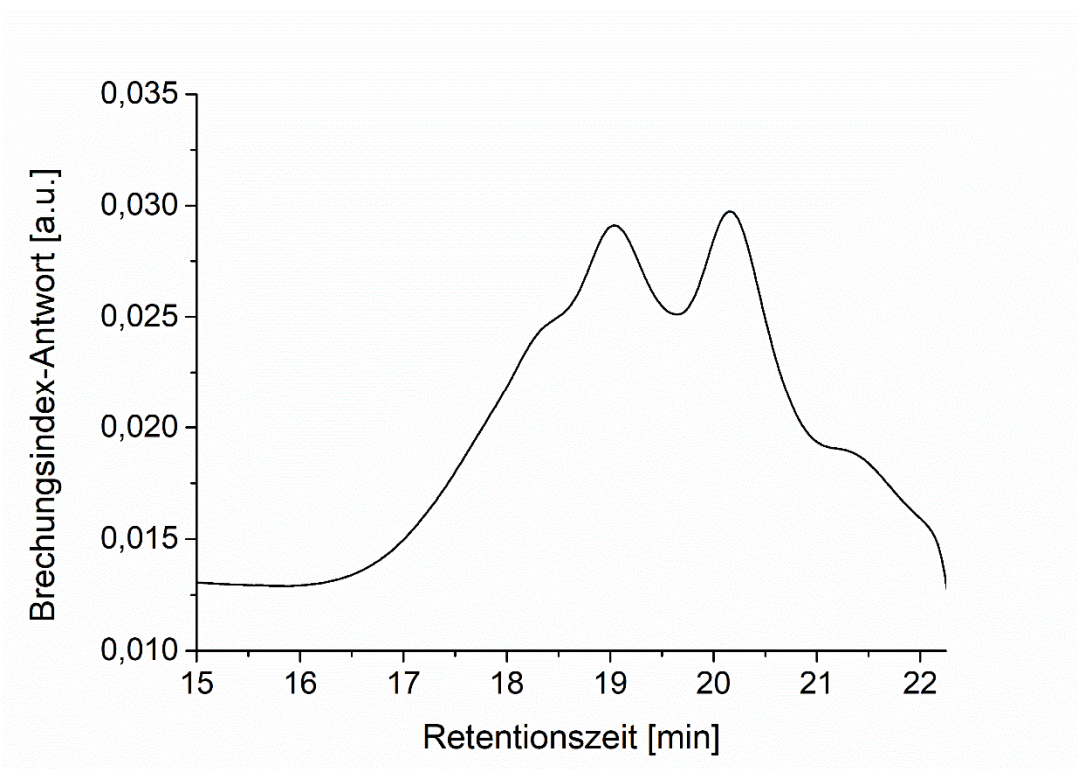
Anhang 160: ^1H -NMR-Spektrum von **OU2-3** (DMSO- d_6 , 300 MHz).



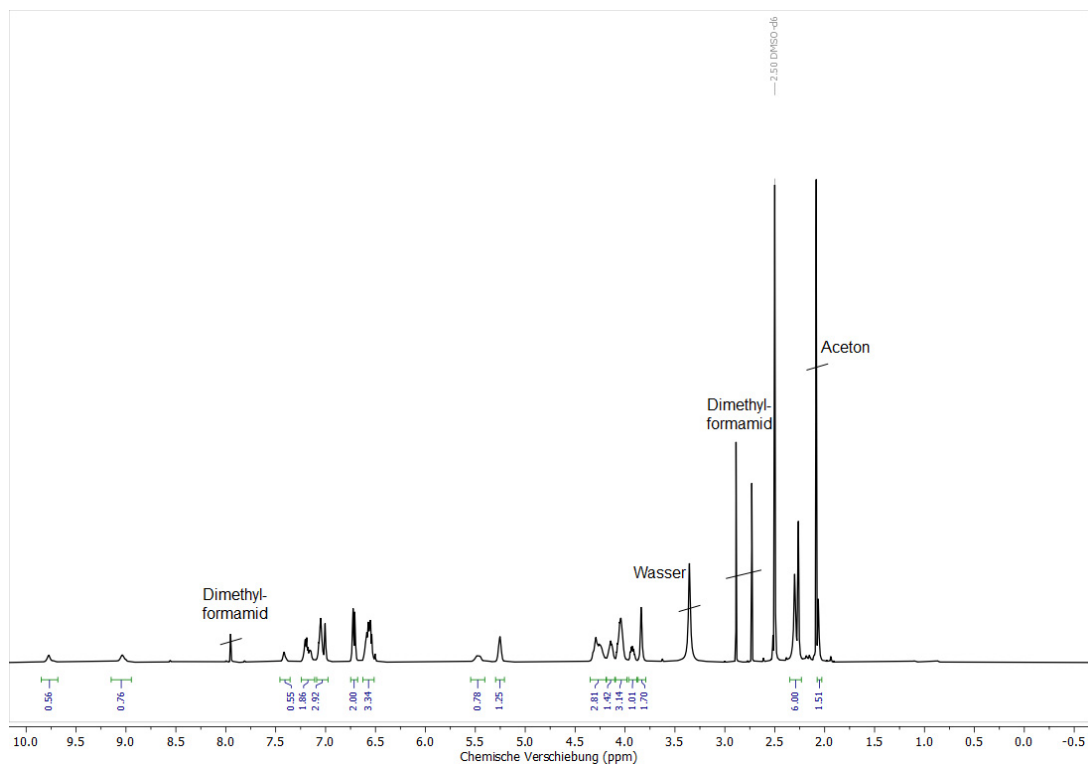
Anhang 161: GPC-Eluogramm von **OU2-3** (Eluent DMF).



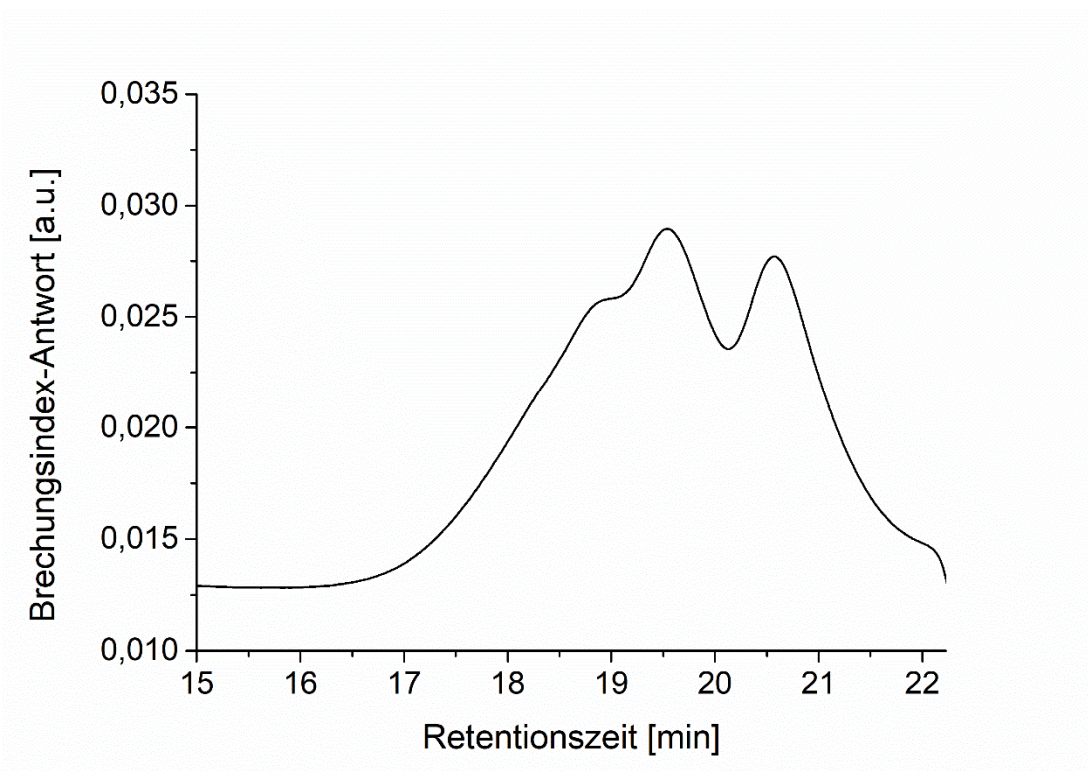
Anhang 162: ^1H -NMR-Spektrum von **OU3** (DMSO- d_6 , 300 MHz).



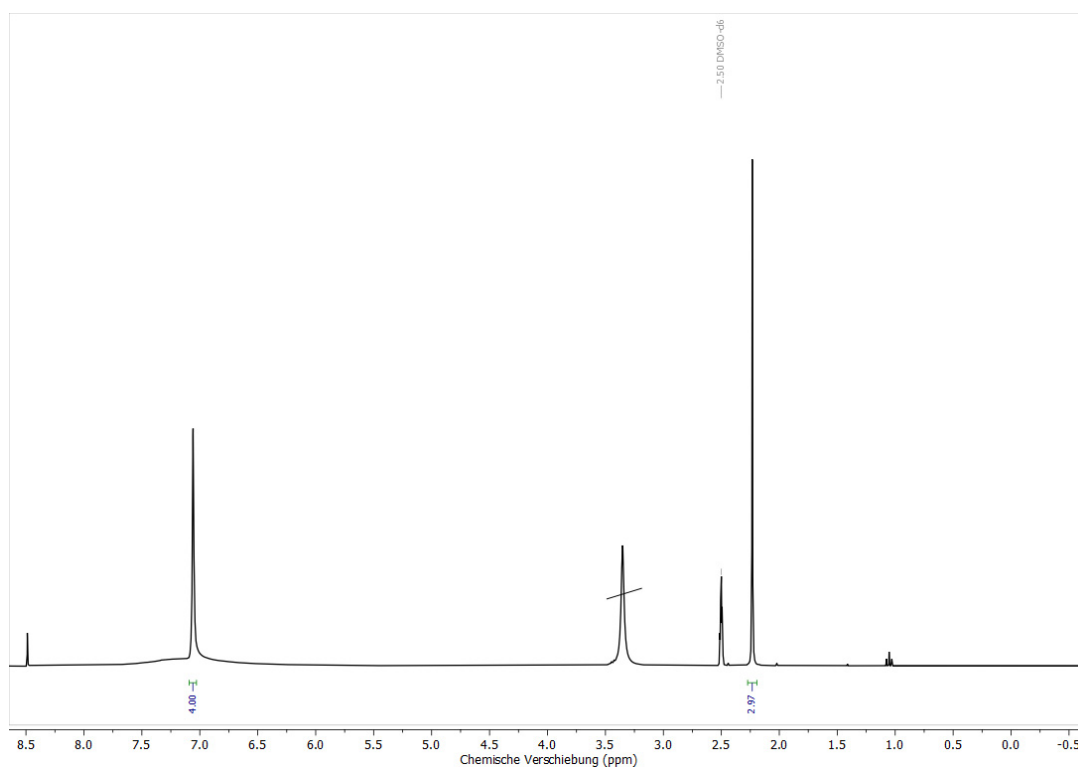
Anhang 163: GPC-Elugramm von **OU3** (Eluent DMF).



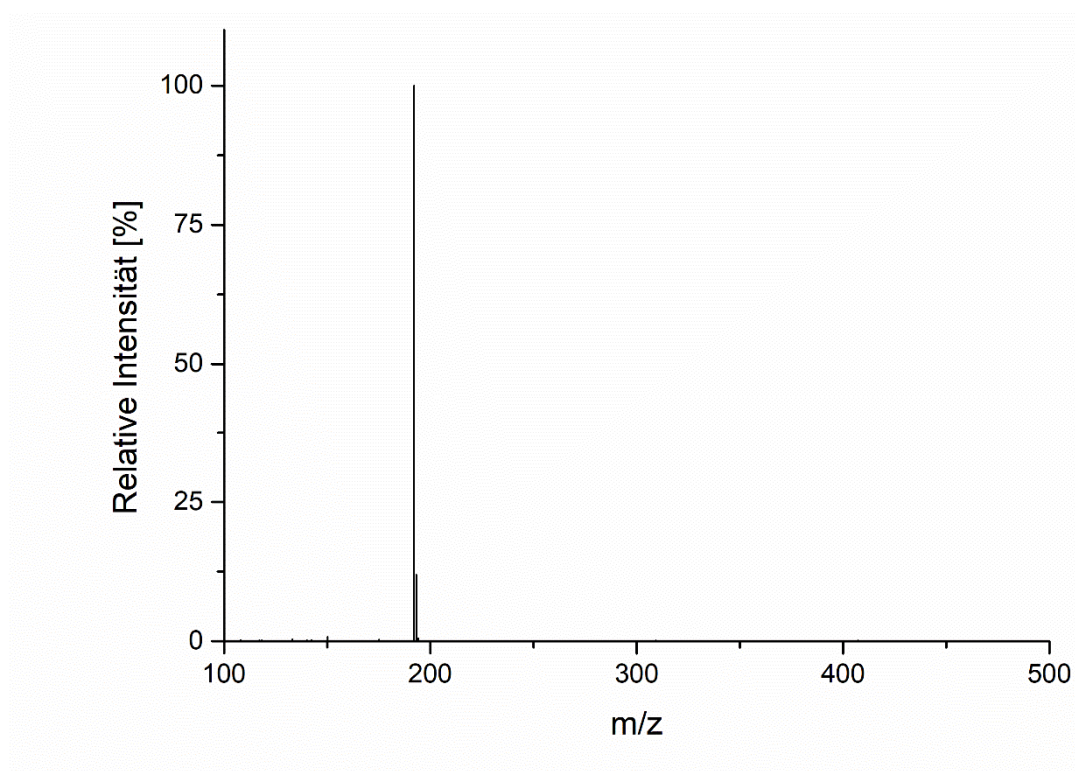
Anhang 164: ^1H -NMR-Spektrum von **OU4** (DMSO- d_6 , 300 MHz).



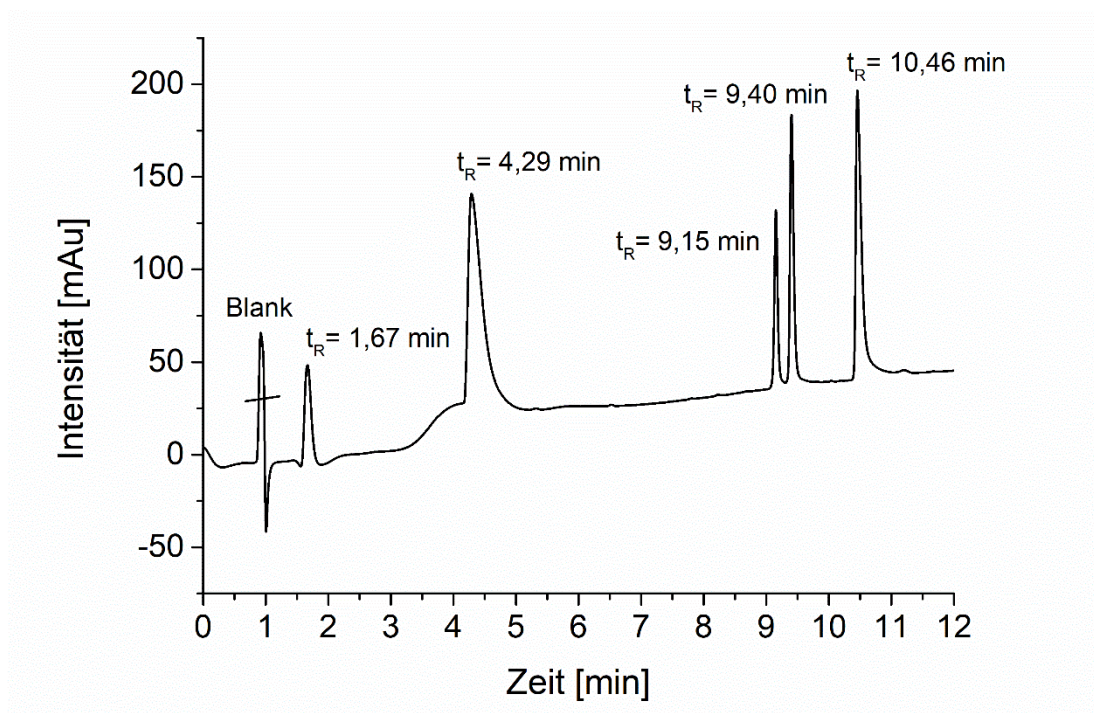
Anhang 165: GPC-Elugramm von **OU4** (Eluent DMF).



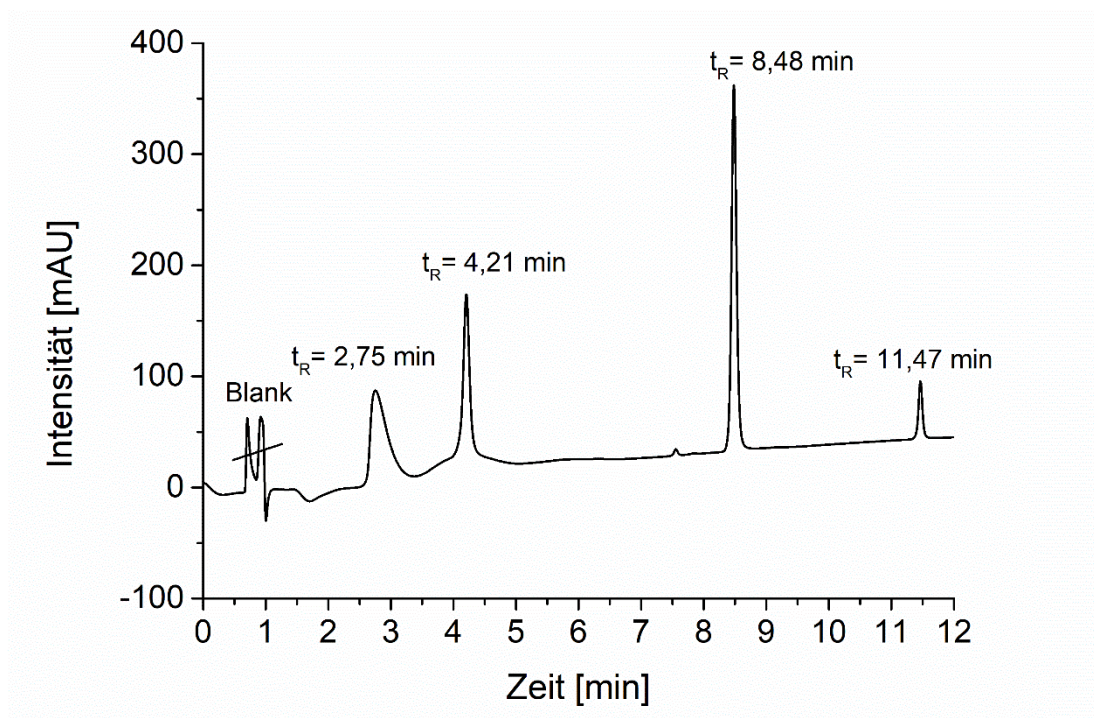
Anhang 166: ^1H -NMR-Spektrum von **20** (CDCl_3 , 300 MHz).



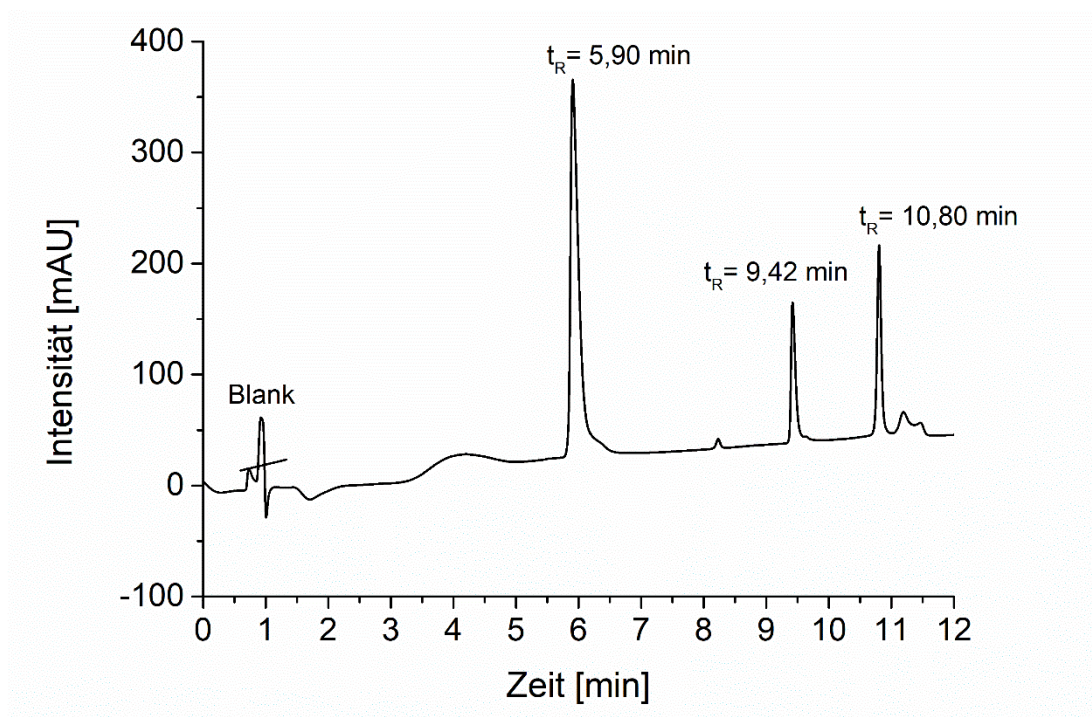
Anhang 167: ESI-MS-Spektrum von **20** (Positivmodus).



Anhang 168: HPLC Chromatogramm von **21** (HPLC gekoppelt mit ESI-MS, 5%/95% zu 50%/50% ACN/H₂O).

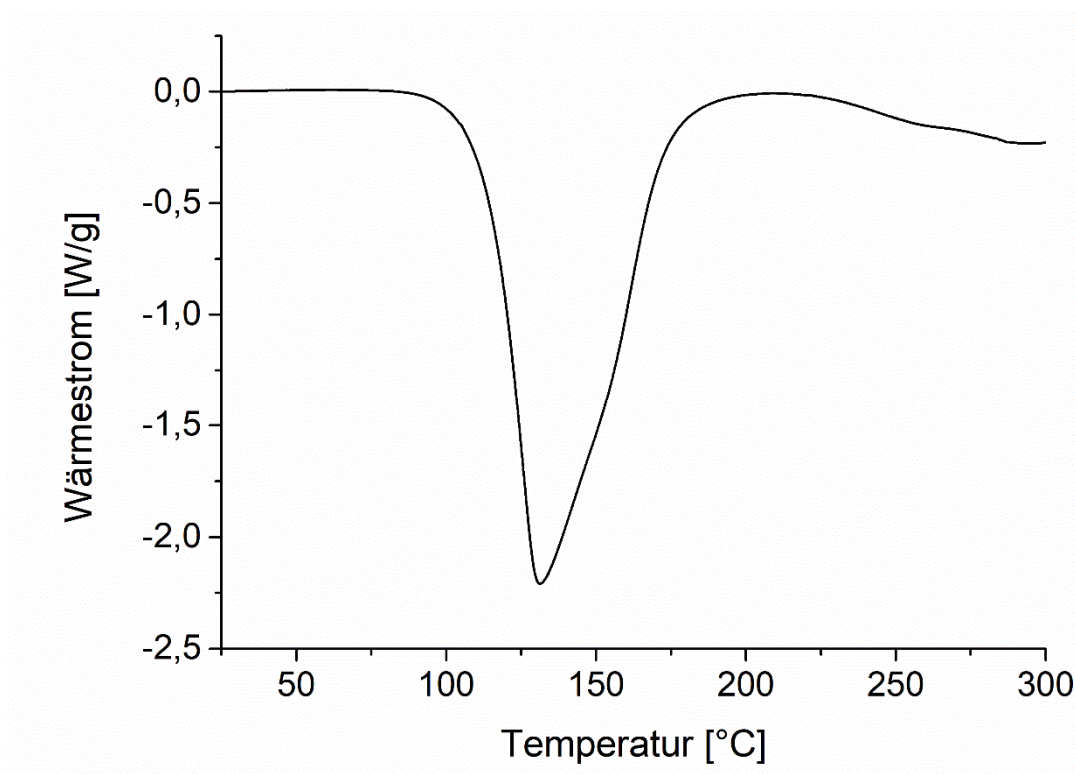


Anhang 169: HPLC Chromatogramm von **22** (HPLC gekoppelt mit ESI-MS, 5%/95% zu 50%/50% ACN/H₂O).

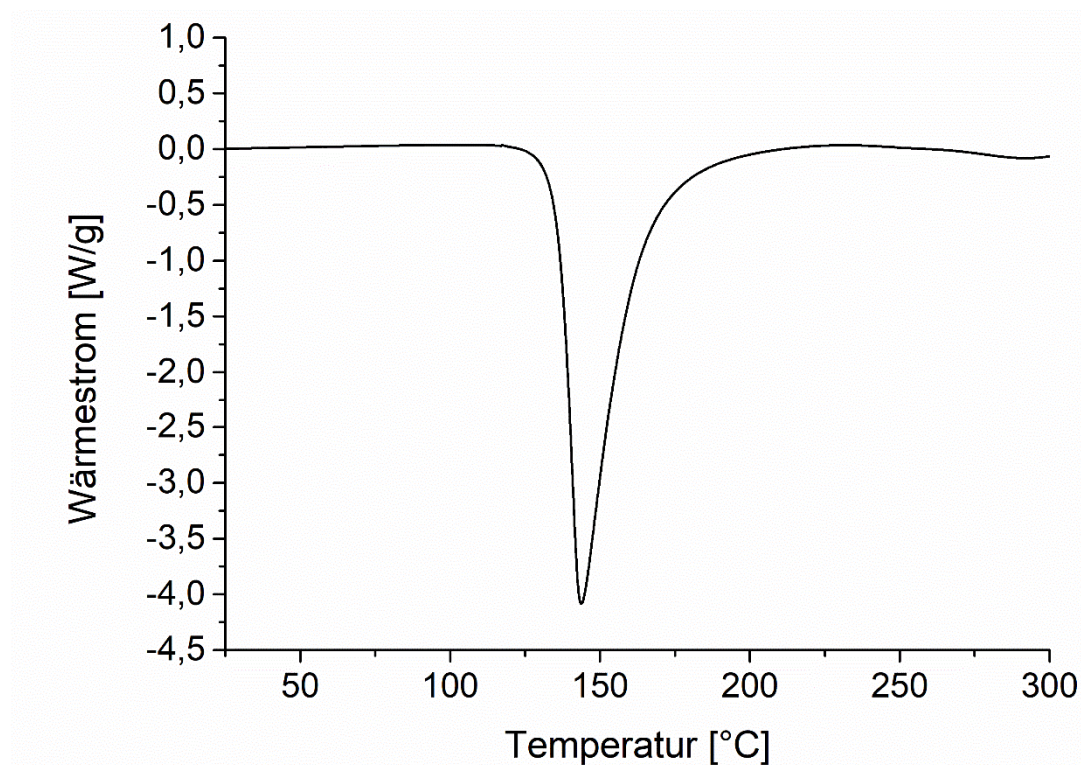


Anhang 170: HPLC Chromatogramm von **23** (HPLC gekoppelt mit ESI-MS, 5%/95% zu 50%/50% ACN/H₂O).

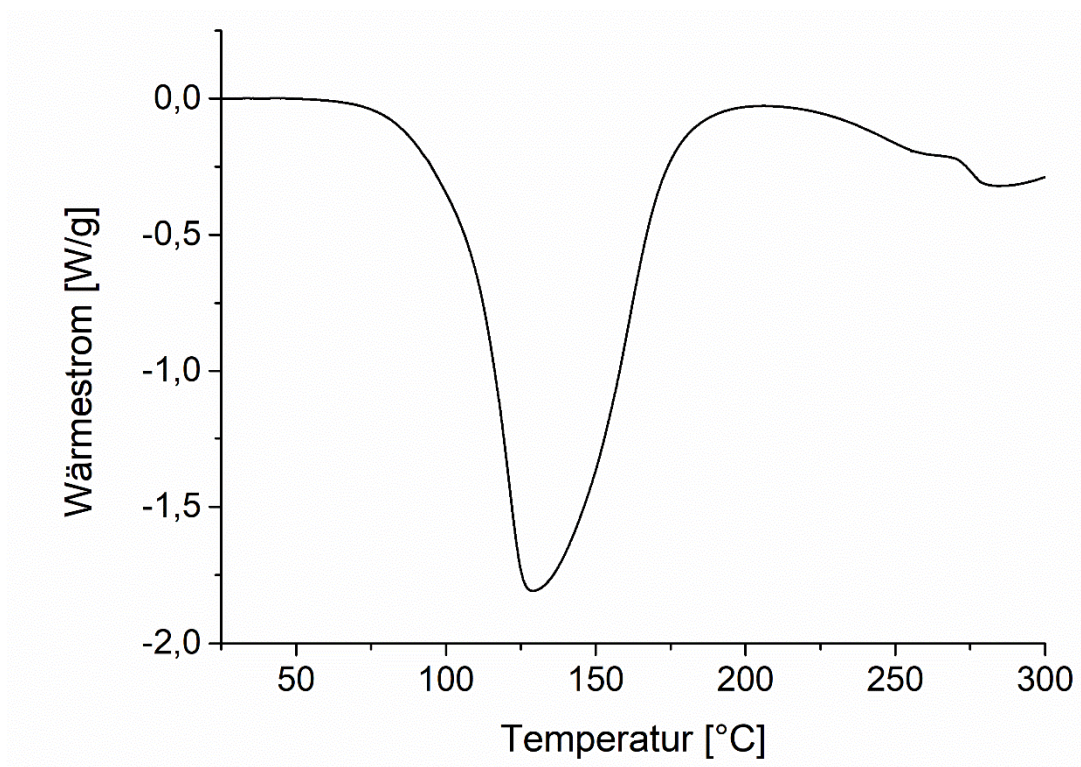
7.3.2 DSC-Messungen



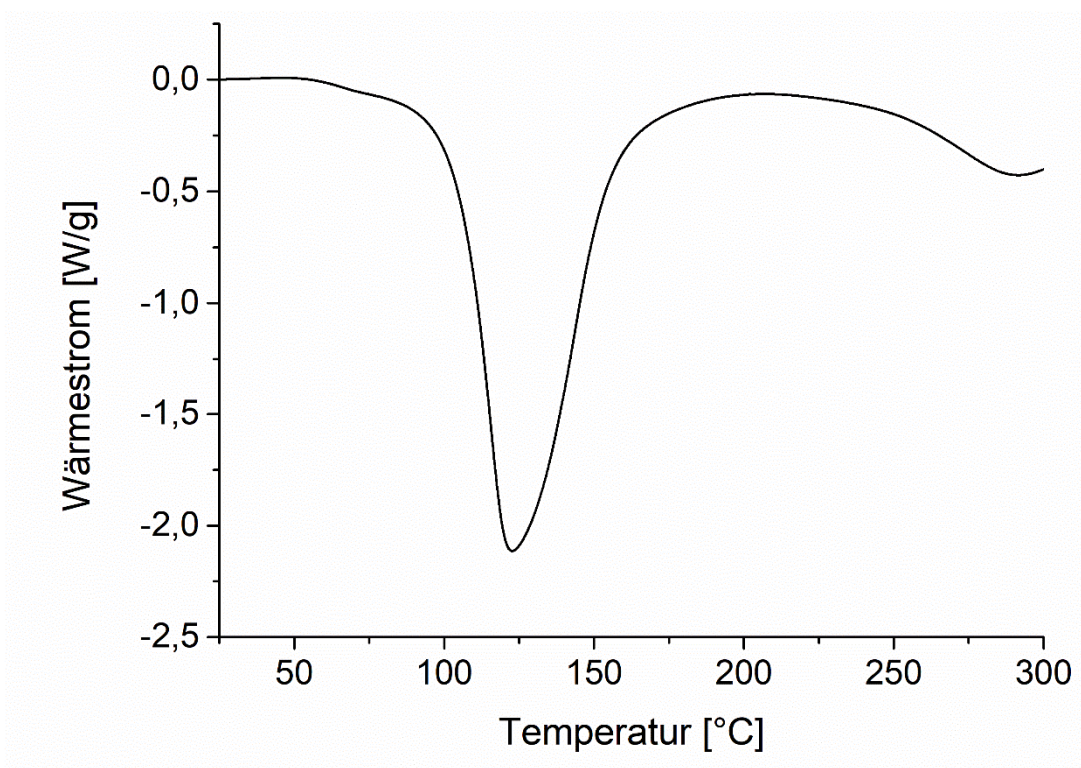
Anhang 171: Thermogram der Härtung von DGEBA mit DCDA und 1-Methylimidazol (100 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



