

# **Grenzflächenselektive Verkapselung von anorganischen Latentwärmespeichermaterialien mit Hybridpolymeren**

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

**Daniela Platte**

aus Kassel

Würzburg 2012



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

\_\_\_\_\_

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: \_\_\_\_\_

2. Gutachter: \_\_\_\_\_

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: \_\_\_\_\_

2. Prüfer: \_\_\_\_\_

3. Prüfer: \_\_\_\_\_

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

\_\_\_\_\_

Doktorurkunde ausgehändigt am

\_\_\_\_\_



Ernst zu nehmende Forschung erkennt man daran,  
dass plötzlich zwei Probleme existieren,  
wo es vorher nur eines gegeben hat.

Thorstein Bunde Veblen



## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung .....	1
2.	Grundlagen .....	5
2.1	Anorganische Latentwärmespeicher.....	5
2.2	Mikroverkapselungsverfahren .....	8
2.3	Polymerisationen an Grenz- und Oberflächen in flüssiger Phase .....	10
2.4	Statistische Beschreibung vernetzender Stufenpolymerisationen .....	13
2.5	Experimentelle Definition und Charakterisierung des Gelpunktes .....	18
2.6	Michael-Typ-Addition von Acrylaten und Thiolen .....	24
2.7	Sol-Gel-Prozess und anorganisch-organische Hybridpolymere.....	28
3.	Experimentalteil .....	35
3.1	Verwendete Chemikalien.....	35
3.2	Synthesen .....	36
3.2.1	Herstellung der Salzhydratschmelzen.....	36
3.2.2	Harzsynthesen .....	37
	Anorganisch-organisches Acrylat-Hybridpolymer .....	37
	Anorganisch-organisches Acrylat-Hybridpolymer mit freien Thiofunktionen .....	37
	Mercaptosiloxan .....	38
3.2.3	Verkapselungen .....	38
3.2.4	Volumenpolymerisationen .....	39
3.3	Methoden .....	39
3.3.1	Dichtemessungen.....	39
3.3.2	Differentialkalorimetrie.....	40
3.3.3	Gel-Permeations-Chromatographie .....	40
3.3.4	Kernspinresonanzspektroskopie .....	40
3.3.5	Optische Mikroskopie.....	40
3.3.6	$\mu$ -Raman-Spektroskopie .....	41
3.3.7	Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	41
3.3.8	Thermogravimetrisch-differentialkalorimetrische Untersuchungen .....	42
3.3.9	Valenzelektronenspektroskopie .....	42
3.3.10	Viskosimetrie und mechanische Spektroskopie .....	42
3.3.11	Wasserdampfpermeationsmessungen .....	43

4.	Ergebnisse und Diskussion.....	45
4.1	Latentwärmespeicher-Auswahl und Charakterisierung.....	45
4.2	Latentwärmespeicher-Verkapselung .....	51
4.2.1	Verkapselung mit anorganisch-organischem Hybridpolymer .....	52
4.2.2	Synthese und strukturelle Charakterisierung eines Mercaptosiloxans .....	59
4.2.3	Harzsysteme mit unifunktionalen Monomeren.....	61
4.2.4	Einfluss des Verhältnis funktioneller Gruppen auf die Kapselschichten .....	68
4.2.5	Mikroverkapselungen .....	80
4.2.6	Abschätzungen zur Barrierewirkung .....	86
4.3	Vergleichende Volumenpolymerisationen .....	92
4.3.1	Vernetzungsverhalten und Materialeigenschaften.....	92
4.3.2	Herleitung theoretischer Vergelungs-Grenzintervalle.....	98
4.3.3	Gelierungsverhalten von ähnlichen Monomeren anderer Funktionalität .....	101
4.3.4	<i>In-situ</i> - $\mu$ -Raman-Spektroskopie .....	106
4.3.5	<i>In-situ</i> -Mechanische Spektroskopie zur Charakterisierung der Vergelung.....	118
4.4	Korrelation von Oberflächen- und Volumenpolymerisationen .....	140
5.	Zusammenfassung und Ausblick.....	145
6.	Summary in English.....	149
7.	Literatur.....	153
8.	Publikationen.....	167



## Abkürzungsverzeichnis

Acr	Acrylat
CCD cts.	Zählrate des <i>Charge-coupled-device</i> -Sensors
CMR	kritisches molares Verhältnis ( <i>critical molar ratio</i> )
DSC	Differentialkalorimetrie ( <i>differential scanning calorimetry</i> )
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FFV	fraktionelles freies Volumen
FSSE	Einschalensubstitutionseffekt ( <i>first shell substitution effect</i> )
FTIR	Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie
GP	Gelpunkt
GPC	Gelpermeationschromatographie
HDDA	1,6-Hexandioldiacrylat
Lit.	Literaturstelle
LVE	linear viskoelastischer Bereich
LWS	Latentwärmespeichermaterial
LWS1	LWS basierend auf $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
LWS2	LWS basierend auf $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
LWS3	LWS basierend auf $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
MdiMS	(3-Mercaptopropyl)methyldimethoxysilan
MIC	maximaler intramolekularer Cluster
MS	(3-Mercaptopropyl)methylsiloxan
NMR	magnetische Kernresonanz ( <i>nuclear magnetic resonance</i> )
N(C=C)	Acrylatumsetzungsgrad
N(S-H)	Thiolumsetzungsgrad
ORMOCER® IV	anorganisch-organisches Acrylat-Hybridpolymer
ORMOCER® IVa	anorganisch-organisches Acrylat-Hybridpolymer mit freien Thiol- funktionen
PCM	Phasenwechselmaterial ( <i>phase change material</i> )
PETA	Petaerythritoltetraacrylat
PhBr	Brombenzol
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SH	Thiol / Mercaptan

TG	Thermogravimetrie
TMPTA	Trimethylolpropantriacylat
TMPTMP	Trimethylolpropantrimercaptopropionat
TMS	Tetramethylsilan
UV-VIS-NIR	Ultraviolett-sichtbarer Bereich-nahes Infrarot des elektromagnetischen Spektrums
WVTR	Wasserdampfpermeabilitätsrate ( <i>water vapor transmission rate</i> )

## Verzeichnis der Variablenbezeichnungen

A	Integralfläche
c	Konzentration
f	Funktionalität
f'	Frequenz
D	Diffusionskoeffizient
d	euklidische Dimension
d <sub>f</sub>	fraktale Dimension
G*	komplexer Schubmodul
G'	elastischer Speichermodul (Realteil des Schubmoduls)
G''	viskoser Verlustmodul (Imaginärteil des Schubmoduls)
k	Geschwindigkeitskonstante
L	räumliche Ausdehnung
M	mittlere Molekularmasse
M <sub>N</sub>	Zahlenmittel der Molekularmasse
M <sub>W</sub>	Gewichtsmittel der Molekularmasse
n	Relaxationsexponent
n <sub>A</sub> bzw. n <sub>B</sub>	Anzahl funktioneller Gruppen der Art A bzw. B
N <sub>A</sub> bzw. N <sub>B</sub>	Anzahl Moleküle mit Gruppen A bzw. B
N <sub>0</sub> bzw. N <sub>E</sub>	Anzahl Moleküle zu Beginn bzw. am Ende der Reaktion
N <sub>mu</sub>	Mutationszahl
P	Permeabilität
R	universelle Gaskonstante
R <sup>2</sup>	Bestimmtheitsmaß
S	Gelsteifigkeit
S'	Solubilitätskoeffizient
t	Zeit
t <sub>gel</sub>	Gelzeit
t <sub>i</sub>	Integrationszeit
T	Temperatur
tanδ	Verlustfaktor

$v_0$	Anfangsgeschwindigkeit
$V_0$	belegtes Volumen
$V_{\text{vdW}}$	van-der-Waals-Volumen
$x$	Reaktionslaufzahl
$X_N$	Polymerisationsgrad
$\gamma$	Deformation
$\delta$	Phasenverschiebung
$\delta'$	Deformationsschwingung
$\Delta E_{\text{Akt}}$	Aktivierungsenthalpie
$\Delta_{\text{PU}}H$	Phasenumwandlungsenthalpie
$\eta$	dynamische Viskosität
$\theta$	Öffnungswinkel
$\lambda$	Wellenlänge
$\nu$	Valenzschwingung
$\rho$	spezifische Dichte
$\sigma$	aus Messwerten errechnete Standardabweichung
$\tau$	Schubspannung
$\omega$	Kreisfrequenz

## Indexbezeichnungen

arom	aromatisch
avg	Durchschnitt ( <i>average</i> )
c	kritischer Wert am Gelpunkt
Car	basierend auf der Carothers'schen Gleichung
crit	kritischer Randwert
exp	experimentell
Fl	gemäß der Flory-Theorie
int	intern
min	minimal
max	maximal
s	symmetrisch
St	basierend auf der Flory-Stockmayer-Theorie

## 1. Einleitung

Weltweit steigt nach wie vor der Energiebedarf, während die fossilen Energiereserven zur Neige gehen und gleichzeitig die allgemeine Umwelt- und Klimabelastung zunimmt.<sup>[1]</sup> Zur effizienteren und umweltfreundlicheren Energienutzung und zur Verringerung der Abhängigkeit von fossilen Energieträgern stellen leistungsfähige thermische Energiespeichersysteme einen essentiellen Baustein dar. Deren Nutzung, insbesondere zur Erhöhung der Energieeffizienz von Gebäuden, ist entscheidend für die Gesamtenergieeffizienz einer Gesellschaft und kann auch einen erheblichen Wirtschaftlichkeitsnutzen bedeuten.<sup>[2]</sup>

Eine Möglichkeit zur effizienten thermischen Energiespeicherung bieten Latentwärmespeichermaterialien (LWS).<sup>[3]</sup> Diese nutzen Phasenübergänge zur Speicherung großer Mengen thermischer Energie innerhalb geringer Temperaturintervalle.<sup>[2]</sup> Die Möglichkeit zur derartigen Verwendung von Eis als Kältespeicher ist seit Jahrhunderten bekannt und schon Ende des 19. Jahrhunderts wurden außerdem Salzhydrate als Wärmespeicher erprobt.<sup>[4]</sup> Eine Salzhydratmischung mit definiertem Wassergehalt und daher vorhersagbarem Schmelz- und Kristallisations-Verhalten wurde erstmals 1928 durch F. W. Sterling und H. L. Crooker patentiert.<sup>[5]</sup> Bei den heute als LWS verwendeten Materialien können zwei grundsätzliche Klassen unterschieden werden: Organische Substanzen, wie Paraffine oder Fettsäuren, und anorganische Salze und Salzhydrate.<sup>[3]</sup> In den letzten Jahren ist die Anwendung von LWS mit Phasenübergängen im Umgebungstemperaturbereich zunehmend in den Blickpunkt von Wissenschaftlern, aber auch in den von Architekten und Ingenieuren gerückt. LWS können unter anderem sowohl zum Heizen, als auch zur Kühlung und insbesondere zur Glättung von Temperaturschwankungen innerhalb von Gebäuden eingesetzt werden.<sup>[3]</sup>

Da LWS während der Anwendung ihren Aggregatzustand verändern, müssen sie in Behältern hermetisch verschlossen werden. Besonders vorteilhaft ist dabei die Mikroverkapselung, da Mikro kapseln auch wie Feststoffpulver gehandhabt werden können, wenn sie flüssige Kerne besitzen.<sup>[2]</sup> Die Mikroverkapselung bietet außerdem Vorteile in der Anwendung, da durch die kleinen Kapselvolumen und das stark erhöhte Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis die Zyklisierungsstabilität gesteigert und der Wärmeaustausch erleichtert wird.<sup>[3]</sup> Mikroverkapselte LWS können zudem direkt in Baumaterialien, wie Beton und Gips, oder in fertige Bauteile, wie Gipskartonplatten und andere Decken- und Wandverkleidungen, eingearbeitet werden.<sup>[2,3]</sup> Ein weiterer bedeutender Vorteil für Gebäude-Anwendungen ist, dass Mikro kapseln im Gegensatz zu Makrokapseln kaum durch Anbohren von Decken oder Wänden beschädigt werden können, da sie eher zur Seite gedrängt werden, und dass andernfalls auch die Folgen erheblich geringer sind.<sup>[6]</sup>

Bemerkenswert ist, dass bisher ausschließlich die Mikroverkapselung hydrophober, organischer LWS gelungen ist.<sup>[3]</sup> Die Mikrokapseln wurden meist mit polymeren Hüllmaterialien hergestellt und die Prozesse zu ihrer Herstellung sind sehr vielfältig. Unter den chemischen Methoden zur LWS-Mikroverkapselung seien hier die Grenzflächen- und die *In-situ*-Polymerisation genannt.<sup>[2]</sup>

Anorganische LWS besitzen jedoch für viele Anwendungen gegenüber organischen LWS erhebliche Vorteile, da sie inhärent höhere Speicherdichten und Wärmeleitfähigkeiten besitzen. Außerdem sind sie meist preisgünstiger und bringen keine zusätzliche Brandlast mit sich.<sup>[3]</sup> Die Verwendung makroverkapselter LWS ist aber mit so weitreichenden grundsätzlichen Nachteilen verbunden, dass diese bisher eine größere Verbreitung von LWS-Systemen verhindert haben. Die Mikroverkapselung von LWS ist daher eine Schlüssel-Technologie für die Zukunft.<sup>[6]</sup>

Die Mikroverkapselung von aktiven Substanzen ist generell sehr erfolgversprechend für die Entwicklung vieler neuer funktioneller Materialien. Gerade in den letzten Jahren wurden mannigfaltige Ansätze zur Einschließung von verschiedensten Stoffklassen in polymeren Kapseln entwickelt. Werden niedermolekulare Monomere als Ausgangsmaterialien verwendet, dann sind insbesondere Varianten von Grenzflächenpolymerisationen und oberflächeninitiierten Polymerisationen vielversprechend.<sup>[7]</sup> Maßgeblich für die erfolgreiche Herstellung von Kapseln ist dabei jedoch ein profundes Verständnis der chemischen und mechanischen Eigenschaften im Bereich der Grenzflächen und der Struktur der entstehenden vernetzten Membranen.<sup>[8]</sup> Nur durch eine möglichst exakte Kontrolle dieser Eigenschaften und der Mechanismen der Verkapselungsreaktionen können hochentwickelte Materialkombinationen mit maßgeschneiderten Eigenschaften und Funktionen realisiert werden. In Anbetracht der jüngsten Fortschritte auf diesem Gebiet ist zu erwarten, dass präzise Techniken zur Grenzflächenmodifikation und Verkapselung von verschiedensten Substanzen in der Zukunft eine große Bedeutung für viele verschiedene Anwendungen besitzen werden.<sup>[7]</sup>

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte ein Zugang zur Mikroverkapselung anorganischer LWS erarbeitet werden. Dazu wurde ein grenzflächenselektives Polymerisationsverfahren angestrebt, um eine gezielte Kapselwandbildung zu ermöglichen. Als Verkapselungsmaterial sollten anorganisch-organische Hybridpolymere mit kovalent verbundenen anorganischen und organischen Struktureinheiten verwendet werden. Diese können ähnlich wie organische Polymere prozessiert werden, ihre Eigenschaften liegen jedoch durch ihre hybride Natur zwischen denjenigen von rein organischen Polymeren und anorganischen Gläsern und zeigen zahlreiche Synergieeffekte.<sup>[9]</sup> Die Phasenübergangstemperaturen der Latentwärmespeichermaterialien sollten im Umgebungstemperaturbereich liegen und somit für die Klimatisierung von Gebäuden geeignet sein. Zusätzlich zu einer auf Natriumcarbonat-Dekahydrat basierenden

Salzhydratschmelze, die aufgrund ihrer strukturellen und chemischen Einfachheit als Modellsystem untersucht wurde, sollte eine weitere Salzhydratmischung, die für die Verkapselung geeignet erschien, ausgewählt, charakterisiert und verwendet werden. Für diese waren ein Schmelzbereich bei Temperaturen zwischen 13 und 26 °C und die Bedingung eines kongruenten Schmelzverhaltens zur Gewährleistung einer späteren thermischen Zyklisierbarkeit vorgegeben.

Aufgrund der großen Empfindlichkeit der angestrebten Salzhydrat-Kernmaterialien musste weiterhin ein grenzflächenselektives Verkapselungsverfahren entwickelt werden, das bei sehr milden Temperaturen geschlossene, hochvernetzte Schichten erzeugen kann. Dazu mussten zuvor Hybridpolymersysteme entwickelt werden, mit denen entsprechend effiziente Polymerisationsreaktionen möglich waren. Die chemische Struktur dieser neuen Hybridpolymere sollte mit geeigneten Analysemethoden aufgeklärt und ihr Vernetzungsverhalten sowie ihre Materialeigenschaften im Harz und im gehärteten Zustand ermittelt werden. Bei den herzustellenden Mikrokapseln sollten Durchmesser von weniger als 100 µm und Schichtdicken von unter 5 µm erreicht werden. Ein weiteres wichtiges Ziel dieser Arbeit war die Aufklärung der dem gewählten Verfahren zugrunde liegenden Mechanismen an flüssig-flüssig-Grenzflächen und im isotropen Medium anhand von Modellsystemen, um ein tiefgreifendes Verständnis des Reaktionsverhaltens zu erhalten. Auf Grundlage der so gewonnenen Erkenntnisse sollte es möglich werden, den Verkapselungsprozess zu optimieren.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Projektes MESSIB (Acronym für *Multi-source Energy Storage Systems Integrated in Buildings*) durchgeführt, das ein Teil des 7. Forschungsrahmenprogramms der Europäischen Kommission ist (Förderkennzeichen: 7th FP, NMP2-LA-2008-211624).





## 2. Grundlagen

### 2.1 Anorganische Latentwärmespeicher

Mit Latentwärmespeichermaterialien (LWS), englisch *phase change materials* (PCM), kann thermische Energie effizient in großer Menge isotherm gespeichert werden, indem vorzugsweise die Aggregatzustandsänderung von fest zu flüssig ausgenutzt wird.<sup>[3,10]</sup> In Abhängigkeit von den jeweiligen Schmelzpunkten der LWS sind sehr verschiedene Anwendungen möglich. Ein vielversprechendes Einsatzgebiet stellt die Speicherung solarer Energie oder industrieller Abwärme dar. Ein weiteres Gebiet ist die Verwendung von LWS zur Aufrechterhaltung gewünschter Temperaturen entgegen äußeren Einflüssen oder zur Vermeidung von Überhitzung, wie etwa zum Schutz von Lebensmitteln oder elektrischen Geräten, für Anwendungen im medizinischen Bereich oder zur Gewährleistung thermischen Komforts innerhalb von Fahrzeugen oder Gebäuden.<sup>[11]</sup>

Schmelzpunkte im Umgebungstemperaturbereich weisen im Wesentlichen zwei Substanzklassen auf: Organische Paraffine und anorganische wasserreiche Salzhydrate. Paraffine sind chemisch stabil und technische Paraffinmischungen bereits in mikroverkapselter Form kommerziell erhältlich.<sup>[3]</sup> Aufgrund ihrer mäßigen Schmelzenthalpien und geringen Wärmeleitfähigkeit, vor allem aber weil sie brennbar sind, eignen sie sich jedoch nur bedingt für Anwendungen zur Gebäudeklimatisierung.<sup>[3,11,12]</sup> Salzhydrate weisen im Vergleich durch ihre höheren spezifischen Dichten höhere volumenbezogene Schmelzenthalpien auf. Ihre Wärmeleitfähigkeiten sind in der Regel größer und sie sind nicht entflammbar. Allerdings wird ihre Anwendung erschwert durch ihre meist zu geringe Langzeitstabilität. Für viele Anwendungen stellt außerdem das häufig auftretende Phänomen der Unterkühlung durch eine starke kinetische Hemmung der Kristallisation eine Herausforderung dar.<sup>[3,12,13]</sup>

Die Unterkühlung kann durch Zugabe von Nukleatoren, d.h. Additiven mit meist ähnlicher Kristallstruktur, verringert werden. Geeignete Nukleatoren müssen allerdings für jedes Material durch Versuch und Irrtum gefunden werden.<sup>[14]</sup> Untersuchungen zur systematischen Suche nach geeigneten Keimbildnern über Epitaxiebeziehungen lieferten bisher keine grundsätzlich anwendbaren Ergebnisse.<sup>[15]</sup> Die Stabilitätsprobleme haben mehrere Ursachen: Viele Salzhydrate schmelzen inkongruent. Dabei findet eine Separation in wasserärmere Kristallphasen und wasserreichere Lösung statt, die aufgrund räumlicher Auftrennung durch Dichteunterschiede oft irreversibel ist.<sup>[12]</sup> Um dies zu vermeiden, können die Salzhydratmischungen verdickt oder sogar geliert werden.<sup>[13]</sup> Die peritektische Entmischung kann jedoch in bestimmten Fällen alternativ durch Zugabe von geringen Mengen zusätzlichen Wassers verhindert werden.<sup>[16]</sup> Viele

Salzhydrate sind außerdem besonders gegenüber Metallen korrosiv<sup>[12]</sup>, Kunststoffbehälter werden aber in der Regel nicht angegriffen.<sup>[13]</sup> Die größte Herausforderung ist jedoch, dass Salzhydrate hermetisch verkapselt werden müssen, um Veränderungen des Wassergehaltes durch dampfdruckbedingte Dehydratisierung oder hygroskopisches Verhalten zu verhindern.<sup>[13]</sup> Makroverkapselte anorganische LWS sind kommerziell in verschiedenen Behältergrößen und -formen erhältlich, als Hüllmaterialien dienen u.a. hydrophobe Kunststoffe oder metallisierte Polymerfolien.<sup>[3]</sup>

Ein als potentielles LWS umfangreich untersuchtes wasserreiches Salzhydrat ist Natriumcarbonat-Dekahydrat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Das entsprechende Ausgangsmaterial Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ist kostengünstig aus dem Solvay-Prozess sowie aus natürlichen Vorkommen zugänglich. Natriumcarbonat-Dekahydrat ist basisch und besitzt einen peritektischen Schmelzpunkt von etwa  $32\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[13]</sup> Die Volumenänderung am Phasenübergang wurde nach qualitativen kapillardilatometrischen Messungen für  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  als besonders gering beschrieben, da sich bei diesem Salzhydrat, ebenso wie bei Natriumsulfat-Dekahydrat, die natürliche Volumenausdehnung und die für Wasser bekannte Dichteanomalie beim Schmelzen gerade zu kompensieren scheinen.<sup>[17]</sup> Wie auch aus dem Phasendiagramm in Abb. 2.1 ersichtlich, existieren neben Natriumcarbonat-Dekahydrat und dem wasserfreien Salz noch ein metastabiles Heptahydrat und das Monohydrat.