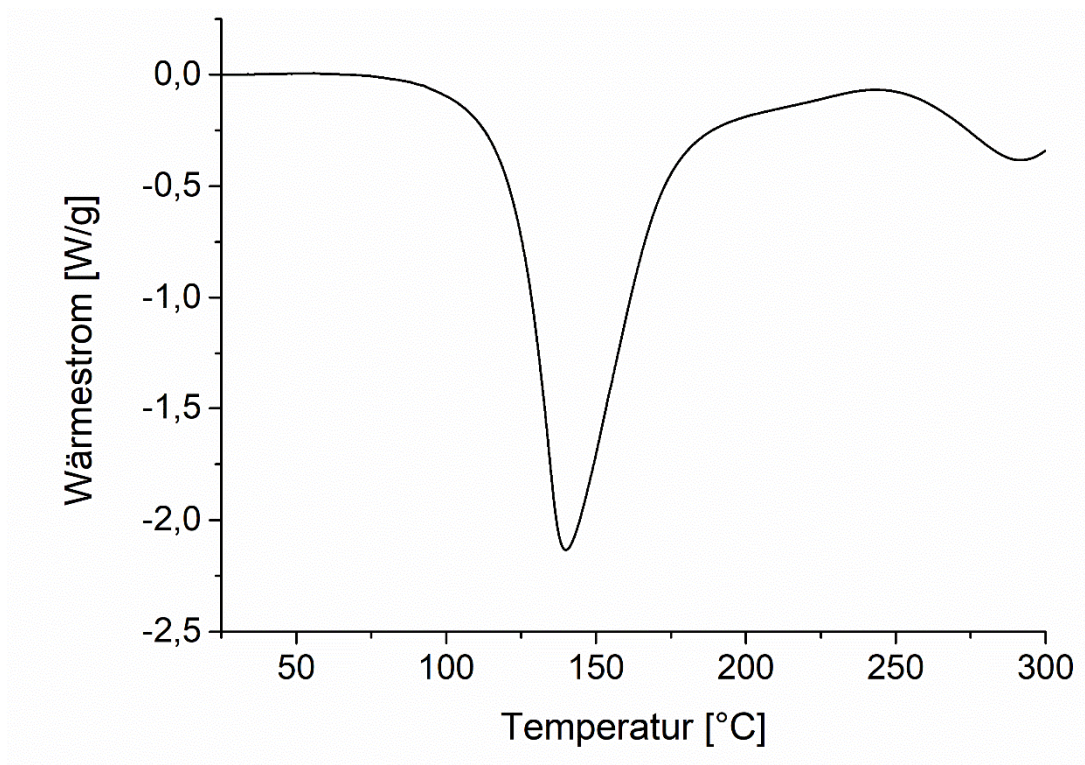
Anhang 172: Thermogram der Härtung von DGEBA mit DCDA und 1-Methylbenzimidazol (100 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



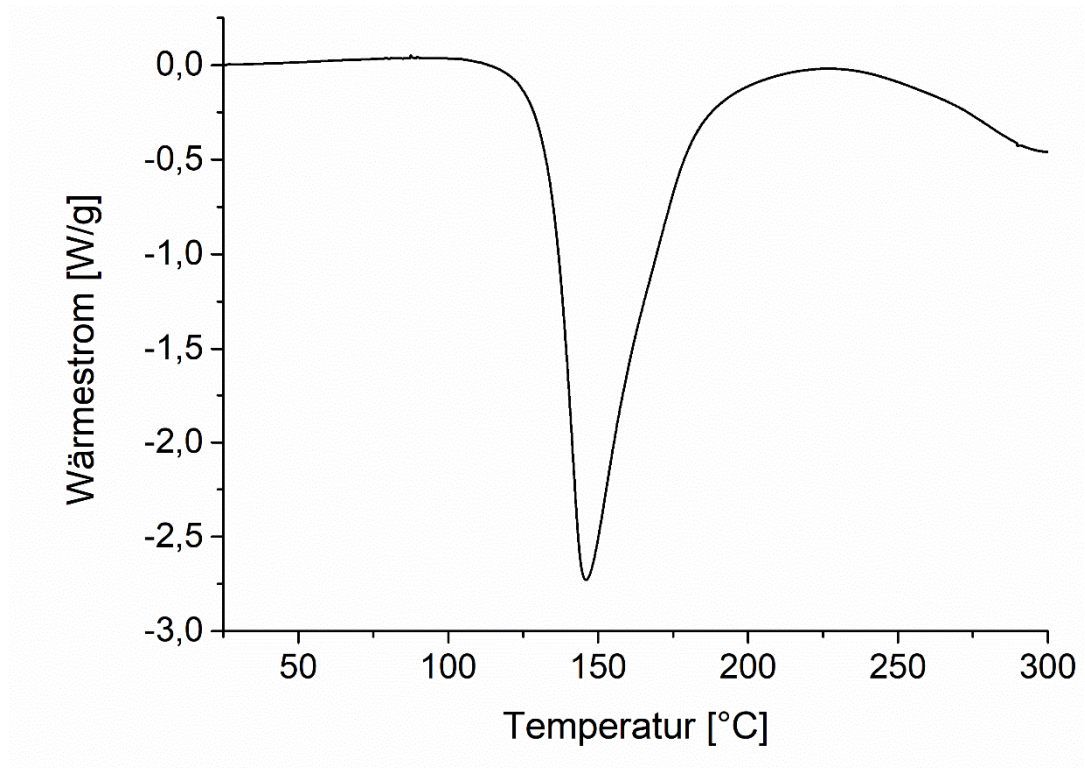
Anhang 173: Thermogram der Härtung von DGEBA mit DCDA und 4-Dimethylaminopyridin (100 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



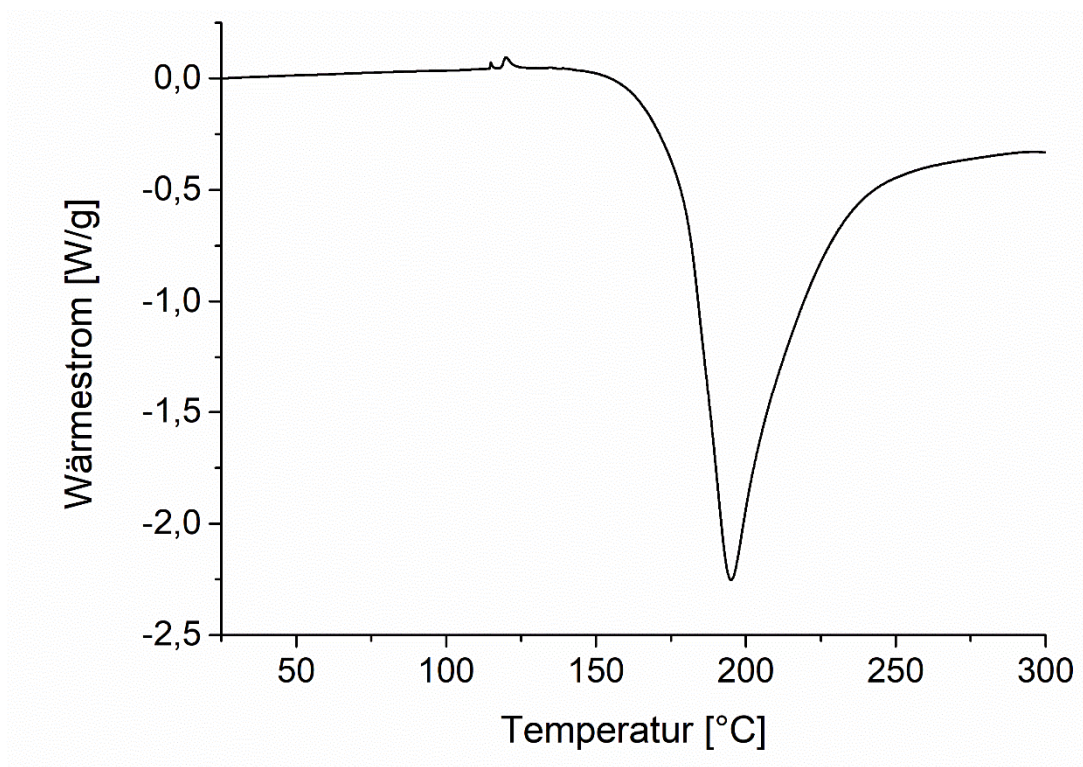
Anhang 174: Thermogram der Härtung von DGEBA mit DCDA und 2,4,6-Tris-(dimethylaminomethyl)phenol (100 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



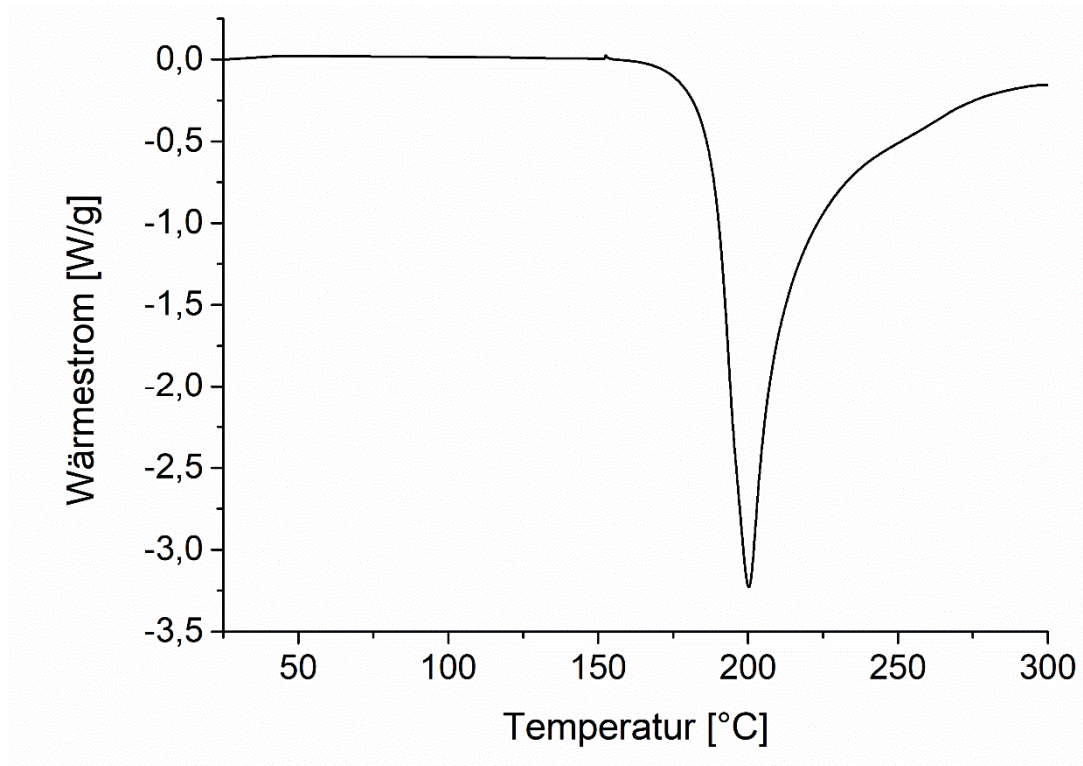
Anhang 175: Thermogram der Härtung von DGEBA mit DCDA und Tetramethyldiamin (100 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



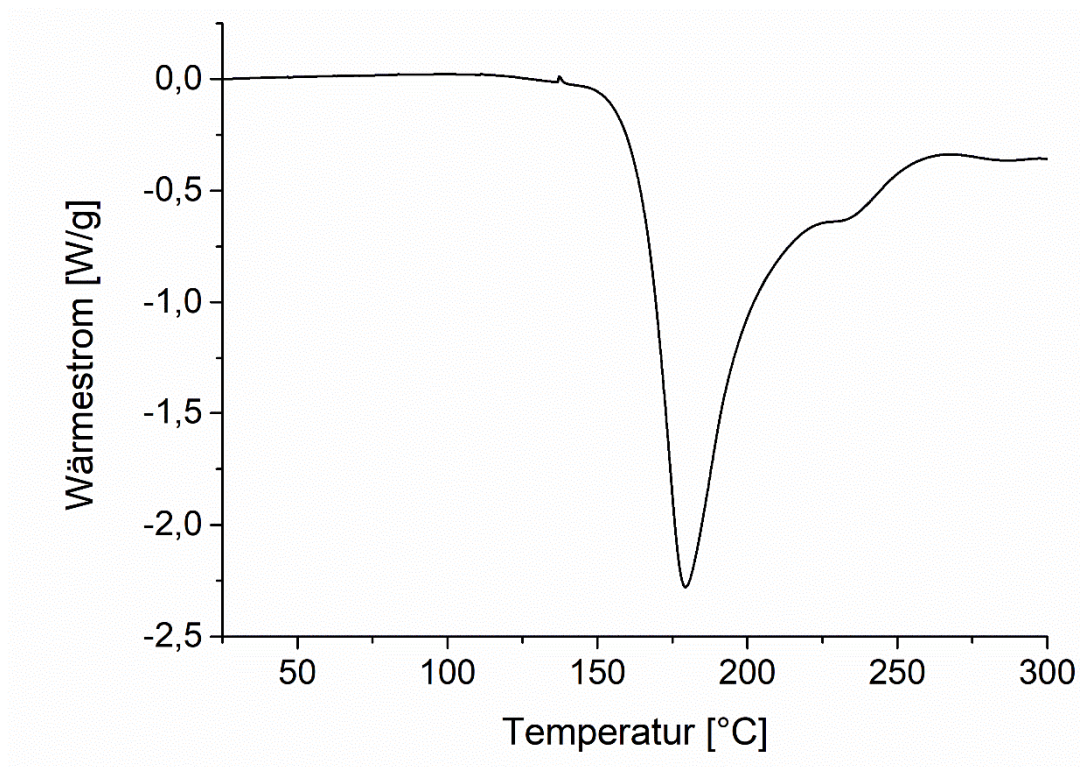
Anhang 176: Thermogram der Härtung von DGEBA mit DCDA und Acetylmethylen)triphenylphosphoran (100 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



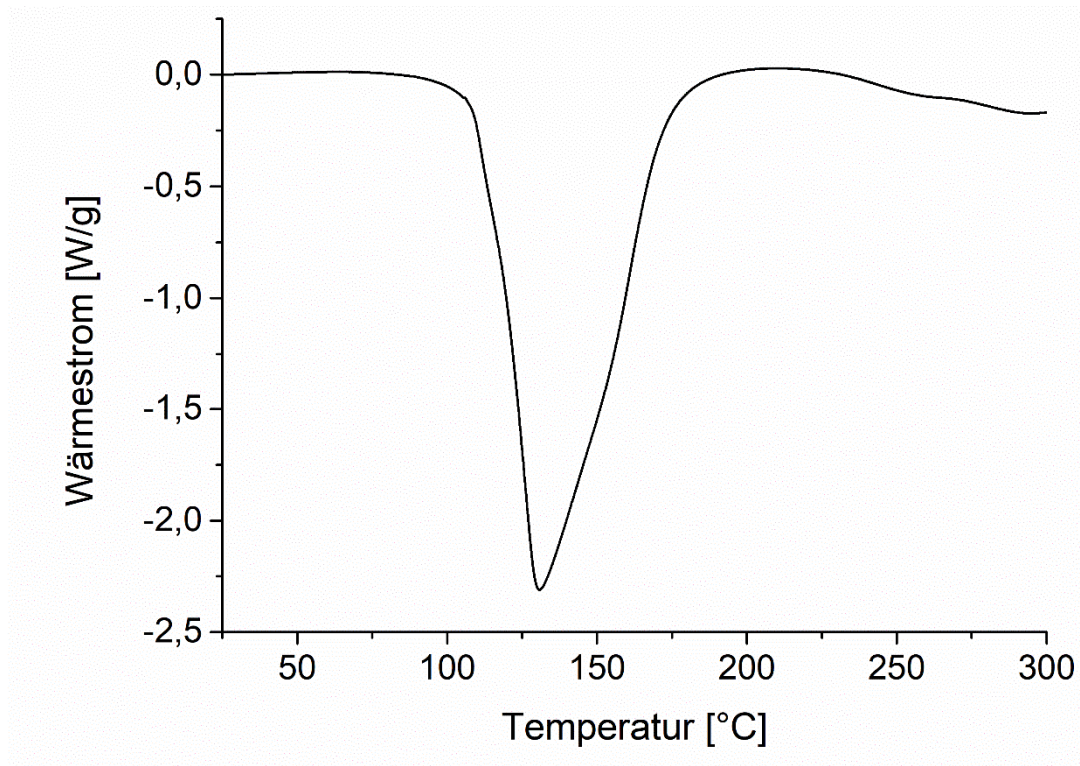
Anhang 177: Thermogram der Härtung von DGEBA mit DCDA und Silbertrifluormethansulfonat ($100\text{ }\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz). Heizrate 10 K/min .



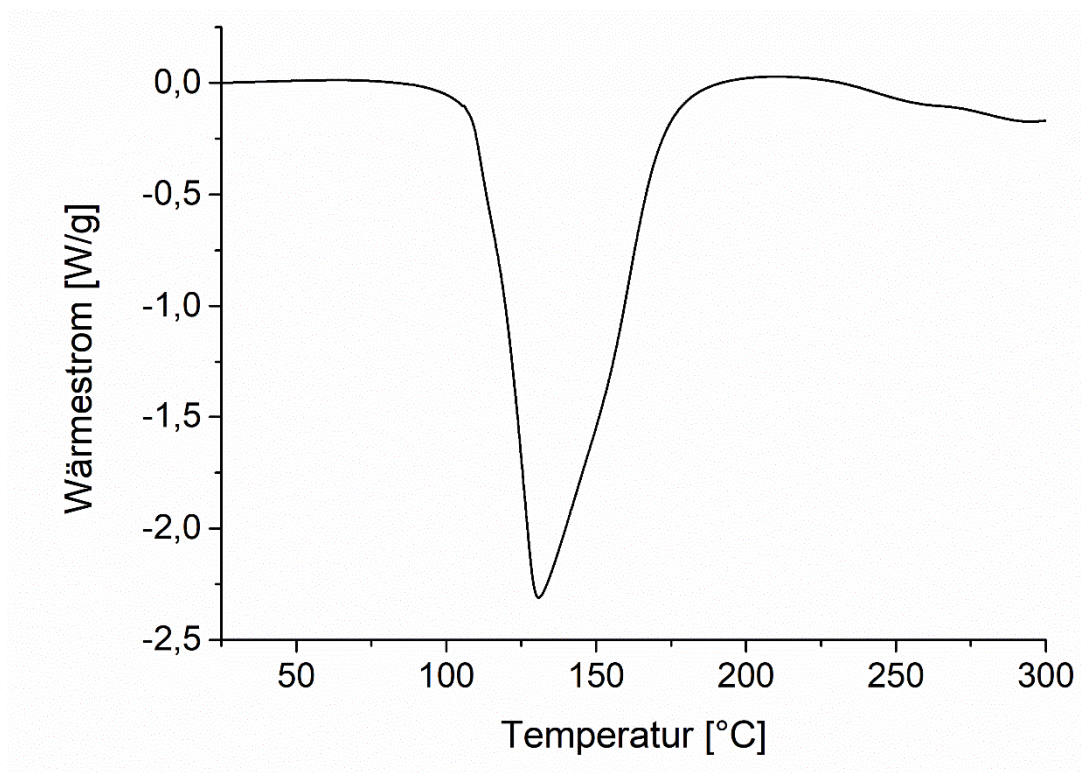
Anhang 178: Thermogram der Härtung von DGEBA mit DCDA und Aluminiumchlorid ($100\text{ }\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz). Heizrate 10 K/min .



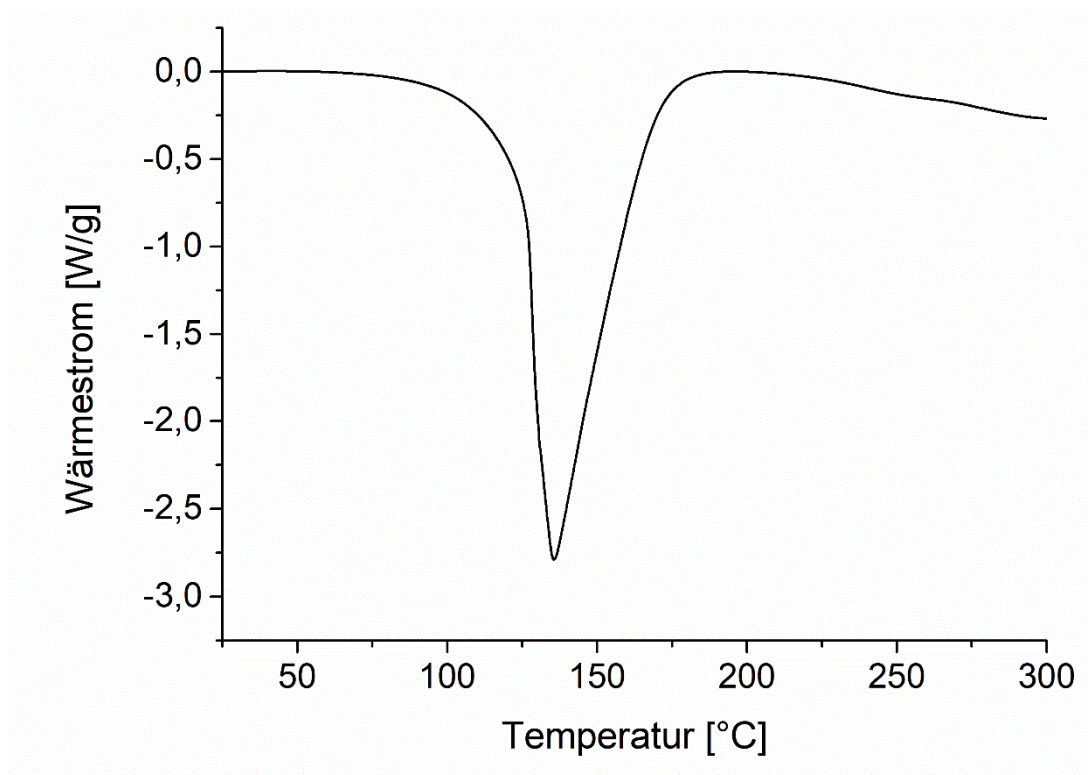
Anhang 179: Thermogram der Härtung von DGEBA mit DCDA, 1-Methylimidazol (100 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz) und Silbertrifluormethansulfonat (100 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



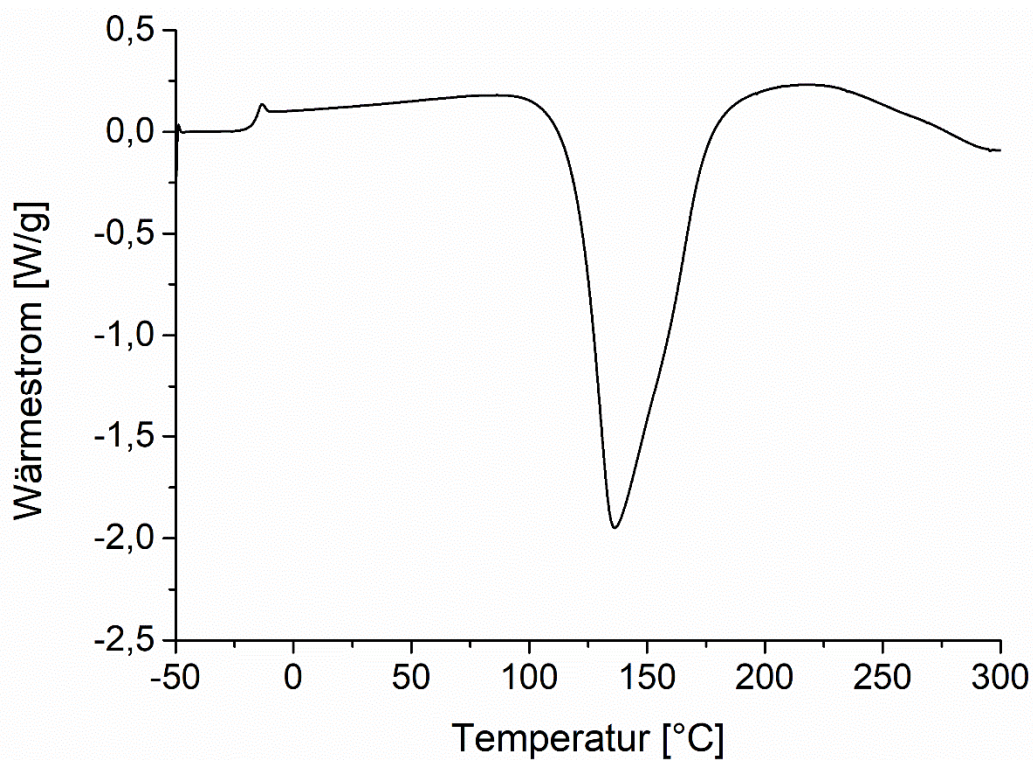
Anhang 180: Thermogram der Härtung von DGEBA mit DCDA, 1-Methylimidazol (100 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz) und Silbertrifluormethansulfonat (100 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



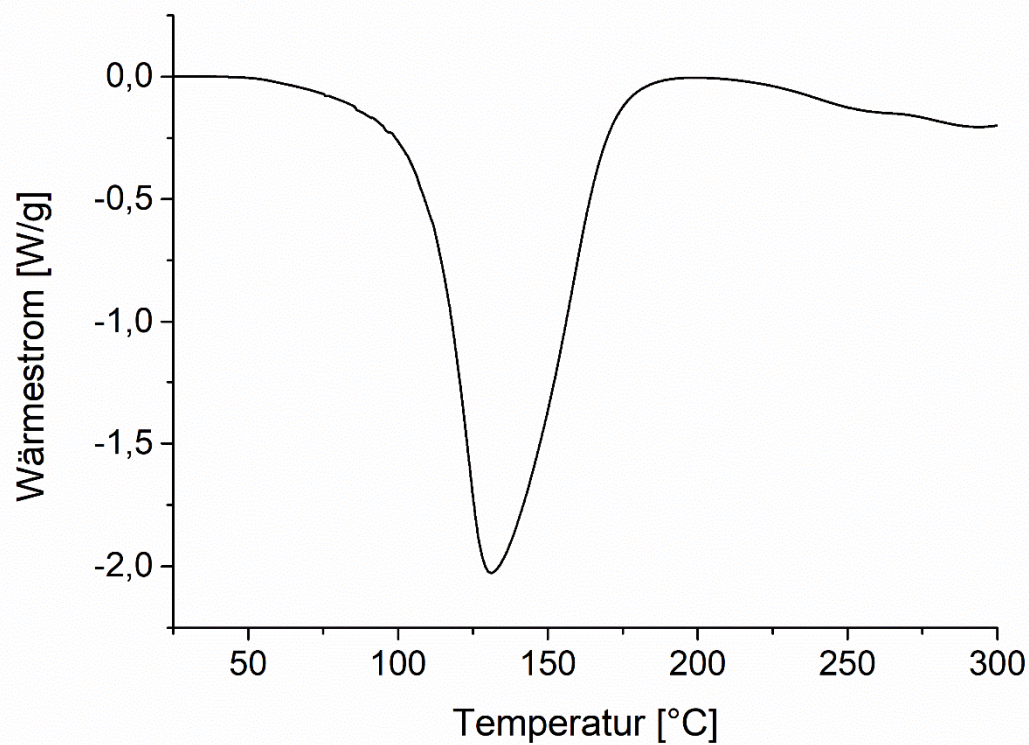
Anhang 181: Thermogram der Härtung von DGEBA mit DCDA, 1-Methylimidazol (100 µmol/g Epoxidharz) und Phenol (167 µmol/g Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



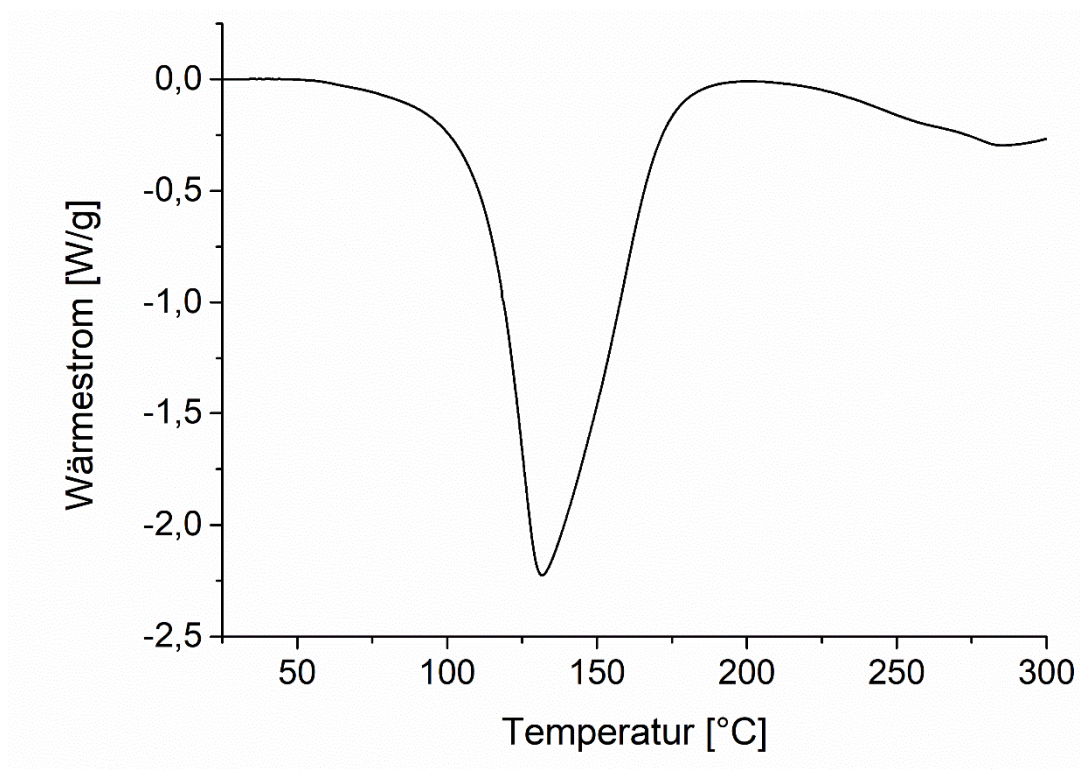
Anhang 182: Thermogram der Härtung von DGEBA mit DCDA, 1-Methylimidazol (100 µmol/g Epoxidharz) und Phenol (1060 µmol/g Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



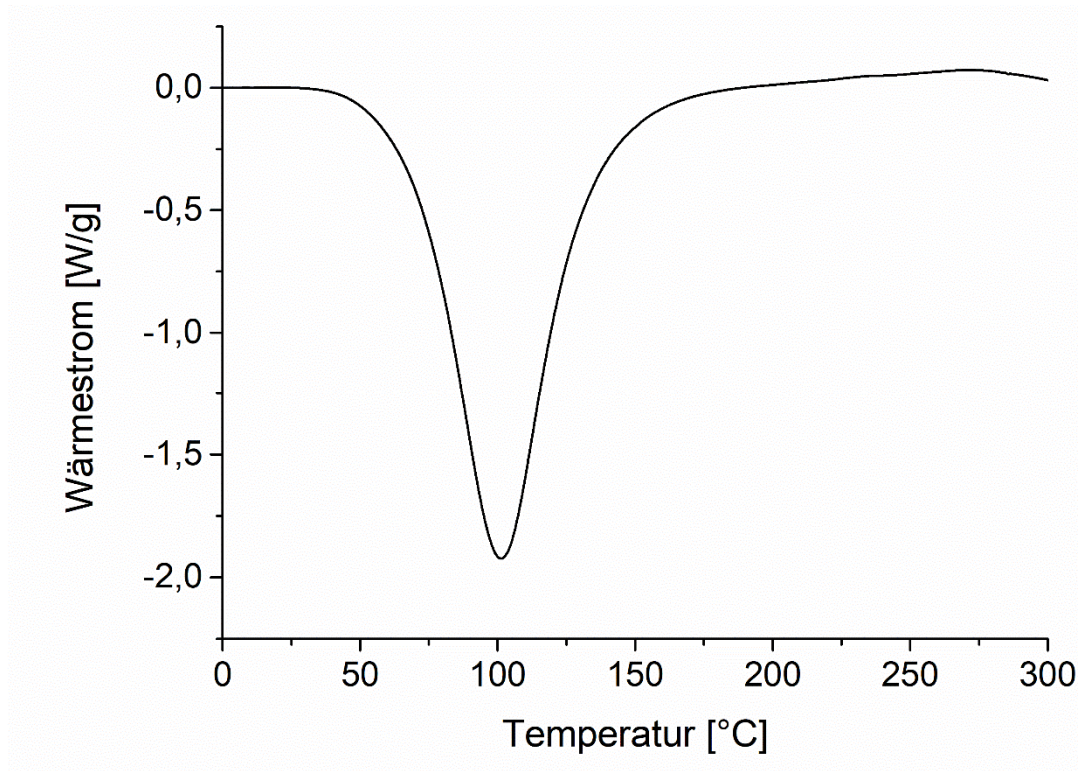
Anhang 183: Thermogram der Härtung von DGEBA mit DCDA, 1-Methylimidazol (100 µmol/g Epoxidharz) und Polyvinylphenol (100 µmol Phenol/g Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