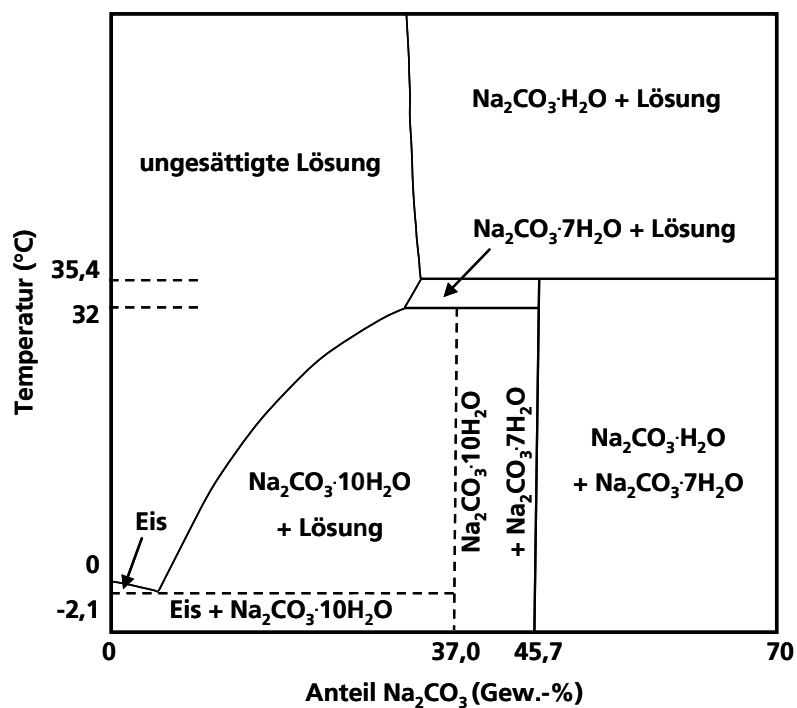


Abb. 2.1: Phasendiagramm des Systems Natriumcarbonat-Wasser in Anlehnung an Lit.<sup>[18]</sup>

Ohne hermetische Verkapselung neigt Natriumcarbonat-Dekahydrat zur Dehydratisierung. Schon ab 19 °C beginnt an Luft bei Umgebungsdruck die Zersetzung zum Monohydrat. Das letzte verbliebene Äquivalent Kristallwasser wird zwischen 65 und 85 °C abgegeben.<sup>[19]</sup> Als geeignete Nukleatoren zur Verringerung der Unterkühlung wurden Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), Strontiumhydroxid ( $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ) und Bariumhydroxid ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) empfohlen.<sup>[13]</sup>

Ein ähnlich kostengünstiges und ebenfalls leicht basisches wasserreiches Salzhydrat ist Dinatriumhydrogenphosphat-Dodekahydrat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). Es besitzt einen peritektischen Schmelzbereich zwischen 35 und 45 °C und neigt bereits bei diesen Temperaturen ebenfalls zum Verlust von Kristallwasser.<sup>[13]</sup> Natriumcarbonat-Dekahydrat und Dinatriumhydrogenphosphat-Dodekahydrat bilden ein Eutektikum mit einem Schmelzpunkt im Umgebungstemperaturbereich, wie in Abb. 2.2 gezeigt ist.<sup>[20]</sup>

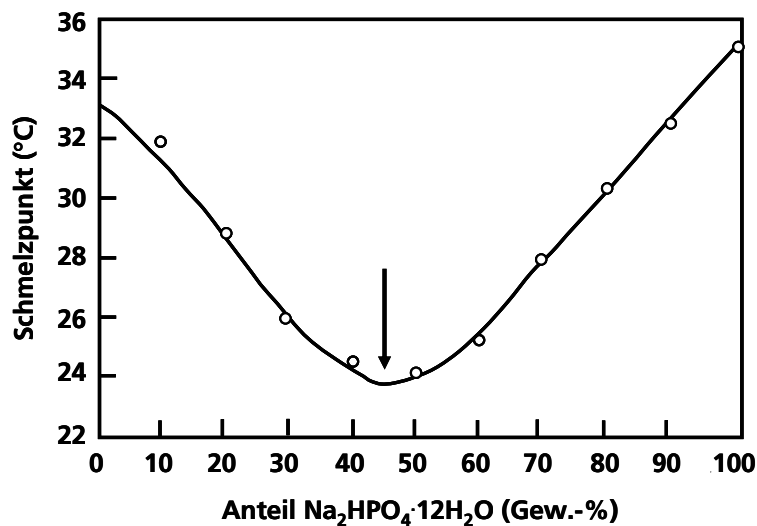


Abb. 2.2: Schmelzdiagramm des Systems Natriumcarbonat-Dekahydrat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) / Dinatriumhydrogenphosphat-Dodekahydrat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). Durch Extrapolation zwischen den Messpunkten ( $\circ$ ) kann auf das Vorliegen der eutektischen Mischung bei ca. 55 Gew.-% Natriumcarbonat-Dekahydrat und 45 Gew.-% Natriumhydrogenphosphat-Dodekahydrat geschlossen werden (siehe Pfeil). Wiedergabe nach Lit.<sup>[20]</sup> mit Genehmigung von Springer.

Salzhydratschmelzen repräsentieren allgemein strukturell einen Übergangsbereich zwischen wässrigen Salzlösungen mit direkten Wasser-Wasser-Wechselwirkungen und einfachen Salzschnmelzen, in denen direkte Kationen-Anionen-Wechselwirkungen vorliegen. In Salzhydratschmelzen herrschen daher Ion-Wasser-Wechselwirkungen zwischen nicht hydratisierten Anionen und den Hüllen hydratisierter Kationen vor, da die Anionen im Allgemeinen nicht mit den Kationen um das Wasser konkurrieren können. Dieser „Doppelcharakter“ spiegelt sich auch in den physikalisch-chemischen Eigenschaften von Salzhydratschmelzen wider.<sup>[21]</sup>

## 2.2 Mikroverkapselungsverfahren

Als Mikroverkapselung wird der Prozess bezeichnet, bei dem ein zuvor fein verteiltes zu verkapselndes Material mit einer zumeist polymeren Hüllsubstanz umgeben wird. Die so entstehenden Mikrokapseln haben definitionsgemäß Durchmesser zwischen einigen Mikrometern bis hin zu wenigen Millimetern.<sup>[22]</sup> Das erste Mikroverkapselungsverfahren wurde 1953 von B. K. Green *et al.*<sup>[23,24]</sup> für die Herstellung von kohlefreiem Kopierpapier als Patent angemeldet. Der einfachste und ideale Aufbau von Mikrokapseln besteht aus einem sphärischen Kern umhüllt von einer gleichmäßigen Schale und ist vor allem bei flüssigen Kernsubstanzen realisierbar. Daneben sind aber zahlreiche weitere Morphologien möglich, wie etwa andere äußere Formen sowie Matrix-, Mehrschalen- oder Mehrkern-Strukturen.<sup>[22,25]</sup>

Die gängigen Mikroverkapselungsverfahren können in drei Klassen gegliedert werden: Einerseits existieren mechanische Verfahren zur Umhüllung oder Beschichtung etwa mittels Wirbelschicht- oder Sprühtrockner.<sup>[22]</sup> An zweiter Stelle sind physikochemische Verfahren zu nennen, bei denen die Hüllbildung durch Entmischung, meist aus flüssiger Phase (Koazervation), erfolgt. Dabei wird ein zuvor in der kontinuierlichen Phase gelöstes Polymer an der Phasengrenzfläche durch Fällung abgeschieden. Die nötige sprunghafte Löslichkeitsverringerung des Polymers kann durch eine Temperaturniedrigung, durch die Zugabe von Salz, eines Nicht-Lösemittels oder durch eine pH-Wert-Veränderung ausgelöst werden.<sup>[26]</sup> Die dritte Klasse stellen schließlich chemische Verfahren dar, bei denen die Schicht direkt durch Polymerisation gebildet wird. Dabei werden klassischerweise zwei Fälle unterschieden: Bei der Verkapselung durch Grenzflächenpolymerisation werden zwei reaktive Monomere, deren Polarität sich deutlich unterscheiden muss, getrennt der dispergierten und der kontinuierlichen Phase zugegeben. Die Vernetzung erfolgt dann als alternierende Polykondensation oder Polyaddition im Bereich der Grenzflächen zu Membranen.<sup>[22,27]</sup> Im Gegensatz dazu befinden sich bei der Mikroverkapselung durch *In-situ*-Polymerisation alle Monomere und Katalysatoren zuvor nur in einer der beiden Phasen. Während die Monomere in dieser Phase löslich sind, muss das entstehende Polymer unlöslich sein, wodurch die Polymerisation auf der Oberfläche der dispergierten Tropfen stattfindet und so dort ein deckender Polymerfilm entsteht. Im Vergleich zur Grenzflächenpolymerisation ist dabei die Membranbildungsrate geringer, wodurch meist dickere Beschichtungen entstehen<sup>[22]</sup> (vgl. auch Kap. 2.3).

Grundsätzlich ist es bei allen genannten Verfahren aus flüssiger Phase jedoch zunächst nötig, die zu verkapselnde Substanz in der zweiten kontinuierlichen Phase fein zu verteilen. Dies kann z.B. in Form einer Emulsion geschehen.<sup>[28]</sup> Dabei wird die spätere innere Phase in der zweiten Phase dispergiert, indem die zur Vergrößerung der Grenzflächen notwendige Arbeit mechanisch

zugeführt wird. In den meisten Fällen müssen zusätzlich Emulgatoren zugesetzt werden, die die Emulsion durch Ausbilden eines Films an der Grenzfläche stabilisieren. Als Emulgatoren sind entweder amphiphile Moleküle oder kolloidale Partikel geeignet, die stark an flüssig-flüssig-Grenzflächen adsorbiert werden. Der gewählte Emulgator muss in der kohärenten Phase besser löslich sein als in der inneren Phase, für Wasser-in-Öl-Emulsionen sind also dementsprechend nur lipophile Tenside oder Partikel geeignet.<sup>[28,29]</sup> Die Herstellung von Emulsionen mit geringer Größe und relativ enger Größenverteilung der dispergierten Tropfen gelingt über das Eintragen von sehr hohen Scherkräften und speziell abgestimmten Emulgatoren in Kombination mit in der dispergierten Phase gelösten Co-Stabilisatoren. Die resultierenden besonders feinen Tröpfchen in solchen Miniemulsionen sind besonders stabil. Im Anschluss entstehen durch Polymerisation bei geeigneten Parametern Nanokapseln, in denen im Monomer lösliche Substanzen, Flüssigkeiten oder Feststoffpartikel eingeschlossen werden können. In Miniemulsionen wird die Diffusion zwischen den dispergierten Tropfen durch den enthaltenen Co-Stabilisator, der nahezu ausschließlich in der dispergierten Phase löslich ist, effektiv unterdrückt. Daher ist das Verfahren auch für Polymerisationssysteme anwendbar, die für klassische Emulsionspolymerisationen schwierig oder unmöglich sind.<sup>[30,31]</sup>

Eine Alternative zur Emulsion bietet die Erzeugung von einzelnen Tropfen mittels einer Düse. Durch Mehrkanaldüsen ist prinzipiell auch die sofortige Erzeugung von Kern-Hülle-Tropfen möglich. Durch diesen Prozess können Kapseln erzeugt werden, wenn in der Tropfenhülle ein Polymer gelöst vorliegt, das nach Eintropfen in ein Härtingsbad unlöslich wird. Bei Verwendung von Einkanaldüsen kann eine Verkapselung dagegen durch Eintropfen in eine kontinuierliche Phase und anschließende Grenzflächen- oder *In-situ*-Polymerisation erfolgen, wodurch auch quervernetzte Polymerschichten erzeugt werden können. Die Kapselgröße wird maßgeblich durch die ursprüngliche Tropfengröße vorgegeben.<sup>[22]</sup> Die Herstellung kleiner Tropfen mit Volumen im Pikoliterbereich, entsprechend Durchmessern zwischen etwa 10 und 120  $\mu\text{m}$ , ist allein durch gravitationsgesteuerte Abschnürung nicht möglich. Sie gelingt jedoch mit einer dünnen Glaskapillare, die mittels eines sie röhrenförmig umgebenden Piezo-Aktors so kontrahiert werden kann, dass an der Düsenöffnung kleine Tropfen durch die innerhalb der Flüssigkeit entstehende Druckwelle ausgestoßen werden.<sup>[32]</sup> Auf diese Weise können monodisperse Mikrotropfen erzeugt werden.<sup>[33]</sup> Emulsionen sind dagegen immer in gewissem Maße polydispers. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Düsen zur Mikrokapselherstellung ist, dass hier auf Emulgatoren verzichtet werden kann, die sonst mit den die Kapselwand bildenden reaktiven Spezies um die Grenzfläche konkurrieren können.<sup>[28]</sup>

Mikro- und zunehmend auch Nanokapseln werden heute in funktionellen Beschichtungen, Tinten, Klebstoffen, Nahrungsmitteln, Kosmetika und mehr und mehr auch für pharmazeutische

und biomedizinische Anwendungen verwendet.<sup>[30]</sup> Als Verkapselungsmaterialien wurden neben rein organischen Polymeren oder Wachsen auch anorganische Sol-Gel-Systeme oder hybride Polymere (siehe auch Kap. 2.7) untersucht. Für diese Sol-Gel-Verkapselungen wurden hauptsächlich verschiedene Emulsionstechniken verwendet.<sup>[25,34]</sup> Ein Verfahren zur Verkapselung von sehr vielfältigen flüssigen oder pastösen Substanzen innerhalb von anorganisch-organischen Hybridpolymerhüllen durch Photopolymerisation von organisch vernetzbaren Seitengruppen wurde von T. Ballweg *et al.*<sup>[35]</sup> beschrieben. Diesem Prozess, der sehr ähnliche Hüllmaterialien verwendet wie die vorliegende Arbeit, liegt eine von der Herstellung von Hohlfasern abgeleitete Co-Extrusion zugrunde. Die so bisher erreichten Kapseldurchmesser liegen im Bereich weniger Millimeter.

Zur Mikroverkapselung anorganischer Latentwärmespeichermaterialien (vgl. Kap. 2.1) wurden bereits unterschiedliche Ansätze verfolgt. In den meisten Fällen wurden feste LWS-Partikel beschichtet. Dazu wurden entweder mehrere Schichten konsekutiv durch rein physikalische Verfahren aufgebracht<sup>[36–38]</sup> oder auf den Partikeloberflächen Vernetzungsreaktionen durch Kombination mehrerer Harzkomponenten ausgelöst.<sup>[39–41]</sup> D. Elberfeld<sup>[42]</sup> untersuchte die Mikroverkapselung von festen Salzhydrat-Partikeln in Siloxanhüllen. Dazu wurden von ihr insbesondere Monoalkyltrialkoxysilane mit langen hydrophoben Seitenresten auf der Oberfläche der Salzhydrate anorganisch hydrolysiert und kondensiert. Die Vernetzung wurde dabei durch Reaktion mit dem im Salzhydrat enthaltenen Kristallwasser ausgelöst.<sup>[43]</sup> R. Glausch<sup>[44]</sup> beschreibt dagegen die Verkapselung anorganischer LWS bei Temperaturen oberhalb ihres Schmelzpunktes. Er wandte einen Mischfällungsprozess an, der anorganische Schichten bestehend aus Oxiden, Oxidhydraten oder Hydroxiden erzeugte. Zusätzlich verwendete er dazu Organoalkoxysilane mit Amino-, Epoxy- oder Methacryloxygruppen, die als Kupplungsreagenzien einerseits über Siloxanbrücken mit dem LWS und andererseits mittels der polymerisierbaren organischen Gruppen auch mit dem Trägermedium aus wahlweise Polyester oder Polyurethan chemische Bindungen knüpfen sollten.

## 2.3 Polymerisationen an Grenz- und Oberflächen in flüssiger Phase

Grenzflächen wurden erstmals von J. W. Gibbs<sup>[45]</sup> mathematisch beschrieben als scharf definierte Ebenen zwischen zwei homogenen Phasen. E. A. Guggenheim und N. K. Adam<sup>[46]</sup> erweiterten dieses Bild, indem sie statt einer infinitesimal dünnen Grenzschicht eine Grenzphase mit räumlicher Ausdehnung postulierten, innerhalb der sich die Eigenschaften senkrecht zur Phasengrenze allmählich verändern. Diese Vorstellung wurde inzwischen experimentell untermauert: An Phasengrenzen verändern sich Stoffeigenschaften und Zusammensetzung kontinuierlich und in der Regel stellen sich keine Gleichgewichtskonzentrationen ein.<sup>[47]</sup> Die

Breite der Grenzphase ist systemabhängig und beträgt in der Regel einige Moleküldurchmesser. Entscheidend für Eigenschaften, Stofftransporte und Reaktionen im Bereich der Grenzfläche sind Adsorption und Desorption von Molekülen aus den beiden Volumenphasen.<sup>[48,49]</sup>

Um an flüssig-flüssig-Grenzflächen durch Polymerisation Schichten herzustellen, muss die Vernetzungsreaktion nur an der Grenzfläche möglich oder zumindest dort stark bevorzugt sein. Die älteste und theoretisch umfassend untersuchte Strategie dafür stellt die Grenzflächenpolykondensation dar, die erstmals von P. W. Morgan *et al.*<sup>[50]</sup> beschrieben wurde. Dabei reagieren zwei komplementäre Monomere, die in zwei nicht mischbaren Phasen gelöst sind, ausschließlich alternierend miteinander. Typisches Beispiel ist die Stufenreaktion eines Amins aus einer wässrigen Lösung mit einem, in einem hydrophoben organischen Lösungsmittel gelösten, Säurechlorid zu Polyurethan. Wenn die komplementären Monomere jeweils ausschließlich in einer der beiden Phasen enthalten sind, beginnt die Polykondensation notwendigerweise an der Grenzfläche. In der Realität können jedoch lediglich Monomere mit relativ hohen und entgegengesetzten Verteilungskoeffizienten in den beiden Phasen eingesetzt werden. Daher liegt der Ausgangspunkt der Polymerisation meist nahe der Grenzfläche in der organischen Phase. Bei Verkapselungen nach diesem Mechanismus kann die Hüllbildung nach der Anfangsphase in zwei weitere Stufen gegliedert werden, nämlich die Bildung einer primären Membran und das anschließende Wachstum zur endgültigen Schicht.<sup>[27]</sup> Sobald sich die primäre Membran gebildet hat, sind die beiden Monomere durch diese voneinander getrennt. Für weiteres Schichtwachstum muss daher die Polymerschicht für mindestens eines der Monomere weiterhin permeabel sein, sodass sich auf einer ihrer Oberflächen eine Reaktionszone ausbilden kann, die zunehmend in die kontinuierliche Phase hineinwandert. Diese Reaktionszone ist in der schematischen Zeichnung einer durch Grenzflächenkondensation entstehenden Kapsel in Abb. 2.3 mit **4** bezeichnet und liegt in den meisten Fällen wiederum auf der Seite des organischen Mediums. Mit wachsender Schichtdicke sinkt jedoch zunehmend die Monomer-Diffusionsrate, wodurch das Schicht-Wachstum verlangsamt wird und schließlich bei Erreichen einer bestimmten Enddicke endet.<sup>[27,51,52]</sup>

Für die Mikroverkapselung aktiver Substanzen ergibt sich bei Verwendung der Grenzflächenkondensation der grundsätzliche Nachteil, dass immer ein Monomer in ausreichender Menge in der zu verkapselnden Phase löslich sein muss. Dies ist bei der *In-situ*-Polymerisation nicht der Fall.<sup>[22]</sup> Bei dieser Methode können alle Monomere und Katalysatoren vor der Polymerisation ausschließlich in der kontinuierlichen Phase vorliegen. In ihrer klassischen Form beruht die *In-situ*-Polymerisation auf der Unlöslichkeit des entstehenden Polymers in beiden Phasen und seiner Abscheidung im Bereich der Phasengrenzen.

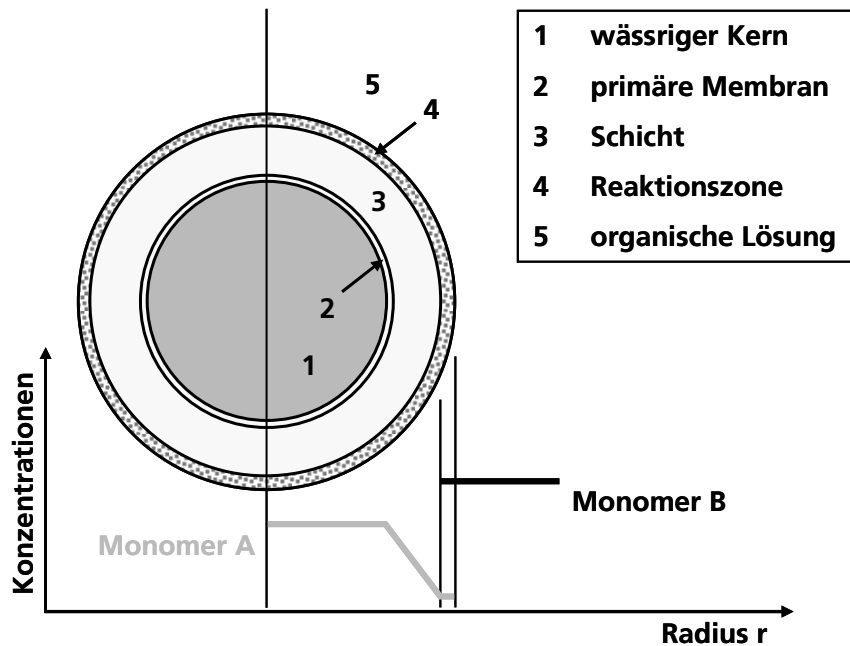


Abb. 2.3: Schematische Skizze einer durch Grenzflächenkondensation entstehenden Kapsel mit innerer wässriger Phase (in Anlehnung an Lit.<sup>[51]</sup> mit Genehmigung von Elsevier).

Wünschenswert für eine effektive Verkapselung ist jedoch eine zusätzliche Triebkraft für die bevorzugte Polymerisation an der Grenzfläche. Zu diesem Zweck sind in jüngerer Zeit verschiedene Strategien entwickelt worden. H. Rehage *et al.*<sup>[53]</sup> beschreiben die radikalische Kettenpolymerisation an Öl-Wasser-Grenzschichten von amphiphilen Monomeren. Sie arbeiteten mit sehr hydrophoben organischen Phasen, in denen die verwendeten Monomere nur in geringen Mengen gelöst werden konnten, da diese an ihren polymerisierbaren Acrylatgruppen relativ polaren Charakter aufwiesen. Weil die Monomere außerdem ein hydrophobes Rückgrat besaßen, adsorbierten sie bevorzugt an der Grenzfläche und erreichten so nur dort eine ausreichende Konzentration für eine deckende Vernetzung. Die Ausbildung der entstehenden dünnen Filme konnte ausgehend von den Adsorptionseigenschaften der Monomere und durch Verfolgung der rheologischen Veränderungen während der Vernetzung an der Grenzschicht umfangreich beschrieben werden.<sup>[54]</sup> Eine bevorzugte Polymerisation an flüssig-flüssig-Grenzflächen kann außerdem durch den Einsatz von grenzflächenaktiven Initiatoren auch mit nicht amphiphilen Monomeren erreicht werden. In diesem Fall adsorbieren die Initiator-moleküle bevorzugt an der Grenzfläche und lösen dort örtlich begrenzt die Vernetzung aus.<sup>[55]</sup> Eine weitere Möglichkeit für radikalische Kettenpolymerisationen sind wasserlösliche Persulfat-Initiatoren, deren Fragmente als hydrophile Kopfgruppe an der wachsenden Polymerkette verbleiben und eine Ankerfunktion an der Grenzfläche übernehmen.<sup>[30,56]</sup> Alternativ können Polymerisationen auch durch Initiatorsysteme bestehend aus zwei Komponenten gestartet werden, die getrennt den beiden Phasen zugegeben werden, sodass die die Vernetzung auslösenden reaktiven Spezies wiederum nur an der Grenzfläche erzeugt werden.<sup>[57]</sup>



Das allgemeine Konzept solcher grenzflächeninitiierten Oberflächenpolymerisationen ist für feste Kernmaterialien bereits in vielfältigen Abwandlungen umfassend etabliert, da dort die initiierenden Zentren chemisch auf der Oberfläche immobilisiert werden können. Dabei wurde bisher jedoch meist die Synthese sogenannter Polymerbürsten angestrebt und nur selten über vernetzte Systeme berichtet.<sup>[58]</sup> S. Kizilel *et al.*<sup>[59]</sup> berichten über die theoretische Beschreibung der Schichtdickenentwicklung im Rahmen einer oberflächeninitiierten, quervernetzten, radikalischen Polymerisation auf festen Substraten zur Simulierung von Zellverkapselungen. Ihre Ergebnisse legen eine zeitliche Schichtdickenentwicklung nahe, die derjenigen von Grenzflächenpolykondensationen sehr ähnlich ist. Auch in diesem System nahm die Schichtdicke zunächst zügig zu und im späteren Verlauf flachte ihr Wachstum ab, bis schließlich eine bestimmte Enddicke erreicht wurde. Dieses Verhalten kann in diesem Fall mit der zunehmend limitierten Diffusion des Photoinitiators durch die Membran erklärt werden, analog der abnehmenden Diffusion von Monomeren bei klassischen Grenzflächenpolykondensationen.

## 2.4 Statistische Beschreibung vernetzender Stufenpolymerisationen

Polymerisationen können bezüglich ihres Mechanismus in zwei Klassen unterteilt werden: Ketten- und Stufenpolymerisationen. Organische Kettenpolymerisationen treten nur zwischen ungesättigten Monomeren, wie etwa Acrylaten, auf. Der Prozess beginnt mit der Aktivierung eines Monomers, indem ein reaktives Radikal- oder seltener ein ionisches Zentrum entsteht. Daraufhin bildet sich eine wachsende Polymerkette aus, an die in rascher Folge Monomere addiert werden, bis eine Desaktivierungsreaktion das Kettenwachstum stoppt. Bei diesem Prozess besteht die Reaktionsmischung während der gesamten Zeit beinahe vollständig aus unveränderten Monomeren und großen Makromolekülen.<sup>[60]</sup>

Im Gegensatz dazu reagieren in Stufenpolymerisationen schrittweise Paare von funktionellen Gruppen aus Monomeren oder Oligomeren miteinander, wodurch neue chemische Gruppen entstehen, die in der ursprünglichen Monomermischung nicht vorhanden waren. Solche Stufenpolymerisationen verlaufen klassischerweise zwischen einem Nukleophil und einem Elektrophil als Kondensationsreaktionen, bei denen ein kleines stabiles Molekül, in vielen Fällen Wasser, als Nebenprodukt abgespalten wird. Es gibt jedoch auch einige Beispiele für Stufenpolymerisationen, in denen reine Additionsreaktionen ablaufen und kein Nebenprodukt eliminiert wird. So reagieren Isocyanate mit Alkoholen oder Aminen zu Urethanen bzw. Harnstoffen und Thiole reagieren mit vielen Alkenen in radikalischen Stufenwachstumsprozessen.<sup>[60,61]</sup> In Stufenpolymerisationen reagieren funktionelle Gruppen aus Oligomeren verschiedenster Größen stöchiometrisch miteinander.<sup>[60]</sup> Die Reaktionen sind in flüssiger Phase vergleichsweise langsam

und in der Regel nicht diffusionskontrolliert. Daher besitzen intermolekulare Reaktionsschritte Geschwindigkeitsgesetze zweiter Ordnung und intramolekulare Schritte Gesetze erster Ordnung.<sup>[62]</sup>

Wenn die Funktionalität  $f$  der Monomere einer Stufenpolymerisation im Durchschnitt größer als zwei ist, entstehen dreidimensionale, quervernetzte Strukturen. In derartigen Systemen steigt zu einem bestimmten Zeitpunkt im Verlauf der Reaktion die Viskosität oder Zähigkeit der Reaktionsmischung stark bis auf einen theoretisch unendlich hohen Wert an, nachdem sie zuvor nur langsam zugenommen hat. Dieses scharf definierte Ereignis wird als Gelpunkt (GP) bezeichnet und mit der Entstehung eines infiniten, die ganze Probe durchspannenden, Netzwerkes erklärt.<sup>[63,64]</sup> Dabei vergrößern sich innerhalb eines engen Bereichs der Umsetzung die größten Cluster der Reaktionsmischung um mehrere Größenordnungen und wachsen schließlich zu einem Gel zusammen. Die übrigen Oligomere im verbleibenden Sol wachsen anschließend in das entstandene Gel hinein.<sup>[65]</sup>

Ein Zusammenhang zwischen dem Wert der Konversion oder Reaktionslaufzahl  $x$ , dem Polymerisationsgrad  $X_N$  und der durchschnittlichen Funktionalität des Systems  $f_{avg}$  wurde basierend auf der stöchiometrischen Reaktionsweise erstmals von W. H. Carothers<sup>[64]</sup> hergestellt. Der Wert der Konversion  $x$  liegt definitionsgemäß zwischen null zu Beginn der Reaktion und eins bei vollständigem Umsatz. Der Polymerisationsgrad  $X_N$  ist gleich dem Quotienten aus den Molekülanzahlen vor ( $N_0$ ) und nach ( $N_E$ ) der Reaktion und ist eng verknüpft mit dem Zahlenmittel der Molmasse  $M_N$ , das sich als Produkt von  $X_N$  und der Monomermasse ergibt. Die Carothers'sche Gleichung ergibt sich ausgehend von dem Ansatz, dass die Konversion gleich der Anzahl der Gruppen, die reagiert haben, geteilt durch die Anzahl der Gruppen, die hätten reagieren können:<sup>[63,64]</sup>

$$x = \frac{2(N_0 - N_E)}{N_0 \cdot f_{avg}} = \frac{2 - 2 \cdot \frac{N_E}{N_0}}{f_{avg}} \stackrel{\text{mit } X_N = \frac{N_0}{N_E}}{=} \frac{2 - 2 \cdot \frac{1}{X_N}}{f_{avg}} = \frac{2}{f_{avg}} - \frac{2}{X_N \cdot f_{avg}} \quad (2.1)$$

Die durchschnittlichen Funktionalität  $f_{avg}$  wird dabei nach Carothers als Zahlenmittel berechnet:

$$f_{avg} = \frac{\sum N_i \cdot f_i}{\sum N_i} \quad (2.2)$$

Um die kritische Umsetzung  $x_c$  am Gelpunkt zu berechnen, nahm Carothers weiterhin an, dass dann der Polymerisationsgrad  $X_N$  unendlich groß wird:<sup>[63,64]</sup>

$$x_{c,Car} = \lim_{X_N \rightarrow \infty} \left[ \frac{2}{f_{avg}} - \frac{2}{X_N \cdot f_{avg}} \right] = \frac{2}{f_{avg}} \quad (2.3)$$

Nach Gleichung (2.3) tritt damit in einer stufenpolymerisierenden Probe der Gelpunkt ein, sobald genau eine intermolekulare Verknüpfung pro ursprünglichem Monomermolekül entstanden ist und somit alles polymerisierbare Material zu einem riesigem Molekül verknüpft wurde.<sup>[66]</sup> Diese Gleichung wurde einige Jahre später von S. H. Pinner<sup>[67]</sup> erweitert für unstöchiometrische Reaktionsmischungen, bestehend aus  $N_A$  Molekülen mit insgesamt  $n_A$  funktionellen Gruppen A und  $N_B$  Molekülen mit insgesamt  $n_B$  Gruppen B, in denen B im Überschuss vorliegt ( $n_B > n_A$ ). Für jede Art funktioneller Gruppe gilt jeweils  $n_i = f_i \cdot N_i$ . Die Erweiterung basiert auf der Überlegung, dass in einer solchen Mischung auch nur maximal die Menge an funktionellen Gruppen B reagieren kann, die der Anzahl der Unterschusskomponentenmenge  $n_A$  entspricht. Damit kann die durchschnittliche Funktionalität  $f_{avg}$  solcher Systeme umformuliert werden zu

$$f_{avg} = \frac{2 \cdot N_A \cdot f_A}{N_A + N_B} = \frac{2 \cdot n_A}{\frac{n_A}{f_A} + \frac{n_B}{f_B}} \quad (2.4)$$

und durch Einsetzen des Ausdrucks (2.4) in Gleichung (2.3) ergibt sich für Überschuss von B,  $n_B > n_A$ , schließlich:

$$x_{c,Car} = \frac{1}{f_A} + \frac{n_B}{f_B \cdot n_A} \quad (2.5)$$

Ausgehend von der Beobachtung, dass die Vergelung experimentell zumeist deutlich vor der von Carothers postulierten kritischen Konversion erfolgt, wurde von P. J. Flory<sup>[66]</sup> ein anderer Ausdruck für die Berechnung von  $x_c$  formuliert. Florys Ansatz beruht auf der Annahme, dass in Stufenpolymerisationen alle identischen Gruppen auch in den unterschiedlich großen Oligomeren immer gleich reaktiv sind und unabhängig voneinander ausschließlich intermolekular reagieren (Flory-Prinzip). Im Rahmen dieser Vereinfachungen konnte Flory mit statistischen Methoden eine Beziehung für die Konversion herleiten, bei der ein infinites Netzwerk entsteht, indem sich  $q$  Ketten oder Kettensegmente gerade in mehr als  $q$  Ketten

verzweigen. Für den Spezialfall, dass zwei komplementäre Monomertypen mit gleicher Funktionalität größer als zwei ( $f_A = f_B > 2$ ) miteinander reagieren, ergibt sich folgender Zusammenhang:<sup>[60,63,66]</sup>

$$x_{c,Fl} = \frac{1}{f-1}. \quad (2.6)$$

Für Fälle mit mehr als einer Art von Verzweigung ( $f_A \neq f_B$ ) empfahl Flory den Ausdruck  $(f-1)$  durch einen geeigneten Durchschnittswert zu ersetzen, gewichtet gemäß der Anzahl funktioneller Gruppen pro jeweiliger Verzweigung.<sup>[68]</sup>

Eine umfassende Verallgemeinerung für die statistische Beschreibung des Gelpunktes in Stufenpolymerisationen, die nicht nur anwendbar ist, wenn  $f_A \neq f_B$ , sondern die auch gleichzeitig für unstöchiometrische Reaktionsmischungen ( $n_A \neq n_B$ ) gilt, gelang im Folgenden W. H. Stockmayer.<sup>[69]</sup> Er konnte für Polymerisationen, die dem Flory-Prinzip gehorchen, die Molekularverteilung aller Spezies mit kombinatorischen Methoden mathematisch formulieren. Den Gelpunkt definierte er als den Zeitpunkt, an dem das Massenmittel der Molekülmasse  $M_w$  für die wahrscheinlichste Verteilung unendlich groß wird.<sup>[62,69]</sup> Das Massenmittel der Molekülmasse  $M_w$  wichtet im Gegensatz zu  $M_n$  größere Polymermoleküle innerhalb der Verteilung stärker, daher gilt für polydisperse Polymere immer  $M_w > M_n$ . Da viele Polymer-eigenschaften verstärkt von den größeren enthaltenen Molekülen abhängen, ist das Massenmittel  $M_w$  oft ein besserer Indikator für das Verhalten der Mischung als  $M_n$ .<sup>[63]</sup> Für die kritische Konversion am Gelpunkt erhielt Stockmayer folgende Beziehung:<sup>[69]</sup>

$$x_{c,St} = \frac{1}{\sqrt{(n_A/n_B) \cdot (f_A - 1) \cdot (f_B - 1)}}. \quad (2.7)$$

Dieser Ausdruck für  $x_c$  geht im entsprechenden Spezialfall in denjenigen von Flory (Gleichung (2.6)) über. Gleichung (2.7) kann auch für Monomermischungen verwendet werden, die eine Funktionalitätsverteilung besitzen, indem auch für die Funktionalitäten  $f_A$  und  $f_B$  die entsprechenden Massenmittel gebildet werden:<sup>[69]</sup>

$$f_{avg,A/B,St} = \frac{\sum_i f_{A/B,i}^2 \cdot N_{A/B,i}}{\sum_i f_{A/B,i} \cdot N_{A/B,i}} = \frac{\sum_i f_{A/B,i} \cdot n_{A/B,i}}{\sum_i n_{A/B,i}}. \quad (2.8)$$

Während Gleichung (2.5) nach Carothers und Pinner die tatsächliche Konversion am Gelpunkt überschätzt, da der größte Cluster in einer Polymerisationsmischung größer ist als  $M_N$  und daher früher ein infinites Netzwerk ausbildet, wird eben dieser Fehler durch die Annahmen von Flory und Stockmayer überwunden. Weil deren Berechnungen jedoch auf der Vernachlässigung von intramolekularen Zyklisierungen beruhen, die in realen Systemen die Konversion erhöhen, ohne das System dem Gelpunkt näher zu bringen, unterschätzt Gleichung (2.7) die reale kritische Konversion. Beide Ansätze in Kombination geben daher ein theoretisches Konversionsintervall vor, indem experimentelle Werte in den meisten Fällen näherungsweise mittig liegen.<sup>[63]</sup> Der Ausdruck für  $x_c$  von Stockmayer (Gleichung (2.7)) konnte nachfolgend in identischer Form auch auf anderen Wegen im Rahmen des Flory-Prinzips hergeleitet werden. M. Gordon<sup>[70]</sup> verwendete dazu eine abstrakte Beschreibung des Stufenpolymerisationsprozesses über stochastische Kaskadenprozesse und vektorielle wahrscheinlichkeitserzeugende Funktionen. C. W. Macosko und D. R. Miller<sup>[71]</sup> erreichten das gleiche Ziel später über eine deutlich einfachere rekursive Beschreibung ausgehend von elementaren Wahrscheinlichkeiten.

Basierend auf Gleichung (2.7) formulierten K. Dušek *et al.*<sup>[72]</sup> das kritische molare Verhältnis (*critical molar ratio*, CMR). Es beschreibt den relativen Überschuss einer Monomerkomponente in unstöchiometrischen Mischungen, jenseits dessen das System nicht mehr vergelen kann. Bei unstöchiometrischen Verhältnissen über diesem CMR werden stattdessen lediglich lösliche, hochverzweigte Polymercluster gebildet:<sup>[72,73]</sup>

$$\frac{1}{CMR_{St}} = \left[ \frac{n_A}{n_B} \right]_{crit} = \frac{1}{(f_A - 1)(f_B - 1)}. \quad (2.9)$$

Dieser Ausdruck für das CMR ist, verursacht durch die Vereinfachungen des Flory-Prinzips, systematisch zu groß.

Der statistische Ansatz wurde bis heute deutlich häufiger zur Beschreibung von quervernetzenden Stufenpolymeren herangezogen, als derjenige nach Carothers<sup>[64]</sup>, da er umfassendere Möglichkeiten zur Erweiterung bietet.<sup>[63]</sup> Erweiterungen sind insbesondere für Systeme nötig, die das Flory-Prinzip<sup>[66]</sup> verletzen. Die Gründe dafür können in Nah- und Fernwirkungseffekte unterteilt werden. In die erste Kategorie kann der Einschalen substitutionseffekt (*first shell substitution effect*, FSSE), eingeordnet werden. Er tritt auf, wenn die durch Polymerisation neu gebildeten Gruppen über induktive, sterische oder andere Effekte die Reaktivität benachbarter noch nicht reagierter Gruppen beeinflussen. Dies ist typisch für viele aromatische Monomere sowie für die Reaktion von primären Aminen mit Epoxiden.<sup>[62]</sup> Durch getrennte Beschreibung der

Reaktivitäten, etwa der primären und der durch einmalige Reaktion mit Epoxid bereits gebildeten sekundären Aminogruppen, können solche FSSE noch relativ einfach theoretisch erfasst werden. Sobald jedoch Fernwirkungseffekte auftreten, wird die theoretische Beschreibung erheblich komplizierter und rein analytisch schnell unmöglich. Denn für eine wirklich umfassende Beschreibung wäre es nötig, die Einflüsse aller Oligomerspezies und gegebenenfalls vorhandener Lösemittelmoleküle aufeinander einzeln zu formulieren. In diese zweite Kategorie komplexer, nicht idealer Systeme fällt auch die theoretische Einbeziehung von intramolekularen Reaktionen, für die die Kenntnis aller relativen Konformationen der verbleibenden polymerisierbaren Gruppen in allen Oligomeren notwendig wäre.<sup>[62]</sup>

Jenseits der klassischen statistischen Betrachtungsweise existieren noch andere Methoden zur Beschreibung der Vernetzung in Stufenpolymerisationen. Darunter sind insbesondere kinetische Modelle und die Perkolationstheorie von Bedeutung. Kinetische Ansätze beruhen auf der Herleitung und numerischen Lösung von Stoffbilanzgleichungssystemen unendlicher Größe.<sup>[62]</sup> Das Perkolationsmodell beschreibt dagegen die Polymerisation als zufällige Bindungsknüpfung zwischen benachbarten Monomeren, die im Rahmen der statischen Näherung Plätze in einem periodischen Gitter besetzen.<sup>[74]</sup> Auch diese Theorien bedürfen jedoch zur Anwendung auf reale Systeme immer gewisser Annahmen und Näherungen. Daher existiert bisher keine generelle quantitative Beschreibung für nichtideale Stufenpolymerisationen und die Näherungen im Rahmen des Flory-Prinzips sind immer noch eine sinnvolle, einfache und gut etablierte Beschreibung für die Mehrheit nichtaromatischer organischer Systeme.<sup>[62,75]</sup>

## 2.5 Experimentelle Definition und Charakterisierung des Gelpunktes

Der Begriff „Gel“ wurde anhand von phänomenologischen Merkmalen geprägt und bezeichnet daher eine Vielzahl von Materialzuständen.<sup>[76,77]</sup> Gemeinsam sind ihnen „ein ausgeprägtes elastisches Verhalten und der Besitz einer kontinuierlichen inneren Struktur makroskopischer Dimension von gewisser Dauerhaftigkeit“. Basierend auf strukturellen Kriterien können Gele in vier Klassen unterteilt werden:<sup>[77]</sup>

1. Geordnete lamellare Strukturen, wie etwa flüssigkristalline Mesophasen,
2. vollständig ungeordnete kovalente Polymernetzwerke,
3. überwiegend ungeordnete physikalisch aggregierte Polymernetzwerke und
4. partikuläre ungeordnete Strukturen.