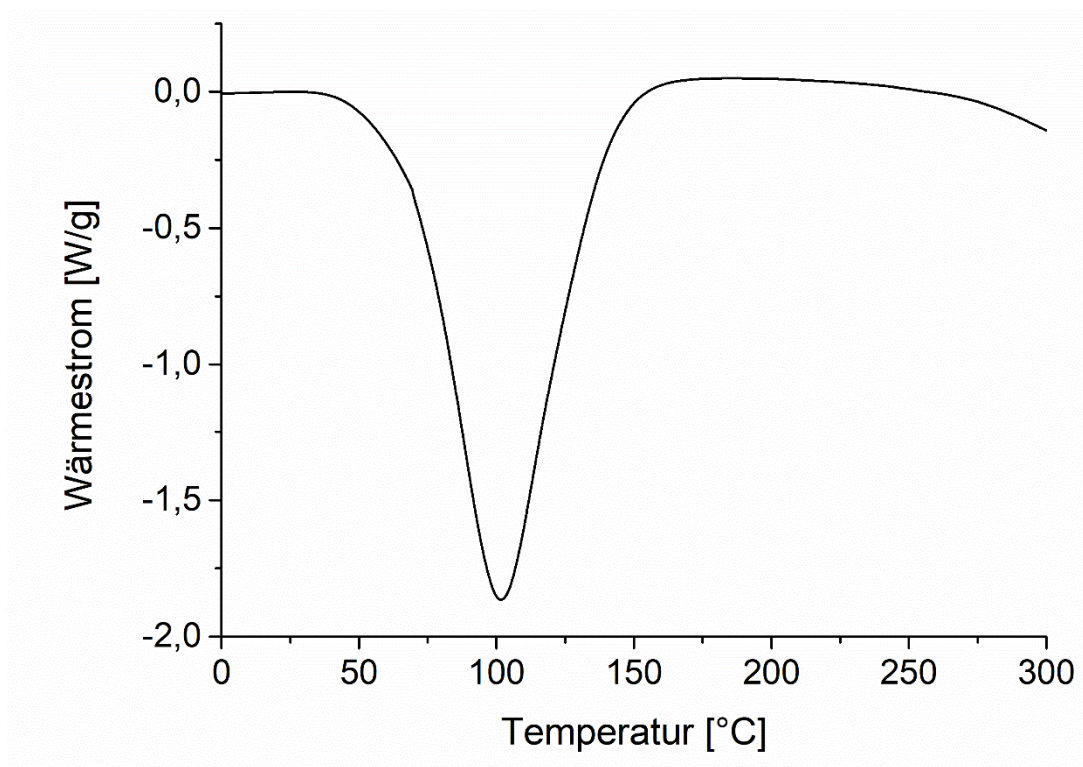
Anhang 184: Thermogram der Härtung von DGEBA mit DCDA, 1-Methylimidazol (100 µmol/g Epoxidharz) und Ethanolamin (270 µmol /g Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



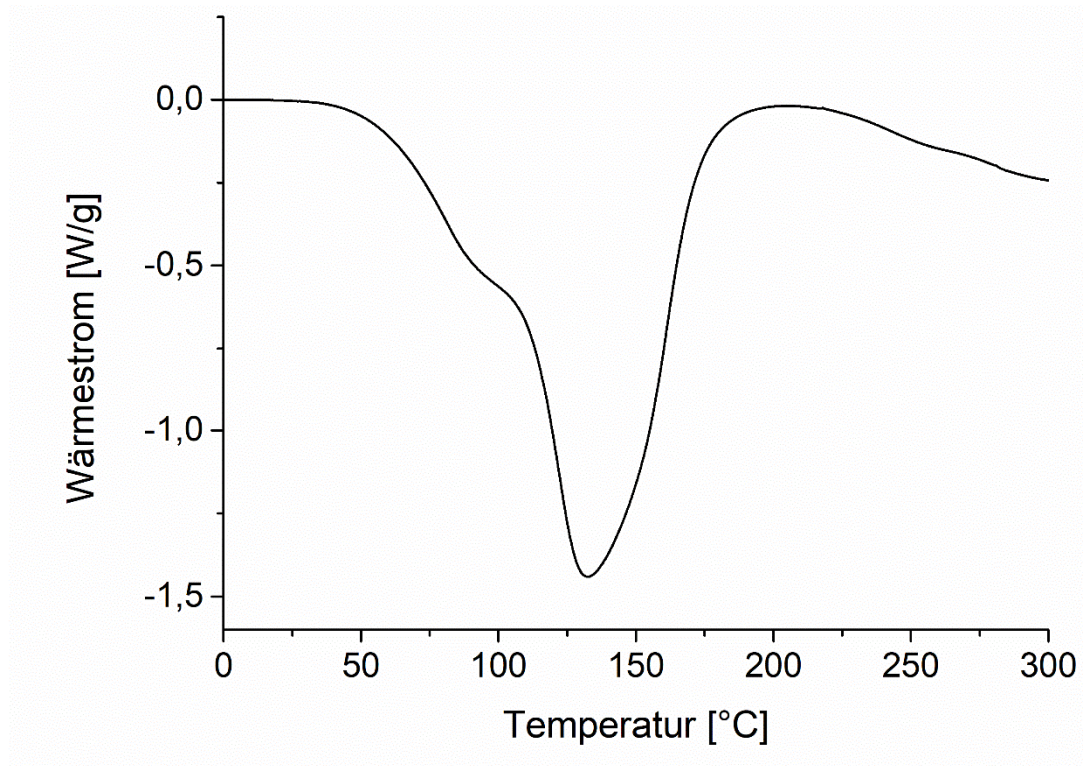
Anhang 185: Thermogram der Härtung von DGEBA mit DCDA, 1-Methylimidazol (100 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz) und Ethylendiamin (137 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



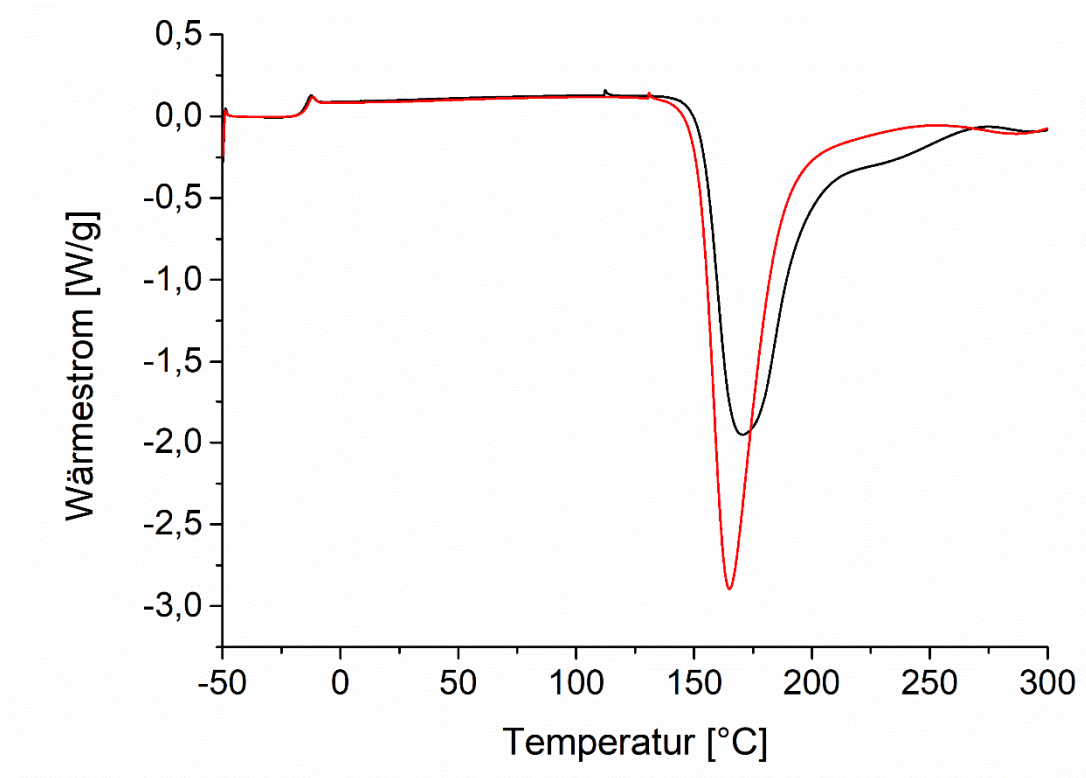
Anhang 186: Thermogram der Härtung von DGEBA mit Diethylentriamin. Heizrate 10 K/min.



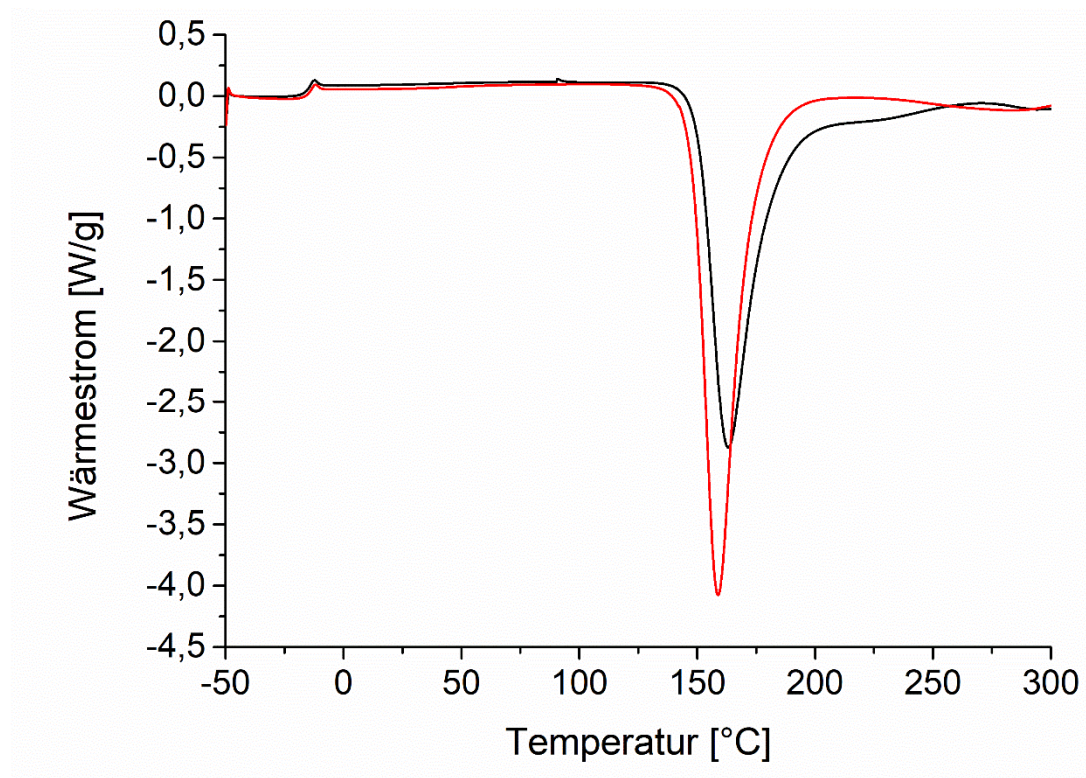
Anhang 187: Thermogram der Härtung von DGEBA mit Diethylentriamin und 1-Methylimidazol (100 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



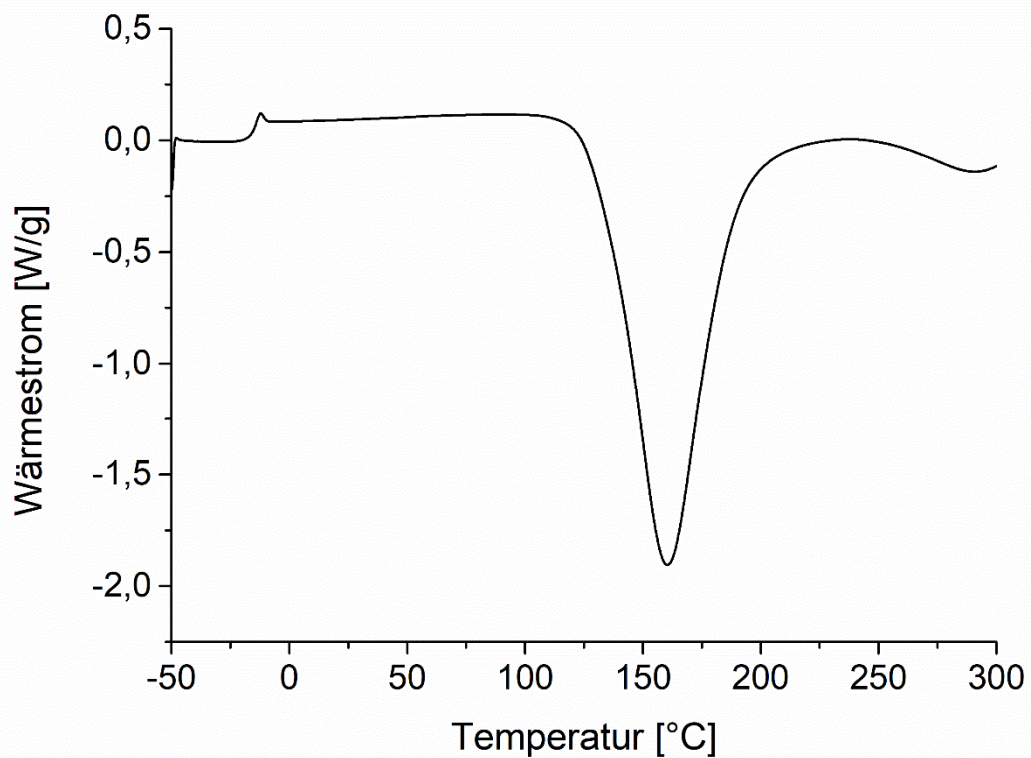
Anhang 188: Thermogram der Härtung von DGEBA mit Diethylentriamin/DCDA (30/70 Reaktiväquivalente) und 1-Methylimidazol (100 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



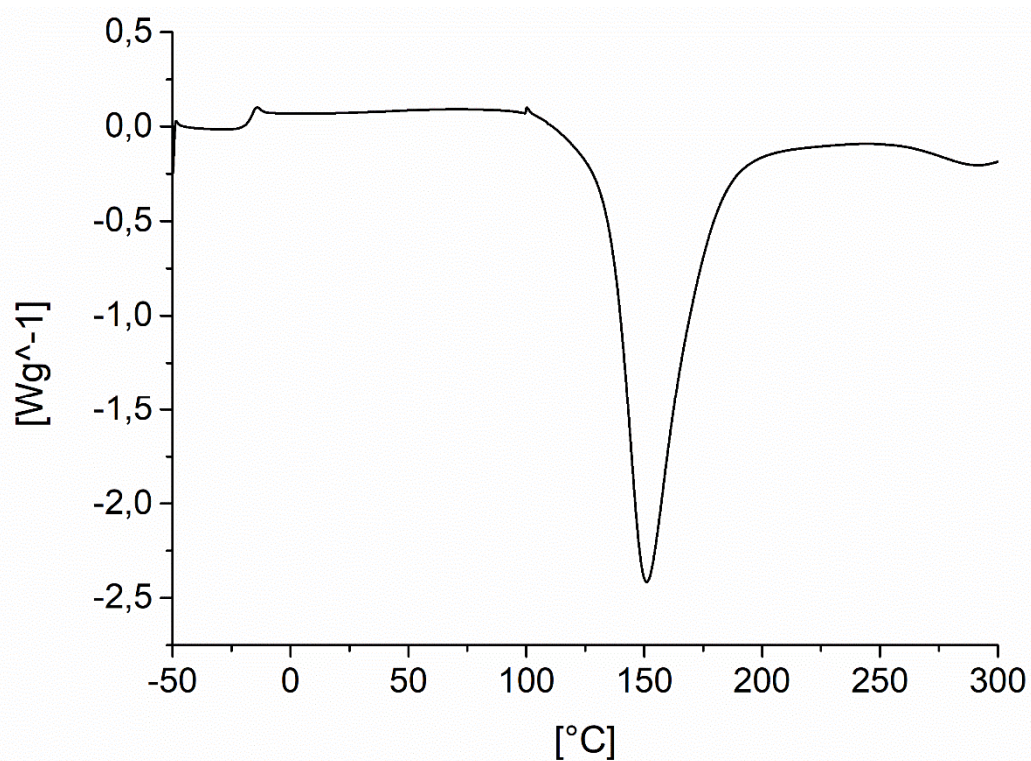
Anhang 189: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **PH10**. Schwarz: Frisch angesetzt.
 Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



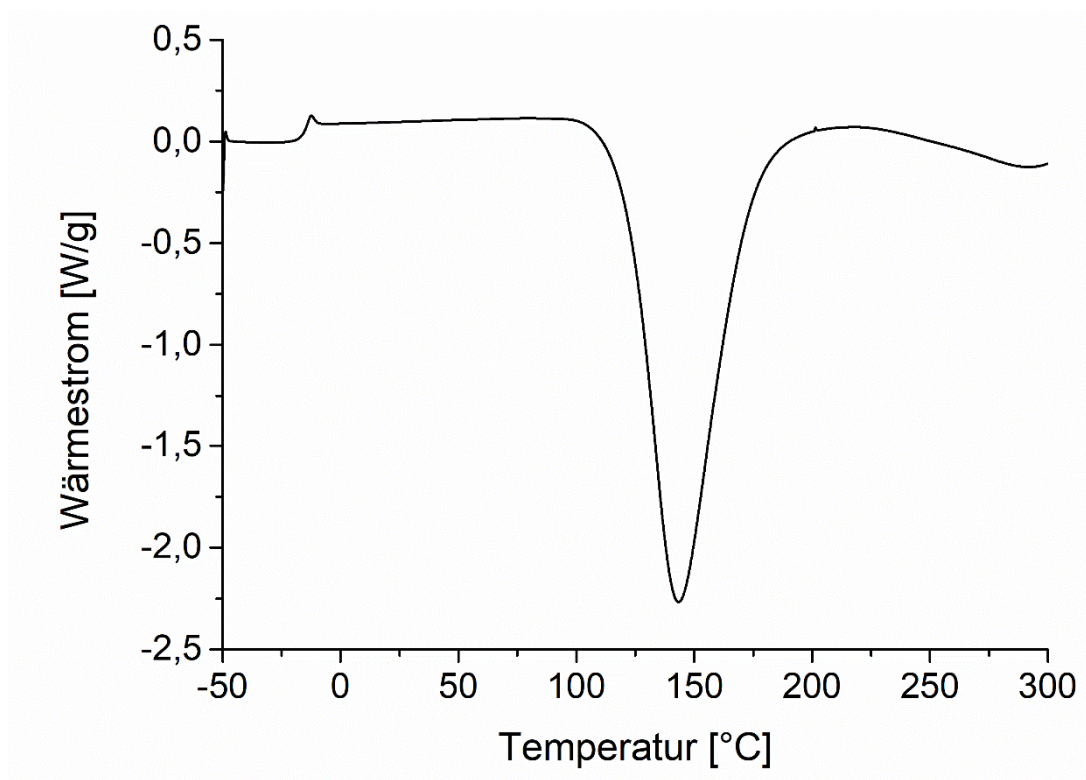
Anhang 190: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **PH11**. Schwarz: Frisch angesetzt.
 Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



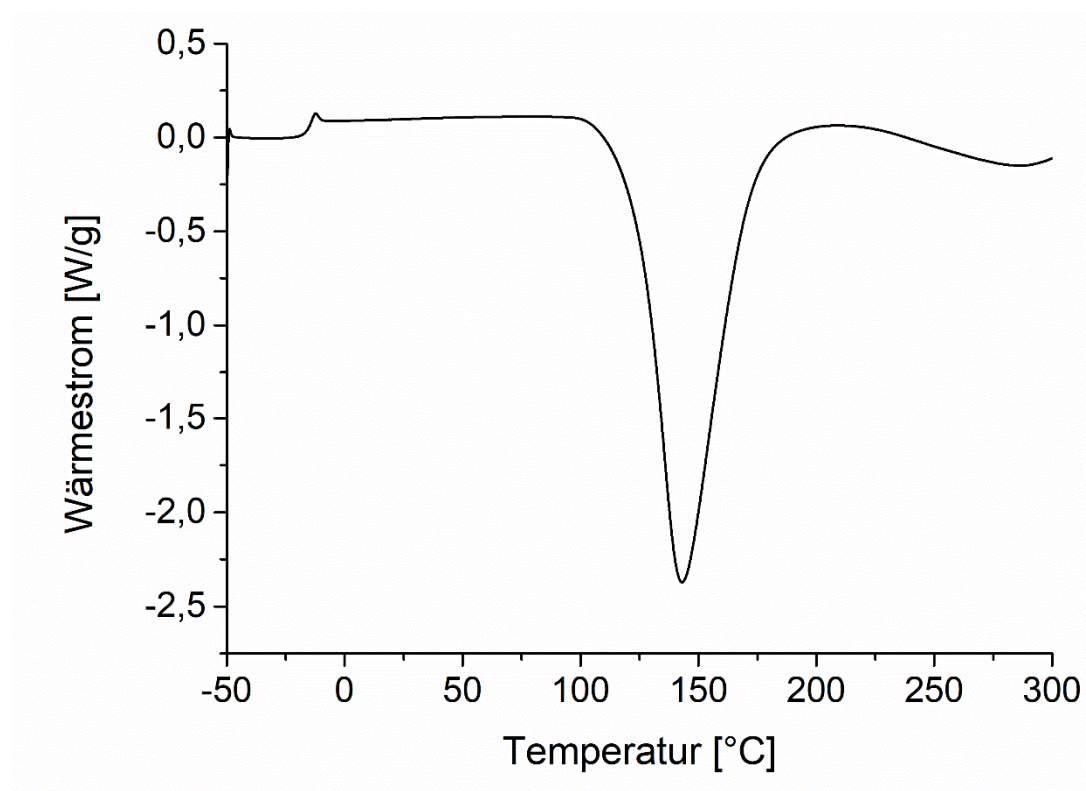
Anhang 191: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P1**. Heizrate 10 K/min.



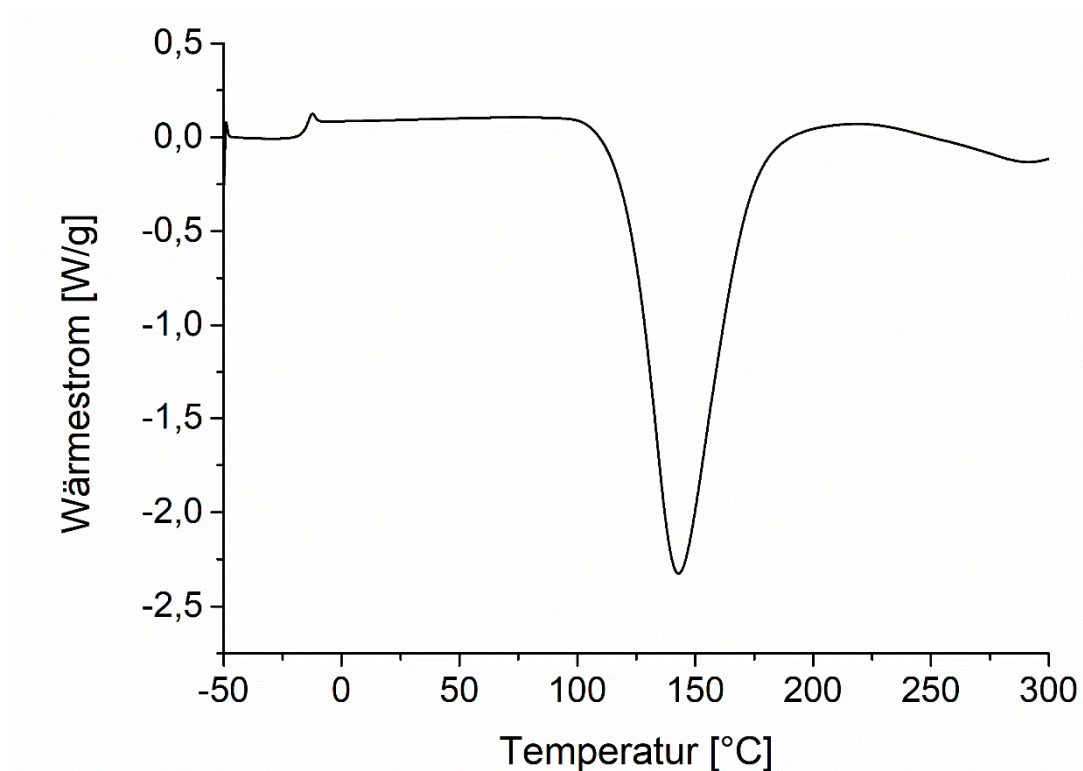
Anhang 192: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P2**. Heizrate 10 K/min.



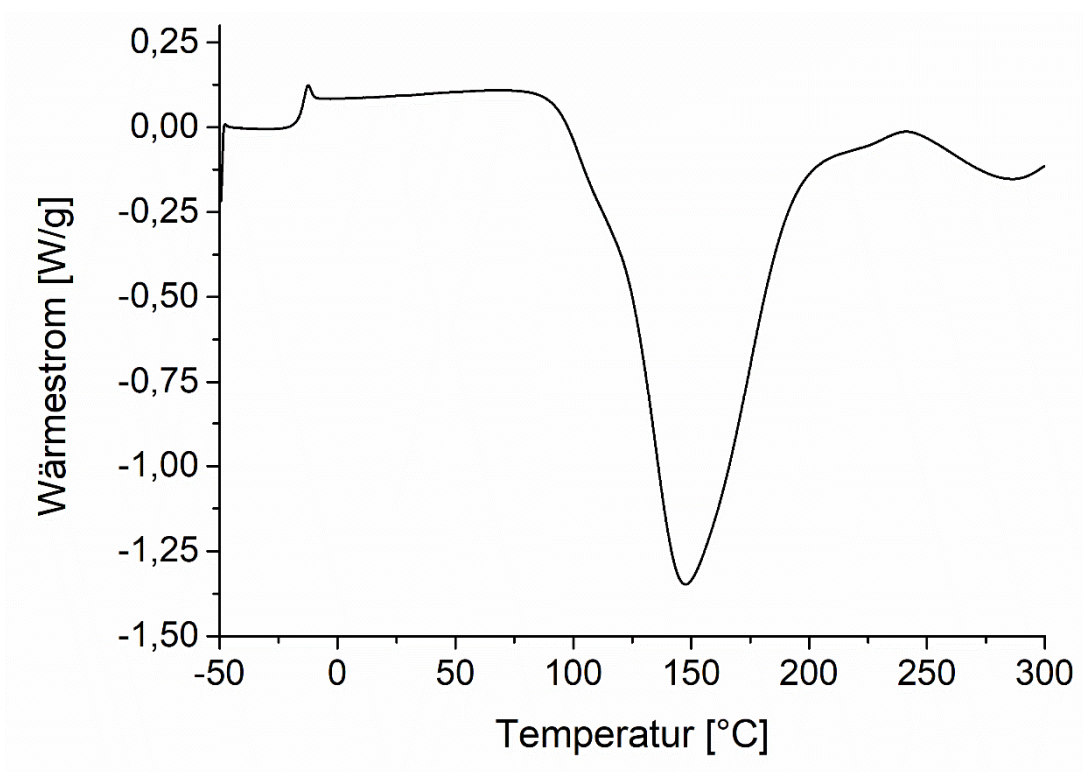
Anhang 193: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P3**. Heizrate 10 K/min.



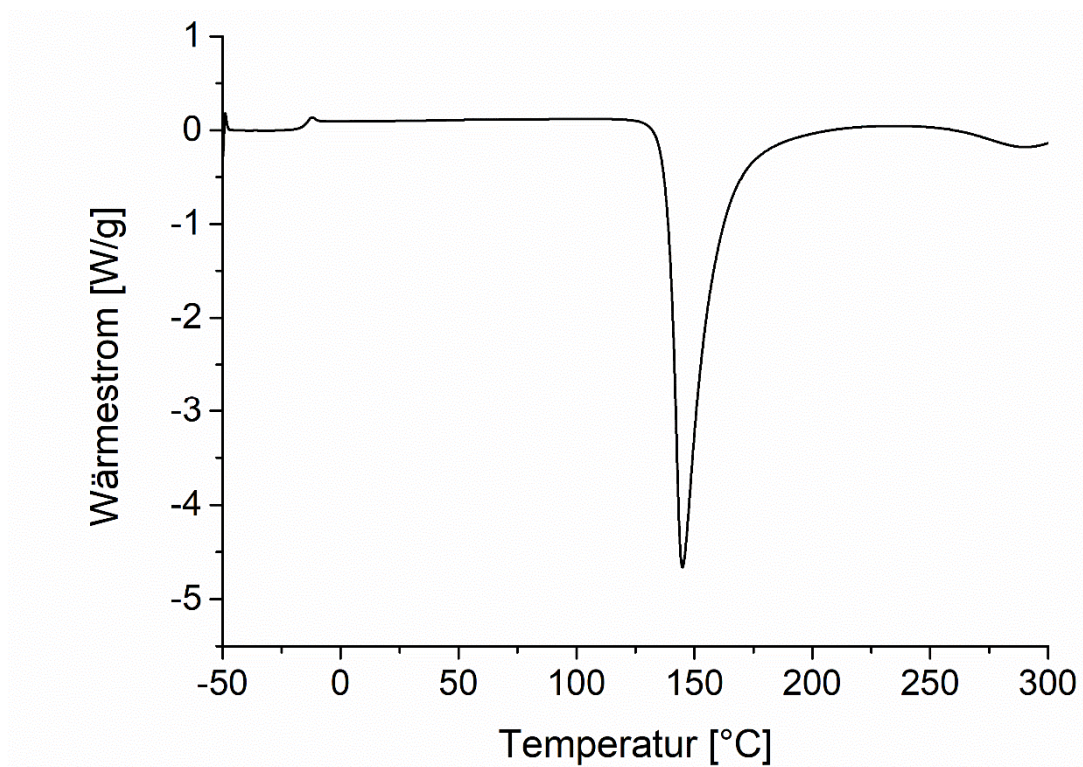
Anhang 194: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P4-1**. Heizrate 10 K/min.



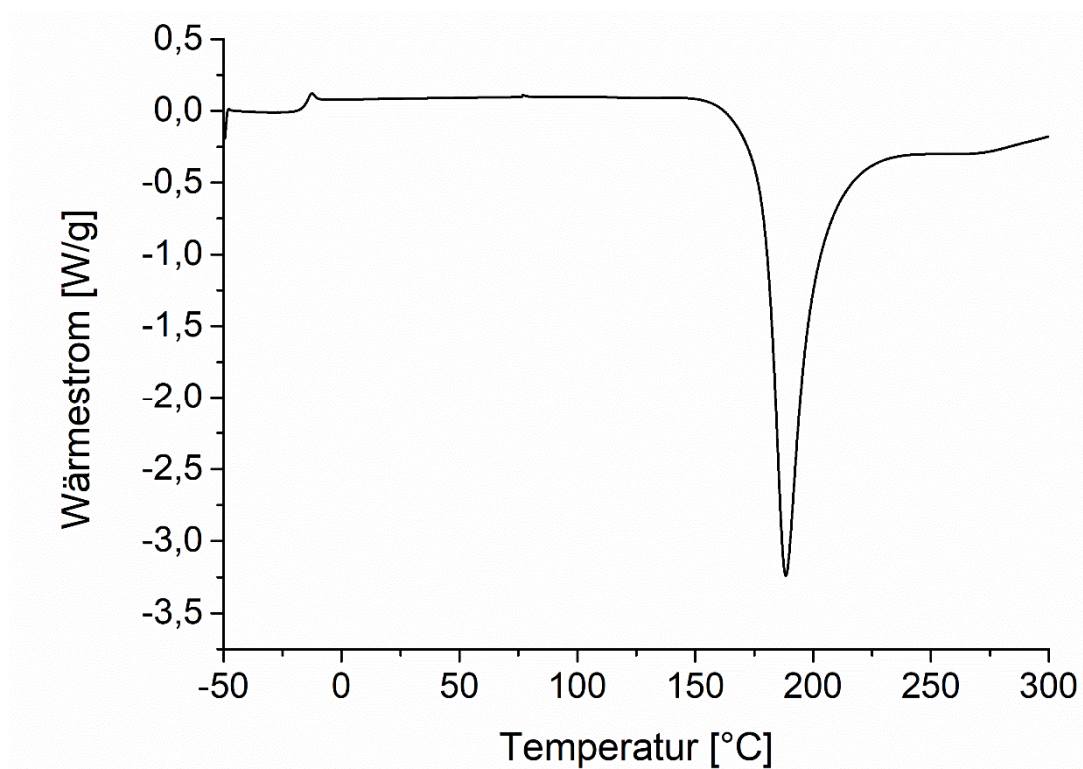
Anhang 195: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P4-2**. Heizrate 10 K/min.