Im Folgenden sollen ausschließlich Gele des zweiten Typs betrachtet werden. Sie besitzen ein weit verzweigtes dreidimensionales Polymernetzwerk, gebildet aus kovalent verbundenen

Struktureinheiten, welches den gesamten dem System zur Verfügung stehenden Raum durchspannt. Das Netzwerk ist homogen und frei von geordneten Teilbereichen. Sein Molekulargewicht wird als unendlich angesehen.<sup>[77]</sup>

Der Gelpunkt (GP) während einer Vernetzungsreaktion ist definiert als der früheste Zeitpunkt, an dem sich in der Probe ein makroskopisches, infinites Netzwerk ausbildet. Dieses Ereignis geht einher mit der Bildung einer Polymerfraktion, die unlöslich ist in allen Lösemitteln, sofern diese nicht zur chemischen Zersetzung der kovalenten chemischen Struktur des Gels fähig sind.<sup>[63]</sup> Außerdem verliert das System am Gelpunkt sein Fließvermögen. Generell empfehlen sich daher rheologische Methoden zur experimentellen Detektion des Gelpunktes. Eine ältere Methode ist etwa, den Zeitpunkt zu bestimmen, an dem Gasblasen nicht mehr in der Reaktionsmischung aufsteigen können.<sup>[63]</sup>

Viele gängige rheologische Methoden sind jedoch zur genauen Bestimmung des Gelpunktes nicht geeignet, da das Polymer dort keine Flüssigkeit mehr ist, aber auch noch kein Feststoff. Der größte Cluster der Reaktionsmischung erreicht gerade dort unendliche Größe und dieses sogenannte kritische Gel kann nach mechanischen Störungen noch vollständig relaxieren, allerdings nur noch innerhalb unendlicher Zeit.<sup>[78]</sup> Die dynamische Viskosität ist daher bereits unendlich groß und der Gleichgewichtsmodul noch null. Für rheologische Untersuchungen im Bereich des Gelpunktes wurde demnach eine Materialfunktion benötigt, die auf alle Stoffformen – Flüssigkeiten, Festkörper und den Übergangszustand dazwischen – anwendbar sein musste.<sup>[78]</sup> Eine geeignete Messmethode stellt die oszillierende Scherung bei kleinen Amplituden (*small amplitude oscillatory shear*, SAOS) dar. Die resultierende Materialgröße ist der komplexe Schubmodul  $G^*$ . Die Probe wird sinusförmig einer bestimmten Schubspannung  $\tau$  (Seitendruck) ausgesetzt. Nach einer kurzen Anlaufphase antwortet die Probe mit Deformationen  $\gamma$  identischer sinusförmiger Frequenz, allerdings mit einer gewissen Phasenverschiebung  $\delta$ .<sup>[78,79]</sup> Zwischen Schubmodul  $G^*$ , Schubspannung  $\tau$  und Deformation  $\gamma$  gilt folgende Beziehung:

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)}. \quad (2.10)$$

Wichtig ist dabei, dass mit Auslenkungen innerhalb des linear viskoelastischen Bereichs (LVE) gemessen wird. Nur innerhalb des LVE sind Schubspannung und Deformation zueinander proportional und die Deformationen reversibel. Die Phasenverschiebung  $\delta$  liegt zwischen null bei rein elastischem Verhalten und  $90^\circ$  (bzw.  $\pi/2$ ) in idealviskosen Newton'schen Flüssigkeiten. Für viskoelastische Materialien beschreibt  $\delta$  den relativen Anteil von viskosem und elastischem

Verhalten. Es ist jedoch zu beachten, dass der gemessene Wert zusätzlich vom Verhältnis der Messfrequenz zu den charakteristischen Relaxationszeiten der Probe abhängt. Das Verhalten jedes viskoelastischen Materials kann innerhalb des LVE näherungsweise theoretisch beschrieben werden. Dies ist möglich durch verschiedene Kombinationen von Hooke'schen Federn, entsprechend dem elastischen Verhalten, und Newton'schen Dämpfungsgliedern, die das viskose Verhalten des Materials vertreten (vgl. Abb. 2.4 (a)).

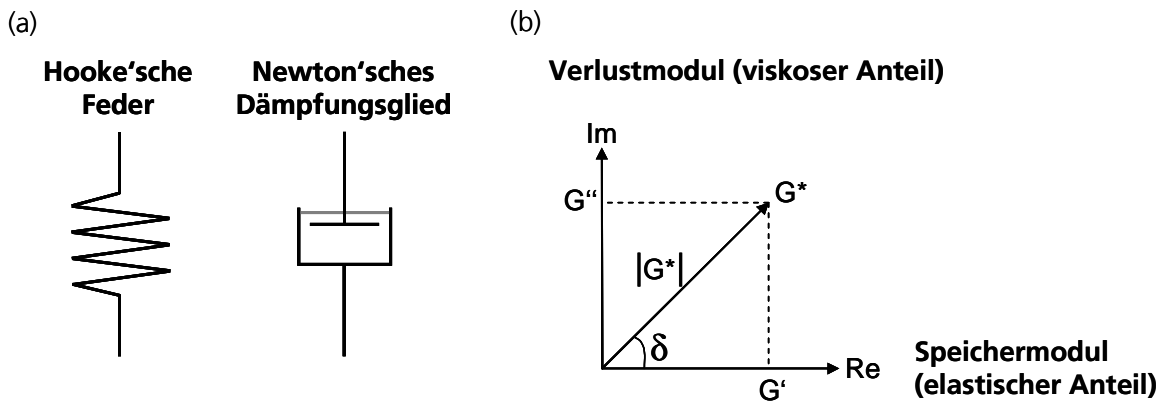


Abb. 2.4: (a) Schematische Skizze der Grundbausteine zur theoretischen Beschreibung viskoelastischer Materialien. (b) Darstellung des komplexen Schubmoduls  $G^*$ , sowie der entsprechenden Komponenten auf Real- und Imaginärachse.

Für den Grenzfall unendlicher derartiger Glieder ergibt sich ein kontinuierliches Relaxationszeit-spektrum. Mathematisch ergeben sich zwei Komponenten von  $G^*$ , der dem viskosen Verhalten entsprechende Verlustmodul  $G''$  (Imaginärteil) und der den elastischen Anteil repräsentierende Speichermodul  $G'$  (Realteil), welche schematisch in Abb. 2.4 (b) dargestellt sind.<sup>[79,80]</sup> Zwischen den Komponenten  $G''$  und  $G'$  des komplexen Schubmodul  $G^*$  und der Phasenverschiebung  $\delta$  bestehen folgende Beziehungen:

$$G'' = \sin \delta \cdot \frac{\tau_{\max}}{\gamma_{\max}} \quad (2.11)$$

und

$$G' = \cos \delta \cdot \frac{\tau_{\max}}{\gamma_{\max}} \quad (2.12)$$

Eine weitere wichtige Größe ist der Verlustfaktor  $\tan \delta$ , für den gilt:



$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}. \quad (2.13)$$

In diesem Zusammenhang wird eine Analogie der Beschreibung linearer Viskoelelastizität zu in elektrischen Schaltkreisen angelegten Spannungen erkennbar. Elektrische Widerstände, an denen Energie dissipiert, entsprechen dabei den Newton'schen Dämpfungsgliedern und Kondensatoren, die Energie speichern, den Hooke'schen Federn.<sup>[79,80]</sup>

Für rheologische Oszillationsmessungen sind verschiedene Probengeometrien möglich. Neben Systemen bestehend aus konzentrischen Zylindern und der Platte/Platte-Geometrie ist vor allem der Kegel/Platte-Aufbau verbreitet, der in Abb. 2.5 schematisch skizziert ist.

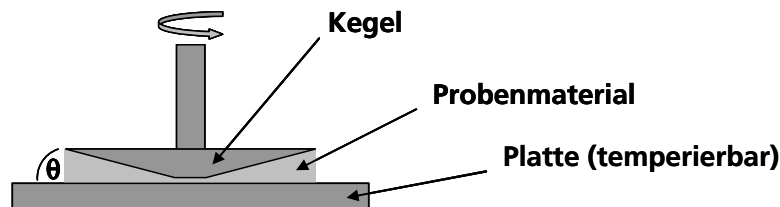


Abb. 2.5: Schematischer Aufbau der Kegel/Platte-Messgeometrie eines Rotations- oder Oszillations-Rheometers.

Dafür werden flache Kegel verwendet, deren Spitze abgenommen ist um Reibungsverluste und Materialverschleiß zu verhindern. Der Spalt zwischen Kegel und Platte wird exakt so eingestellt, dass die virtuelle Kegelspitze die Platte berühren würde. Neben geringer benötigter Probenmenge, einfacher Reinigung und vergleichsweise seltenem Auftreten von Luftblasen gibt es bei dieser Messgeometrie einen entscheidenden Vorteil: Für kleine Winkel  $\theta$  ist die eingetragene Scherdeformation im gesamten Kegelspalt nahezu konstant, da sich deren Abhängigkeiten von Spaltweite und Umfangsgeschwindigkeit gerade ausgleichen.<sup>[80]</sup> Um die Vernetzung einer Probe durch rheologische Oszillationsmessungen zu verfolgen, kann die Entwicklung der Moduln  $G''$  und  $G'$  im Verlauf der Zeit relativ einfach bei konstanter Messfrequenz verfolgt werden. Zu Beginn der Reaktion ist der Wert von  $G''$  deutlich höher als derjenige von  $G'$ , das Verhalten der Probe ist also vorherrschend das einer Flüssigkeit. Im Verlauf der Vernetzung steigen beide Werte kontinuierlich an. Die Werte von  $G'$  steigen im weiteren Verlauf der Reaktion zunehmend, der Verlustfaktor  $\tan \delta$  durchläuft ein Maximum und der elastische Modul  $G'$  überholt schließlich den viskosen Modul  $G''$ , sodass gegen Ende der Vernetzung die Probe mehrheitlich die Eigenschaften eines Festkörpers zeigt.<sup>[80]</sup>

Für die Identifizierung des exakten Gelpunktes durch derartige Messungen erschienen zunächst verschiedene Kriterien denkbar. P. G. Babayevsky *et al.*<sup>[81]</sup> verwendeten das Maximum des

Verlustfaktors  $\tan\delta$  als Kriterium, um den theoretischen Gelpunkt zumindest näherungsweise zu bestimmen.<sup>[82,83]</sup> C.-Y. M. Tung und P. J. Dynes<sup>[84]</sup> schlugen den Kreuzungspunkt der Moduln  $G''$  und  $G'$  vor, bemerkten jedoch auch, dass dieser eine Abhängigkeit von der verwendeten Messfrequenz zeigte. Damit konnte es sich nicht exakt um den gesuchten invarianten Übergangspunkt handeln.<sup>[78]</sup> D. Harran und A. Laudouard<sup>[85,86]</sup> vertraten die Hypothese, die Gelierung gehe mit einer messbaren Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit des Verlustmoduls  $G''$  einher, die jedoch sofern erkennbar nur graduell erfolgt. Ein entscheidender Durchbruch gelang schließlich F. Chambon und H. H. Winter<sup>[87-89]</sup> an stabilisierten Proben, deren Vernetzung zu verschiedenen Zeitpunkten der Umsetzung durch Inaktivierung des Katalysators gestoppt werden konnte. An diesen konnten sie zeigen, dass am Gelpunkt für beide Moduln ein Skalierungsgesetz bezüglich der Relaxationszeitenverteilung existiert. Dieses kann durch Messung der Modulwerte in Abhängigkeit von der Messfrequenz  $\omega$  detektiert werden, da durch verschiedene Messfrequenzen unterschiedlich schnelle Relaxationsprozesse angesprochen werden. Der Relaxationsexponent  $n$  ist dabei für beide Moduln immer identisch:

$$G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^n. \quad (2.14)$$

Zunächst ermittelten Chambon und Winter<sup>[87,88]</sup> an Proben mit ausgeglichener Stöchiometrie mehrmals einen Wert von  $n = 1/2$ , wodurch der so bestimmte Gelpunkt immer demjenigen von Tung und Dynes zu entsprechen schien. Im Anschluss zeigte sich jedoch an Proben mit nicht ausgeglichener Stöchiometrie, dass es sich dabei nur um einen Spezialfall handelte. Der Relaxationsexponent  $n$  ist für beide Moduln immer identisch, kann jedoch für verschiedene Proben Werte zwischen null und eins annehmen ( $0 < n < 1$ ). Sein Wert ist dabei ein Materialparameter des kritischen Gels und es gilt folgende einfache Beziehung zur kritischen Phasenverschiebung  $\delta_c$ :

$$n = \frac{2 \cdot \delta_c}{\pi}. \quad (2.15)$$

Dass es sich bei dem bestimmten Übergangspunkt tatsächlich um den gesuchten Gelpunkt handelte, konnte durch das Lösungsverhalten der in ihrer Vernetzung gestoppten Proben gezeigt werden.<sup>[78,89,90]</sup> Neben dem Relaxationsexponenten  $n$  konnten Chambon und Winter noch einen zweiten Parameter des kritischen Gels formulieren, die Gelsteifigkeit  $S$ , in die zusätzlich der Wert des kritischen elastischen Moduls  $G'_c$  eingeht:<sup>[78,88]</sup>

$$S = \frac{G'_c(\omega)}{\omega^n \cdot \Gamma(1-n) \cdot \cos \delta'_c} \quad (2.16)$$

Die in Gleichung (2.16) verwendete Gammafunktion entspricht einer Ausdehnung des Begriffs der Fakultät auf beliebige Zahlen.<sup>[91]</sup> Die Parameter des kritischen Gels  $n$  und  $S$  stehen in gegenseitiger Beziehung zueinander und geben eine Aussage über die Beschaffenheit des jeweiligen kritischen Gels. Eine Erhöhung des Wertes von  $n$  bedingt eine Verringerung von  $S$  und umgekehrt. Hohe Werte für  $n$  und niedrige Gelsteifigkeiten  $S$  ergeben sich für weiche kritische Gele mit offener innerer Struktur. Der Wert  $n = 0$  entspricht dagegen dem Grenzfall eines Hook'schen Festkörpers. Experimentell wurden für stöchiometrisch ausgeglichene Systeme mit hohen Ausgangs-Molekulargewichten Relaxationsexponenten  $n \approx 0,5$  gefunden. Höhere Werte wurden dagegen bei Verwendung kleinerer Präkursoren gemessen sowie in unstöchiometrischen kritischen Gelen bedingt durch viele Netzwerkfehlstellen oder wenn die Monomere durch Zugabe einer nicht reaktiven Spezies verdünnt waren.<sup>[78,92]</sup>

Relaxationsprozesse in Polymeren treten grundsätzlich über weite Zeitskalen-Bereiche auf, die mit der molekularen Größenskala gekoppelt sind. Schnelle Prozesse sind charakteristisch für Relaxationen kleiner Moleküle oder Molekülfragmente, langsame Dynamiken gehören zu makromolekularen Bewegungen. Daher können rheologische Oszillationsmessungen, bei denen in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz  $\omega$  gemessen wird (Frequenzsweep), auch als mechanische Spektroskopie bezeichnet werden.<sup>[93]</sup> Das Auftreten des beschriebenen Skalierungsgesetzes bei kritischen Gelen kann folglich theoretisch mit deren selbstähnlicher, fraktaler Struktur erklärt werden. Diese bedingt das selbstähnliche Relaxationsverhalten über mehrere Größenordnungen.<sup>[92]</sup> Im Rahmen gewisser Annahmen ist es außerdem möglich, aus dem Relaxationsexponenten  $n$  eines kritischen Gels dessen fraktale Dimension  $d_f$  abzuschätzen. Diese setzt das Molekulargewicht eines Polymers in Beziehung zu seiner räumlichen Ausdehnung. Eine Berechnung von  $d_f$  für kritische Gele schlug M. Muthukumar<sup>[94]</sup> im Rahmen des Rouse-Modells<sup>[95]</sup> vor, welches auf der Vernachlässigung hydrodynamischer Wechselwirkungen beruht und daher gut auf konzentrierte Lösungen angewendet werden kann.

Die Möglichkeit zur Detektion des Gelpunktes über das Skalierungsgesetz gemäß Gleichung (2.14) wurde zunächst an inaktivierten Proben (s.o.) erarbeitet. Diese Inaktivierung der Proben während der Reaktion ist allerdings nur bei einigen wenigen Polymerisations-systemen durchführbar. Es ist jedoch auch möglich, die entsprechenden Messungen während der Vernetzung *in situ* auszuführen. Dazu wird die Probe während der Reaktion einer Sequenz von identischen Frequenzsweeps unterzogen und zwischen den so entstehenden Datenpunkten

extrapoliert. Zur Lokalisierung des Gelpunktes empfiehlt sich eine Auftragung des Verlustfaktors  $\tan\delta(\omega)$  über der Reaktionszeit  $t$ , wozu die Rohdaten zunächst nach aufsteigender Messfrequenz  $\omega$  umgruppiert werden müssen. So ergibt sich eine Schar von Kurven entsprechend den einzelnen Messfrequenzen, die sich am Gelpunkt schneiden, da der kritische Verlustfaktor von  $\omega$  unabhängig ist. Die Gelzeit  $t_{\text{gel}}$  und der kritische Verlustfaktor, aus dem die Parameter des kritischen Gels berechnet werden können, sind dann bequem als Abszisse und Ordinate dieses Schnittpunktes ablesbar. Das beschriebene Vorgehen ist für verhältnismäßig langsame Vernetzungsreaktionen möglich, da die relative Veränderung in der Probe während eines Frequenzdurchlaufs mit der Messdauer  $\Delta t$  möglichst gering sein sollte. Zur Gewährleistung dieser Bedingung wurde als Kenngröße die sogenannte Mutationszahl  $N_{\text{mu}}$  definiert:<sup>[96]</sup>

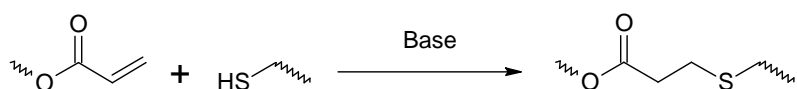
$$N_{\text{mu}} = \frac{\Delta t}{G} \cdot \frac{\partial G}{\partial t} \quad (2.17)$$

Um die Veränderungen der Probe innerhalb eines Frequenzsweeps vernachlässigen zu können, sollte die Mutationszahl  $N_{\text{mu}}$  Werte von 0,1 bis 0,2 nicht übersteigen.<sup>[92,93]</sup> Diese und andere experimentelle Einschränkungen, wie die Gefahr zu hoher Deformationen bei niedrigen Frequenzen resultierend aus geringen Drehmomentwerten, beschränken den *in situ* experimentell zugänglichen Frequenzbereich üblicherweise auf drei bis vier Dekaden. Zur Verkürzung der Einzelmessdauer  $\Delta t$  ist es noch möglich, gleichzeitig mehrere Frequenzen in eine Probe einzubringen und die einzelnen Komponenten der Antwort via Fourier-Transformation zu berechnen. Allerdings ist die Zahl der simultan möglichen Frequenzen stark dadurch begrenzt, dass die Summe der Deformationsamplituden die Grenzen des LVE nicht überschreiten darf.<sup>[93]</sup>

## 2.6 Michael-Typ-Addition von Acrylaten und Thiolen

Michael-Additionen sind konjugierte Additionen von stabilisierten Anionen oder Nukleophilen an aktivierte (elektronenarme) Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen, im klassischen Fall an diejenigen in  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen.<sup>[97]</sup> Sie sind benannt nach A. Michael, der diesen Reaktionstyp zuerst systematisch beschrieb.<sup>[98]</sup> Wenn die addierenden Nukleophile keine Enolate sind, sondern durch Heteroatome angreifen, wie etwa im Falle von Amininen, Thiolen oder Phosphinen, werden die Reaktionen auch oft als Michael-Typ-Additionen bezeichnet. Diese Umsetzungen verlaufen sehr selektiv und unter milden Reaktionsbedingungen und erreichen hohe Umsetzungsgrade.<sup>[99]</sup> Sie können daher als sogenannte *Click*-Reaktionen klassifiziert werden.<sup>[100]</sup>

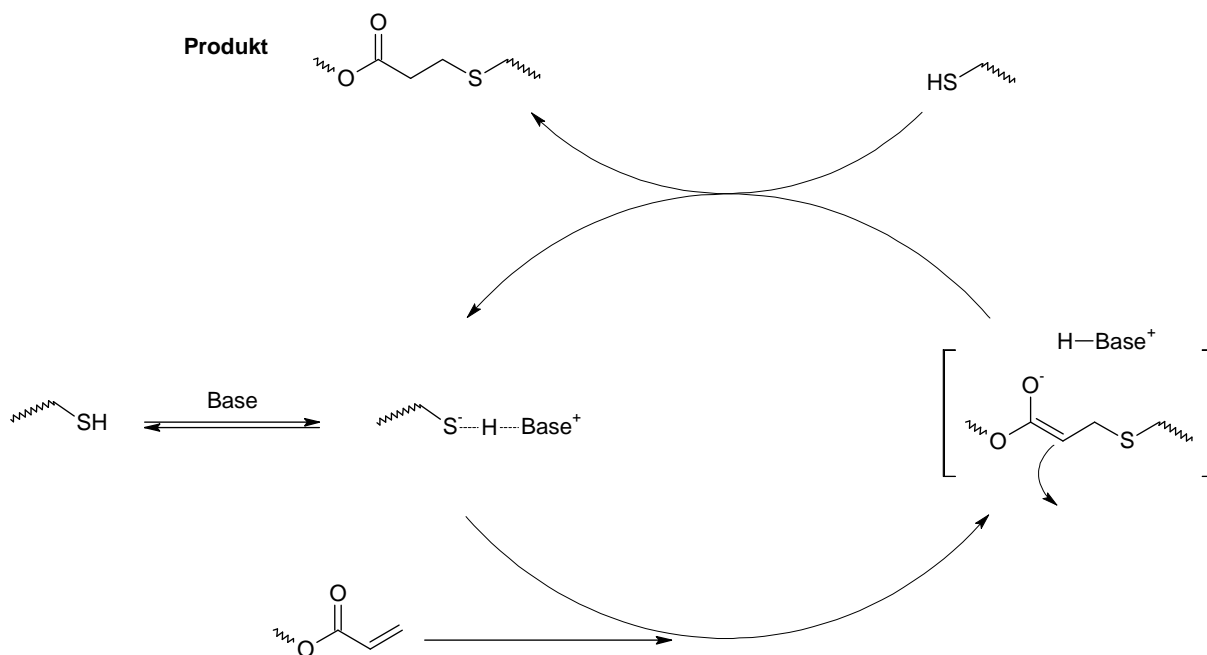
Bei Verwendung von Thiolen sind meist die korrespondierenden Thiolate die als Michael-Donoren aktiven Spezies.<sup>[99]</sup> Diese sind wie Thiole gute, weiche Nucleophile. Thiole sind deutlich acider als die homologen Alkohole und besitzen  $pK_s$ -Werte um 10.<sup>[101,102]</sup> Zur Katalyse von Thiol-Michael-Additionen eignen sich daher schwache Basen, wie etwa tertiäre Amine.<sup>[99]</sup> Typische  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen, die als Michael-Akzeptoren geeignet sind, stellen u.a. Acrylate, die Ester der Acrylsäure, dar.<sup>[101]</sup> Reaktionsschema 2.1 zeigt schematisch die Michael-Typ-Addition zwischen einem Acrylat und einem Alkylthiol.



Reaktionsschema 2.1: Michael-Typ-Addition zwischen einem Acrylat (Acr) und einem Thiol (RSH) zu einem 3-Mercaptoetherpropionat. Die Schlangenlinien bezeichnen die Positionen nicht gezeigter Molekülbereiche.

Der Mechanismus dieser basenkatalysierten Michael-Typ-Additionen zwischen Acrylaten und Thiolen verläuft in mehreren Schritten: Nach der Reaktion des Thiols mit der Base zum freien Thiolat oder Ionenpaar erfolgt die konjugierte Addition an die C=C-Bindung des Acrylates. Dabei entsteht als Intermediat ein stark basisches Carbanion oder Esterenolat ( $pK_s \approx 25$ ), das im abschließenden Schritt schnell durch unreaktiertes Thiol zum Produkt protoniert wird und so einen katalytischen Zirkel in Gang setzt, wie er in Reaktionsschema 2.2 skizziert ist.<sup>[101,103]</sup>

Die Art der in diesem Mechanismus auftretenden Intermediate ist wesentlich vom Reaktionsmedium abhängig. In Wasser oder anderen stark protischen Medien entstehen im ersten Schritt freie Thiolationen und deren anschließender nukleophiler Angriff an der C=C-Bindung ist geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion. Daher weisen solche Umsetzungen eine Reaktionsordnung von zwei auf und sind je erster Ordnung bezüglich des Thiolats und des Olefins.<sup>[104]</sup> Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann stark abhängig vom pH-Wert, der die Lage des vorgelagerten Gleichgewichtes und damit die Konzentration der Thiolationen bestimmt.<sup>[105]</sup>



Reaktionsschema 2.2: Skizze des Mechanismus der Michael-Typ-Addition zwischen Acrylaten und Thiolen in Form eines katalytischen Zirkels.<sup>[101,103]</sup> Die Schlangenlinien bezeichnen die Positionen nicht gezeigter Molekülbereiche.

In unpolaren Lösungsmitteln treten dagegen keine freien Thiolate auf, stattdessen bilden Thiol und Base Komplexe. Dabei kann es sich um Ionenpaare, einfache Wasserstoffbrücken-Addukte oder ein Gemisch beider Formen handeln. Diese Komplexe reagieren in allen Fällen im Folgenden mit dem Olefin unter Bildung einer C–S-Bindung. Dieser Schritt ist wie in polaren Medien geschwindigkeitsbestimmend. Dadurch beträgt die Gesamtreaktionsordnung in diesem Fall drei – erster Ordnung bezüglich Thiol, Alken und Base. Dieser termolekulare Mechanismus erfordert durch die vorgelagerte Wechselwirkung von Thiol und Base keine trimolekularen Zusammenstöße, die generell sehr unwahrscheinlich sind.<sup>[104,106]</sup>

Neben diesen umfassend untersuchten basenkatalysierten Additionen wurden in jüngerer Zeit auch Thiol-Michael-Reaktionen beschrieben, die mit Nukleophilen, wie primären Aminen oder Phosphinen, initiiert wurden. Dabei entsteht durch Addition des initiierenden Nukleophils an den Michael-Akzeptor zunächst ein stark basisches Intermediat, das im ersten Schritt durch Deprotonierung den Michael-Donor erzeugt und so den katalytischen Zirkel in Gang setzt.<sup>[103]</sup>

Die jeweiligen Molekülstrukturen der Reaktanden bewirken Einflüsse auf die allgemeine Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei spielen sterische und elektronische Faktoren oft ineinander, sodass generelle Aussagen erschwert werden. Die Stärke und der Platzbedarf der verwendeten Base beeinflussen naturgemäß die Gleichgewichtsschritte der Reaktion. Methacrylate sind ferner für angreifende Nukleophile deutlich unattraktiver als Acrylate, verursacht vor allem durch den

positiven induktiven Effekt der  $\alpha$ -Methylgruppe, der das entstehende anionische Intermediat destabilisiert. Zusätzlich ist eine sterische Hinderung durch diese Methylgruppe denkbar. Für verschiedene Thiole wurde schließlich berichtet, dass einfache Alkylthiole langsamer reagieren als solche, die neben der SH-Funktion zusätzliche Alkylreste oder Esterfunktionen besitzen.<sup>[103,106]</sup>

Denkbare Nebenreaktionen im Mechanismus aus Reaktionsschema 2.2 sind einerseits eine anionische Homopolymerisation von Acrylaten (Acr) und andererseits die Bildung von Disulfidbrücken. Beide Reaktionen sind unter basischen Bedingungen möglich, aber nicht bevorzugt, und verfälschen den stöchiometrischen Gesamtumsatz Acr:SH.<sup>[99,107,108]</sup> Anionische Kettenpolymerisationen von Acrylaten werden klassischerweise bei tiefkalten Temperaturen mit Alkylolithiumreagenzien unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. M. T. Reetz und R. Ostarek<sup>[107]</sup> berichten jedoch, dass diese Reaktion auch bei Umgebungstemperaturen synthetisch möglich ist. Interessant ist dabei in diesem Zusammenhang, dass sie Thiolate als Initiatoren verwendeten. Auch unter für die Kettenbildung optimierten Bedingungen – Arbeiten unter Sauerstoffausschluss, Verwendung von Alkylthiolaten mit sterisch anspruchsvollen Tetraalkylammonium-Gegenionen, einem Verhältnis von Acrylat zu Thiolat von 10:1 und Verdünnung mit geeigneten Lösungsmitteln – gelang ihnen jedoch lediglich die Synthese von Oligomeren mit Kettenlängen von  $m \leq 12$ .

Im Verlauf der letzten Jahre haben Michael-Additionen zunehmend als Synthesestrategie für Polymere an Aufmerksamkeit gewonnen. Insbesondere die Kombination von Acrylaten mit Thiolen bietet deutliche Vorteile gegenüber der bisher weit verbreiteten radikalischen Kettenpolymerisation von Acrylaten allein.<sup>[61,99]</sup> Deren Neigung zur Sauerstoff-Inhibierung und die Vergelung schon bei niedrigen Konversionen führen oft zu Problemen in der Anwendung.<sup>[61]</sup> Aus der Tatsache, dass hohe Anteile der Vernetzung erst nach dem Gelpunkt erfolgen, resultieren neben niedrigeren Endumsetzungsgraden auch höhere mechanische Spannungen durch Vernetzungsschrumpfung. Ein grundsätzlicher Nachteil der Verwendung von Thiolen für technische Polymere ist dagegen ihr unangenehmer Geruch. Dieser tritt jedoch hauptsächlich bei flüchtigen Thiolen auf oder ist auf Verunreinigungen durch flüchtige Edukte zurück zu führen und kann daher durch geeignete Auswahl des verwendeten Thiols und Anpassung der Syntheseprozesse stark reduziert werden.<sup>[61,99]</sup>

Da Thiol-Michael-Additions-Polymerisationen als Stufenwachstumsprozesse (vgl. Kap. 2.4) verlaufen, müssen Monomere mit jeweils mehreren funktionellen Gruppen verwendet werden, um makromolekulare Strukturen oder sogar Netzwerke erzeugen zu können.<sup>[99,103]</sup> Wichtig ist, von diesen Thiol-Michael-Polymerisationen zu unterscheiden, dass Acrylate mit Thiolen auch über radikalische Polymerisation vernetzt werden können. Solche Reaktionen verlaufen jedoch

über einen Mechanismus, der aus einer Mischung aus Stufen- und Kettenwachstum besteht. Dieses Verhalten beruht auf der Tatsache, dass die radikalische Acrylathomopolymerisation schnell genug ist, um mit der radikalischen Stufenreaktion zwischen Thiolen und Acrylaten zu konkurrieren. Ein Grund dafür ist, dass Thiylradikale elektrophilen Charakter besitzen und daher ihr Angriff an der elektronenarmen Acrylat-Doppelbindung erschwert ist.<sup>[109,110]</sup>

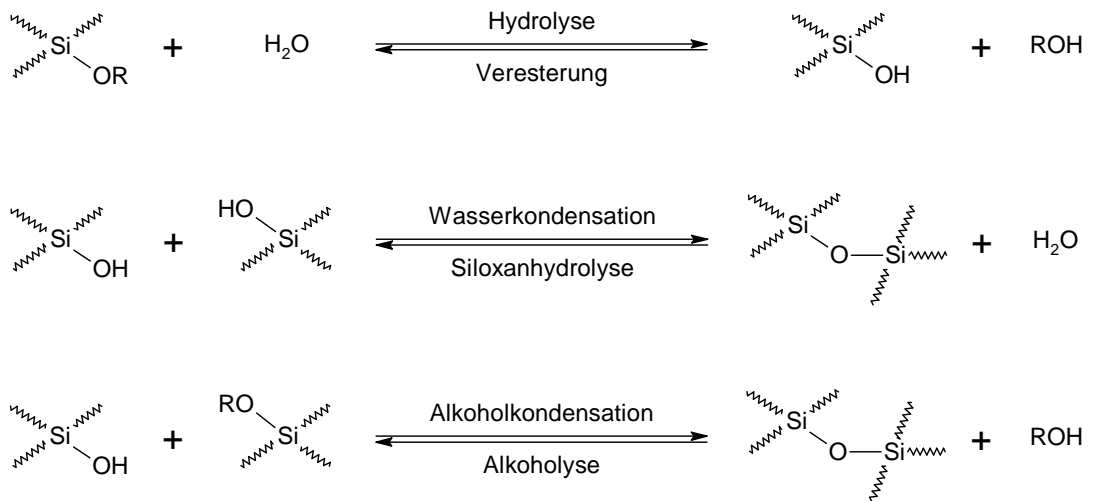
Konkret wurden Michael-Typ-Polymerisationen zwischen Acrylaten und Thiolen bisher vor allem für biomedizinische Anwendungen untersucht, da sie unter physiologischen Bedingungen möglich sind. In phosphat-gepufferter Saline können so schnell hochvernetzte Hydrogele hergestellt werden, ohne dass giftige Nebenprodukte auftreten.<sup>[99,105,111]</sup> Außerdem wurde die Reaktion zur Oberflächenmodifizierung von makroskopischen Substraten und Partikeln verwendet, die zuvor mit Thiolen oder Acrylaten funktionalisiert worden waren.<sup>[112,113]</sup> F. Cellesi *et al.*<sup>[114,115]</sup> kombinierten die Thiol-Michael-Polymerisation mit einem physikalischen Gelierungsprozess zur Hydrogel-Verkapselung von lebenden Zellen. Mit diesem „Tandem-Prozess“ konnten sie unter Verwendung einer Düse, die den Strahl der zu verkapselnden Flüssigkeit mittels Vibration im Ultraschallbereich in monodisperse Tropfen aufbrach, Mikrokapseln mit einem äußeren Durchmesser von 900 µm und einem Kerndurchmesser von 200 µm herstellen.

## 2.7 Sol-Gel-Prozess und anorganisch-organische Hybridpolymere

Die Hydrolyse und anschließende Kondensation von Metallalkoxiden in Lösung zu anorganischen polymeren Strukturen wird als Sol-Gel-Prozess bezeichnet.<sup>[116]</sup> Am häufigsten werden als Ausgangsmaterialien für diesen Prozess Siliciumalkoxide zur Herstellung von Gläsern oder (Glas-)Keramiken verwendet. Silicium ist das häufigste Metall in der Erdkruste und Polysilikate kommen auch natürlich in Form von etwa Opalen und Achaten vor. Die erste Synthese von künstlichen Polysiloxanen gelang M. Ebelmen schon vor 1850.<sup>[116–118]</sup>

Die Hydrolyse und Kondensation von Siliciumalkoxiden erfolgt als stufenweise Abfolge von Hydrolyse- und Kondensationsschritten bei Gleichgewichtsbedingungen. Der erste Schritt ist die Hydrolyse von Si–OR-Bindungen durch nukleophilen Angriff von Wasser. Zumeist beginnt dann die Kondensation bereits, bevor die Hydrolyse abgeschlossen ist. Die einzelnen Kondensationsschritte können unter Abspaltung von Wasser erfolgen oder alternativ unter Abspaltung von Alkohol. Alle Teilreaktionen verlaufen über pentakoordinierte Intermediate oder Übergangszustände. Die Gesamtreaktion kann in Form von Einzelschritten inklusive deren jeweiligen Rückreaktionen formuliert werden, wie in Reaktionsschema 2.3 dargestellt.<sup>[116,117,119]</sup>





Reaktionsschema 2.3: Wesentliche Einzelschritte der Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilanen nach Lit.<sup>[116]</sup> Die Schlangenlinien bezeichnen die Positionen nicht gezeigter Molekülbereiche.

Zur Beschleunigung der Reaktion werden in der Regel Katalysatoren zugesetzt. Dazu eignen sich neben Mineralsäuren wie Salzsäure und Basen, auch Fluoride oder bestimmte Metallkomplexe. Bei Säurekatalyse werden Alkoxygruppen protoniert und so der Angriff des Nucleophils Wasser am dann elektrophileren Siliciumzentrum erleichtert. Unter Basenkatalyse sind dagegen Hydroxidationen die angreifenden Spezies, die grundsätzlich nucleophiler als Wasser sind. Eine ähnliche Rolle übernehmen auch Fluoridionen, sodass partiell fluoridierte Siliciumalkoxide als Intermediate entstehen, die im Anschluss durch Reaktion mit Wasser den Katalysator wieder freisetzen.<sup>[116,117,120]</sup> Weiteren Einfluss auf die Reaktion und die dabei entstehenden polymeren Strukturen haben neben der Wahl des Katalysators und dem sich daraus ergebenden pH-Wert der Reaktionsmischung auch die Größe der Alkoxysubstituenten in den verwendeten Silanen, die Art und Menge des verwendeten Lösungsmittels, die Wassermenge sowie Temperatur und Druck.<sup>[116,117]</sup> Die Bedeutung einzelner Einflussfaktoren kann außerdem zu verschiedenen Zeitpunkten im Reaktionsverlauf erheblich variieren. Generell verläuft die Reaktion bei Säurekatalyse über positiv und unter Basen- oder Fluorid-Katalyse über negativ geladene Intermediate oder Übergangszustände. Mit steigendem Kondensationsgrad werden durch induktive Effekte zunehmend negative Zwischenstufen oder Übergangszustände stabilisiert und positive Zwischenstufen oder Übergangszustände destabilisiert. Als Folge daraus entstehen im sauren Milieu eher offene Netzwerke, da gering vorkondensierte Kettenenden bevorzugt reagieren. Bei höheren pH-Werten ergeben sich dagegen eher partikuläre Strukturen, da bevorzugt an bereits hochkondensierten Zentren erneut Kondensationsschritte ablaufen.<sup>[116,117]</sup> Die in einem Sol-Gel-System vorhandene Wassermenge beeinflusst maßgeblich die Lage der Gleichgewichtskonzentrationen der in Reaktionsschema 2.3 dargestellten Reaktionsschritte und

die Löslichkeit der unterschiedlichen Oligomere im System begrenzt darüber hinaus die Möglichkeiten zur Restrukturierung von unter kinetischer Kontrolle gebildeten Produkten.<sup>[116,117]</sup>

Mechanistisch betrachtet verläuft die auf die Hydrolyse folgende anorganische Kondensation von Alkoxysilanen als Stufenreaktion. Die Anwendung der Theorien, die dazu in Kap. 2.4 beschrieben worden sind, ist jedoch nur bedingt möglich, da sich diese Systeme grundsätzlich durch einen ausgeprägten negativen FSSE und eine starke Tendenz zu Zyklisierungen auszeichnen. Dadurch bilden sie zu Reaktionsbeginn bevorzugt kleine, hochkondensierte polyedrische Intermediate aus, die erst im Anschluss zu einem infiniten Netzwerk kondensieren. Außerdem trägt auch die Tatsache, dass diese Monomere vor der eigentlich vernetzenden Kondensationsreaktion in der Reaktionsmischung hydrolysieren müssen, zu ihrem nicht idealen Stufenkondensationsverhalten bei. So variieren die effektiven Funktionalitäten zusätzlich im Verlauf der Reaktion abhängig von den relativen Reaktionsraten zwischen Hydrolyse und Kondensation. Aus den genannten Gründen werden für Alkoxysilan-Sol-Gel-Systeme außerordentlich hohe kritische Konversionen  $x_c$  beobachtet.<sup>[121,122]</sup>

Anstelle von Tetraalkoxysilanen können für den Sol-Gel-Prozess auch Organoalkoxysilane verwendet werden. Da die Si-C-Bindung hydrolysestabil ist, hat das immense Auswirkungen auf die gebildeten Produkte und es entstehen anorganisch-organische Hybridmaterialien. Auch die Reaktionskinetik wird durch Organosubstitution stark beeinflusst. Neben allgemein vorherrschenden sterischen Effekten ist dabei auch eine Abhängigkeit von elektronischen Einflüssen erwiesen. Der positive induktive Effekt von Alkylgruppen bewirkt eine Stabilisierung von positiven Intermediaten. Unter Säurekatalyse wird daher die Hydrolyse beschleunigt, während sie im Basischen verlangsamt wird.<sup>[116,117]</sup> Bei Verwendung von Organosilanen mit funktionellen Gruppen im organischen Rest beeinflusst zusätzlich deren Charakter das Hydrolyse- und Kondensationsverhalten.<sup>[123]</sup>