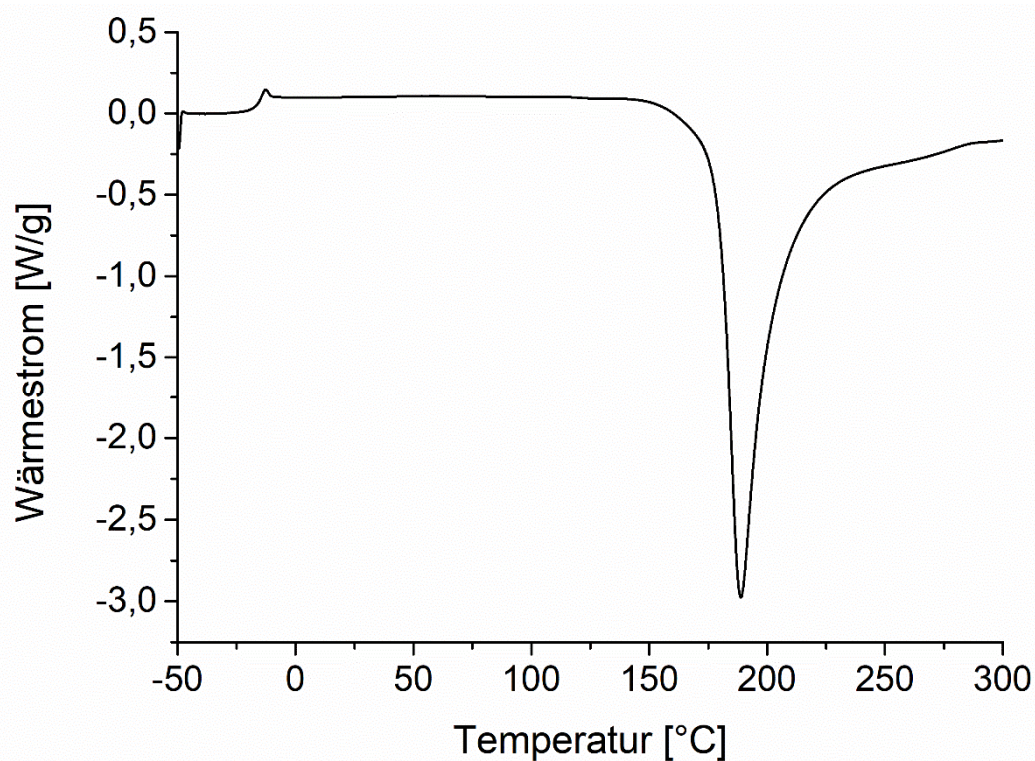
Anhang 196: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P5**. Heizrate 10 K/min.



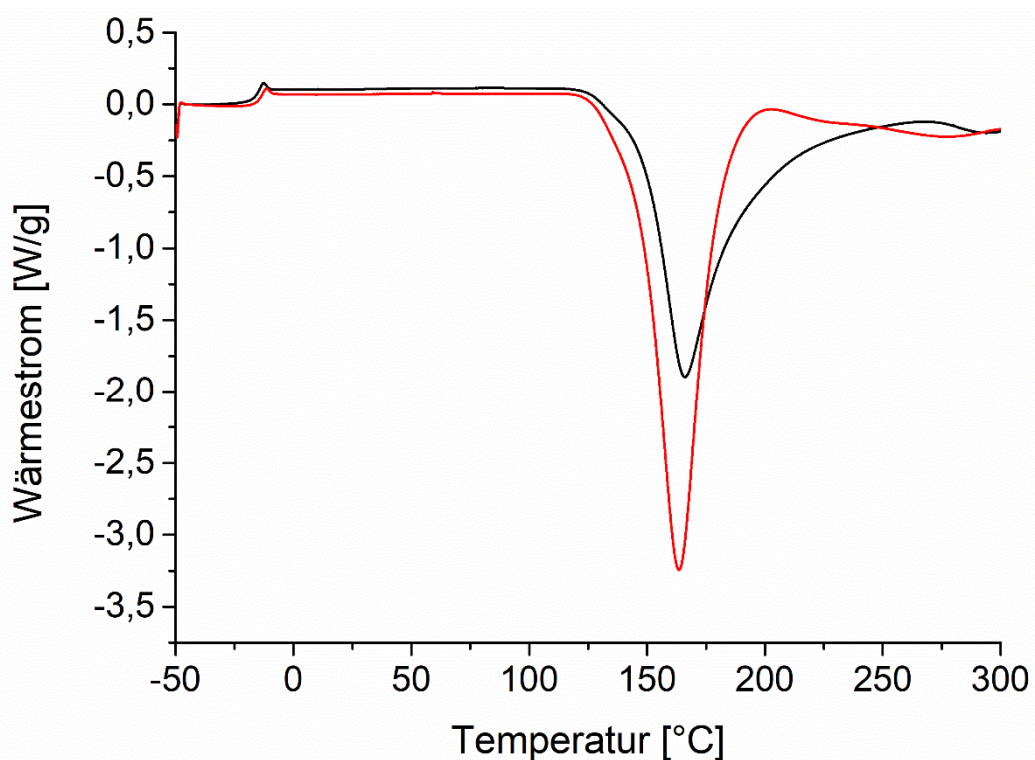
Anhang 197: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und 2,5 phr **UR**. Heizrate 10 K/min.



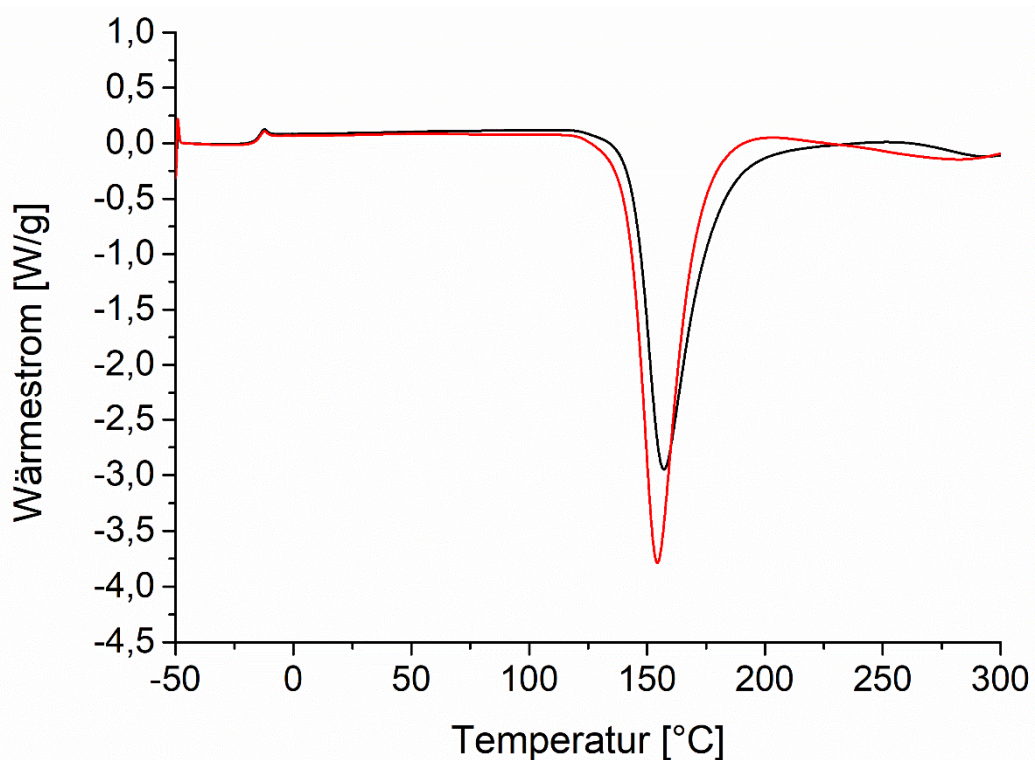
Anhang 198: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P8**. Heizrate 10 K/min.



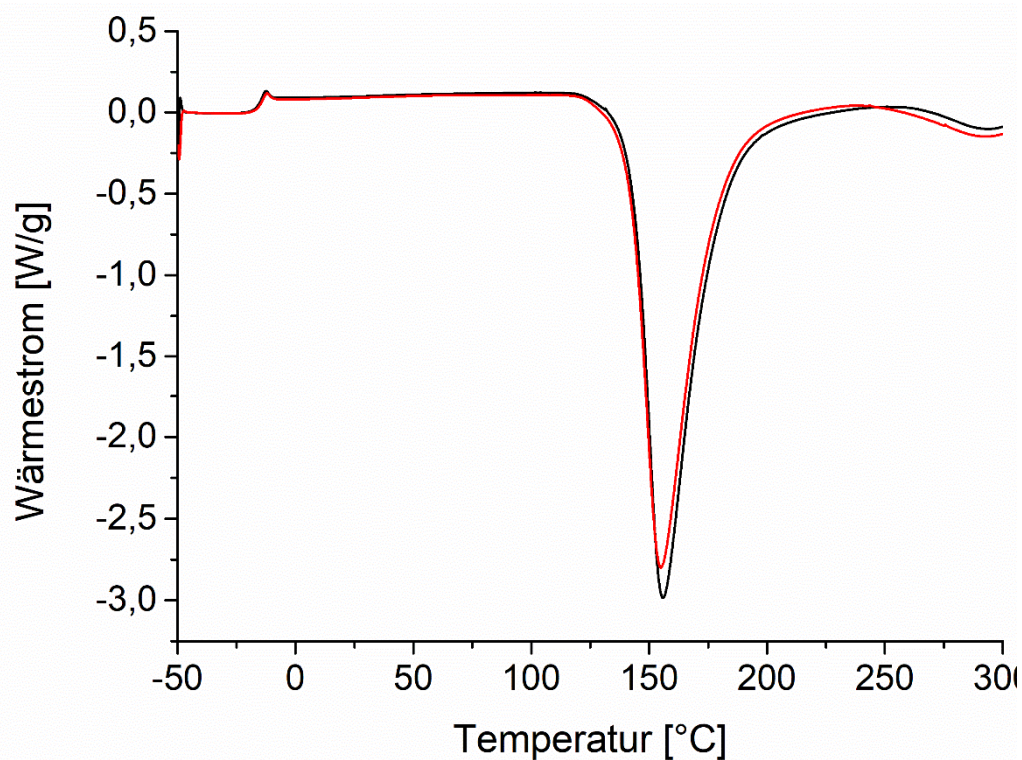
Anhang 199: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P9**. Heizrate 10 K/min.



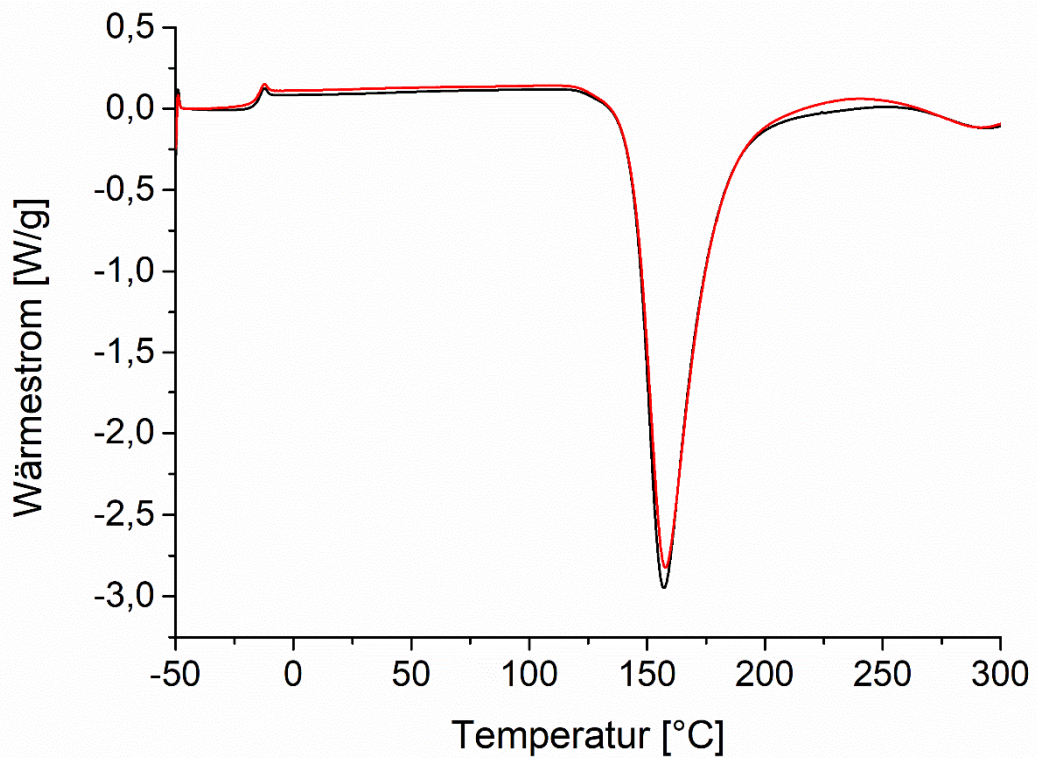
Anhang 200: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P10**. Schwarz: Frisch angesetzt. Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



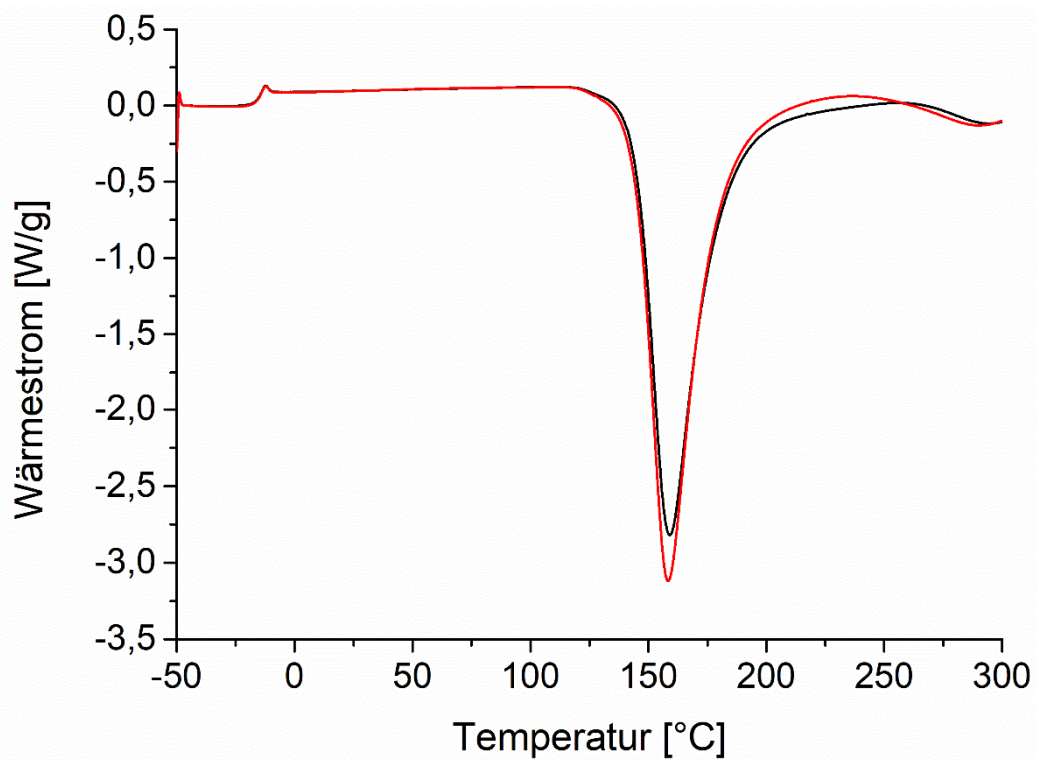
Anhang 201: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P11-1**. Schwarz: Frisch angesetzt.
Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



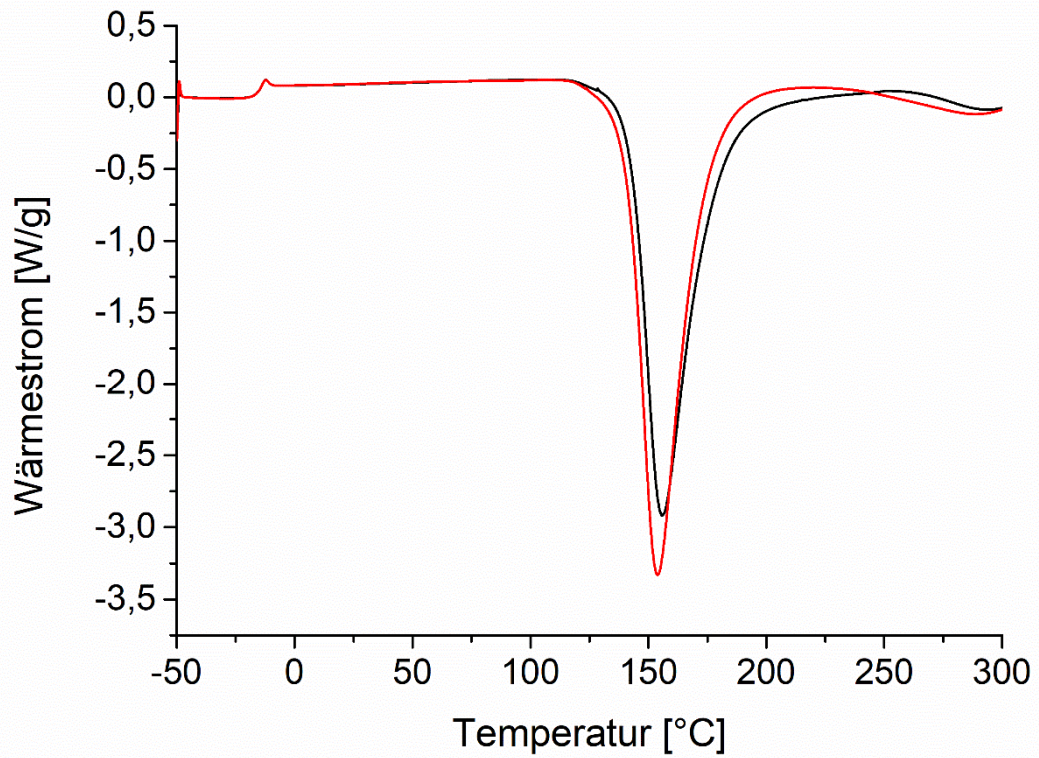
Anhang 202: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P11-2**. Schwarz: Frisch angesetzt.
Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



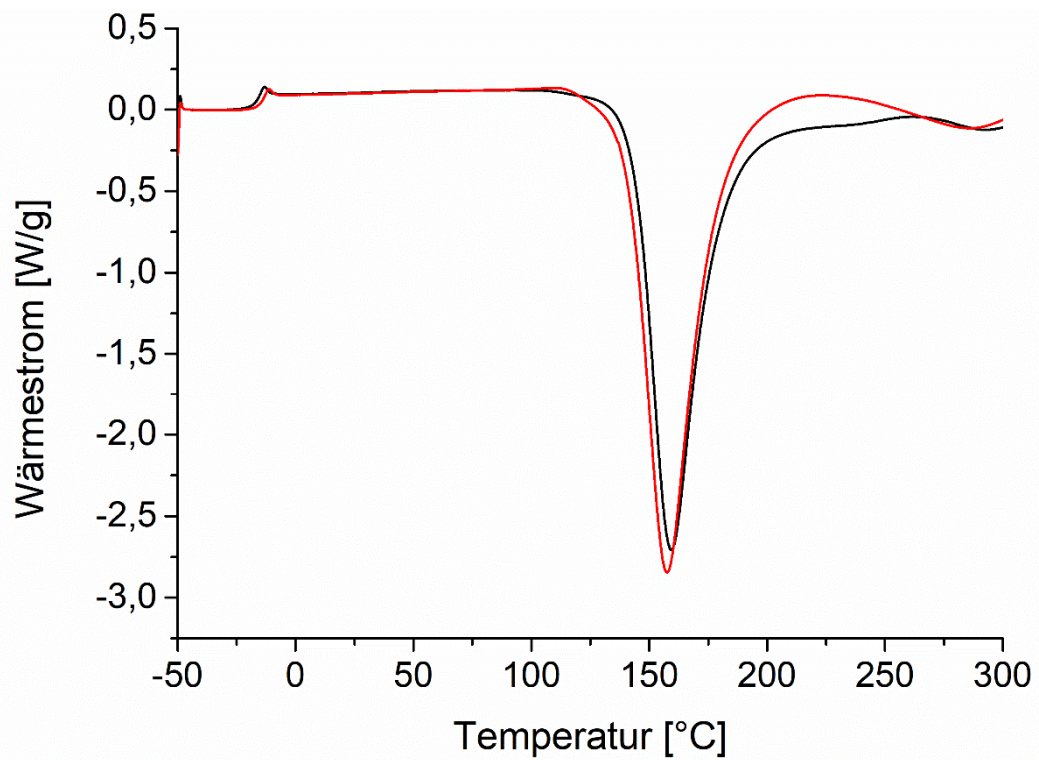
Anhang 203: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P11-3**. Schwarz: Frisch angesetzt.
 Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



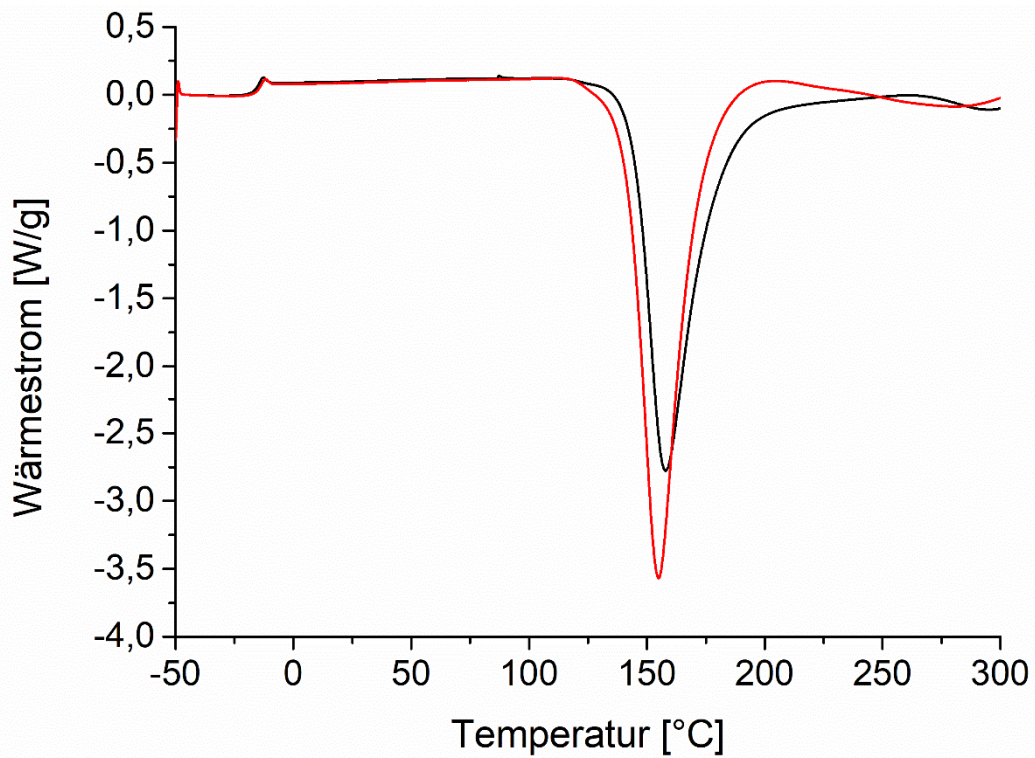
Anhang 204: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P11-4**. Schwarz: Frisch angesetzt.
 Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



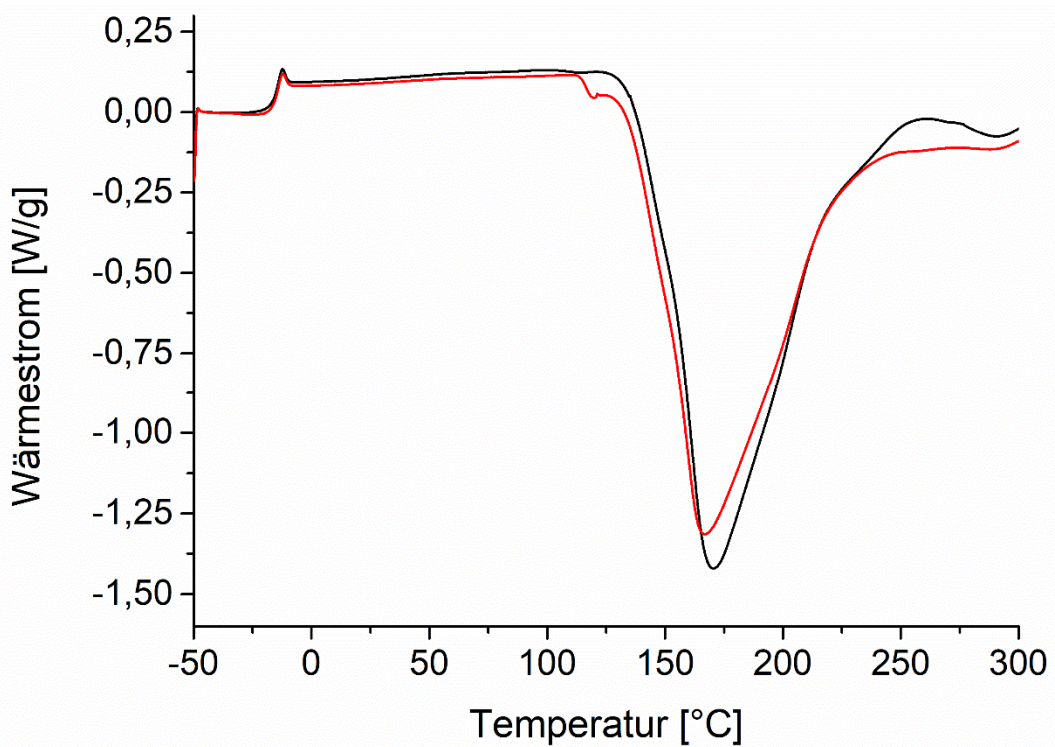
Anhang 205: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P11-5**. Schwarz: Frisch angesetzt.
 Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



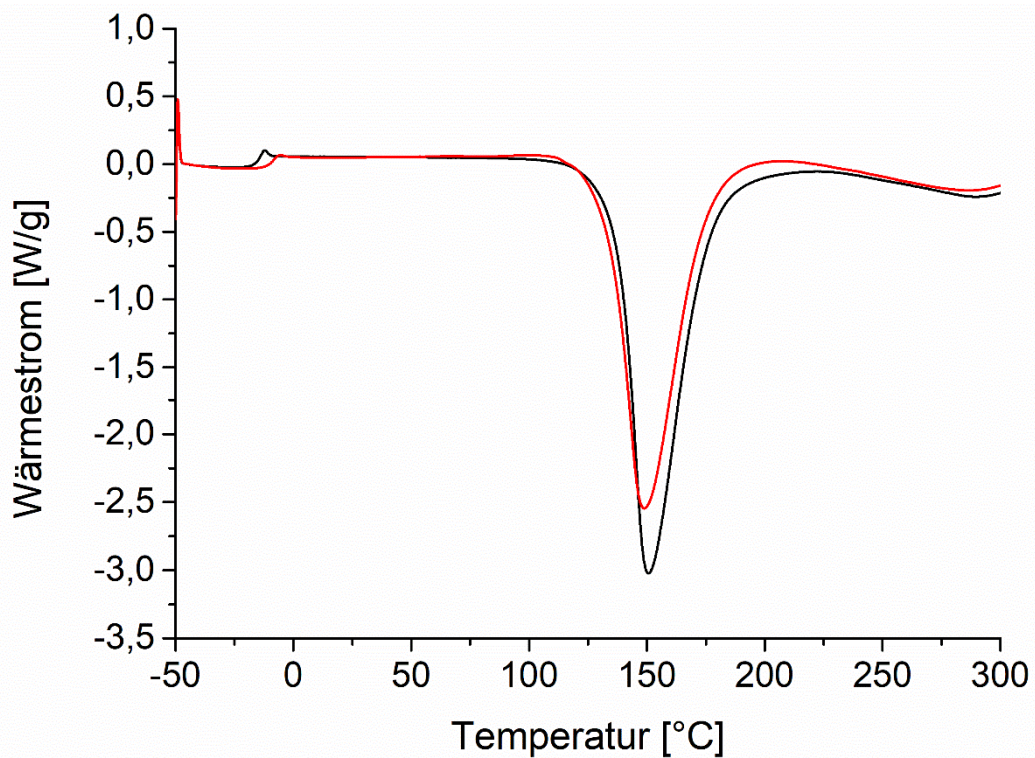
Anhang 206: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P11-6**. Schwarz: Frisch angesetzt.
 Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



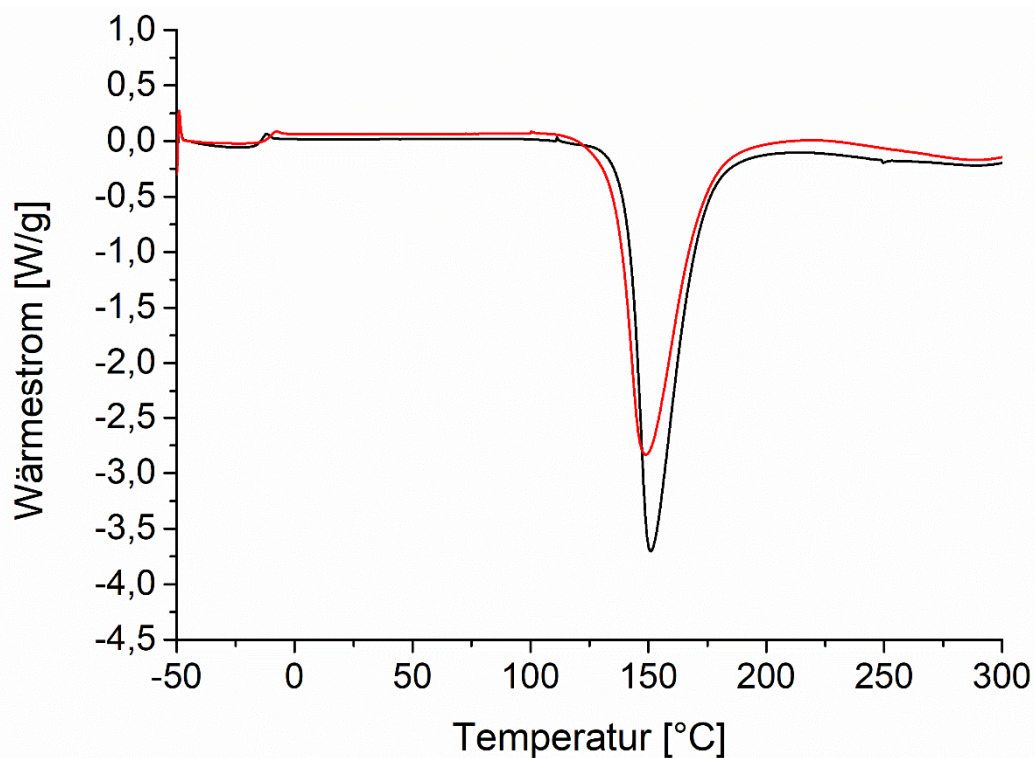
Anhang 207: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P12**. Schwarz: Frisch angesetzt. Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



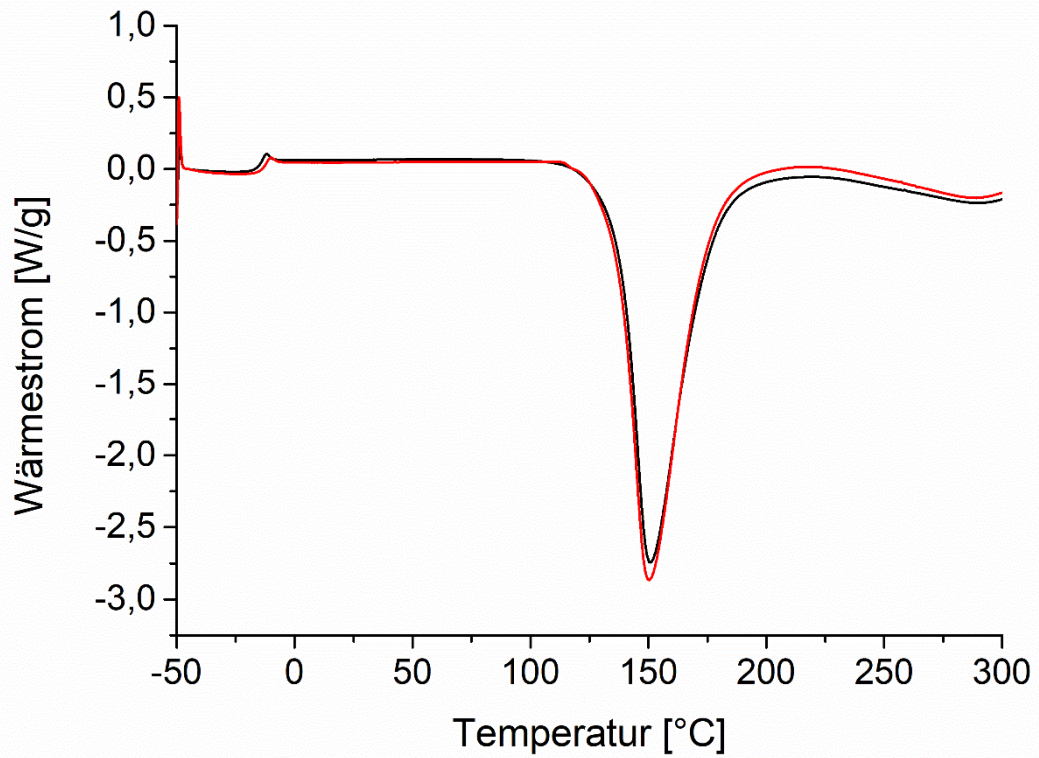
Anhang 208: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P13**. Schwarz: Frisch angesetzt. Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