Wenn die organischen Substituenten der Silane polymerisierbare Gruppen enthalten, wird es möglich, zusätzlich zum anorganischen Sol-Gel-Netzwerk in den Hybridmaterialien ein zweites, organisches, Netzwerk auszubilden. Derartige Hybridpolymere wurden am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung entwickelt und werden als ORMOCER<sup>®e</sup> bezeichnet. Durch ihre starken kovalenten Bindungen zwischen den anorganischen und organischen Strukturelementen unterscheiden sie sich deutlich von vielen anderen Hybridmaterialien, in denen nur schwache Wechselwirkungen zwischen anorganischen und organischen Phasen existieren. Auf Basis dieses Unterscheidungskriteriums werden ORMOCER<sup>®e</sup> als Klasse II-Hybride bezeichnet, im Gegensatz zu etwa organischen Polymeren, in die anorganische Partikel nur eingebettet sind (Klasse I-

Hybride). ORMOCER®e besitzen eine homogene, amorphe Struktur ohne erkennbare Phasenseparationen und zeigen im ausgehärteten Zustand duroplastisches Verhalten.<sup>[9,116,124–126]</sup>

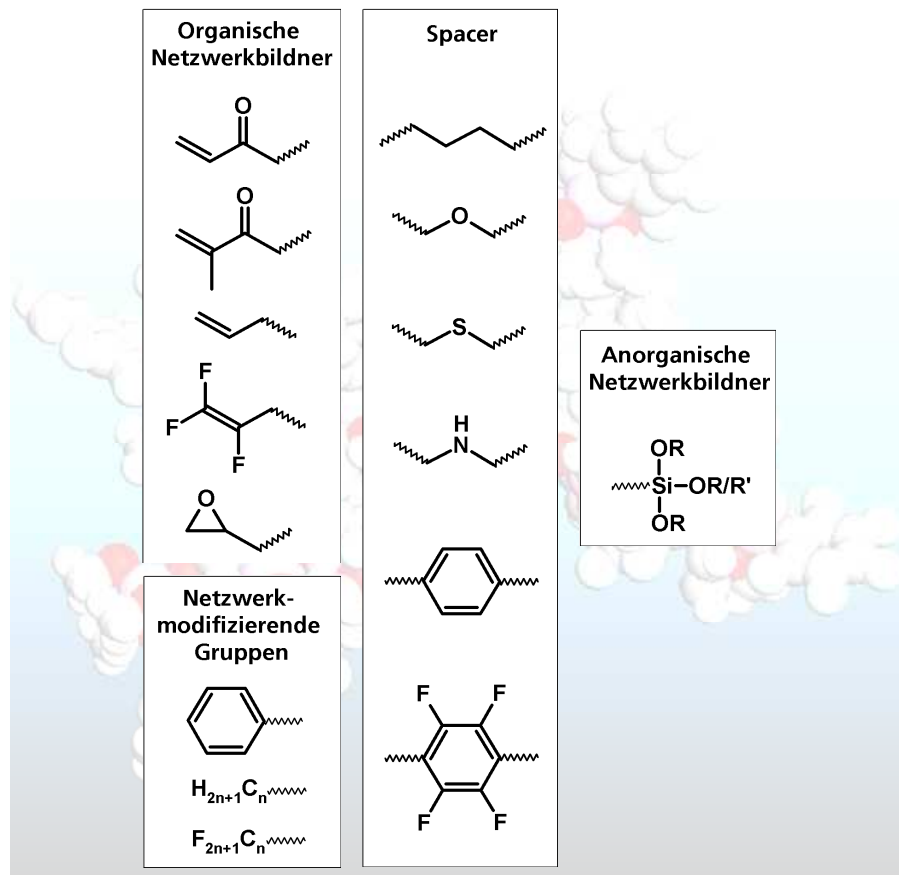


Abb 2.6: Schematische Darstellung der möglichen Molekularstrukturen von ORMOCER®en. Die Schlangenlinien bezeichnen hier Verknüpfungspunkte der Strukturelemente oder zusätzliche Alkylreste variabler Länge.

Zur Herstellung von ORMOCER®en wird zunächst in einem modifizierten Sol-Gel-Prozess das anorganische Rückgrat so aufgebaut, dass das Material kein Gel bildet und stattdessen ein (meist zähflüssiges) Harz entsteht. Dies kann beispielsweise über die mit wässriger Salzsäure katalysierte Hydrolyse und Kondensation von Organoalkoxysilanen in organischer Lösung geschehen oder über die reine Alkoholkondensation zwischen Organoalkoxysilanen und Organosilanolen in einem nahezu wasserfreien Prozess.<sup>[9,127]</sup> Die große Bandbreite der dabei verwendbaren Struktureinheiten und die resultierenden Konnektivitäten sind schematisch in Abb. 2.6 dargestellt.

Wenn bei der ORMOCER®-Harzsynthese ausschließlich Silane mit zwei hydrolysestabilen Si-C-Bindungen verwendet werden, so besteht das resultierende anorganische Rückgrat nur aus linearen Siloxan-Ketten oder -Ringen, bei Verwendung von Monoalkyltrialkoxysilanen entstehen dagegen auch polyedrische Siloxan-Strukturen. Zur weiteren Modifizierung des anorganischen

<sup>[i]</sup> ORMOCER® - eingetragene Marke der Fraunhofer-Gesellschaft zur Angewandten Forschung e.V.

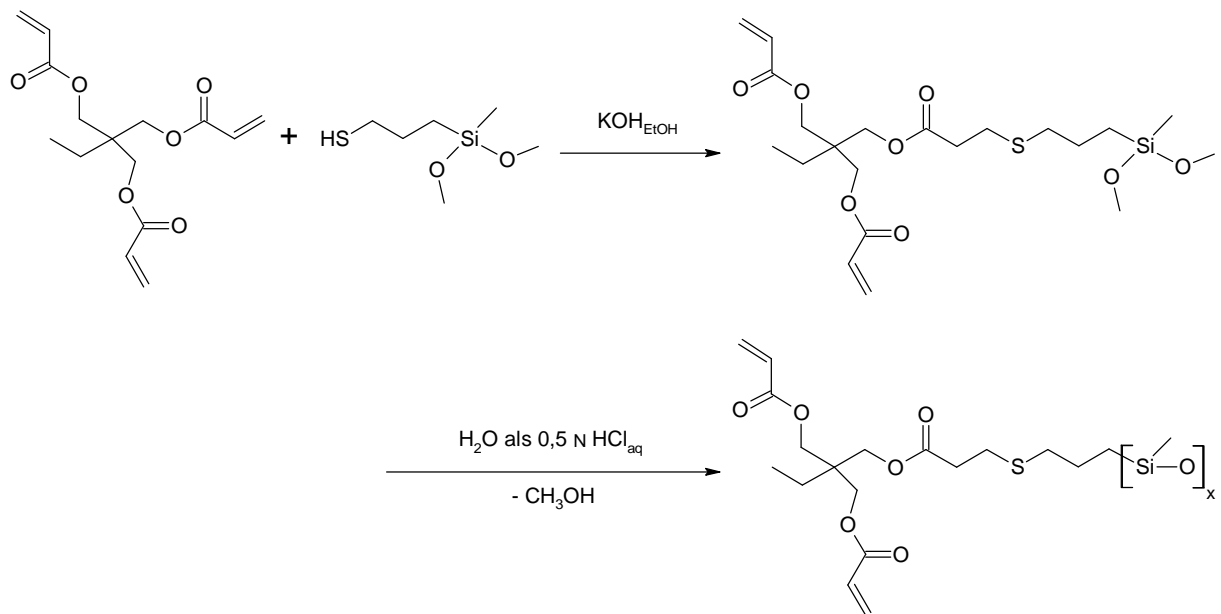
Rückgrats können zusätzlich auch Präkursoren mit anderen Metallatomen, wie etwa Aluminium, Titan oder Zirkonium, während der Synthese zugesetzt werden. Erst im Anschluss wird dann das ORMOCER®-Harz in einem zweiten Schritt organisch polymerisiert, je nach verwendeten funktionellen Gruppen via radikalischer Kettenpolymerisation oder nukleophiler Polyaddition.<sup>[9,116,127,128]</sup>

Die Eigenschaften von ORMOCER®en liegen innerhalb der breiten Spannweite zwischen denjenigen von rein organischen Polymeren und rein anorganischen Gläsern und profitieren von zahlreichen Synergieeffekten.<sup>[129,130]</sup> ORMOCER®e sind in den meisten Fällen farblose Materialien mit interessanten optischen Eigenschaften und zeigen eine hohe chemische und Temperatur-Beständigkeit, ohne dass für ihre Herstellung Hochtemperatur-Prozessschritte nötig sind. Außerdem besitzen sie gute Adhäsionseigenschaften auf vielen Substraten und im Vergleich mit anderen Polymeren hohe Härten und Abriebfestigkeiten.<sup>[9,126]</sup> Ihre Dichten liegen im Bereich von 1,1 bis 1,6 g/cm<sup>3</sup>. Überdies sind ORMOCER®e in der Regel gute Isolatoren und zeigen vergleichsweise geringe Schrumpfung während der organischen Vernetzung.<sup>[9,126]</sup> Einige ORMOCER®e zeichnen sich zudem durch eine gute Biokompatibilität aus.<sup>[131]</sup> Eine weitere interessante Eigenschaft ist die relativ geringe Permeabilität einiger ORMOCER®e gegenüber Aromen, Gasen oder Wasser.<sup>[126]</sup>

ORMOCER®e haben bereits Anwendung als dekorative sowie schützende Beschichtungen und als Füllmaterialien im Dentalbereich gefunden.<sup>[126,129,130]</sup> Weitere Entwicklungen existieren zur Verwendung als Folien, Fasern, Membranen, Partikel oder Volumenmaterialien sowie für Anwendungen in der Mikrooptik, Photonik, Mikroelektronik und Mikromedizin.<sup>[9,126,129,130,132]</sup> Photovernetzbare ORMOCER®e können mittels Zweiphotonen-Polymerisation zu beliebigen dreidimensionalen Strukturen mit Strukturgrößen im *sub*-Mikrometerbereich und bis in den *sub*-100 nm-Bereich vernetzt werden.<sup>[133]</sup> Hochvernetzte ORMOCER®e zeigen außerdem ein hohes Potential als Barrierschichten gegenüber u.a. Wasserdampf. Diese Eigenschaft empfiehlt sie beispielsweise zur Verkapselung wasserempfindlicher elektrischer Bauelemente.<sup>[134,135]</sup> Durch Kombination mit anorganischen SiO<sub>x</sub>-Schichten können sogar ausreichende Barrierewerte für die langfristige Verkapselung von organischen Solarzellen erreicht werden.<sup>[136–138]</sup>

Ein typisches Acrylat-ORMOCER®-Harz, das durch salzsauer katalysierte Hydrolyse und Kondensation aus einem Diorganodimethoxysilan hergestellt wird, ist ORMOCER® IV. Die Synthese dieses Harzes ist schematisch in Reaktionsschema 2.4 dargestellt. Unmittelbar vor der Bildung des anorganischen Rückgrats wird die Gerüststruktur des polymerisierbaren organischen Restes durch eine basenkatalysierte Thiol-Michael-Addition zwischen Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) und (3-Mercaptopropyl)methyldimethoxysilan (MdiMS) aufgebaut. Um bevorzugt das in

Reaktionsschema 2.4 dargestellte Mono-Additionsprodukt zu erhalten, wird dabei TMPTA leicht im Überschuss eingesetzt. Daher enthält das resultierende ORMOCER® IV grundsätzlich etwas freies TMPTA und durch geringfügige Mehrfachadditionen können sich außerdem Additionsisomere ergeben. Dieses Harz wurde zur Herstellung von Beschichtungen und optischen Linsen über photoinduzierte radikalische Kettenpolymerisationsprozesse entwickelt.<sup>[139,140]</sup>



Reaktionsschema 2.4: Bilanzgleichungen der Synthese des Hybridpolymers ORMOCER® IV. Im Anschluss an die durch ethanolische Kaliumhydroxidlösung katalysierte Michael-Addition zwischen Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) und (3-Mercaptopropyl)methyldimethoxysilan (MdiMS) erfolgt ohne Aufarbeitung die salzsaure Hydrolyse und Kondensation.



### 3. Experimentalteil

#### 3.1 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel sind in Tab. 3.1 zusammengefasst und wurden ohne weitere Reinigung oder Trocknung eingesetzt. Einzige Ausnahme bildet (3-Mercaptopropyl)methyldimethoxysilan (MdiMS), das vor Verwendung bei vermindertem Druck destilliert und im Anschluss unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt wurde, um Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft zu unterbinden. Für die Synthesen oder zur Lagerung unter Stickstoffatmosphäre wurde Stickstoff 5.0 der Firma Linde (Reinheit  $\geq 99,999\%$ ) ohne weitere Trocknung verwendet. Für alle Versuche wurde außerdem vollentsalztes Wasser verwendet.

Tab. 3.1: Auflistung der verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel mit Herstellerangabe und Reinheitsgrad.

Hersteller	Stoff
Acros Organics	Brombenzol (PhBr), 99 %
Alfa Aesar	Calciumchlorid $\text{CaCl}_2$ , 99 % Chloroform- $d_1$ $\text{CDCl}_3$ , 99,8 %
Cray Valley Atofina	Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA), SR351 techn.
Fluka	Calciumnitrat-Tetrahydrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , puriss. p.a. ACS $\geq 99\%$ Dikaliumhydrogenphosphat $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , puriss. p.a. ACS $\geq 99\%$ Hydrochinonmonomethylether (HQME), $\geq 98\%$ purum Iod $\text{I}_2$ , $\geq 99,5\%$ Magnesiumchlorid-Hexahydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , puriss p.a. ACS $\geq 99\%$ Mangan-(II)-nitrat-Tetrahydrat $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , purum p.a. $\geq 97\%$ Natriumchlorid $\text{NaCl}$ , puriss. p.a. $\geq 99,5\%$
Grüssing	Natriumcarbonat $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , wasserfrei reinst. 99,5 %
Merck	Ethanol, reinst. Ethylacetat, reinst.
Riedel-de Haën	Essigsäure, 80 %, puriss.
Roth	Dinatriumhydrogenphosphat $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ACS wasserfrei p.a. $> 99\%$
Shin-Etsu	(3-Mercaptopropyl)methyldimethoxysilan (MdiMS), techn.

Tab. 3.1 fortgesetzt.

Hersteller	Stoff
Sigma-Aldrich	Calciumbromid-Hydrat $\text{CaBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 98 %
	Eisen-(III)-nitrat-Nonahydrat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , $\geq 99,99$ %
	Kaliumhydroxid Schuppen KOH, $\geq 90$ %
	Lithiumnitrat $\text{LiNO}_3$ , ReagentPlus® 9–11 % Li
	Magnesiumnitrat-Hexahydrat $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99 % ACS
	Mangan-(II)-chlorid-Tetrahydrat $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $\geq 98$ % ACS Reagenz
	Natriumsulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\geq 99$ % ACS
	Salzsäure rauchend HCl, 37 % ACS
	Toluol, CHROMASOLV® for HPLC, 99,9 %
	Triethylamin $\text{NEt}_3$ , $\geq 99,5$ %
	Zinknitrat-Hexahydrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , zur Synthese, 98 %

## 3.2 Synthesen

### 3.2.1 Herstellung der Salzhydratschmelzen

Zur Herstellung der Carbonatschmelze LWS1 wurden je 4,0 g (27 Gew.-%) wasserfreies Natriumcarbonat in 10,81 g Wasser bei 35 °C vollständig gelöst.

Für die eutektische Salzhydratschmelze LWS2 wurden je 2,035 g (17 Gew.-%) wasserfreies Natriumcarbonat und 1,782 g (15 Gew.-%) wasserfreies Dinatriumhydrogenphosphat in 8,11 g Wasser bei 35 °C vollständig gelöst.

Zur Herstellung der Salzhydratschmelze LWS3 wurden je 2,140 g (17 Gew.-%) wasserfreies Natriumcarbonat und 1,860 g (14 Gew.-%) wasserfreies Natriumsulfat in 8,90 g Wasser bei 35 °C vollständig gelöst.

Für alle weiteren untersuchten Salzhydratmischungen wurden analog wasserfreie Salze oder stabile Hydrate eingesetzt und diese in der entsprechenden Menge Wasser bei 35 °C, soweit möglich, vollständig gelöst.



### 3.2.2 Harzsynthesen

#### Anorganisch-organisches Acrylat-Hybridpolymer

Zur Herstellung des Acrylat-Hybridpolymerharzes (ORMOCER® IV)<sup>[139,140]</sup> wurden 71,1 g (0,240 mol) Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) in 240 ml Ethylacetat gelöst und unter einer Stickstoffatmosphäre 36,1 g (0,200 mol) (3-Mercaptopropyl)methyldimethoxysilan (MdiMS) unter Rühren zugegeben. Danach wurden 13,7 g einer 1 Gew.-%igen ethanolischen Kaliumhydroxidlösung so zugetropft, dass die Temperatur 30 °C nicht überstieg. Nach 10 min Reaktion unter Rühren wurde der vollständige Ablauf der Michael-Typ-Addition dadurch belegt, dass eine essigsaurer Jodlösung durch Zugabe einer Ansatzprobe nicht entfärbt wurde. Daraufhin wurden 5,76 ml wässrige 0,5 N Salzsäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde fünfmal mit je 50 ml Wasser gewaschen, mittels zweimaliger Filtration über einen hydrophoben Filter getrocknet, 7 mg des Inhibitors Hydrochinonmonomethylether (HQME) zugegeben und die Lösemittel sowie das durch die Hydrolyse-Reaktion entstandene Nebenprodukt Methanol unter vermindertem Druck bei 40 °C weitgehend destillativ entfernt.

Ausbeute: 99,7 g (102 %); Viskosität bei 20,0 °C:  $\eta = (16,3 \pm 0,1)$  Pa·s;

<sup>1</sup>H-NMR (400,6 MHz):  $\delta = -0,03$ – $0,14$  (m, 3H, SiCH<sub>3</sub>),  $0,48$ – $0,70$  (m, 2H, SiCH<sub>2</sub>),  $0,70$ – $0,92$  (m, 3H, CCH<sub>3</sub>),  $1,24$ – $1,50$  (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  $1,50$ – $1,67$  (m, 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si),  $2,35$ – $2,50$  (m, 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si),  $2,50$ – $2,75$  (m, 4H, O(O)CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S),  $3,85$ – $4,16$  (m, 6H, CH<sub>2</sub>O(O)C),  $5,69$ – $5,86$  (m, 2H, C(O)CH=CH<sub>2</sub> *trans*),  $5,95$ – $6,11$  (m, 2H, C(O)CH=CH<sub>2</sub>),  $6,25$ – $6,37$  ppm (m, 2H, C(O)CH=CH<sub>2</sub> *cis*); — <sup>13</sup>C-NMR (100,1 MHz):  $\delta = -0,5$  (SiCH<sub>3</sub>),  $7,3$  (CCH<sub>3</sub>),  $14,1$ – $35,4$  (5 CH<sub>2</sub>),  $40,7$  (C(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>),  $64,0$  (C(O)OCH<sub>2</sub>),  $127,6$  (CH<sub>2</sub>CHC(O)O),  $131,2$  (CH<sub>2</sub>CHC(O)O),  $165,7$  (CH<sub>2</sub>=CHC(O)O),  $171,5$  ppm (CH<sub>2</sub>C(O)O); — <sup>29</sup>Si-NMR (79,6 MHz):  $\delta = -23,2$ – $(-21,9)$  (D<sup>2</sup>),  $-21,0$ – $(-20,1)$  (D<sup>2</sup> aus Tetrasiloxan),  $-13,1$ – $(-11,5)$  (D<sup>1</sup>),  $-9,7$ – $(-9,2)$  ppm (D<sup>2</sup> aus Trisiloxan).

#### Anorganisch-organisches Acrylat-Hybridpolymer mit freien Thiofunktionen

Zur erstmaligen Synthese eines Hybridpolymerharzes mit co-kondensierten Acrylat- und Thiofunktionen (ORMOCER® IVa) wurden 14,5 g (0,0489 mol) TMPTA in 50 ml Ethylacetat gelöst und unter einer Stickstoffatmosphäre 3,87 g (0,0215 mol) MdiMS unter Rühren zugegeben. Danach wurden 2,79 g einer 1 Gew.-%igen ethanolischen Kaliumhydroxidlösung so zugetropft, dass die Temperatur 30 °C nicht überstieg. Nach 10 min Reaktion unter Rühren wurde der vollständige Umsatz der Thiolgruppen aus MdiMS in der Michael-Typ-Addition dadurch belegt, dass eine essigsaurer Jodlösung durch Zugabe einer Ansatzprobe nicht entfärbt wurde. Daraufhin wurden 1,2 ml wässrige 0,5 N Salzsäure und unmittelbar im Anschluss weitere 3,49 g (0,0194 mol) MdiMS zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei Umgebungs-

temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde fünfmal mit je 15 ml Wasser gewaschen, mittels zweimaliger Filtration über einen hydrophoben Filter getrocknet, 1,5 mg des Photoinhibitors Hydrochinonmonomethylether (HQME) zugegeben und die Lösemittel sowie das durch die Hydrolyse-Reaktion entstandene Nebenprodukt Methanol unter vermindertem Druck bei 40 °C weitgehend destillativ entfernt.

Ausbeute: 18,91 g (94,6 %); Viskosität bei 20,0 °C:  $\eta = (0,86 \pm 0,01)$  Pa·s;

<sup>1</sup>H-NMR (400,6 MHz):  $\delta = -0,05-0,14$  (m, 3H, SiCH<sub>3</sub>), 0,50–0,67 (m, 2H, SiCH<sub>2</sub>), 0,72–0,92 (m, 3H, CCH<sub>3</sub>), 1,21–1,33 (m, 0,5H, SH), 1,33–1,56 (m, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1,51–1,67 (m, 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 2,39–2,49 (m, 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 2,49–2,73 (m, 2H, O(O)CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 3,85–4,20 (m, 6H, CH<sub>2</sub>O(O)C), 5,70–5,86 (m, 2,5H, C(O)CH=CH<sub>2</sub> *trans*), 5,93–6,15 (m, 2,5H, C(O)CH=CH<sub>2</sub>), 6,21–6,40 ppm (m, 2,5H, C(O)CH=CH<sub>2</sub> *cis*); — <sup>13</sup>C-NMR (100,1 MHz):  $\delta = -0,5$  (SiCH<sub>3</sub>), 7,3 (CCH<sub>3</sub>), 16,1–35,2 (5 CH<sub>2</sub>), 40,8 (C(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 64,0 (C(O)OCH<sub>2</sub>), 127,9 (CH<sub>2</sub>CHC(O)O), 131,2 (CH<sub>2</sub>CHC(O)O), 165,6 (CH<sub>2</sub>=CHC(O)O), 171,5 ppm (CH<sub>2</sub>C(O)O); — <sup>29</sup>Si-NMR (79,6 MHz):  $\delta = -23,1-(-21,9)$  (D<sup>2</sup>), -20,7–(-20,0) (D<sup>2</sup> aus Tetrasiloxan), -13,1–(-12,0) (D<sup>1</sup>), -9,8–(-9,5) ppm (D<sup>2</sup> aus Trisiloxan).

### Mercaptosiloxan

Zur erstmaligen Synthese von (3-Mercaptopropyl)methylsiloxan (MS) wurden 72,1 g (0,400 mol) MdiMS in 200 ml Ethylacetat gelöst und 11,6 ml wässrige 0,5 N Salzsäure bei 28 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 28 °C gerührt. Im Anschluss wurde sie dreimal mit je 60 ml Wasser gewaschen, mittels zweimaliger Filtration über einen hydrophoben Filter getrocknet und die Lösemittel, sowie das durch die Hydrolyse-Reaktion entstandene Nebenprodukt Methanol, unter vermindertem Druck bei 40 °C weitgehend destillativ entfernt.

Ausbeute: 53,51 g (99,6 %); Viskosität bei 20,0 °C:  $\eta = (0,0637 \pm 0,0003)$  Pa·s;

<sup>1</sup>H NMR (400,6 MHz):  $\delta = 0,01-0,11$  (m, 3H, SiCH<sub>3</sub>), 0,56–0,67 (m, 2H, SiCH<sub>2</sub>), 1,27–1,35 (m, 1H, SH), 1,50–1,70 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2,45–2,51 ppm (m, 2H, CH<sub>2</sub>SH); — <sup>13</sup>C NMR (100,1 MHz):  $\delta = -0,6$  (SiCH<sub>3</sub>), 16,1 (SiCH<sub>2</sub>), 27,8, 27,9 ppm (CH<sub>2</sub>); — <sup>29</sup>Si NMR (79,6 MHz):  $\delta = -23,3-(-22,0)$  (D<sup>2</sup>), -20,8–(-20,3) (D<sup>2</sup> aus Tetrasiloxan), -11,3–(-11,2) (D<sup>1</sup>), -9,5–(-9,4) ppm (D<sup>2</sup> aus Trisiloxan).

### 3.2.3 Verkapselungen

Zur Herstellung der Verkapselungs-Harzmischungen wurden TMPTA und MS in den entsprechenden Verhältnissen funktioneller Gruppen Acr:SH oder alternativ ORMOCER® IVa mit 40 Gew.-% Brombenzol verdünnt, um die Dichte der Beschichtungslösung derjenigen der LWS anzugleichen, und die Harzmischungen anschließend in flache Teflonschalen gefüllt. Die klaren flüssigen LWS-Schmelzen wurden mittels einer in Form eines glatten Lanzettschliffs angespitzten

Metallkanüle mit 0,42 mm Durchmesser in die Harzlösungen getropft und die Teflon-Gefäße verschlossen. Die Oberflächenreaktionen erfolgten dann innerhalb von 17 h bei 35 °C unter stetiger Bewegung durch einen Mini-Rocker Shaker MR-1 (Neigungswinkel 7 °, Geschwindigkeit 7,5 min<sup>-1</sup>). Zur Aufarbeitung wurden die Kapseln langsam abgekühlt, die LWS-Kerne der Kapseln bei 3 °C kristallisiert, die Beschichtungslösung abpipettiert, die Kapseln jeweils fünfmal mit Toluol gewaschen und bei Atmosphärenbedingungen getrocknet.

Die Mikroverkapselungen wurden analog durchgeführt, jedoch mit dem Unterschied, dass die Tropfen flüssiger LWS mittels eines piezo-betriebenen Mikrodispensers (MD-K-130/242, Microdrop Technologies) erzeugt wurden und die Oberflächenreaktion ohne Bewegung des Reaktionsgefäßes erfolgte. Die Dosierung der LWS wurde mit folgenden Dosierungsparametern bei etwa 25 bis 35 °C erreicht: Frequenz 100 s<sup>-1</sup>, Pulsbreite 52 µs, Steuerspannung 95–110 V für LWS1 und 145–190 V für LWS2.

### 3.2.4 Volumenpolymerisationen

Zur Untersuchung der Volumenpolymerisationen wurden je 500 mg oder Vielfache davon von homogenen Mischungen aus TMPTA und MS in den entsprechenden Verhältnissen funktioneller Gruppen Acr:SH hergestellt. Zur Initiierung der Michael-Typ-Addition wurde unter Rühren Triethylamin in entsprechender Menge mittels einer Brand Transferpette® S 20 µl *digital* zugegeben.

Für die in Kap. 4.3.3 beschriebenen Volumenpolymerisationen wurden je 20 µl Triethylamin zu 500 mg entsprechender Mischungen bestehend aus je einem Acrylat- und einem Thiolmonomer in 5 ml Rollrandgläsern unter Rühren zugegeben und mit einem Polyethylendeckel verschlossen. Die Polymerisationsreaktionen erfolgten dann innerhalb von 17 h bei 35 °C. Im Anschluss daran wurden die Reaktionsmischungen mittels Begutachtung ihres Fließverhaltens und anhand von Lösungsexperimenten in Ethylacetat im Hinblick auf eine erfolgte Vergelung untersucht.

## 3.3 Methoden

### 3.3.1 Dichtemessungen

Die Dichtemessungen an flüssigen Substanzen wurden mit einem Densito 30PX der Firma Mettler Toledo bei 21–24 °C gemessen. Die Messungen an gehärteten Proben erfolgten mit einer Analysenwaage des Typs Sartorius BP 210S mittels Auftriebsbestimmung an zylindrischen Formkörpern mit 20 mm Durchmesser und etwa 2 mm Höhe bei 20,5 °C. Als Auftriebsmedium wurde zur Vermeidung von Luftblasen eine entgaste wässrige Lösung von 1 mol-% Laurylsulfat statt Wasser verwendet. Zur Auswertung wurde als Dichte des Auftriebsmediums der Wert

0,998 g/cm<sup>3</sup> verwendet, der zuvor ebenfalls mittels des Densito 30PX der Firma Mettler Toledo bestimmt worden war.

### 3.3.2 Differentialkalorimetrie

Die dynamischen Differentialkalorimetrie-Hysteresekurven (*differential scanning calorimetry*, DSC) der LWS wurden mit einem PERKIN Elmer DSC 7-Gerät zwischen -10 °C und 35 °C bzw. 50 °C bei einer Kopftemperatur von -50 °C aufgenommen. Die Heizrate betrug jeweils 5 K/min. Für die Messungen wurden Aluminiumtiegel mit Deckeln verwendet, die, um Überdruckentwicklung innerhalb der Tiegel zu vermeiden, ein kleines Loch im Deckel besaßen. Zur Berechnung der Phasenumwandlungsenthalpien  $\Delta_{\text{PU}}H$  wurden die Schmelzmaxima und Kristallisationsminima von jeweils drei aufeinanderfolgenden Zyklen ausgewertet.

### 3.3.3 Gel-Permeations-Chromatographie

Die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) Messungen zur Untersuchung der Molekularmassenverteilung wurden bei 38 °C mit drei SDV-Säulen (makroporöses hochvernetztes Styrol-Divinylbenzolharz, je 30 cm) in Serie und unter Verwendung eines GAT LCD500 UV 254 nm-Detektors durchgeführt. Als Eluent diente Tetrahydrofuran, die Flussrate betrug 1 ml/min. Gemessen wurde gegen Toluol als internen Standard nach Kalibration mit Polystyrolstandards.

### 3.3.4 Kernspinresonanzspektroskopie

Die im Rahmen dieser Arbeit zur chemischen Strukturaufklärung durchgeführten kernspinresonanzspektroskopischen Messungen (NMR) wurden an einem Bruker-Spectrospin 400 UltraShield™-Gerät (B-AC-S80/AVANCE400) mit einer Messfrequenz von 400,1 MHz für <sup>1</sup>H bei einer Messtemperatur von 23 °C durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde CDCl<sub>3</sub> (Locksubstanzen externer Standard TMS  $\delta = 0$  ppm oder interner Standard im <sup>1</sup>H-Restprotonensignal von CHCl<sub>3</sub>  $\delta = 7,26$  ppm bzw. interner Standard im <sup>13</sup>C-Spektrum  $\delta = 77,16$  ppm<sup>[141])</sup> verwendet. Alle <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Zuordnungen wurden durch DEPT135-Experimente unterstützt.

### 3.3.5 Optische Mikroskopie

Alle optischen Mikroskopie-Aufnahmen wurden mit einer Stereolupe des Typs MZ16 und Digitalkamera DFC420 der Firma Leica im Auflichtmodus angefertigt.

### 3.3.6 $\mu$ -Raman-Spektroskopie

Die Identifizierung und semiquantitative Abschätzung der Anzahl funktioneller chemischer Gruppen über ihre charakteristischen Schwingungsabsorptionen ist via Raman-Spektroskopie möglich. Die Verwendung eines  $\mu$ -Raman-Spektrometers liefert zusätzlich in Kombination die Ortsauflösung eines optischen Mikroskops. Alle  $\mu$ -Raman-Messungen der vorliegenden Arbeit wurden in Form von Einzelmessungen, Zeitreihen, Linienscans oder Tiefenscans an einem  $\mu$ -Raman-Spektrometer alpha300 der Firma WiTec durchgeführt. Die Gitterkonstante des optischen Gitters betrug  $g = 1/600$  mm, woraus eine spektrale Auflösung vom  $4\text{ cm}^{-1}$  resultierte. Für die Messungen wurden ein 100x-Luftobjektiv oder ein 100x-Öl-Immersion-Objektiv (numerische Aperturen NA 0,9 bzw. 1,25, Arbeitsabstand beider Objektive 0,23 mm) und ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Ausgangsleistung von 47 mW (bestimmt oberhalb des Objektivs mittels Leistungsmesser FieldMax II TO/PM10 von Coherent) verwendet. Für einige Messungen wurde die Leistung des Messlasers auf etwa ein Drittel reduziert, indem bei Verwendung des 100x-Luftobjektivs die Intensität des Peaks bei  $949\text{--}983\text{ cm}^{-1}$  einer n-Si-(100)-Waferoberfläche im Oszilloskop-Modus (Integrationszeit 0,05 s) auf 30 CCD cts. heruntergeregelt wurde. Der spektrale Bereich der Messungen erstreckte sich von  $-100$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Die Integrationszeiten der Einzelspektren betragen entweder 10 Akkumulationen á 5 s oder einmalig 10 s. Für die Zeitreihen zur Verfolgung von Reaktionen *in situ* wurden Integrationszeiten von 2 oder 10 s und für die Tiefenscans 0,05 oder 0,25 s pro Spektrum verwendet. Die *In-situ*-Untersuchungen der Volumenpolymerisationen (vgl. Abschnitt 3.2.4) wurden bei einer Umgebungstemperatur von  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Zugabe des Initiators Triethylamin erfolgte mit einer Brand Transferpette® S 20  $\mu\text{l}$  *digital* (Richtigkeit 0,39 %, Variationskoeffizient 0,05 % bei 20  $\mu\text{l}$  laut Zertifikat) analog zu den Messungen mittels mechanischer Spektroskopie (siehe Abschnitt 3.3.10). Alle Messungen wurden mit WiTec Project 2.00 oder 2.06 ausgewertet. Peakintegralflächen für die Berechnung von Umsetzungsgraden wurden mittels Lorentzfiltern bestimmt.

### 3.3.7 Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Rasterelektronenmikroskop-(REM)-Aufnahmen zur Abbildung der Oberflächenmorphologien von Kapsel-Proben wurden an einem Gerät Supra25 der Firma Zeiss bei einer Beschleunigungsspannung von 3–5 kV mit einem Sekundärelektronen-Detektor aufgenommen. Um Aufladungen der Proben zu minimieren, wurden sie zuvor an einer Sputteranlage SCD040 der Firma Balzers Union für 30 s bei 30 mA mit Gold besputtert.

Die energiedispersiven Röntgenspektren zur Materialidentifizierung über die Atomzusammensetzung wurden an einem Rasterelektronenmikroskop vom Typ LEO 1450 VP von Leo Electron Microscopy Ltd., ausgestattet mit einem Detektor für energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) von EDAX bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV an nicht besputterten Proben aufgenommen. Die zuvor zur Orientierung an diesen Proben aufgenommenen Bilder wurden mit einem Sekundärelektronen-Detektor bei 1 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen, um Aufladungen zu vermeiden.

### **3.3.8 Thermogravimetrisch-differentialkalorimetrische Untersuchungen**

Die Detektion und Charakterisierung von thermisch induzierten Prozessen in flüssigen oder festen Proben über weite Temperaturbereiche ist durch die parallele Messung des Gewichtsverlustes über Thermogravimetrie und des Wärmeflusses via Differentialkalorimetrie (TG-DSC) unter Vorgabe eines konstanten Temperaturgradienten möglich. Zusätzlich kann eine Analyse der Zersetzungsprodukte durch Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) und Massenspektrometrie angeschlossen werden. Für die Messungen wurde ein Gerät STA449C Jupiter der Firma Netzsch kombiniert mit einem Tensor 27 Fouriertransformations-Infrarot-Gerät der Firma Bruker und einem Äöolos MS 403a Massenspektrometrie-Gerät von Netzsch verwendet. Für alle Messungen wurden eine Atmosphäre aus synthetischer Luft (Zusammensetzung: 80 Vol.-% Stickstoff, 20 Vol.-% Sauerstoff), Probenmengen von ca. 12–15 mg und eine Heizrate von 10 K/min verwendet.

### **3.3.9 Valenzelektronenspektroskopie**

Die Messungen zur Identifizierung von Absorptionen im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich wurden an einem UV-VIS-NIR-Spektrometer der Firma Shimadzu vom Typ UV-3100 durchgeführt. Alle Proben wurden unverdünnt in Eppendorf UVetten® 10 mm gegen 2 mm Schichtdicke unter Verwendung von 15 mm-UVetten®-Adaptern vermessen. Der Messbereich lag zwischen 200 und 800 nm. Als Lichtquellen wurden eine Wolframiodid- sowie, für den UV-Bereich, eine Deuteriumlampe verwendet.

### **3.3.10 Viskosimetrie und mechanische Spektroskopie**

Die kinematischen Viskositäten der Salzhydratschmelzen wurden bei verschiedenen Temperaturen an einem Ubbelohde Kapillarviskosimeter AVS 400 mit einem Thermostat CT1450 (beide von der Firma Schott) nach zehnminütiger Temperierung in je fünf Einzelmessungen unter Verwendung einer Kapillare vom Typ II mit etwa 1,13 mm Durchmesser (individuelle Konstante 0,1014) bestimmt.

Die dynamischen Viskositäten der Harzkomponenten wurden mittels eines Rotationsviskosimeters CVO-10 von Bohlin Instruments mit einem Peltier 120 in Kegel-Platte-Geometrie mit einem 40 mm/4 °- oder 20 mm/4 °- Kegel bei  $(20,0 \pm 0,1)$  °C und Scherraten von 10 bzw.  $100 \text{ s}^{-1}$  gemessen.

Die *In-situ*-Untersuchungen zur Bestimmung von Gelpunkten sowie der Parameter der kritischen Gele wurden an reagierenden Harzmischungen, wie unter Abschnitt 3.2.4 beschrieben, mit dem Rotationsviskosimeter CVO-10 von Bohlin Instruments als Oszillationsmessungen durchgeführt. Dazu wurde für alle Messungen ein 20 mm/4 °-Kegel mit 150 µm Spaltabstand bei, soweit nicht anders bezeichnet,  $(20,0 \pm 0,1)$  °C und eine Schubspannung von 5 Pa verwendet. Die Zugabe des Initiators Triethylamin erfolgte mit einer Brand Transferpette® S 20 µl *digital* (Richtigkeit 0,39 %, Variationskoeffizient 0,05 % bei 20 µl laut Zertifikat). Die Zeitspanne von der Zugabe bei Umgebungstemperatur (20–22 °C) bis zur vollständigen Überführung der Probe auf die vortemperierte Peltiereinheit betrug etwa eine Minute. Innerhalb jedes Frequenzzyklus wurden folgende Frequenzen in der genannten Reihenfolge einzeln ohne Verzögerungszeit angelegt:  $f' = 0,159 \text{ Hz}$ ; 0,400 Hz; 1,00 Hz; 2,52 Hz; 6,38 Hz; 16,7 Hz. Die Auswertung erfolgte anhand von  $\tan\delta(t)$ -Auftragungen, wobei jedem Zyklus der Zeitpunkt zugeordnet wurde, an dem die letzte Frequenz angelegt wurde.

### 3.3.11 Wasserdampfpermeationsmessungen

Die Messungen zur Wasserdampfpermeation von anorganisch und organisch vernetzten Hybridpolymerproben wurden mit einem Permatran-W, Modell 3/61 der Firma Mocon bei 23,5 °C mit Stickstoff als Trägergas bei 100 % Feuchtigkeit und einer Flussrate von 10 Standardkubikzentimeter pro Minute gemessen. Die Probenfläche pro Messzelle betrug  $10 \text{ cm}^2$ .

Die Probenschichten wurden zuvor mit einem CONVAC Spin Coater 1001S bei  $1700 \text{ min}^{-1}$  für 10 s auf Polyimid-Folien von 75 µm Dicke aufgeschleudert. Anschließend wurde mit der gleichen Geschwindigkeit für 5 s mit Aceton eine Randentlackung durchgeführt. Die Proben, die mit Triethylamin initiiert wurden, wurden vor Beginn der Messung für mehrere Tage bei 22 °C gelagert. Sowohl das Aufschleudern, als auch die anschließende Reaktion wurde unter Triethylamin-Atmosphäre durchgeführt, um die andernfalls durch das hohe Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Proben verursachten Abdampfungsverluste an Triethylamin zu verhindern bzw. auszugleichen. Als Vergleichsproben wurden Folien aus Acrylat-ORMOCER® IV hergestellt, indem das Harz nach Zugabe von 1 Gew.-% Irgacure 369 (2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(4-morpholinyl)phenyl]-1-butanon) mittels eines Karl Suss Mask Aligner MA6 für 30 s bei  $17 \text{ W/cm}^2$  photovernetzt und im Anschluss für drei Stunden bei 150 °C thermisch endgehärtet wurde.





## 4. Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Mikroverkapselung anorganischer Latentwärmespeichermaterialien (LWS) gewonnenen Erkenntnisse dargestellt und diskutiert. Das hier entwickelte grenzflächenselektive Verkapselungsverfahren nutzt einen basenkatalysierten Polymerisationsprozess in der Flüssigphase, der durch das zu verkapselnde Material initiiert wird. Für die in Kap. 4.1 beschriebene Auswahl geeigneter LWS stellten daher ein kongruentes Schmelzverhalten und ein basischer Charakter Grundvoraussetzungen dar.