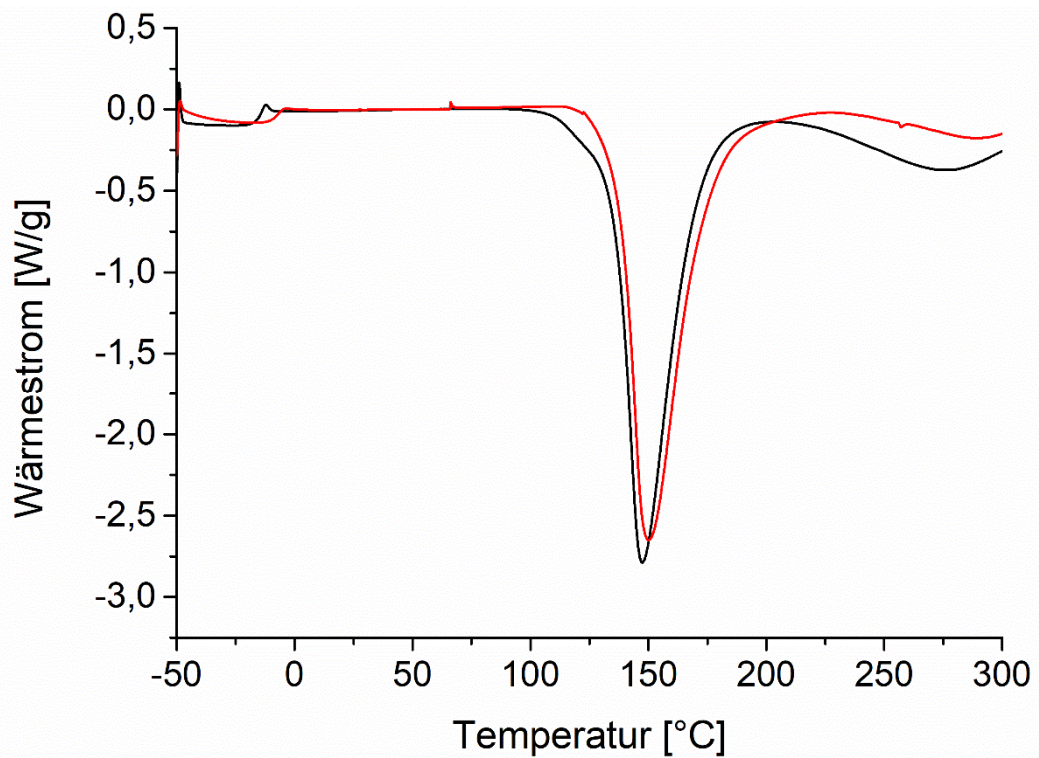
Anhang 209: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P14-1**. Schwarz: Frisch angesetzt.
Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



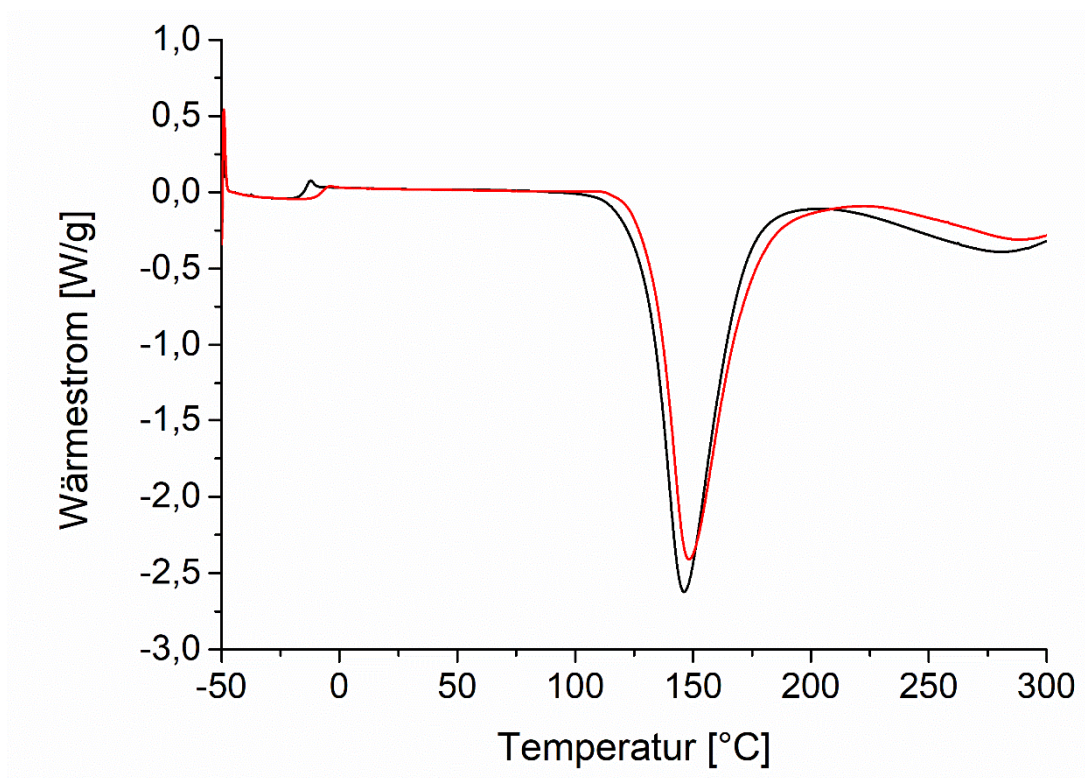
Anhang 210: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P14-2**. Schwarz: Frisch angesetzt.
Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



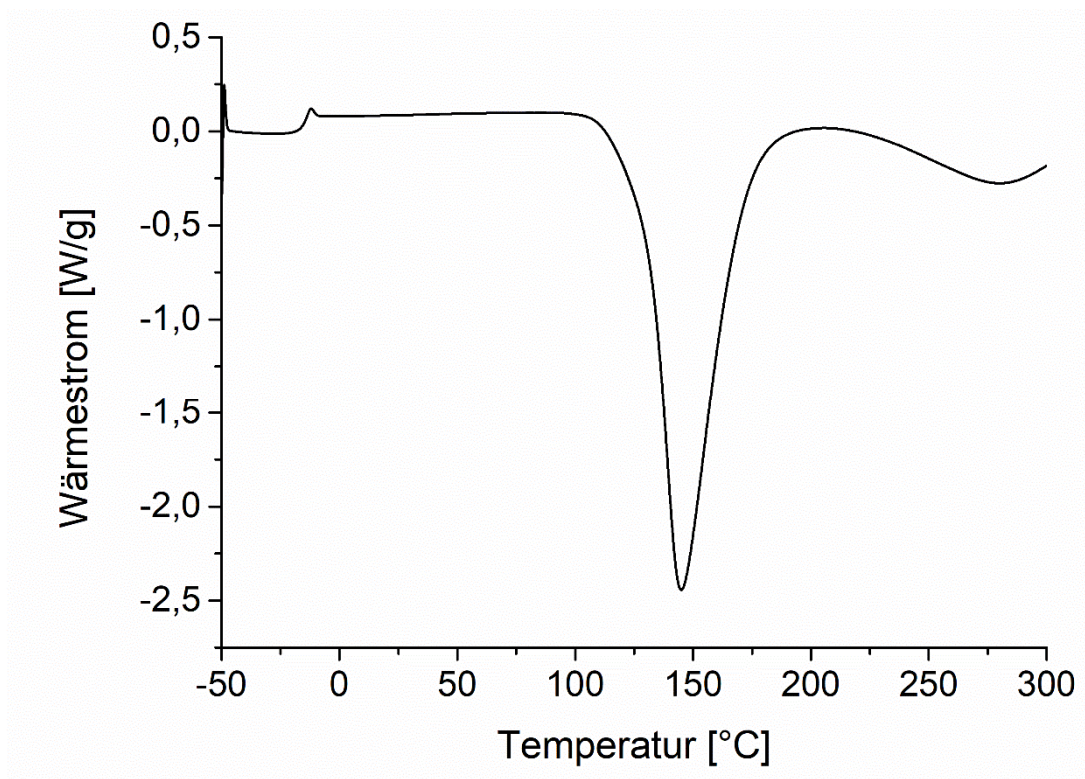
Anhang 211: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P15-1**. Schwarz: Frisch angesetzt.
 Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



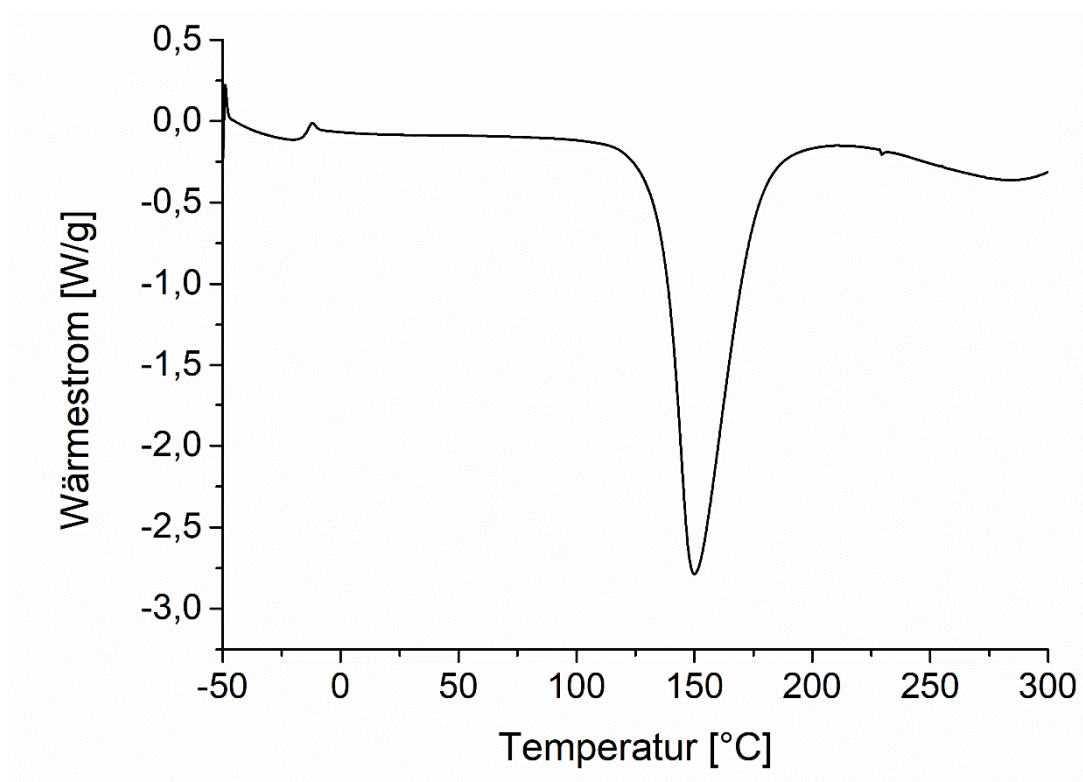
Anhang 212: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P15-2**. Schwarz: Frisch angesetzt.
 Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



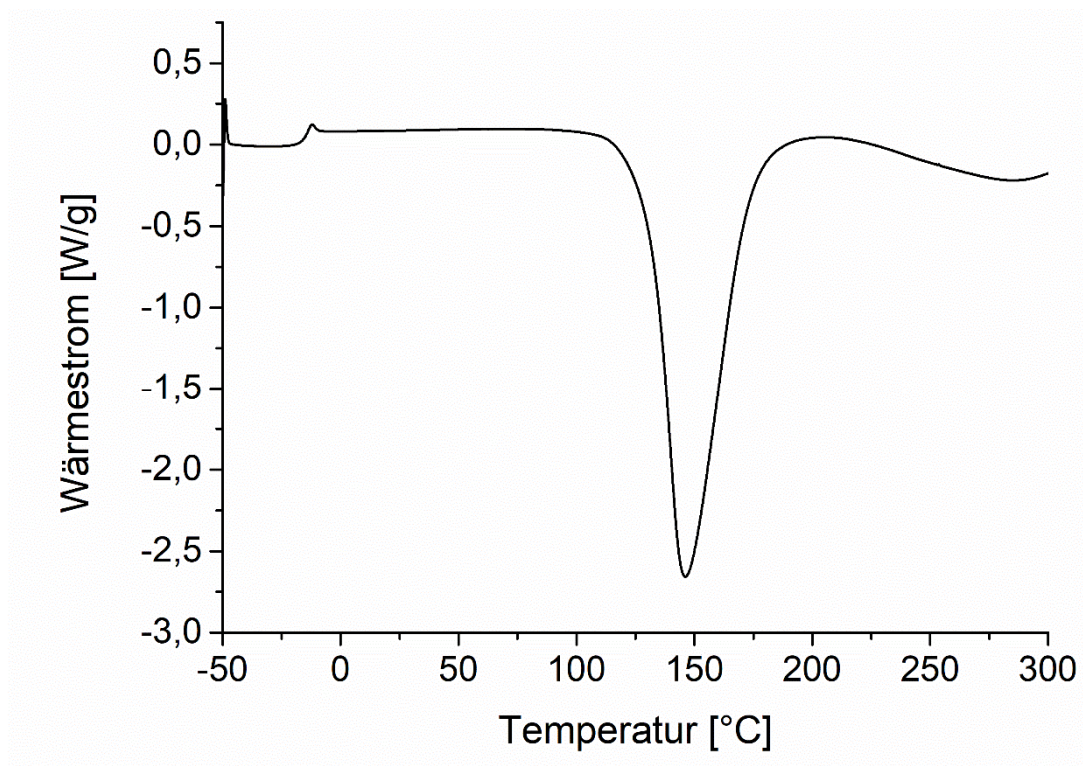
Anhang 213: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P15-3**. Schwarz: Frisch angesetzt. Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



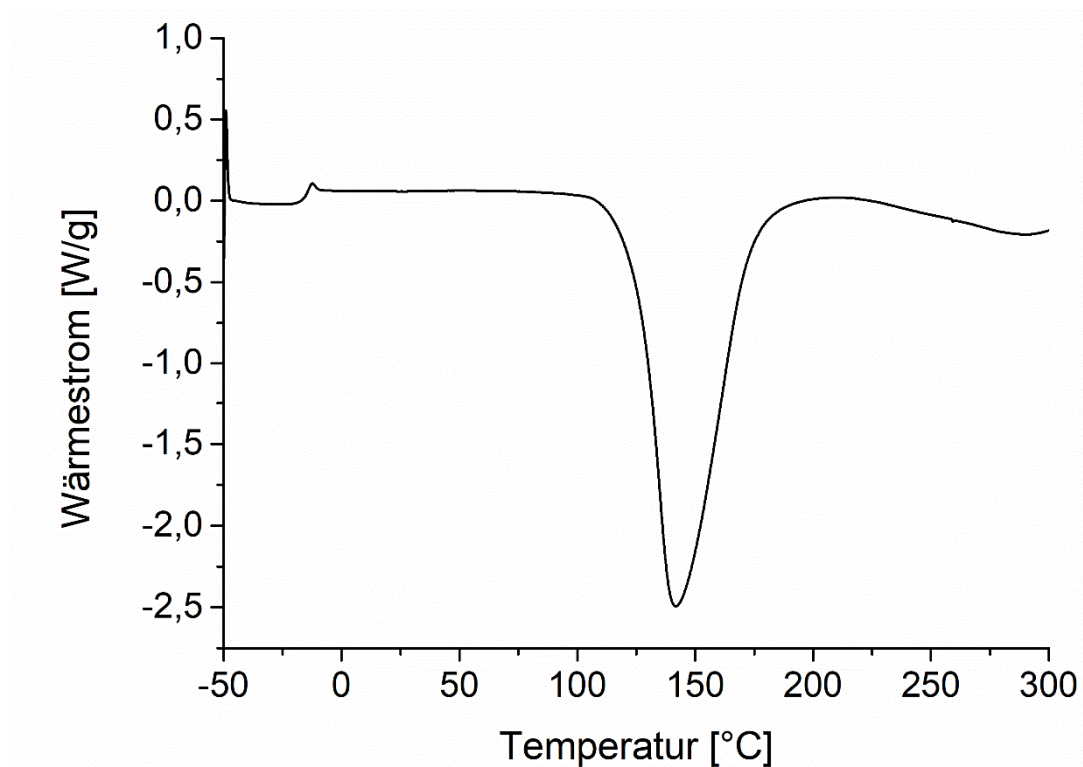
Anhang 214: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P15-4**. Heizrate 10 K/min.



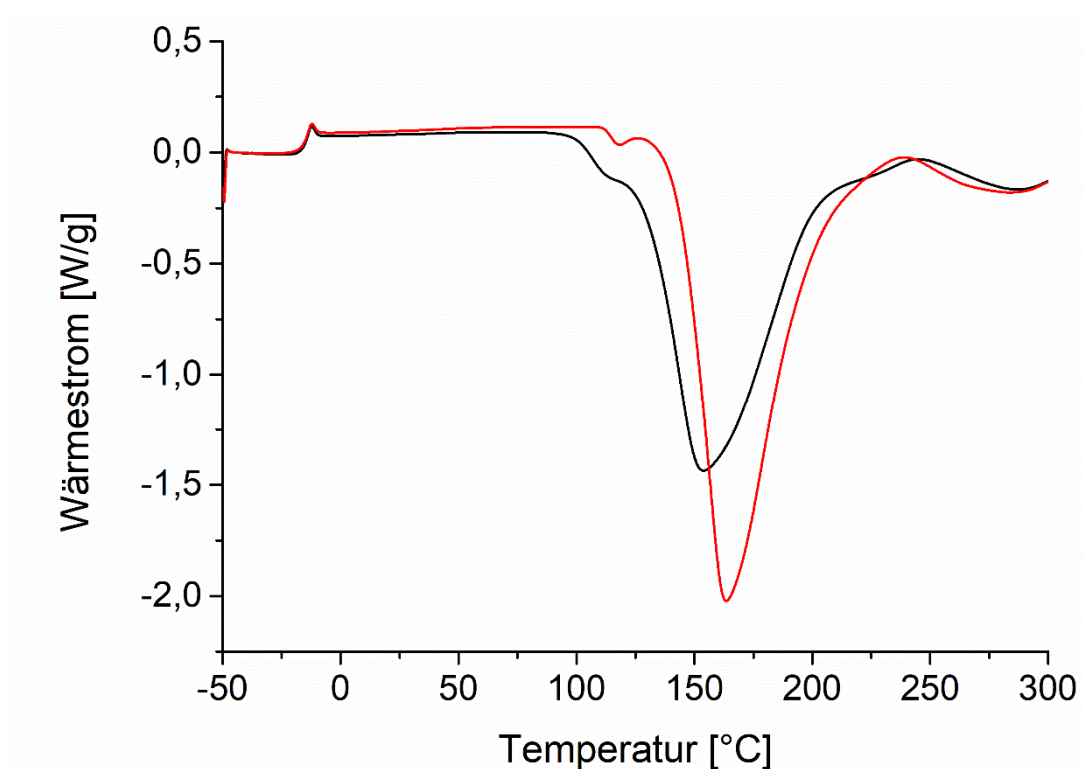
Anhang 215: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P16-1**. Heizrate 10 K/min.



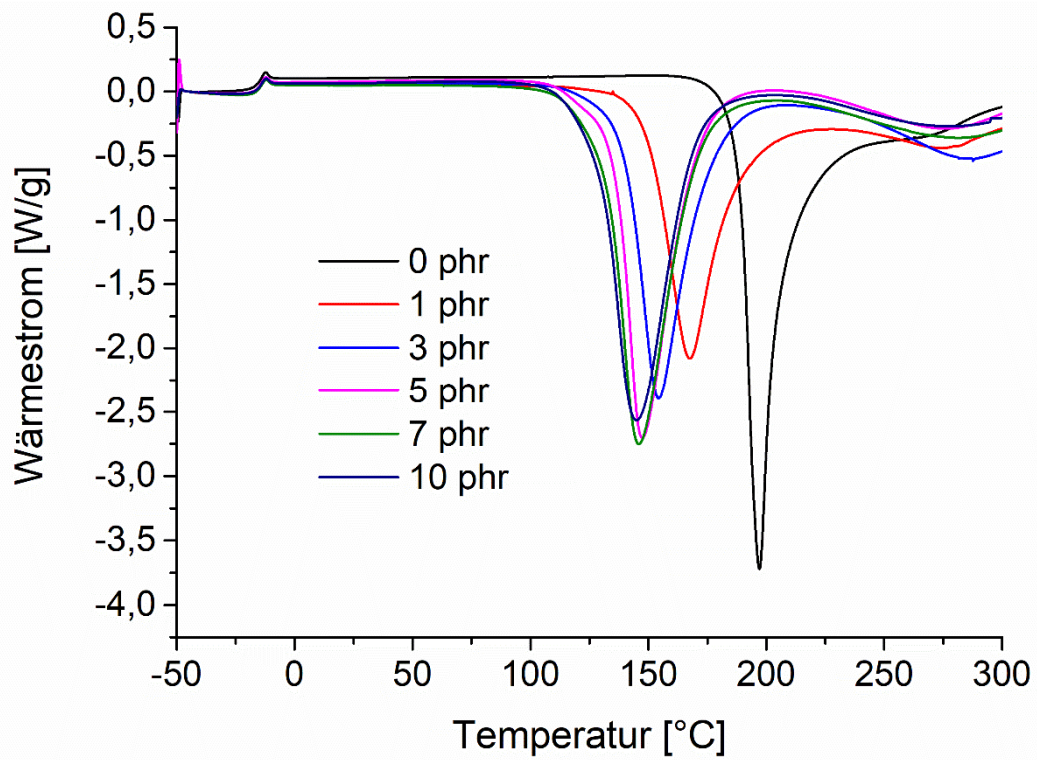
Anhang 216: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P16-2**. Heizrate 10 K/min.



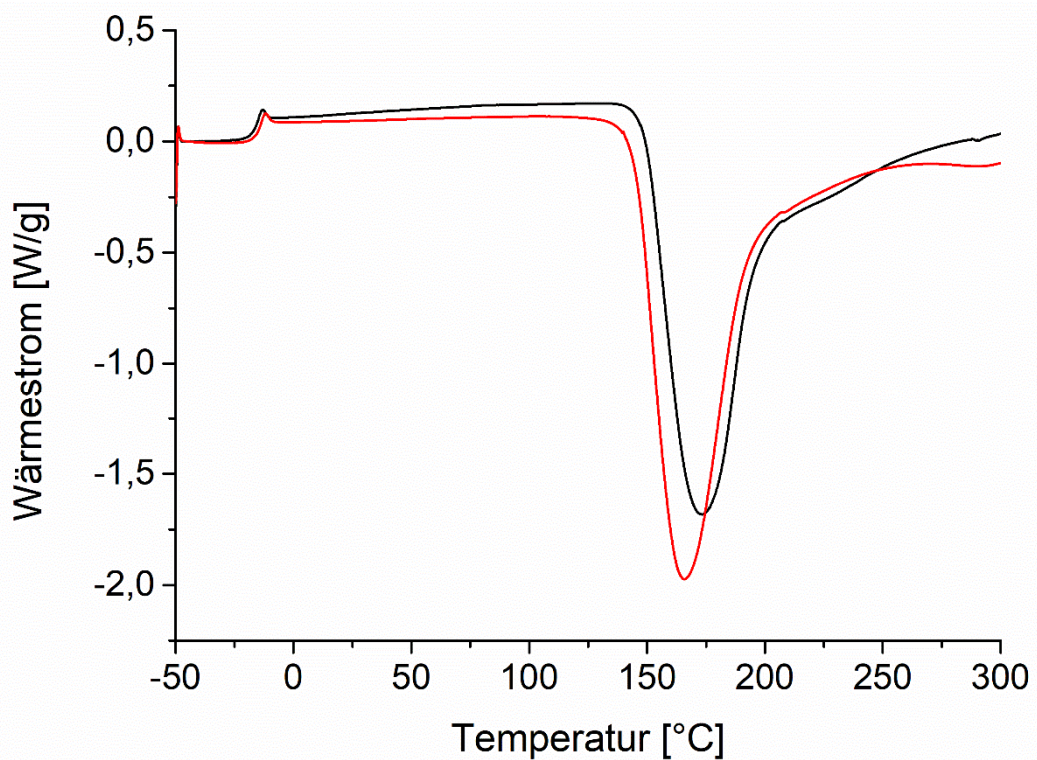
Anhang 217: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P16-3**. Heizrate 10 K/min.



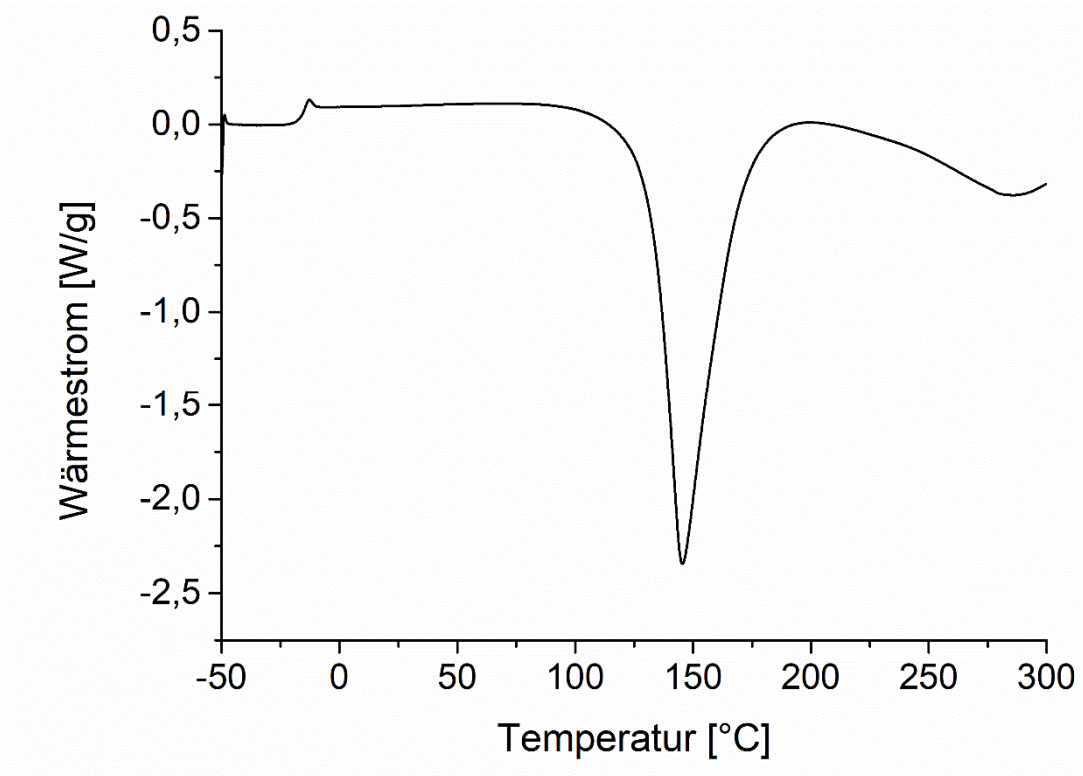
Anhang 218: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **P17**. Schwarz: Frisch angesetzt. Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



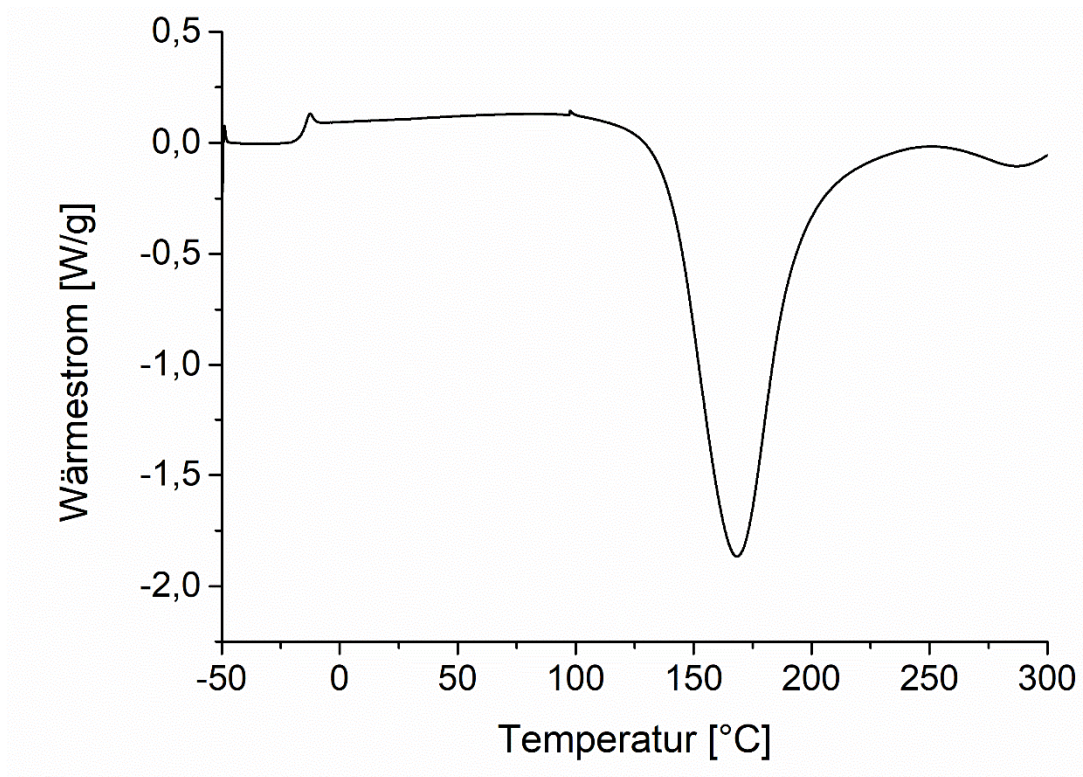
Anhang 219: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und jeweils angegebenem Gehalt an **PU15-2**. Heizrate 10 K/min.



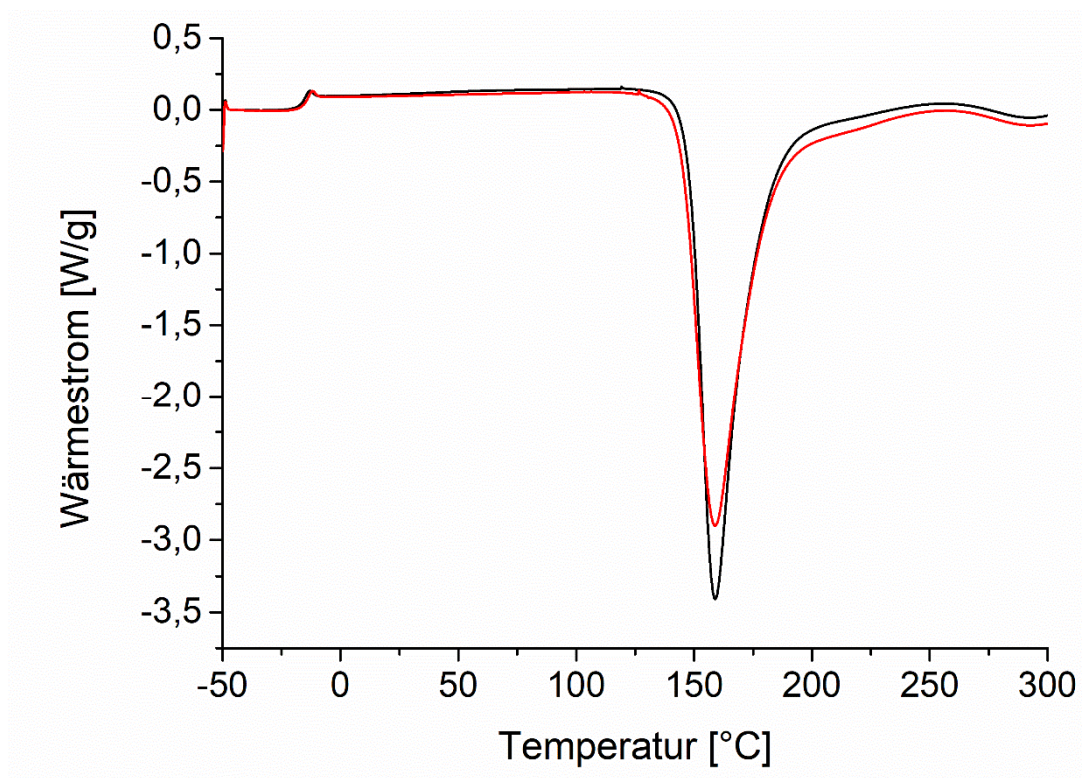
Anhang 220: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **PU1**. Schwarz: Frisch angesetzt. Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



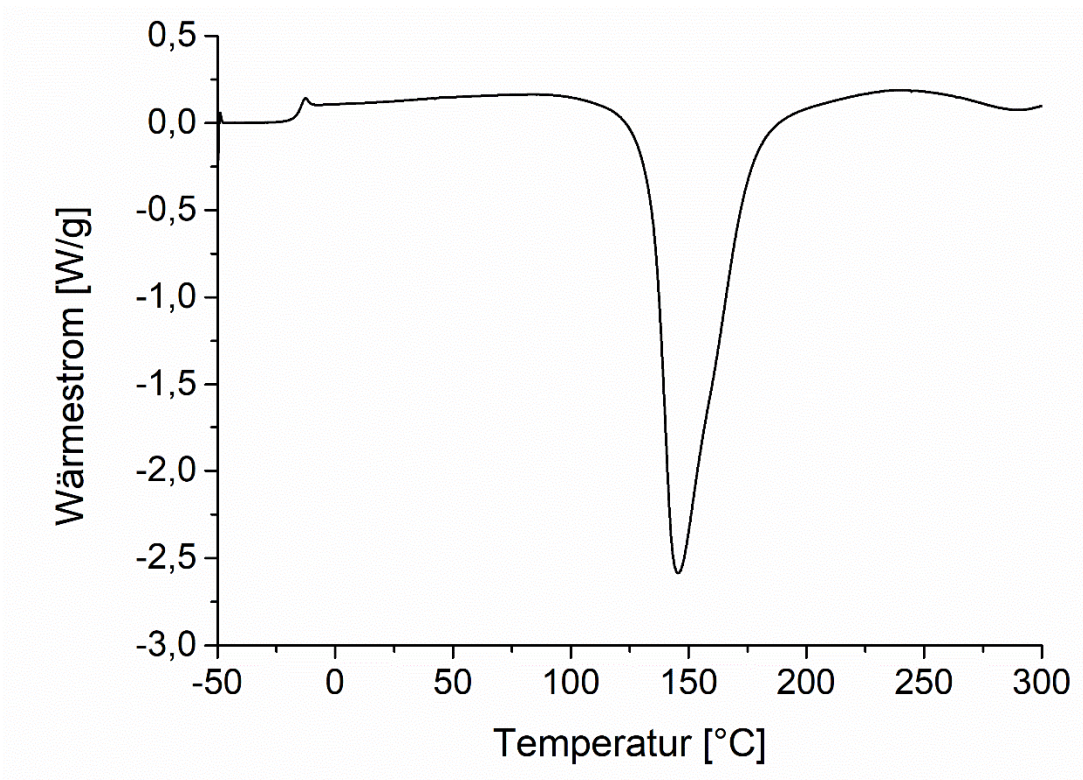
Anhang 221: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **PU2**. Heizrate 10 K/min.



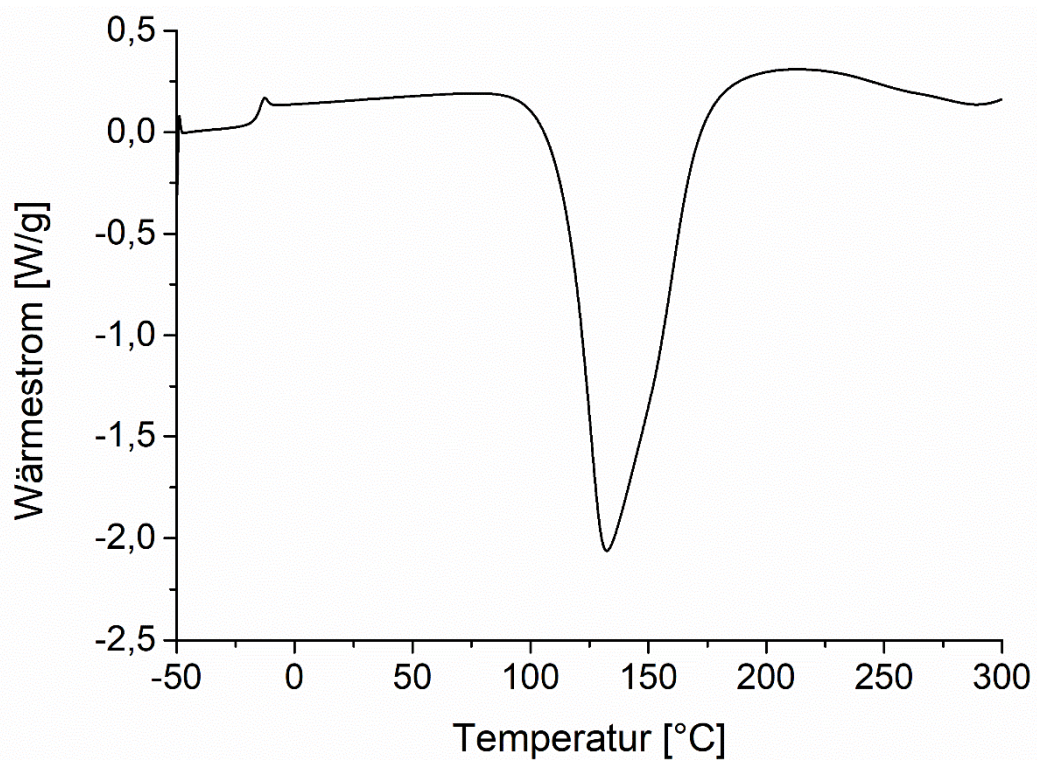
Anhang 222: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **PU3**. Heizrate 10 K/min.



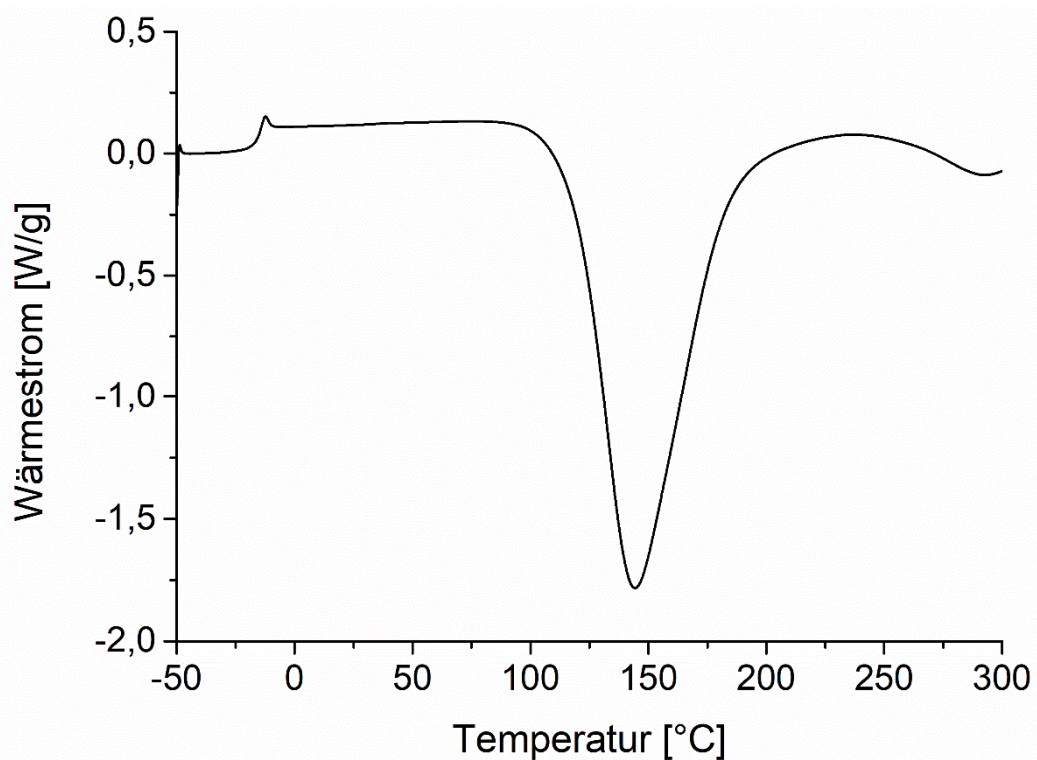
Anhang 223: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **PU4**. Schwarz: Frisch angesetzt. Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



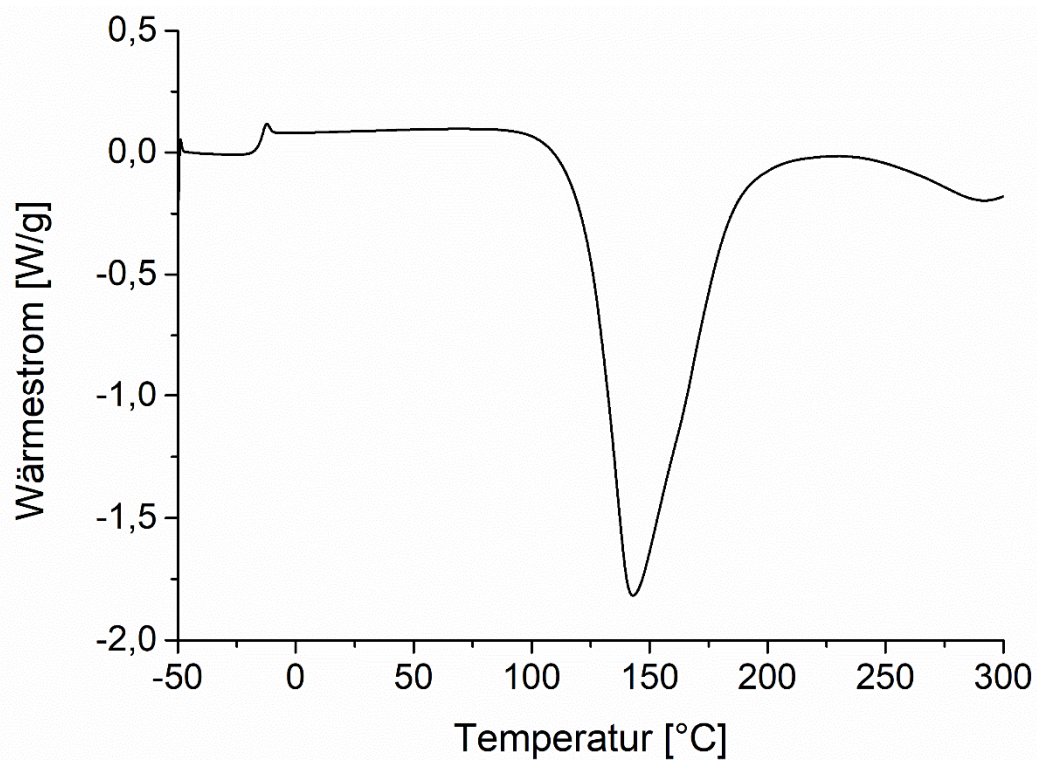
Anhang 224: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **PU5**. Heizrate 10 K/min.



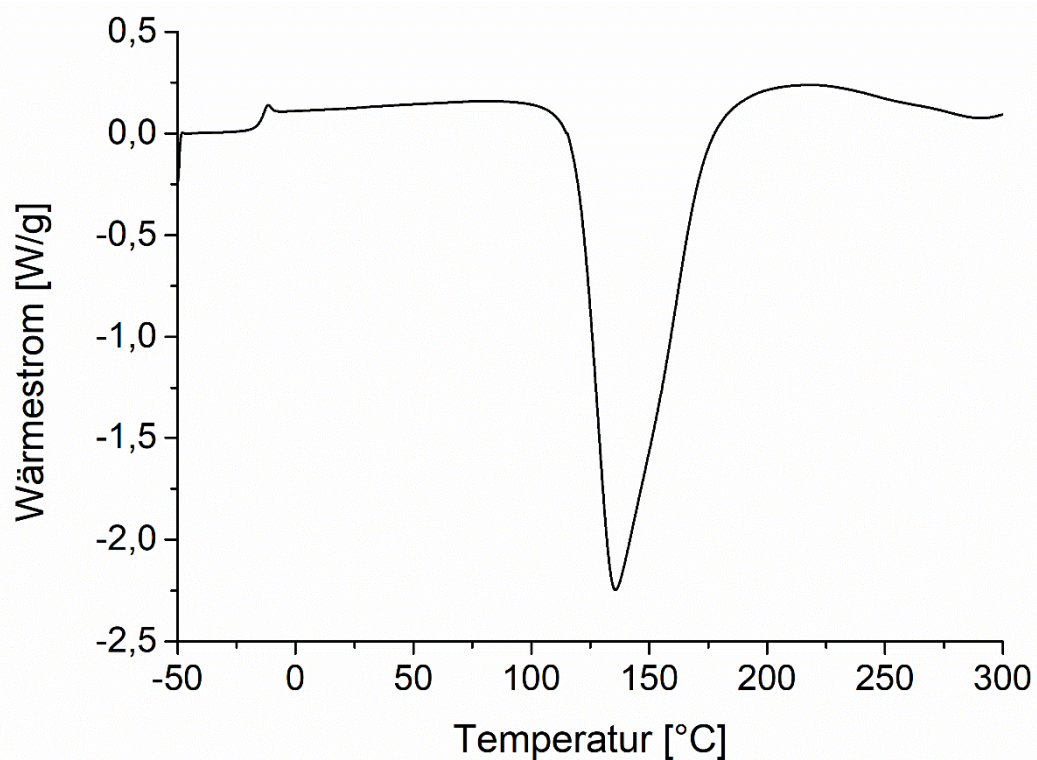
Anhang 225: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und **D1** (100 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



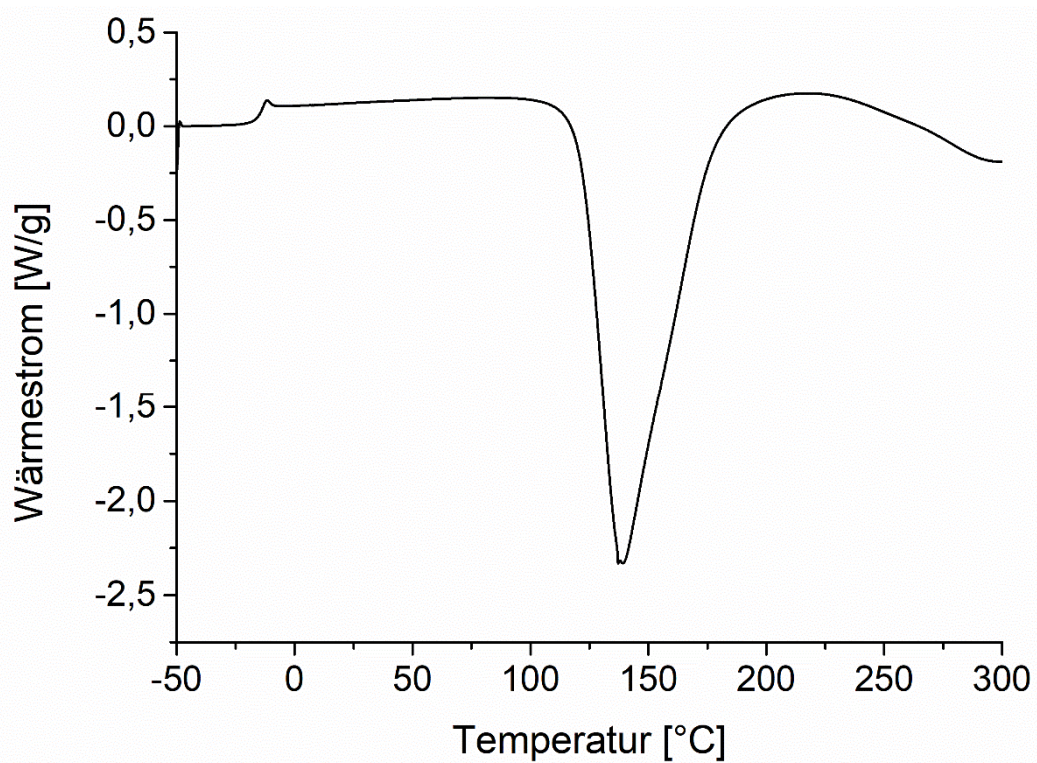
Anhang 226: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und **D3** (100 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



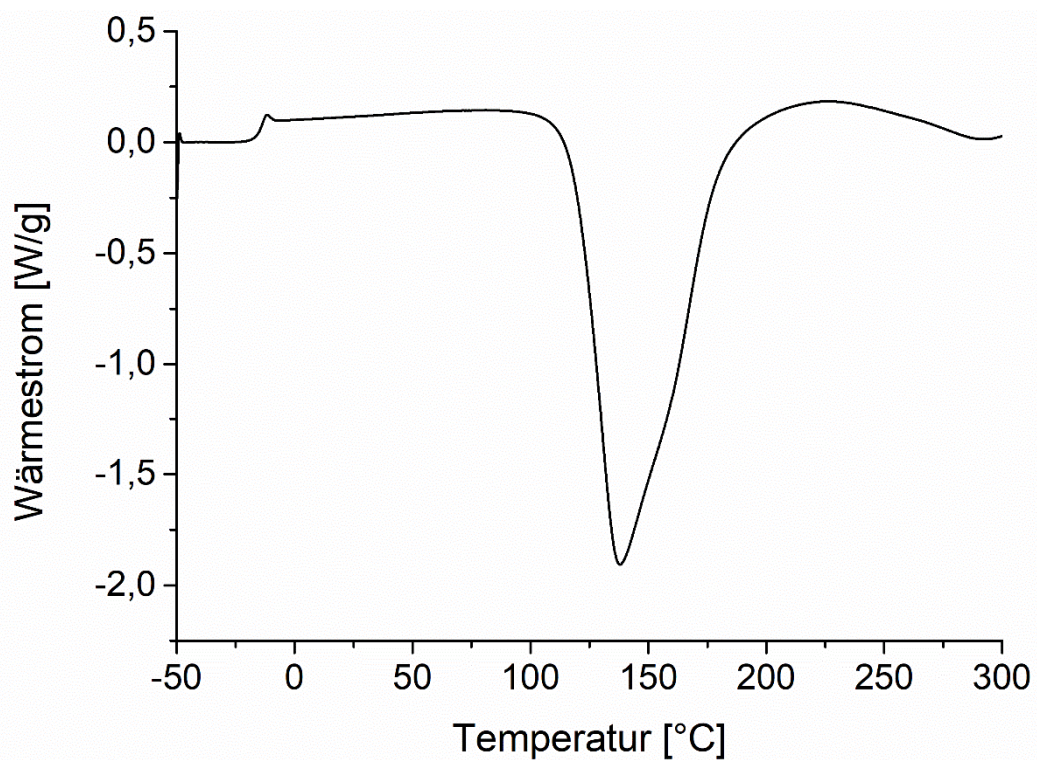
Anhang 227: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und **D4** (100 µmol/g Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



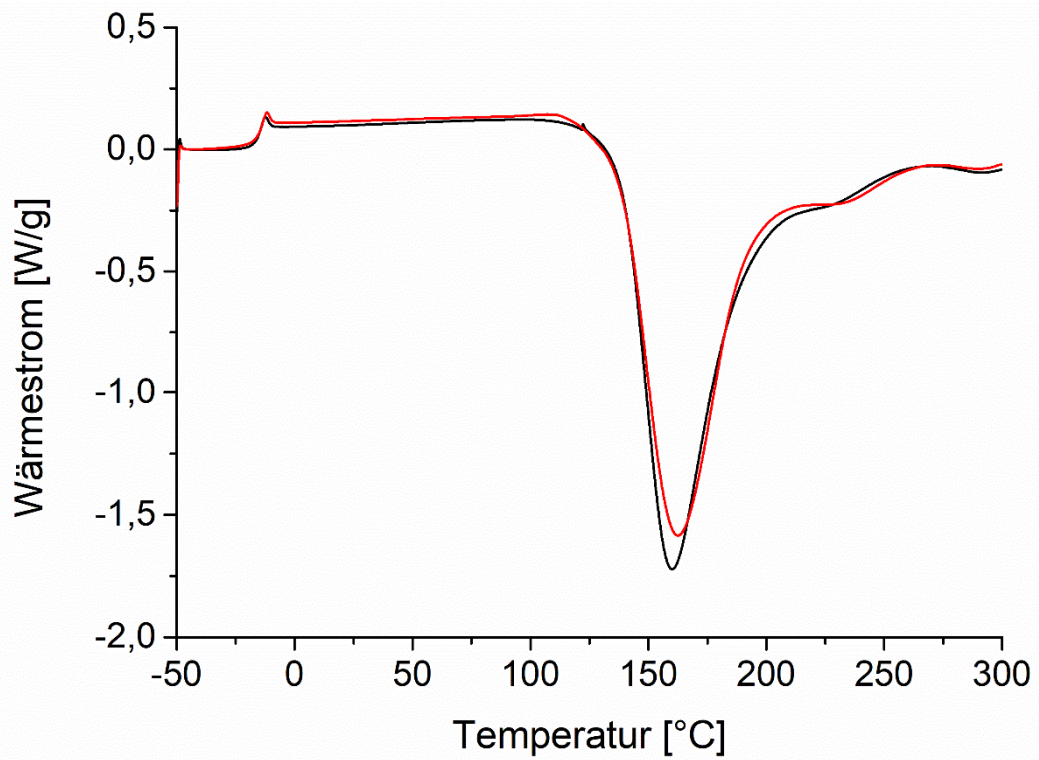
Anhang 228: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und **UB1** (100 µmol/g Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



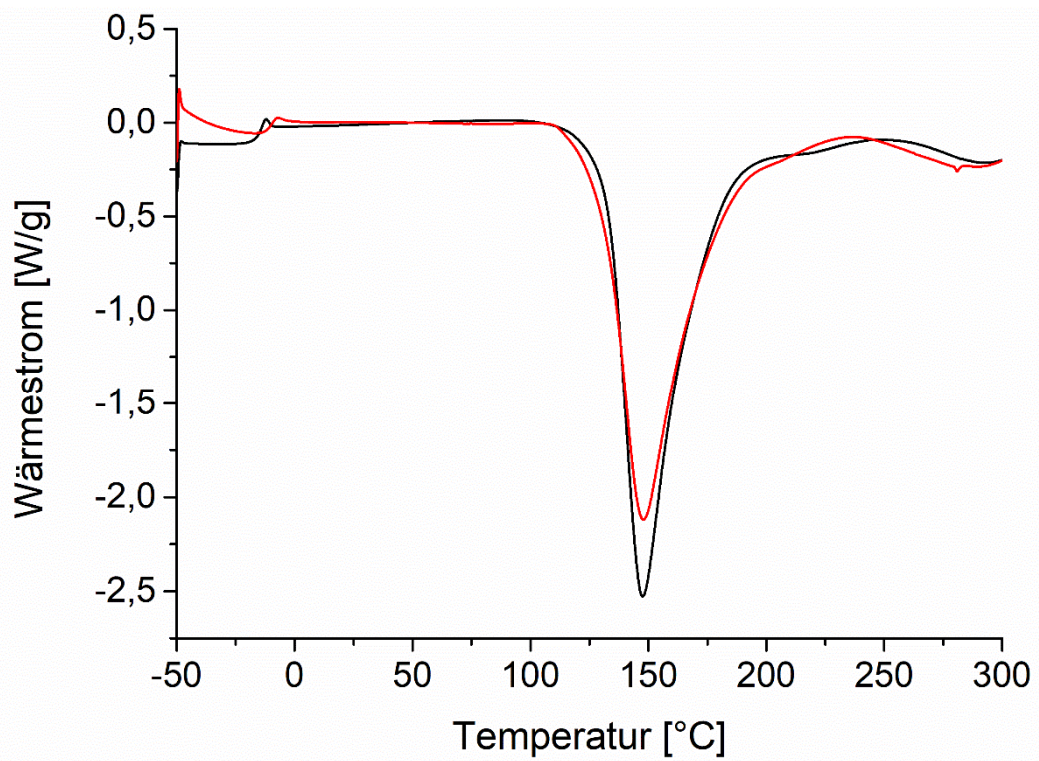
Anhang 229: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und U_{D3} (100 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



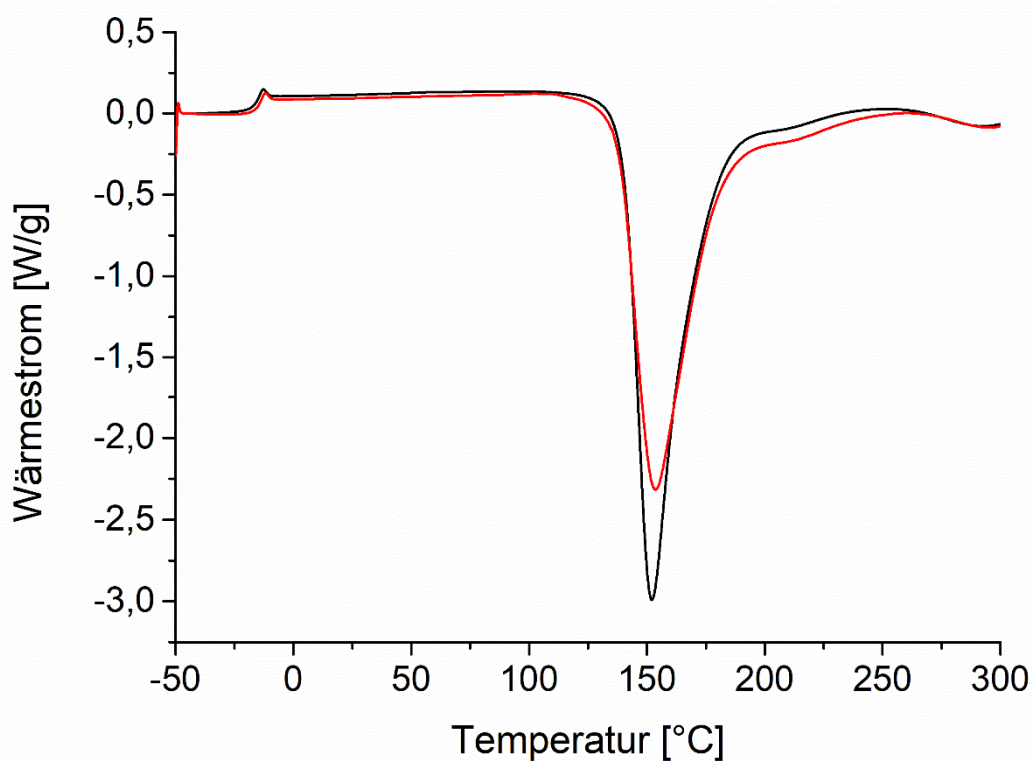
Anhang 230: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit DCDA und U_{D4} (100 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



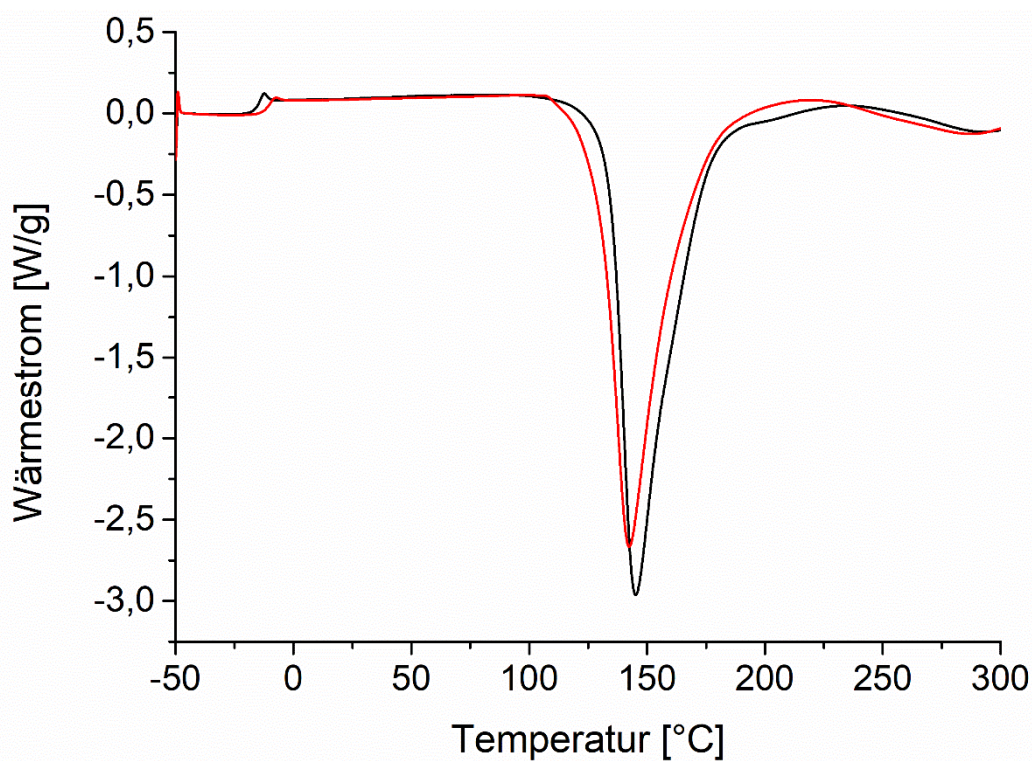
Anhang 231: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **OU1-1**. Schwarz: Frisch angesetzt.
 Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



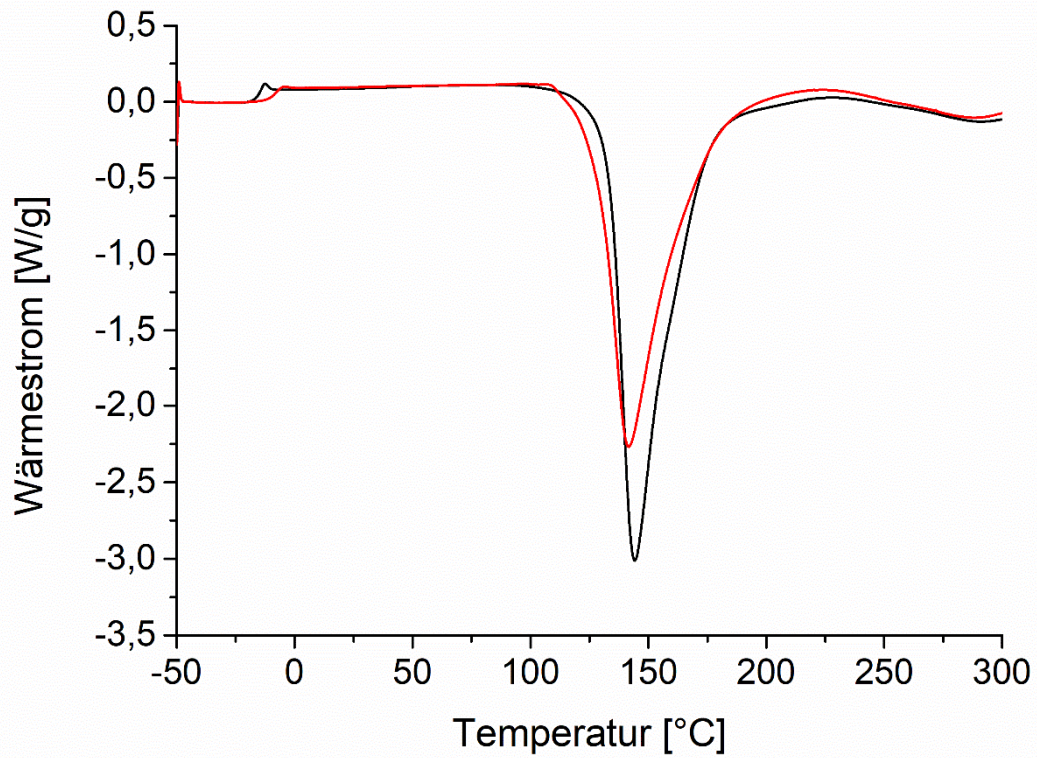
Anhang 232: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **OU1-2**. Schwarz: Frisch angesetzt.
 Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



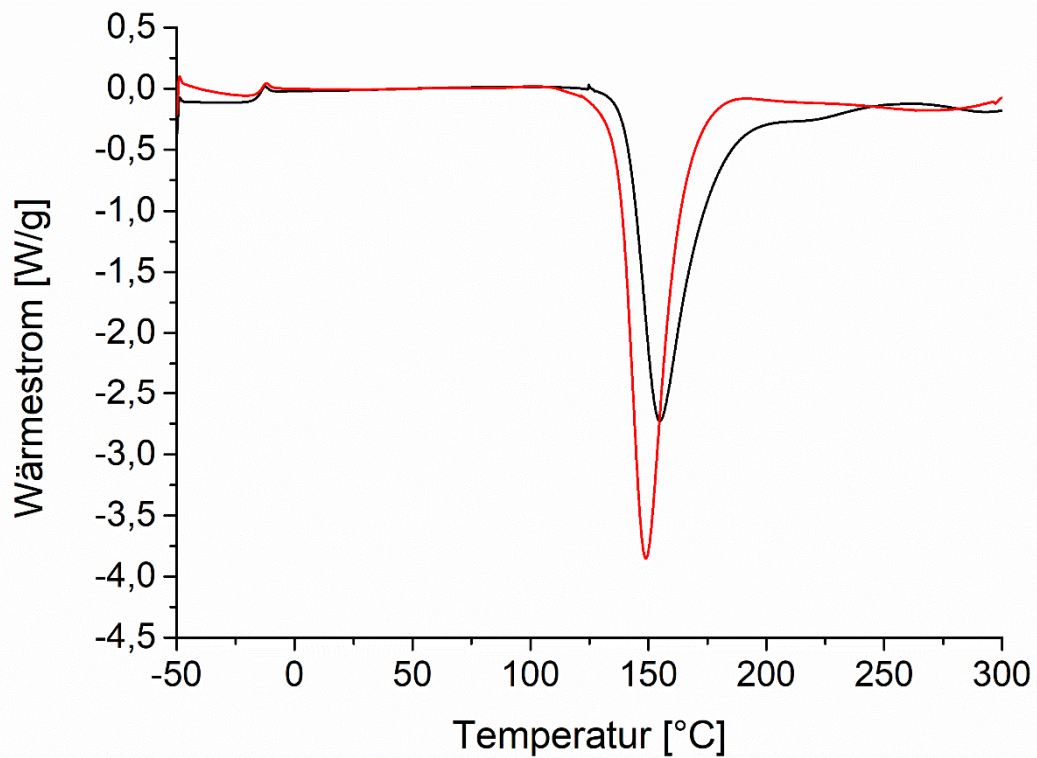
Anhang 233: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **OU2-1**. Schwarz: Frisch angesetzt.
 Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



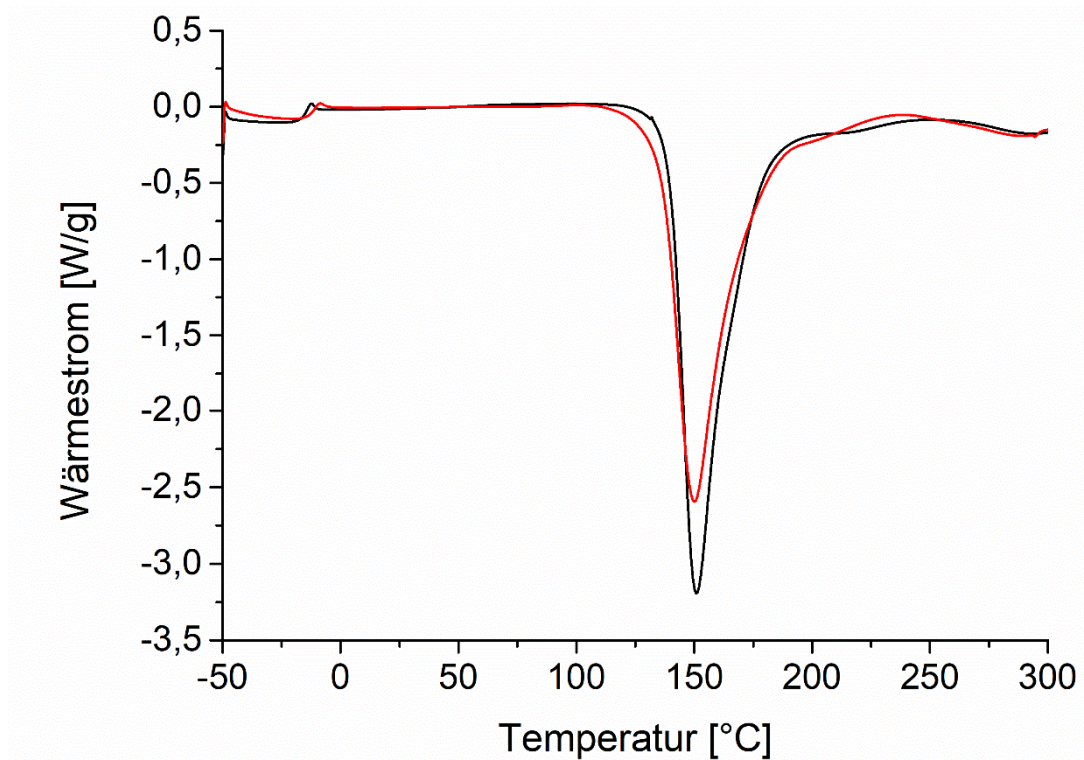
Anhang 234: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **OU2-2**. Schwarz: Frisch angesetzt.
 Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



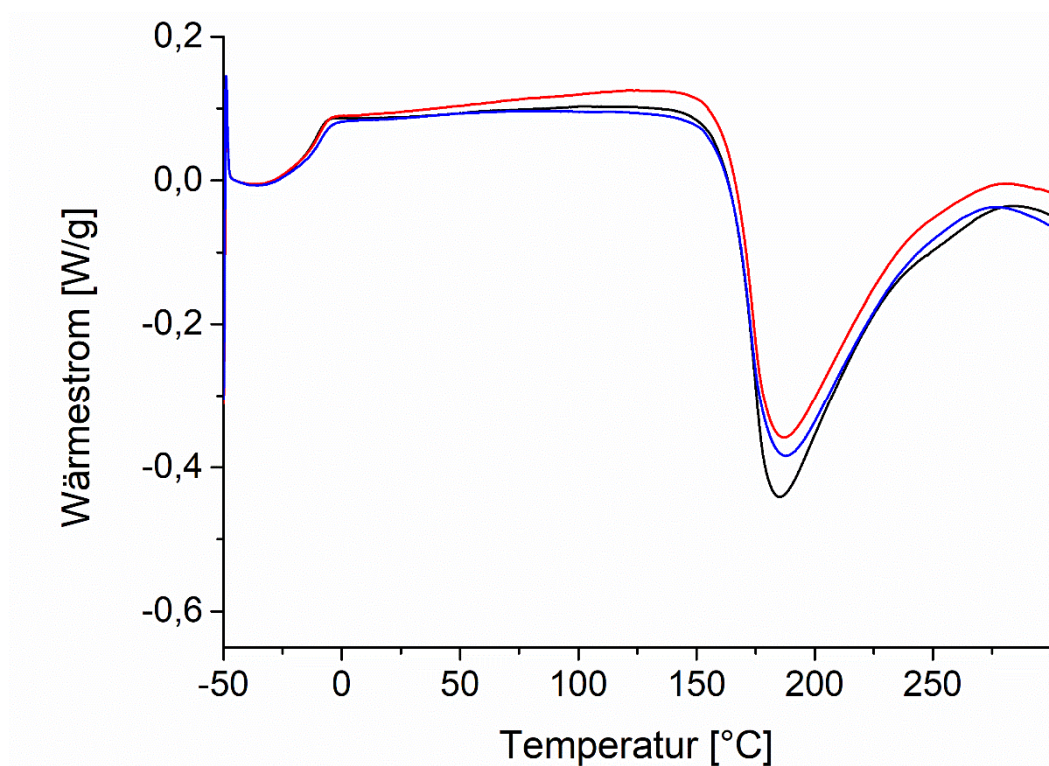
Anhang 235: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **OU2-3**. Schwarz: Frisch angesetzt.
 Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



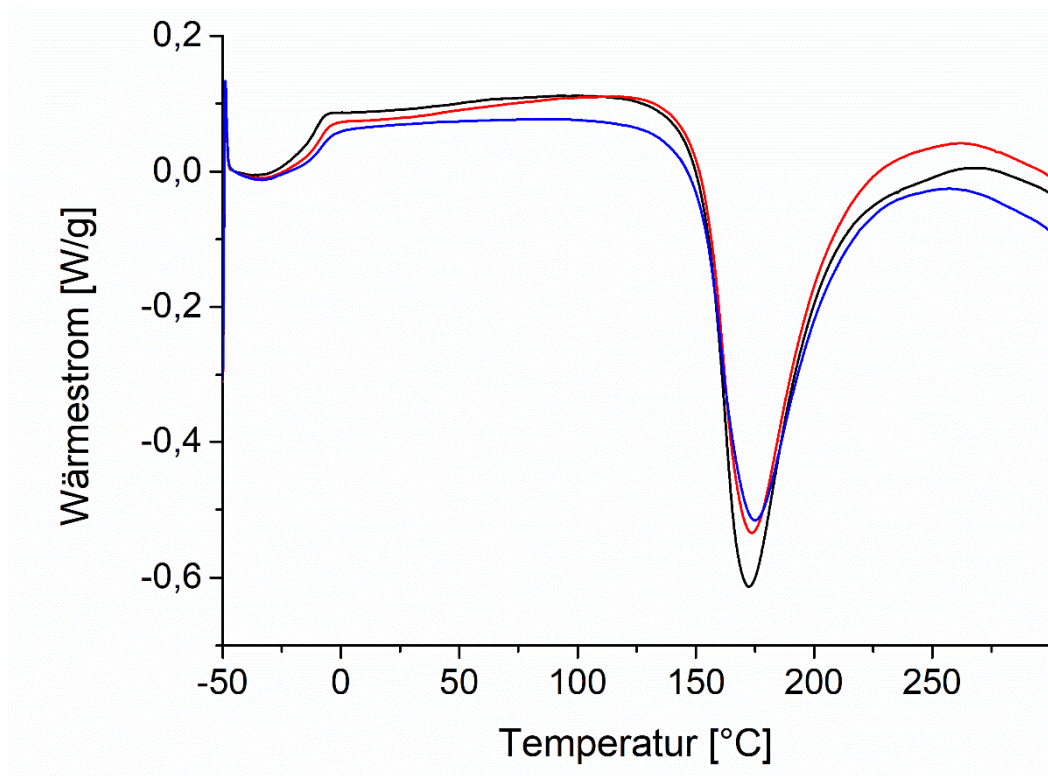
Anhang 236: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **OU3**. Schwarz: Frisch angesetzt.
 Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



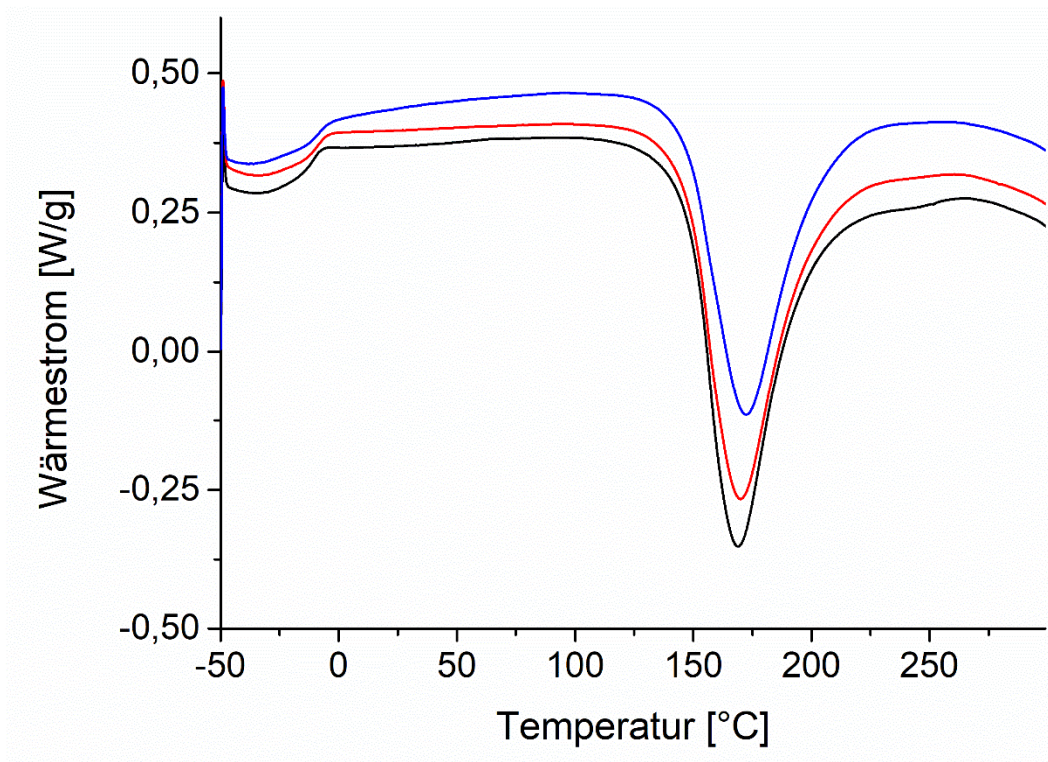
Anhang 237: Thermogramme der Härtung von DGEBA mit DCDA und 5 phr **OU4**. Schwarz: Frisch angesetzt. Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



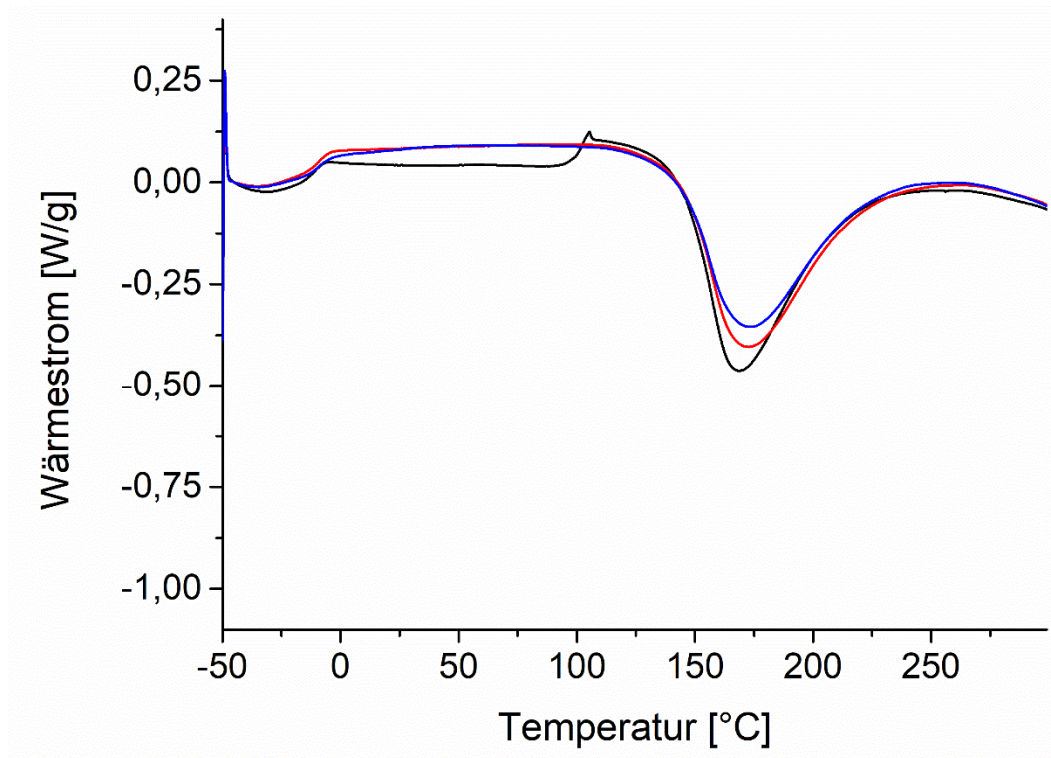
Anhang 238: Thermogramme der Härtung der Klebmasse **KM1**. Schwarz: Frisch angesetzt. Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Blau: Vermessen nach 20 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



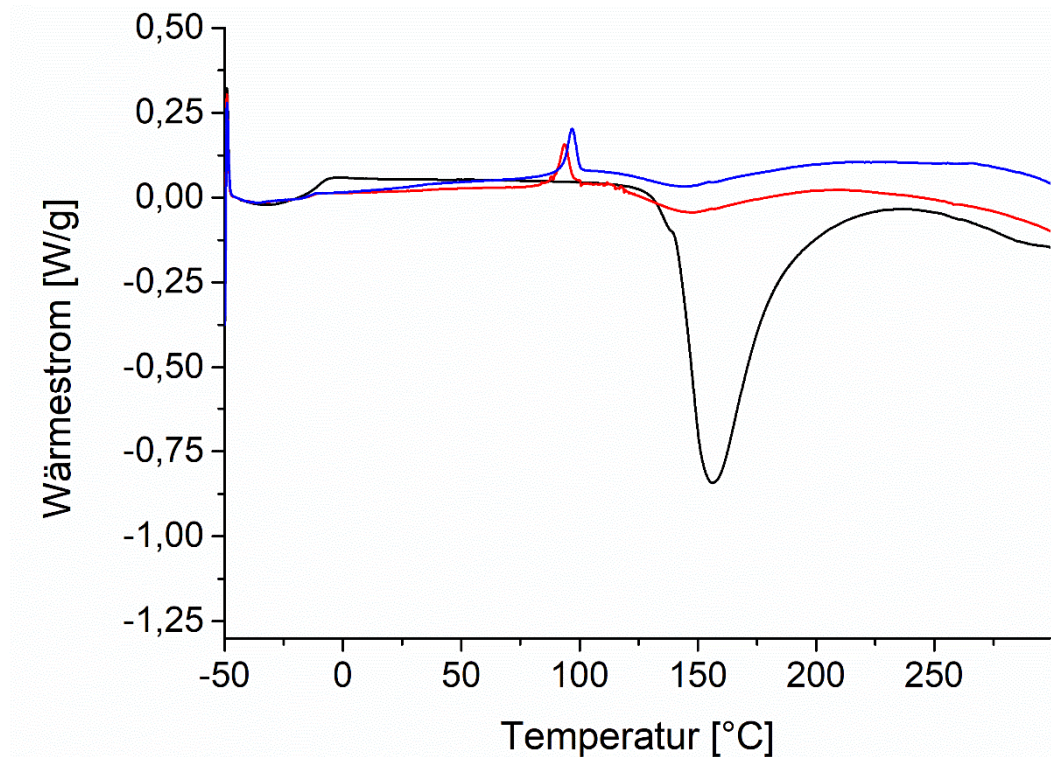
Anhang 239: Thermogramme der Härtung der Klebmasse **KM2**. Schwarz: Frisch angesetzt. Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Blau: Vermessen nach 20 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



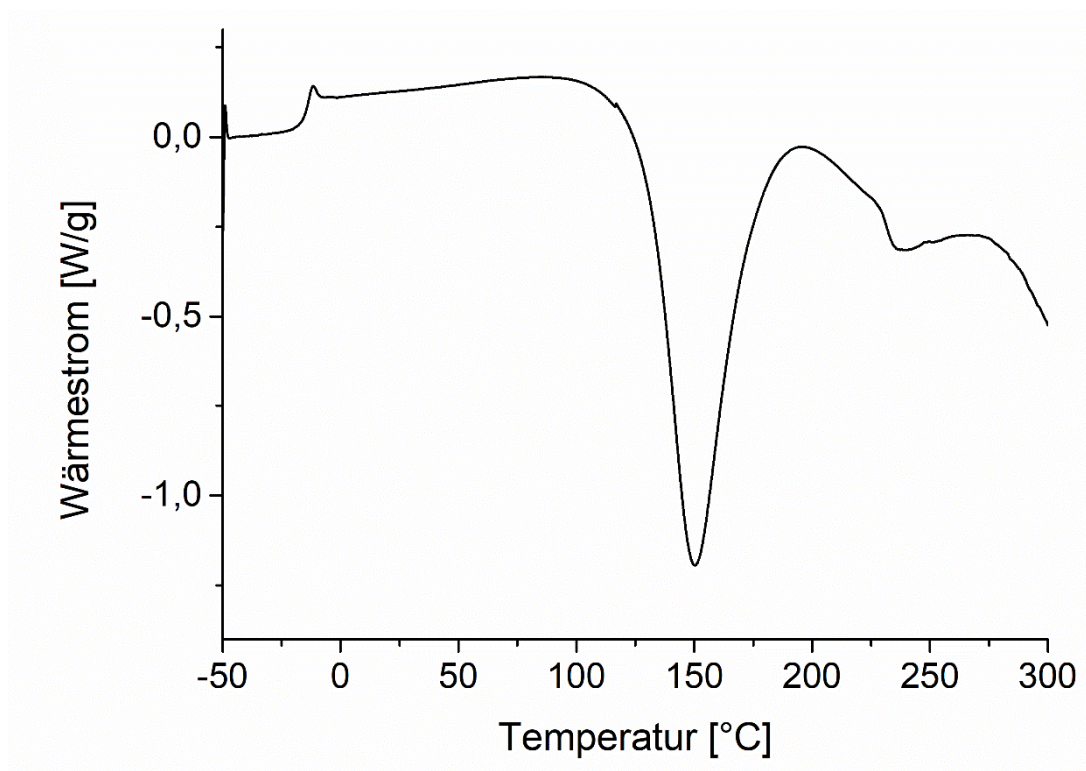
Anhang 240: Thermogramme der Härtung der Klebmasse **KM3**. Schwarz: Frisch angesetzt. Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Blau: Vermessen nach 20 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



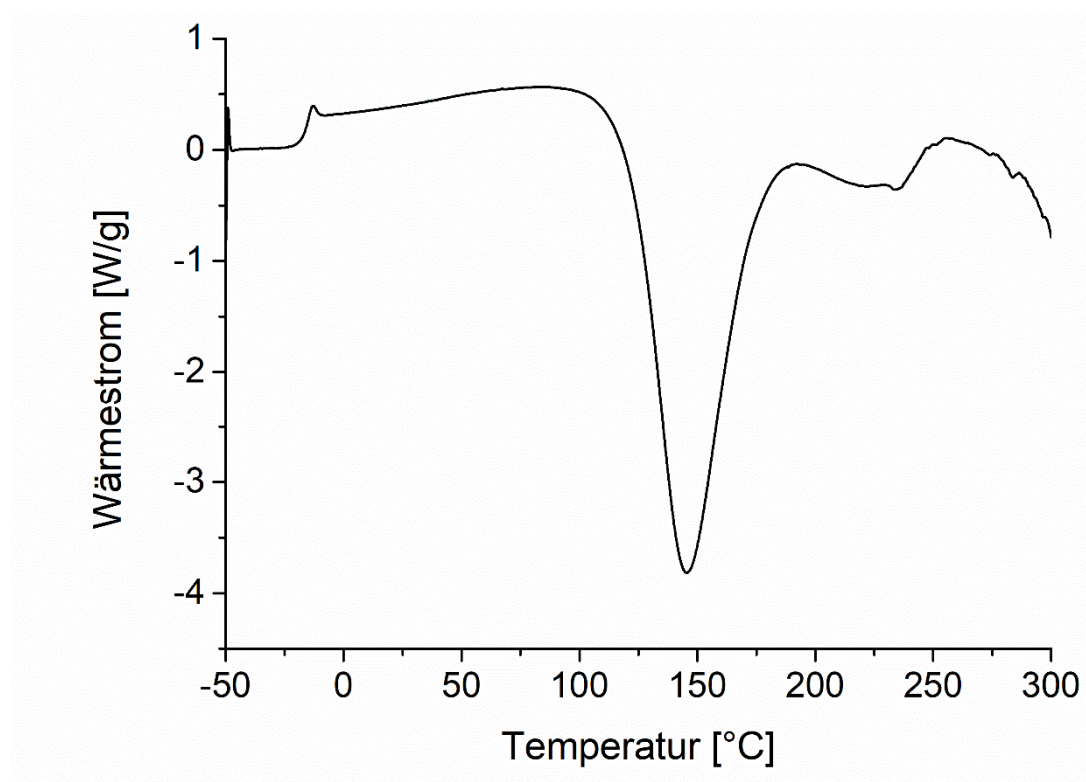
Anhang 241: Thermogramme der Härtung der Klebmasse **KM4**. Schwarz: Frisch angesetzt. Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Blau: Vermessen nach 20 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



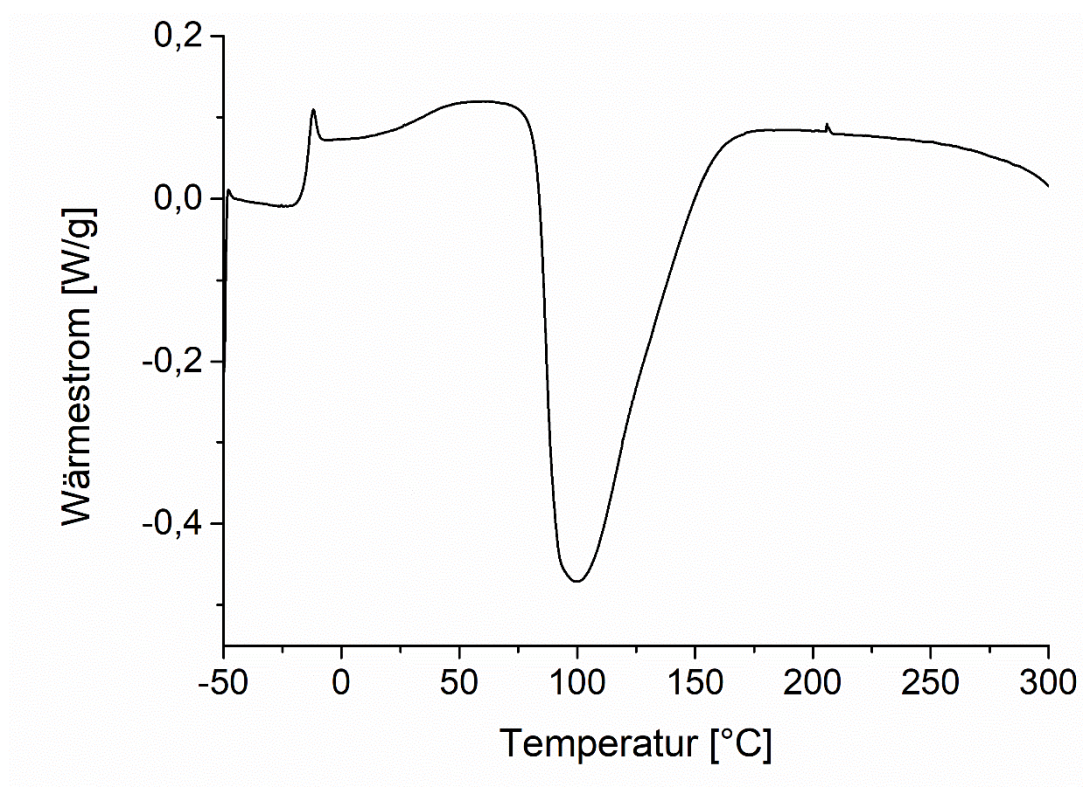
Anhang 242: Thermogramme der Härtung der Klebmasse **KM5**. Schwarz: Frisch angesetzt. Rot: Vermessen nach 10 Tagen Lagerung bei 60 °C. Blau: Vermessen nach 20 Tagen Lagerung bei 60 °C. Heizrate 10 K/min.



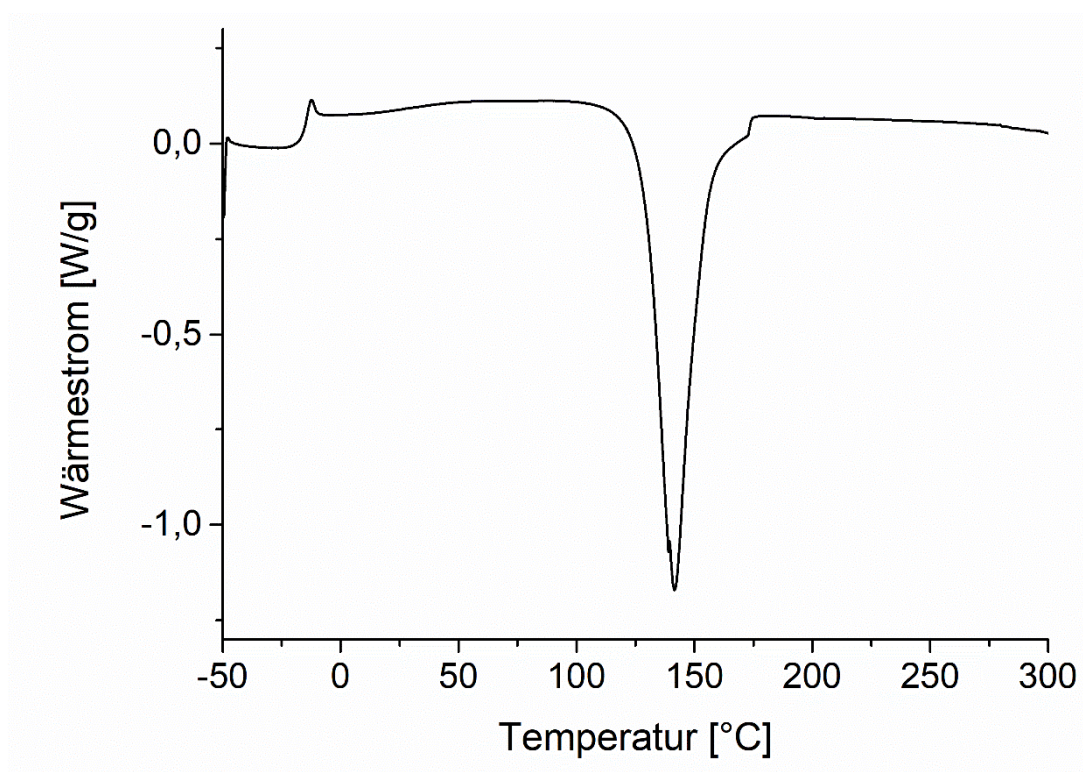
Anhang 243: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit **20**. Heizrate 10 K/min.



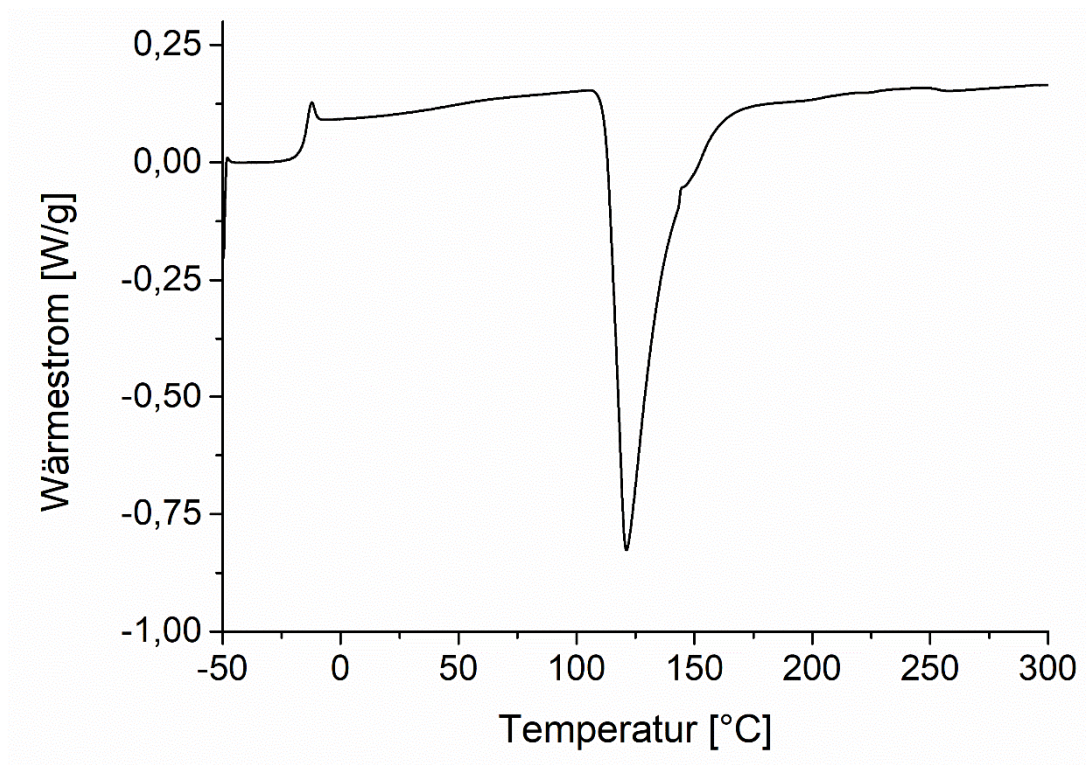
Anhang 244: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit **20** und 1-Methylimidazol (100 $\mu\text{mol/g}$ Epoxidharz). Heizrate 10 K/min.



Anhang 245: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit **21**. Heizrate 10 K/min.



Anhang 246: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit **22**. Heizrate 10 K/min.



Anhang 247: Thermogramm der Härtung von DGEBA mit 23. Heizrate 10 K/min.

7.3.3 Sonstige Anhänge

Anhang 248: Übersicht der gemessenen Glasübergangstemperaturen des Epoxidharzes während der Lagerungsstudie der Formulierungen von DGEBA, DCDA und 5 phr des jeweiligen Beschleunigers (UR abweichend 2,5 phr) bei 60 °C

	Zeit [Tage]	0 a)	1	2	3	4	5 a)	6	7	8	9	10 a)
P1	T _g [°C]	-16,7	-16,0	-15,7	-15,4	-15,0	-13,9	-13,7	-12,6	-12,3	-11,5	-10,0
	σ	0,327					0,356					1,23
P2	T _g [°C]	-16,2	-15,2	-14,9	-14,6	-14,0	-13,9	-13,4	-13,7	-13,0	-12,7	-12,1
	σ	0,240					0,170					1,10
P3	T _g [°C]	-16,7	11,3	79,4	81,9	84,1	83,3	87,4	86,1	88,3	88,2	87,4
	σ	0,432					0,497					1,23
P_H10	T _g [°C]	-17,7	-15,7	-15,8	-15,7	-15,7	-15,2	-15,5	-15,3	-15,0	-15,2	-14,9
	σ	0,250					0,125					0,125
UR	T _g [°C]	-15,2	0,260	77,0	82,6	86,8	87,6	90,8	90,9	91,2	93,9	92,9
	σ	0,330					0,712					0,356
P14-1	T _g [°C]	-15,8	-15,9	-15,7	-15,1	-14,9	-14,4	-14,4	-14,1	-13,9	-13,2	-13,1
	σ	0,236					0,262					0,450
P15-4	T _g [°C]	-16,0	-15,8	-15,6	-15,3	-15,2	-15,1	-15,1	-15,0	-15,0	-14,7	-14,4
	σ	0,309					0,141					0,450
P15-2	T _g [°C]	-15,8	-15,7	-15,8	-15,9	-15,8	-15,6	-15,5	-15,4	-15,2	-15,1	-15,1
	σ	0,340					0,216					0,245

Werte mittels DSC mit einer Heizrate von 10 K/min bestimmt. a) Für 0, 5 und 10 Tage Lagerzeit wurden Triplikate vermessen, der jeweilige Mittelwert und die Standardabweichung sind angegeben.

7.4 Literaturverzeichnis

1. Dillard, D. A., *Advances in Structural Adhesive Bonding*. Elsevier Science: 2010.
2. Ellis, B., *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. 1993.
3. Campbell, F. C., *Structural Composite Materials*. ASM International: 2010.
4. Pham, H. Q.; Marks, M. J., Epoxy Resins. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2005.
5. Raetzke, K.; Shaikh, M. Q.; Faupel, F.; Noeske, P. L. M., Shelf stability of reactive adhesive formulations: A case study for dicyandiamide-cured epoxy systems. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2010**, 30 (2), 105-110.
6. Poisson, N.; Maazouz, A.; Sautereau, H.; Taha, M.; Gambert, X., Curing of dicyandiamide epoxy resins accelerated with substituted ureas. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 69 (12), 2487-2497.
7. Liu, X. D.; Sudo, A.; Endo, T., Efficient accelerating effect of carbonyldiimidazole on epoxy-dicyandiamide curing system. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, 49 (1), 250-256.
8. Zhao, L.; Yang, X.; Ma, L.; Li, Q., Preparation of imidazole embedded polyurea microcapsule for latent curing agent. *Journal of Applied Polymer Science* **2020**, 137 (43), 49340.
9. Shi, K.; Shen, Y.; Yang, Y.; Wang, T., Novel imidazole derivatives with recoverable activity as latent curing agents for epoxy. *Journal of Applied Polymer Science* **2021**, 138 (4), 49730.
10. Sun, X.; Wang, Y.; Tang, Y.; Zhang, B.; Wei, W.; Li, X.; Fei, X.; Liu, X., Synthesis of isocyanurate-based imidazole carboxylate as thermal latent curing accelerator for thermosetting epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science* **2020**, 137 (40), 49221.
11. Niskanen, J.; Tenhu, H., How to manipulate the upper critical solution temperature (UCST)? *Polymer Chemistry* **2017**, 8 (1), 220-232.
12. Seuring, J.; Agarwal, S., Polymers with Upper Critical Solution Temperature in Aqueous Solution. *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, 33 (22), 1898-1920.
13. Swern, D., Reactions of the oxirane group. *Journal of the American Oil Chemists Society* **1970**, 47 (11), 424-429.
14. Jin, F.-L.; Li, X.; Park, S.-J., Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, 29, 1-11.
15. Gu, H.; Ma, C.; Gu, J.; Guo, J.; Yan, X.; Huang, J.; Zhang, Q.; Guo, Z., An overview of multifunctional epoxy nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, 4 (25), 5890-5906.
16. Panda, H., *Epoxy Resins Technology Handbook 2nd Revised Edition*. 2019.
17. Pascault, J. P.; Williams, R. J. J., General Concepts about Epoxy Polymers. In *Epoxy Polymers*, 2010; pp 1-12.
18. May, C., *Epoxy Resins Chemistry and Technology, Second Edition*. 1987.

19. Nikafshar, S.; Zabihi, O.; Hamidi, S.; Moradi, Y.; Barzegar, S.; Ahmadi, M.; Naebe, M., A renewable bio-based epoxy resin with improved mechanical performance that can compete with DGEBA. *RSC Advances* **2017**, 7 (14), 8694-8701.
20. Zhu, J.; Chandrashekhara, K.; Flanigan, V.; Kapila, S., Curing and mechanical characterization of a soy-based epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 91 (6), 3513-3518.
21. Wise, C. W.; Cook, W. D.; Goodwin, A. A., Chemico-diffusion kinetics of model epoxy-amine resins. *Polymer* **1997**, 38 (13), 3251-3261.
22. Macosko, C. W.; Miller, D. R., A New Derivation of Average Molecular Weights of Nonlinear Polymers. *Macromolecules* **1976**, 9 (2), 199-206.
23. Thomas, R.; Sinturel, C.; Thomas, S.; Sadek El Akiaby, E. M., *Micro- and Nanostructured Epoxy/Rubber Blends*. Wiley-VCH Verlag: 2014.
24. Wan, J.; Bu, Z.-Y.; Xu, C.-J.; Li, B.-G.; Fan, H., Learning about novel amine-adduct curing agents for epoxy resins: Butyl-glycidylether-modified poly(propyleneimine) dendrimers. *Thermochimica Acta* **2011**, 519 (1), 72-82.
25. Cheng, Y.; Xu, T.; He, P., Polyamidoamine dendrimers as curing agents: The optimum polyamidoamine concentration selected by dynamic torsional vibration method and thermogravimetric analyses. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 103 (3), 1430-1434.
26. Pramanik, M.; Early, M.; Wand, S.; Gottschalk, D.; Mendon, S. K.; Rawlins, J. W., Amidoamine: Synthesis, disparity in cure with epoxy resins between bulk and solvent systems, and structure-property relationships of its epoxy-based coatings. *Polymer Engineering & Science* **2019**, 59 (S1), E69-E81.
27. Pascault, J. P.; Williams, R. J. J., *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*. 2009.
28. Bowen, D. O.; Whiteside, R. C., Effect of Hydroxyl Compounds on Reactivity of Epoxy Resins. In *Epoxy Resins*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1970; Vol. 92, pp 48-59.
29. Matějka, L.; Lövy, J.; Pokorný, S.; Bouchal, K.; Dušek, K., Curing epoxy resins with anhydrides. Model reactions and reaction mechanism. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1983**, 21 (10), 2873-2885.
30. Hammerton, I., *Recent Developments in Epoxy Resins*. 1996.
31. Dell'Erba, I. E.; Williams, R. J. J., Homopolymerization of epoxy monomers initiated by 4-(dimethylamino)pyridine. *Polymer Engineering & Science* **2006**, 46 (3), 351-359.
32. Uno, H.; Endo, T., Quaternary ammonium salts for cationic polymerization initiator. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters* **1988**, 26 (11), 453-457.
33. Vazquez, A.; Bentaleb, D.; Williams, R. J. J., Curing of diepoxides with tertiary amines: Influence of temperature and initiator concentration on polymerization rate and glass transition temperature. *Journal of Applied Polymer Science* **1991**, 43 (5), 967-976.
34. Wong, F. F.; Chen, K.-L.; Lin, C. M.; Yeh, M.-Y., New investigation of 1-substituted imidazole derivatives as thermal latent catalysts for epoxy-phenolic resins. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 104 (5), 3292-3300.

35. Morio, K.; Murase, H.; Tsuchiya, H.; Endo, T., Thermoinitiated cationic polymerization of epoxy resins by sulfonium salts. *Journal of Applied Polymer Science* **1986**, 32 (7), 5727-5732.
36. Goel, A. B. U.S. Patent 4,775,734A. 1987.
37. Osborne, J. L. U.S. Patent 2,416,543A. 2,416,543A, 1947.
38. Hagnauer, G. L.; Dunn, D. A., Dicyandiamide analysis and solubility in epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science* **1981**, 26 (6), 1837-1846.
39. Muroi, S.; Ishimura, H.; Outsuka, M., Reactivity of epoxy resin in dispersed dicyandiamide system and dynamic viscoelasticity of the resulting product. *Journal of Applied Polymer Science* **1986**, 32 (5), 5095-5104.
40. Fedtke, M.; Domaratius, F.; Walter, K.; Pfitzmann, A., Curing of epoxy resins with dicyandiamide. *Polymer Bulletin* **1993**, 31 (4), 429-435.
41. Gilbert, M. D.; Schneider, N. S.; MacKnight, W. J., Mechanism of the dicyandiamide/epoxide reaction. *Macromolecules* **1991**, 24 (2), 360-369.
42. Schneider, N. S.; Sprouse, J. F.; Hagnauer, G. L.; Gillham, J. K., DSC and TBA studies of the curing behavior of two dicy-containing epoxy resins. *Polymer Engineering & Science* **1979**, 19 (4), 304-312.
43. Güthner, T.; Hammer, B., Curing of epoxy resins with dicyandiamide and urones. *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 50 (8), 1453-1459.
44. Hesabi, M.; Salimi, A.; Beheshty, M. H., Effect of tertiary amine accelerators with different substituents on curing kinetics and reactivity of epoxy/dicyandiamide system. *Polymer Testing* **2017**, 59, 344-354.
45. Farkas, A.; Strohm, P. F., Imidazole catalysis in the curing of epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science* **1968**, 12 (1), 159-168.
46. Barton, J. M.; Shepherd, P. M., The curing reaction of an epoxide resin with 2-ethyl-4-methylimidazole, a calorimetric study of the kinetics of formation of epoxide-imidazole adducts. *Die Makromolekulare Chemie* **1975**, 176 (4), 919-930.
47. Ricciardi, F.; Romanchick, W. A.; Joullié, M. M., Mechanism of imidazole catalysis in the curing of epoxy resins. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1983**, 21 (5), 1475-1490.
48. Lee, D. H.; Yang, M.; Kim, S. H.; Shin, M. J.; Shin, J. S., Microencapsulation of imidazole curing agents by spray-drying method. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 122 (2), 782-788.
49. Shin, M. J.; Kim, J. G.; Shin, J. S., Microencapsulation of imidazole curing agents by spray-drying method using W/O emulsion. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 126 (S2), E108-E115.
50. Shin, M. J.; Shin, Y. J.; Hwang, S. W.; Shin, J. S., Microencapsulation of imidazole curing agent by solvent evaporation method using W/O/W emulsion. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 129 (3), 1036-1044.
51. Shin, Y. J.; Shin, M. J.; Shin, J. S., Encapsulation of imidazole with synthesized copolymers for latent curing of epoxy resin. *Polymer International* **2017**, 66 (6), 795-802.

52. Li, C.; Tan, J.; Gu, J.; Xue, Y.; Qiao, L.; Zhang, Q., Facile synthesis of imidazole microcapsules via thiol-click chemistry and their application as thermally latent curing agent for epoxy resins. *Composites Science and Technology* **2017**, *142*, 198-206.
53. Xue, Y.; Li, C.; Tan, J.; Su, Z.; Yang, Y.; Zhang, G.; Zhang, Q., Imidazole-loaded microcapsules as latent curing agent with superior solvent stability and shelf life. *Journal of Materials Science* **2020**, *55* (17), 7321-7336.
54. Kim, M. R.; Kim, T.; Rye, H. S.; Lee, W.; Kim, H.-G.; Kim, M. I.; Seo, B.; Lim, C.-S., Zeolitic imidazolate framework promoters in one-pot epoxy-amine reaction. *Journal of Materials Science* **2019**, *55* (5), 2068-2076.
55. Liu, X. D.; Zhao, C. H.; Sudo, A.; Endo, T., Storage stability and curing behavior of epoxy-dicyandiamide systems with carbonyldiimidazole-Cu (II) complexes as the accelerator. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2013**, *51* (16), 3470-3476.
56. Kudo, K.; Fuse, S.; Furutani, M.; Arimitsu, K., Imidazole-type thermal latent curing agents with high miscibility for one-component epoxy thermosetting resins. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2016**, *54* (17), 2680-2688.
57. Amanokura, N.; Kaneko, M.; Sahara, T.; Sato, R., Curing Behavior of Epoxy Resin Initiated by Amine-Containing Inclusion Complexes. *Polymer Journal* **2007**, *39* (8), 845-852.
58. Kudo, K.; Furutani, M.; Arimitsu, K., Imidazole Derivatives with an Intramolecular Hydrogen Bond as Thermal Latent Curing Agents for Thermosetting Resins. *ACS Macro Letters* **2015**, *4* (10), 1085-1088.
59. Wei, W.; Sun, X.; Ye, W.; Zhang, B.; Fei, X.; Li, X.; Liu, X., Thermal latent curing agent for epoxy resins from neutralization of 2-methylimidazole with a phosphazene-containing polyfunctional carboxylic acid. *Polymers for Advanced Technologies* **2020**, *31* (7), 1553-1561.
60. Dowbenko, R.; Anderson, C. C.; Chang, W. H., Imidazole Complexes as Hardeners for Epoxy Adhesives. *Product R&D* **1971**, *10* (3), 344-351.
61. Barton, J. M.; Buist, G. J.; Hamerton, I.; Howlin, B. J.; Jones, J. R.; Liu, S., Preparation and characterization of imidazole-metal complexes and evaluation of cured epoxy networks. *Journal of Materials Chemistry* **1994**, *4* (3), 379-384.
62. Yang, B.; Mao, Y.; Zhang, Y.; Bian, G.; Zhang, L.; Wei, Y.; Jiang, Q.; Qiu, Y.; Liu, W., A novel liquid imidazole-copper (II) complex as a thermal latent curing agent for epoxy resins. *Polymer* **2019**, *178*, 121586.
63. Döring, M.; Arnold, U., Polymerization of epoxy resins initiated by metal complexes. *Polymer International* **2009**, *58* (9), 976-988.
64. Lei, D.; Ma, W.; Wang, L.; Zhang, D., Preparation of 2-ethyl-4-methylimidazole derivatives as latent curing agents and their application in curing epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, *132* (38), n/a-n/a.
65. Yang, S.; Zhang, Q.; Hu, Y.; Ding, G.; Wang, J., Synthesis of maleimide modified imidazole derivatives and their application in one-component epoxy resin systems. *Materials Letters* **2019**, *234*, 379-383.
66. Fasce, D. P.; Galante, M. J.; Williams, R. J. J., Curing of epoxy resins with in situ-generated substituted ureas. *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, *39* (2), 383-394.

67. Brockmann, H.; Haufe, M.; Schulenburg, J. O., Mechanism of the curing reaction of model epoxy compounds with monuron. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2000**, 20 (4), 333-340.
68. Son, P.-N.; Weber, C. D., Some aspects of monuron-accelerated dicyandiamide cure of epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science* **1973**, 17 (5), 1305-1313.
69. Holubka, J. W.; Carduner, K. R., NMR Study of the Epoxy Crosslinking Reactions of N,N-Dimethyl-4-Chlorophenyl Urea. *The Journal of Adhesion* **2006**, 37 (4), 239-250.
70. Liu, X. D.; Kimura, M.; Sudo, A.; Endo, T., Accelerating effects of N-aryl-N'-dialkyl ureas on epoxy-dicyandiamide curing system. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, 48 (23), 5298-5305.
71. Habenicht, G., *Kleben - Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 2009.
72. Ebnesajjad, S.; Landrock, A. H., *Adhesives Technology Handbook (Third Edition)*. William Andrew Publishing: Boston, 2015.
73. Garnish, E. W., Epoxide resins as adhesives: Past and present. *British Polymer Journal* **1979**, 11 (2), 72-80.
74. Skeist, I., *Handbook of Adhesives*. Van Nostrand Reinhold: 1990.
75. Müller, B., *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen: Das kompetente Lehrbuch für Studium und Praxis*. Vincentz Network: 2015.
76. Wistuba, E., Kleben und Klebstoffe. *Chemie in unserer Zeit* **1980**, 14 (4), 124-133.
77. Marshall, S. J.; Bayne, S. C.; Baier, R.; Tomsia, A. P.; Marshall, G. W., A review of adhesion science. *Dent Mater* **2010**, 26 (2), e11-6.
78. Fowkes, F. M., Donor-Acceptor Interactions at Interfaces. *The Journal of Adhesion* **2006**, 4 (2), 155-159.
79. Comyn, J., *Adhesion Science* Royal Society of Chemistry: 1997.
80. Mohseni, M.; Mirabedini, M.; Hashemi, M.; Thompson, G. E., Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers. *Progress in Organic Coatings* **2006**, 57 (4), 307-313.
81. Plueddemann, E. P., Silane primers for epoxy adhesives. *Journal of Adhesion Science and Technology* **1988**, 2 (1), 179-188.
82. Allen, K. W., A Review of Contemporary Views of Theories of Adhesion. *The Journal of Adhesion* **1987**, 21 (3-4), 261-277.
83. Skeist, I., Adhesion and the formulation of adhesives, 2nd ed., William Wake, Applied Science Publishers, London, 1982, 332 pp. No price given. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1983**, 21 (4), 301-302.
84. Andrews, E. H.; King, N. E., Adhesion of epoxy resins to metals. *Journal of Materials Science* **1976**, 11 (11), 2004-2014.

85. Kollek, H., Some aspects of chemistry in adhesion on anodized aluminium. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **1985**, 5 (2), 75-80.
86. Dillingham, R. G.; Boerio, F. J., Interphase Composition in Aluminum/Epoxy Adhesive Joints. *The Journal of Adhesion* **1987**, 24 (2-4), 315-335.
87. Semoto, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K., Molecular Understanding of the Adhesive Force between a Metal Oxide Surface and an Epoxy Resin. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115 (23), 11701-11708.
88. Pocius, A. V., Adhesion and Adhesives Technology. In *Adhesion and Adhesives Technology (Third Edition)*, Pocius, A. V., Ed. Hanser: 2012; pp I-XVI.
89. Tsang, W. L.; Taylor, A. C., Fracture and toughening mechanisms of silica- and core-shell rubber-toughened epoxy at ambient and low temperature. *Journal of Materials Science* **2019**, 54 (22), 13938-13958.
90. Dodiuk, H.; Kenig, S.; Liran, I., Room Temperature Curing Epoxy Adhesives for Elevated Temperature Service. *The Journal of Adhesion* **1987**, 22 (3), 227-251.
91. Zhao, Y.; Chen, Z.-K.; Liu, Y.; Xiao, H.-M.; Feng, Q.-P.; Fu, S.-Y., Simultaneously enhanced cryogenic tensile strength and fracture toughness of epoxy resins by carboxylic nitrile-butadiene nano-rubber. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2013**, 55, 178-187.
92. Ratna, D.; Banthia, A. K., Rubber toughened epoxy. *Macromolecular Research* **2004**, 12 (1), 11-21.
93. Sue, H.-J., Craze-like damage in a core-shell rubber-modified epoxy system. *Journal of Materials Science* **1992**, 27 (11), 3098-3107.
94. Pearson, R. A.; Yee, A. F., Influence of particle size and particle size distribution on toughening mechanisms in rubber-modified epoxies. *Journal of Materials Science* **1991**, 26 (14), 3828-3844.
95. Moosburger-Will, J.; Jäger, J.; Horn, S.; Wellhausen, C., Investigation of phase morphology of polyetherimide-toughened epoxy resin by scanning probe microscopy. *Polymer Testing* **2012**, 31 (8), 1008-1018.
96. He, Y.-x.; Li, Q.; Kuila, T.; Kim, N. H.; Jiang, T.; Lau, K.-t.; Lee, J. H., Micro-crack behavior of carbon fiber reinforced thermoplastic modified epoxy composites for cryogenic applications. *Composites Part B: Engineering* **2013**, 44 (1), 533-539.
97. Yu, Y.; Zhang, Z.; Gan, W.; Wang, M.; Li, S., Effect of Polyethersulfone on the Mechanical and Rheological Properties of Polyetherimide-Modified Epoxy Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, 42 (14), 3250-3256.
98. Pang, V.; Thompson, Z. J.; Joly, G. D.; Bates, F. S.; Francis, L. F., Adhesion Strength of Block Copolymer Toughened Epoxy on Aluminum. *ACS Applied Polymer Materials* **2020**, 2 (2), 464-474.
99. Liu, J.; Thompson, Z. J.; Sue, H.-J.; Bates, F. S.; Hillmyer, M. A.; Dettloff, M.; Jacob, G.; Verghese, N.; Pham, H., Toughening of Epoxies with Block Copolymer Micelles of Wormlike Morphology. *Macromolecules* **2010**, 43 (17), 7238-7243.
100. Tao, L.; Sun, Z.; Min, W.; Ou, H.; Qi, L.; Yu, M., Improving the toughness of thermosetting epoxy resins via blending triblock copolymers. *RSC Advances* **2020**, 10 (3), 1603-1612.

101. Domun, N.; Hadavinia, H.; Zhang, T.; Sainsbury, T.; Liaghat, G. H.; Vahid, S., Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials – a review of the current status. *Nanoscale* **2015**, 7 (23), 10294-10329.
102. Jojibabu, P.; Zhang, Y. X.; Prusty, B. G., A review of research advances in epoxy-based nanocomposites as adhesive materials. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2020**, 96, 102454.
103. Tang, L.-C.; Wan, Y.-J.; Yan, D.; Pei, Y.-B.; Zhao, L.; Li, Y.-B.; Wu, L.-B.; Jiang, J.-X.; Lai, G.-Q., The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. *Carbon* **2013**, 60, 16-27.
104. Li, G.; He, Y.; Zhu, P.; Zhao, T.; Sun, R.; Lu, D.; Wong, C.-p., Tailored surface chemistry of SiO₂ particles with improved rheological, thermal-mechanical and adhesive properties of epoxy based composites for underfill applications. *Polymer* **2018**, 156, 111-120.
105. Hsieh, T. H.; Kinloch, A. J.; Masania, K.; Taylor, A. C.; Sprenger, S., The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with silica nanoparticles. *Polymer* **2010**, 51 (26), 6284-6294.
106. Williams, J. G., Particle toughening of polymers by plastic void growth. *Composites Science and Technology* **2010**, 70 (6), 885-891.
107. Yee, A. F.; Pearson, R. A., Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. *Journal of Materials Science* **1986**, 21 (7), 2462-2474.
108. Bagheri, R.; Marouf, B. T.; Pearson, R. A., Rubber-Toughened Epoxies: A Critical Review. *Polymer Reviews* **2009**, 49 (3), 201-225.
109. Meguid, S. A.; Wernik, J. M.; Al Jahwari, F., Toughening mechanisms in multiphase nanocomposites. *International Journal of Mechanics and Materials in Design* **2013**, 9 (2), 115-125.
110. MANJUNATHA, C. M.; JAGANNATHAN, N.; PADMALATHA, K.; TAYLOR, A. C.; KINLOCH, A. J., THE FATIGUE AND FRACTURE BEHAVIOR OF MICRON-RUBBER AND NANO-SILICA PARTICLES MODIFIED EPOXY POLYMER. *International Journal of Nanoscience* **2012**, 11 (03), 1240002.
111. Riew, C. K.; Rowe, E. H.; Siebert, A. R., Rubber Toughened Thermosets. In *Toughness and Brittleness of Plastics*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1976; Vol. 154, pp 326-343.
112. Höhne, G. W. H.; Hemminger, W.; Flammersheim, H.-J., *Differential Scanning Calorimetry - An Introduction for Practitioners*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 1996.
113. González Garcia, F.; Montedo da Silva, P.; Guenther Soares, B.; Rieumont Briones, J., Combined analytical techniques for the determination of the amine hydrogen equivalent weight in aliphatic amine epoxide hardeners. *Polymer Testing* **2007**, 26 (1), 95-101.
114. Huang, X.; Patham, B., Experimental characterization of a curing thermoset epoxy-anhydride system—Isothermal and nonisothermal cure kinetics. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 127 (3), 1959-1966.
115. Kissinger, H. E., Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry* **1957**, 29 (11), 1702-1706.

116. Williams, D. B. G.; Lawton, M., Aluminium triflate: a remarkable Lewis acid catalyst for the ring opening of epoxides by alcohols. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2005**, 3 (18), 3269-3272.
117. Kobayashi, M.; Sanda, F.; Endo, T., Application of Phosphonium Ylides to Latent Catalysts. 2. Kinetic Study on the Thermal Latency of the Phosphonium Ylides in the Polyaddition of Bisphenol A Diglycidyl Ether with Bisphenol A. *Macromolecules* **2000**, 33 (15), 5384-5387.
118. Ignatenko, V. Y.; Ilyin, S. O.; Kostyuk, A. V.; Bondarenko, G. N.; Antonov, S. V., Acceleration of epoxy resin curing by using a combination of aliphatic and aromatic amines. *Polymer Bulletin* **2020**, 77 (3), 1519-1540.
119. Dünnwald, P., Untersuchung des Einflusses von Zusammensetzung und Molekulargewicht polymerer Beschleuniger auf die Härtung von Epoxidharzen. *Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität* **2020**.
120. Becerra-Figueroa, L.; Ojeda-Porras, A.; Gamba-Sánchez, D., Transamidation of Carboxamides Catalyzed by Fe(III) and Water. *The Journal of Organic Chemistry* **2014**, 79 (10), 4544-4552.
121. Pallavicini, M.; Fumagalli, L.; Gobbi, M.; Bolchi, C.; Colleoni, S.; Moroni, B.; Pedretti, A.; Rusconi, C.; Vistoli, G.; Valoti, E., QSAR study for a novel series of ortho disubstituted phenoxy analogues of α 1-adrenoceptor antagonist WB4101. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2006**, 41 (9), 1025-1040.
122. Clements, J. H., Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, 42 (4), 663-674.
123. Cho, W. S.; Kim, S. H.; Kim, D. J.; Mun, S.-d.; Kim, R.; Go, M. J.; Park, M. H.; Kim, M.; Lee, J.; Kim, Y., Zirconium complexes with pendant aryloxy groups attached to the metallocene moiety by ethyl or hexyl spacers. *Polyhedron* **2014**, 67, 205-212.
124. Cantello, B. C. C.; Cawthorne, M. A.; Cottam, G. P.; Duff, P. T.; Haigh, D.; Hindley, R. M.; Lister, C. A.; Smith, S. A.; Thurlby, P. L., [[.omega.-(Heterocyclylamino)alkoxy]benzyl]-2,4-thiazolidinediones as potent antihyperglycemic agents. *Journal of Medicinal Chemistry* **1994**, 37 (23), 3977-3985.
125. Mayo, F. R., Chain Transfer in the Polymerization of Styrene: The Reaction of Solvents with Free Radicals¹. *Journal of the American Chemical Society* **1943**, 65 (12), 2324-2329.
126. Rolph, M. S.; Markowska, A. L. J.; Warriner, C. N.; O'Reilly, R. K., Blocked isocyanates: from analytical and experimental considerations to non-polyurethane applications. *Polymer Chemistry* **2016**, 7 (48), 7351-7364.
127. Müller, P.; Wagner, K.; Müller, R.; Quiring, B., Polyuretdionpolyurethane und blockierte polyuretdioneneue rohstoffe für pulverlacke. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1977**, 65 (1), 23-39.
128. Farkas, A.; Mills, G. A., Catalytic Effects in Isocyanate Reactions. In *Advances in Catalysis*, Eley, D. D.; Selwood, P. W.; Weisz, P. B.; Balandin, A. A.; De Boer, J. H.; Debye, P. J.; Emmett, P. H.; Horiuti, J.; Jost, W.; Natta, G.; Rideal, E. K.; Taylor, H. S., Eds. Academic Press: 1962; Vol. 13, pp 393-446.
129. Delebecq, E.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F., On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. *Chemical Reviews* **2013**, 113 (1), 80-118.

130. Pekel, N.; Şahiner, N.; Güven, O.; Rzaev, Z. M. O., Synthesis and characterization of N-vinylimidazole–ethyl methacrylate copolymers and determination of monomer reactivity ratios. *European Polymer Journal* **2001**, 37 (12), 2443-2451.
131. Teng, H.; Koike, K.; Zhou, D.; Satoh, Z.; Koike, Y.; Okamoto, Y., High glass transition temperatures of poly(methyl methacrylate) prepared by free radical initiators. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, 47 (1), 315-317.
132. Rieger, J., The glass transition temperature of polystyrene. *Journal of thermal analysis* **1996**, 46 (3), 965-972.
133. Bamford, C. H.; Schofield, E., Non-classical free-radical polymerization: Degradative addition to monomer in the polymerization of 1-vinylimidazole. *Polymer* **1981**, 22 (9), 1227-1235.
134. Bamford, C. H.; Schofield, E., Non-classical free-radical polymerization: 3. Diffusion-control in degradative addition. *Polymer* **1983**, 24 (4), 433-438.
135. Blanchard, L.-P.; Hesse, J.; Malhotra, S. L., Effect of Molecular Weight on Glass Transition by Differential Scanning Calorimetry. *Canadian Journal of Chemistry* **1974**, 52 (18), 3170-3175.
136. Montserrat, S.; Colomer, P., The effect of the molecular weight on the glass transition temperature in amorphous poly(ethylene terephthalate). *Polymer Bulletin* **1984**, 12 (2), 173-180.
137. Liu, Y.; He, M.; Zhang, D.; Zhao, Q.; Li, Y.; Qin, S.; Yu, J., P(N-Phenylmaleimide-Alt-Styrene) Introduced with 4-Carboxyl and Its Effect on the Heat Deflection Temperature of Nylon 6. *Materials (Basel)* **2018**, 11 (11), 2330.
138. Yoshida, Y.; Endo, T., Synthesis and thermal properties of vinyl copolymers with phenyl vinyl ethylene carbonate and N-substituted maleimides undergoing color change with acid–base switching. *Polymer Chemistry* **2016**, 7 (44), 6770-6778.
139. Yoshida, Y.; Endo, T., Color change of alternating copolymers with phenyl vinyl ethylene carbonate and N-phenylmaleimide in a solution and in the solid-state, depending on their structure. *RSC Advances* **2017**, 7 (15), 9373-9380.
140. Brandrup, J.; H., I. E., *Polymer Handbook 2nd edition*. Wiley-Interscience: 1975.
141. Flory, P. J., Thermodynamics of High Polymer Solutions. *The Journal of Chemical Physics* **1942**, 10 (1), 51-61.
142. Ham, Y. R.; Kim, S. H.; Shin, Y. J.; Lee, D. H.; Yang, M.; Min, J. H.; Shin, J. S., A comparison of some imidazoles in the curing of epoxy resin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2010**, 16 (4), 556-559.
143. He, Y.; Xie, D.; Zhang, X., The structure, microphase-separated morphology, and property of polyurethanes and polyureas. *Journal of Materials Science* **2014**, 49 (21), 7339-7352.
144. Glücks, K., Synthese von Beschleunigern zur Anwendung in lagerfähigen Ein-Komponenten-Epoxidharzklebstoffen. *Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität* **2019**.
145. Tieke, B., *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*. Wiley: 2012.
146. Bai, M.; Gäbert, C.; Keite-Telgenbüscher, K.; Schuh, C. EP 3091059B1. 2016.

-
147. Redmann, A.; Damodaran, V.; Tischer, F.; Prabhakar, P.; Osswald, T. A., Evaluation of Single-Lap and Block Shear Test Methods in Adhesively Bonded Composite Joints. *Journal of Composites Science* **2021**, 5 (1).
148. Feng, L.; Wang, Y.; Wang, Y.; Liu, H.; Zhao, J., Study on reaction kinetics of epoxy resin cured by a modified dicyandiamide. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 127 (3), 1895-1900.
149. Chen, L.; Tian, H.; Liu, Q.; Wang, J., Curing reaction kinetics of epoxy resin using dicyandiamide modified by aromatic amines. *Wuhan University Journal of Natural Sciences* **2007**, 12 (6), 1105.
150. Stubbs, L. P.; Weck, M., Towards a Universal Polymer Backbone: Design and Synthesis of Polymeric Scaffolds Containing Terminal Hydrogen-Bonding Recognition Motifs at Each Repeating Unit. *Chemistry – A European Journal* **2003**, 9 (4), 992-999.
151. Thomas, B. H.; Michael, M. J. R. DE 1593791A1. DE1593791A1, 1970.
152. Simmons, M. R.; Patrickios, C. S., Near-monodisperse, catalytically active, imidazole-containing homooligomers: Synthesis by group transfer polymerization and solution characterization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, 37 (10), 1501-1512.
153. Rikkou-Kalourkoti, M.; Panteli, P. A.; Patrickios, C. S., Synthesis and characterization of amphiphilic diblock copolymers of 2-(1-imidazolyl)ethyl methacrylate and styrene. *Polymer Chemistry* **2014**, 5 (14), 4339-4347.
154. Cui, S. F.; Peng, L. P.; Zhang, H. Z.; Rasheed, S.; Vijaya Kumar, K.; Zhou, C. H., Novel hybrids of metronidazole and quinolones: synthesis, bioactive evaluation, cytotoxicity, preliminary antimicrobial mechanism and effect of metal ions on their transportation by human serum albumin. *Eur J Med Chem* **2014**, 86, 318-34.
155. Sanders, M. A.; Brahemi, G.; Nangia-Makker, P.; Balan, V.; Morelli, M.; Kothayer, H.; Westwell, A. D.; Shekhar, M. P. V., Novel inhibitors of Rad6 ubiquitin conjugating enzyme: design, synthesis, identification, and functional characterization. *Mol Cancer Ther* **2013**, 12 (4), 373-383.