### 4.1 Latentwärmespeicher-Auswahl und Charakterisierung

Für die Untersuchungen zur Mikroverkapselung anorganischer LWS im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst geeignete Salzhydrate oder Salzhydratmischungen mit Schmelzpunkten im Umgebungstemperaturbereich ausgewählt. Natriumcarbonat-Dekahydrat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) wurde als basisches, chemisch einfaches und außerdem für Umgebungstemperaturbereich-Anwendungen als LWS oft genanntes Salzhydrat identifiziert.<sup>[15]</sup> Aus dem Phasendiagramm des Systems  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  in Abb. 4.1 ist ersichtlich, dass durch Zugabe geringer Mengen von Wasser zu einer dem Dekahydrat entsprechenden Mischung eine kongruent schmelzende Hydratmischung hergestellt werden kann.<sup>[16,18]</sup>

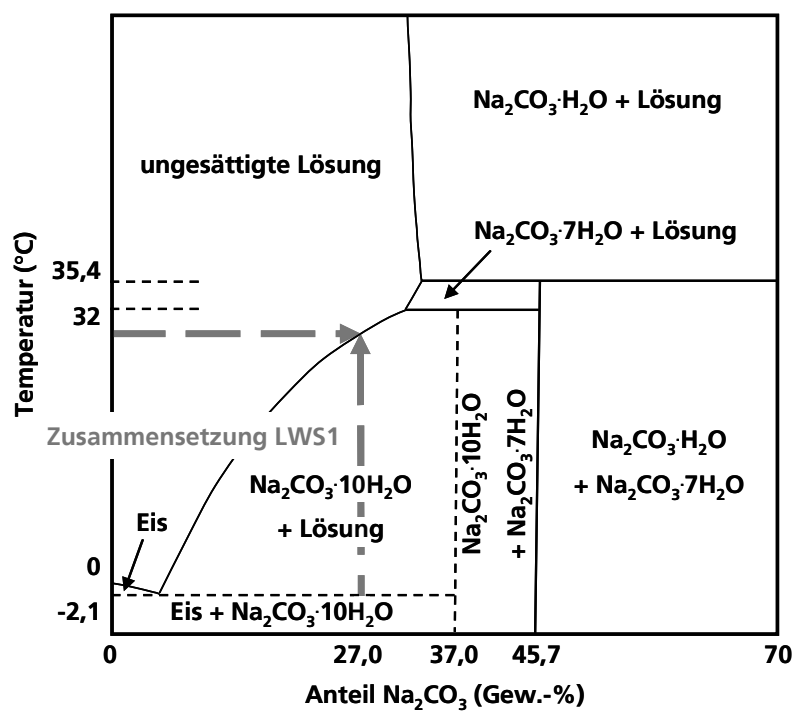


Abb. 4.1: Phasendiagramm des Systems  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ <sup>[18]</sup> mit Markierung der für LWS1 gewählten Zusammensetzung mit kongruentem Schmelzverhalten.

Aus Mischungen mit 27 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , eingezeichnet in Abb. 4.1 als LWS1, kristallisiert ausschließlich Natriumcarbonat-Dekahydrat aus. Für diese Zusammensetzung konnte außerdem bereits eine zufriedenstellende Zyklisierbarkeit an hermetisch makroverkapselten Proben bis hin zu mindestens zehn Zyklen gezeigt werden.<sup>[142]</sup> Diese Zusammensetzung ist daher ein gutes Modellsystem und wurde für weitere Untersuchungen ausgewählt.

Um eine zweite, für Klimatisierungs-Anwendungen möglichst geeignete LWS-Mischung für die vorliegende Arbeit auswählen zu können, wurde zunächst eine umfassende Literaturrecherche nach Salzhydraten oder Salzhydratmischungen mit Schmelzpunkten im Temperaturbereich zwischen 13 und 26 °C durchgeführt. Tabelle 4.1 zeigt eine Zusammenstellung aller LWS, für die Übergangstemperaturen in diesem Temperaturbereich berichtet wurden, wobei auch Angaben zur Toxizität der enthaltenen Salze hinzugefügt sind. Es konnten sechs Einzelsalze und dreizehn Salzgemischungen identifiziert werden.

Von diesen wurden die Kandidaten H, I, K, O, Q und R für weitere Untersuchungen ausgeschlossen, da sie ein hohes Gefährdungspotential aufweisen, das sie insbesondere für die angestrebte Anwendung unattraktiv macht. Alle anderen Mischungen wurden im Folgenden hergestellt und bezüglich ihres Schmelzverhaltens untersucht. Bei zunächst inkongruent schmelzenden Mischungen, identifiziert durch das Zurückbleiben eines Bodensatzes bei 35 °C, wurden definierte Mengen zusätzlichen Wassers zugegeben, um ein kongruentes Schmelzen zu erreichen. Für die Mischungen L, P, S und T konnte dabei keine klare Salzschnmelze erhalten werden, daher wurden diese Mischungen ebenfalls als potentielle LWS verworfen. Von den verbliebenen Mischungen wurde mittels feinskaligen pH-Papiers der pH-Wert bestimmt, die erhaltenen Ergebnisse sind Tab. 4.1 hinzugefügt.

Nur die LWS D ( $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ) und E ( $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ) zeigten basisches Verhalten. Daher wurden diese beiden Mischungen für umfassendere Untersuchungen ausgewählt, sie werden im Weiteren als LWS2 (für LWS D) und LWS3 (für LWS E) bezeichnet.

Tab. 4.1: Zusammensetzung und Eigenschaften potentiell für Umgebungstemperaturbereich-Anwendungen geeigneter Salzhydrate und Salzhydratmischungen, für die Schmelzpunkte im Temperaturbereich zwischen 13 und 26 °C berichtet wurden. Hinzugefügt sind Angaben zur Toxizität der enthaltenen Salze und experimentell bestimmte pH-Werte der untersuchten Mischungen (siehe Text).

#	Komponenten	Schmelzpunkt laut Lit. (°C)	Toxizität [143]	Referenz	Gew.-% H <sub>2</sub> O in kongruent schmelzender Mischung	pH-Wert
A	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O / Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	17	Xi, O	[144]	46	6–7
B	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O / NaCl	18	-	[13,145]	72	7
C	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	26	Xi, O	[144,146,147]	38	0–1
D	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> O	23	-	[20]	68	10
E	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> O	21–24	-	[36,148]	69	12
F	CaCl <sub>2</sub> / MgCl <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	22	Xi	[13,145, 149,150]	70	6–7
G	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O / CaBr <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	15–19	Xi	[13,151,152]	42	6–7
H	NaOH·3,5H <sub>2</sub> O	15	C	[144,153]	-	-
I	KF·4H <sub>2</sub> O	18,5	T	[144,146, 153,154]	-	-
K	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	(16), 18	T+, N	[144,146]	-	-
L	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	13–14	-	[144,146,155]	inkongruent	-
M	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / LiNO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O	20	Xn, O	[154,156]	39	2
N	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	23	Xn, O	[154,156]	34	3
O	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	24,4	C, O	[146]	-	-
P	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O	18	Xi, O	[14,157]	inkongruent	-
Q	MgCl <sub>2</sub> / CoCl <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	min ≈ 5	T, N	[157]	-	-
R	MgCl <sub>2</sub> / NiCl <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	min ≈ 3	T, N	[157]	-	-
S	MgCl <sub>2</sub> / MnCl <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	22	Xn	[157]	inkongruent	-
T	MnCl <sub>2</sub> / Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	19	Xn, Xi, O	[157]	inkongruent	-

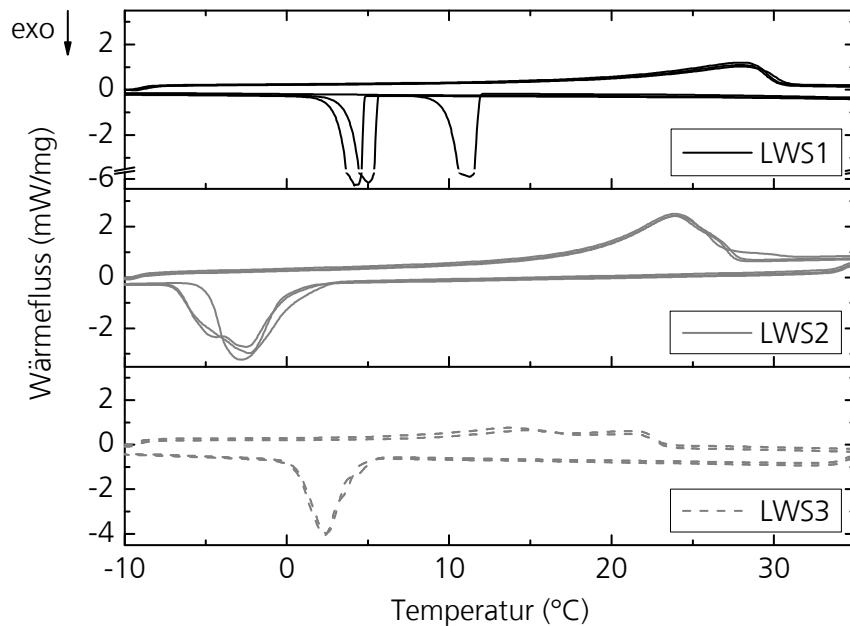


Abb. 4.2: DSC-Spektren der nach der Vorauswahl als geeignet eingestuft LWS-Mischungen zur Untersuchung der thermischen Zyklisierbarkeit. LWS2 zeigt mit einem vergleichsweise scharf definierten Schmelzbereich und einer hohen Phasenumwandlungsenthalpie das im Vergleich beste LWS-Potential. Wiedergabe analog zu Lit.<sup>[158]</sup> mit Genehmigung von Wiley.

Zur Charakterisierung der Phasenübergangseigenschaften wurden von dem Natriumcarbonat-Dekahydrat-Modellsystem LWS1 und den natriumcarbonathaltigen Mischungen mit Schmelzpunkten im Umgebungstemperaturbereich LWS2 und LWS3 differentialkalorimetrisch (DSC) thermische Hysteresekurven gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.2 dargestellt und die zur Anwendung als LWS bedeutsamen Kenngrößen sind in Tab. 4.2 zusammengefasst. Die Phasenumwandlungsenthalpien  $\Delta_{pu}H$  wurden unter Einbeziehung aller Schmelz- und Kristallisationsintegralwerte berechnet. Tabelle 4.2 enthält außerdem die experimentell bestimmten Dichten der Salzhydratschmelzen, die dazu verwendet wurden, die Phasenumwandlungsenthalpienwerte  $\Delta_{pu}H$ , wie für LWS üblich, in volumenbezogene Daten umzurechnen.

Tab. 4.2: Übersicht über die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen der Hydratmischungen LWS1, LWS2 und LWS3 zur Charakterisierung der Eigenschaften als Latentwärmespeichermaterialien.

	Dichte $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Schmelzbereich (°C)	Schmelzmaximum (°C)	Phasenumwandlungsenthalpie $\Delta_{pu}H$ (kJ/l)
<b>LWS1</b>	1,289 ± 0,001	8–32	28	110 ± 15
<b>LWS2 (D)</b>	1,350 ± 0,001	12–29	24	190 ± 9
<b>LWS3 (E)</b>	1,328 ± 0,001	2–25	-	131 ± 9

In Abb. 4.2 ist erkennbar, dass alle drei potentiellen LWS eine prinzipielle Zyklisierbarkeit zeigen. Die für wasserreiche Salzhydrate ohne Zusatz von Nukleatoren typische starke kinetische Hemmung der Kristallisation (Unterkühlung)<sup>[3,12,13]</sup> ist in allen drei Kurven ebenfalls klar zu erkennen. Sie soll hier aber nicht weiter berücksichtigt werden, da die Identifizierung von geeigneten Kristallisationskeimbildnern nur empirisch (Versuch und Irrtum) möglich ist<sup>[14]</sup> und weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht. LWS1 zeigt einen Schmelzbereich von 8–32 °C mit Maximum bei 28 °C, der für Beschattungs-Anwendungen zur Klimatisierung von Gebäuden noch geeignet ist. Die relativ geringe Phasenumwandlungsenthalpie  $\Delta_{pu}H$  stellt jedoch einen großen Nachteil für LWS-Anwendungen dar, sodass LWS1 als Latentwärmespeicher-Modellsystem betrachtet wird. Für LWS2 und LWS3 ergaben die DSC-Messungen, wie angestrebt, niedrigere Schmelzbereiche und höhere Phasenumwandlungsenthalpien als für LWS1. Beim Vergleich dieser beiden Kandidaten wird jedoch deutlich, dass sich LWS2 als Latentwärmespeichermaterial deutlich besser eignet als LWS3. Während LWS3 einen extrem breiten Schmelzbereich zwischen etwa 2 und 25 °C und kein eindeutiges Schmelzmaximum zeigt, tritt der Schmelzbereich von LWS2 deutlich schärfer zwischen etwa 12 und 29 °C mit Maximum bei 24 °C auf. Diese Temperatur ist sehr gut zur Gebäudeklimatisierung geeignet. Die Phasenumwandlungsenthalpie, die unmittelbar die in Anwendungen erreichbare Energiespeicherdichte mitbestimmt, ist bei LWS2 außerdem deutlich höher als bei LWS3. Der für LWS2 erhaltene Wert von etwa  $(190 \pm 9)$  kJ/l liegt insbesondere deutlich über entsprechenden Werten organischer LWS, die bezüglich der Anwendung die Vergleichsgröße darstellen. Für Paraffinmischungen (C13–C24, Schmelzbereich 20–24 °C) wurden Werte zwischen 110 und 140 kJ/l für unverkapseltes Material berichtet.<sup>[11]</sup> Für weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde daher als zweites LWS-Kernmaterial LWS2 ausgewählt.

Das für LWS2 verwendete Komponentenverhältnis entspricht der leicht verdünnten eutektischen Mischung aus 55 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und 45 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ <sup>[20]</sup> (vgl. Kap. 2.1) mit einem Gesamtwassergehalt von 68 Gew.-%. Mischungen ober- und unterhalb dieses eutektischen Verhältnisses und reines  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  zeigten makroskopisch ebenfalls kongruentes Schmelzverhalten bei geringfügiger Verdünnung, ihre thermischen Hysteresekurven waren jedoch deutlich komplexer. Sie wiesen mehrere Kristallisationsminima und teilweise außerdem doppelte Schmelzmaxima auf, ähnlich wie für LWS3 beobachtet (vgl. Abb. 4.2). Diese resultieren vermutlich aus der Umwandlung verschiedener Kristallmodifikationen ineinander; im Falle der Kristallisation von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  handelt es sich um die Umwandlung der  $\alpha$ - in die enantiotrope  $\beta$ -Form.<sup>[13]</sup> Der Schmelzpunkt dieses LWS-Systems kann daher nicht einfach, wie es Abb. 2.2 in Kap. 2.1 nahelegt, variabel über das Salzverhältnis eingestellt werden, sondern die

Mischung in LWS2 stellt tatsächlich eine eutektische Mischung und somit das optimale Verhältnis dar.<sup>[20]</sup>

Die Viskosität der ausgewählten Hydratschmelzen LWS1 und LWS2 ist ein wichtiger Prozessparameter für die späteren Verkapselungsversuche und wurde daher im angestrebten Temperaturbereich kapillarviskosimetrisch bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 4.3 gezeigt.

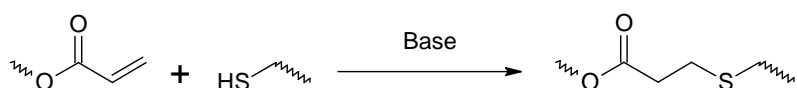
Tab. 4.3: Dynamische Viskositäten  $\eta$  der ausgewählten LWS1 und LWS2 in Abhängigkeit von der Temperatur im für spätere Verkapselungsversuche angestrebten Bereich. Die kinematischen Viskositäten wurden kapillarviskosimetrisch bestimmt und die dynamischen Viskositäten  $\eta$  unter Verwendung der entsprechenden Dichten  $\rho$  aus Tab. 4.2 errechnet. Die Berechnung der Vertrauensintervalle erfolgte über lineare Fehlerfortpflanzung unter Verwendung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Wasser.<sup>[159]</sup>

Temperatur (°C)	Viskosität $\eta$ (mPa·s)	
	LWS1	LWS2
25	-	11,80 ± 0,04
30	5,82 ± 0,03	9,64 ± 0,04
35	4,94 ± 0,03	7,94 ± 0,04
40	4,27 ± 0,03	-

Aus Tab. 4.3 wird ersichtlich, dass die Viskositäten von LWS1 und LWS2 erkennbar von der Temperatur abhängig sind. Weiterhin ist die Viskosität von LWS2 im betrachteten Temperaturbereich höher als diejenige von LWS1, vermutlich v.a. bedingt durch den niedrigeren Wasseranteil in LWS2 im Vergleich zu LWS1. Diese Tatsache kann möglicherweise zu einer erschweren Dosierung von LWS2 im Vergleich zu LWS1 bei Umgebungstemperatur führen und gegebenenfalls eine Dosierung bei geringfügig erhöhter Temperatur nötig machen.

## 4.2 Latentwärmespeicher-Verkapselung

Zur Verkapselung der basischen Salzhydratmischungen LWS1 und LWS2 wurde ein neuartiger grenzflächenselektiver Prozess entwickelt, der in der Flüssigphase abläuft. Die LWS wurden dazu bei 35 °C vollständig aufgeschmolzen und als einzelne Tropfen in Hybridpolymer-Beschichtungsmischungen eingebracht, die in allen Fällen als reaktive chemische Bestandteile Acrylat- und Thiol-Gruppen enthielten. Initiiert durch das basische Kernmaterial erfolgte die Hüllbildung selektiv an den Tropfenoberflächen durch eine Michael-Typ-Polymerisation zwischen Acrylat und Thiol (Reaktionsschema 4.1). Diese Reaktion verläuft sehr selektiv und nahezu vollständig unter milden Reaktionsbedingungen und hat in den letzten Jahren zunehmend als Synthesestrategie für Polymere an Aufmerksamkeit gewonnen.<sup>[99]</sup>



Reaktionsschema 4.1: Michael-Typ-Addition zwischen einem Acrylat (Acr) und einem Thiol (SH) zu einem 3-Mercaptoetherpropionat. Die Schlangenlinien bezeichnen die Positionen nicht gezeigter Molekülbereiche.

Die Thiol-Michael-Reaktion folgt dem Stufenmechanismus.<sup>[103]</sup> Da die durchschnittliche Funktionalität  $f$  der hier verwendeten Monomere oder Oligomere größer als zwei war, entstanden grundsätzlich quervernetzte Polymerstrukturen<sup>[60]</sup> (vgl. Kap. 2.4). Die Reaktion wurde bei 35 °C durchgeführt, da die Gefahr von Hydratwasserverlusten während des Verkapselungsprozesses mit steigender Temperatur erheblich ansteigt.<sup>[13,19]</sup>

Für eine vollständige Verkapselung ist es nötig, dass die Oberflächen der flüssigen LWS-Tropfen im Verlauf der gesamten Verkapselungsreaktion in Kontakt mit dem Beschichtungsbad bleiben. Außerdem muss eine Verschmelzung von Tropfen verhindert werden, die diese aufgrund der damit verbundenen Verringerung der Phasengrenzfläche anstreben.<sup>[48]</sup> Grundsätzlich spielen für die Stabilität von flüssigen Zweiphasengemischen kinetische Faktoren eine wichtige Rolle. Alle Faktoren, die die Bewegung der Tropfen der inneren Phase erschweren, erhöhen die Stabilität. Daher sind möglichst gleiche spezifische Dichten der zwei Phasen und eine möglichst hohe Viskosität der äußeren Phase günstig.<sup>[28]</sup> Da die spezifischen Dichten von LWS1 und LWS2 bei Umgebungstemperaturen mit  $\rho = (1,289 \pm 0,001)$  und  $(1,350 \pm 0,001)$  g/cm<sup>3</sup> deutlich höher waren als diejenige der zur Verkapselung verwendeten Hybridpolymerharze oder Komponenten ( $\rho = 1,10\text{--}1,15$  g/cm<sup>3</sup>), wurde die Dichte der Beschichtungslösungen durch Zugabe eines spezifisch schwereren Lösungsmittels erhöht. Zu diesem Zweck wurde Brombenzol (PhBr) ausgewählt, da es eine Dichte von  $\rho = 1,491$  g/cm<sup>3</sup> und mit nur 5 mbar bei 25 °C einen

geringen Dampfdruck besitzt. Weiterhin war es mit allen Monomerkomponenten mischbar und weist ein vergleichsweise geringes Gefährdungspotential auf.<sup>[143]</sup> Durch die Wahl dieses Lösungsmittels wurde außerdem die äußere Phase hydrophober, sodass die Phasenauftrennung zusätzlich unterstützt wurde. Da die dynamische Viskosität von ORMOCER®-Harzen in der Regel im Bereich mehrerer (Pa·s) liegt,<sup>[127,128]</sup> erscheinen sie gemäß der Viskositätsvorgaben des obigen Stabilitäts-Kriteriums für Zweiphasengemische als äußere Phase gut geeignet. Die Verdünnung mit Brombenzol verringerte jedoch die Viskosität der Beschichtungslösungen deutlich, deshalb wurden einige Experimente zur Verwendung von verdickend wirkenden Zusätzen durchgeführt. Unter Verwendung hydrophiler pyrogener Kieselsäurepartikel (AEROSIL®, *Evonik Industries*)<sup>[160]</sup> gelang es die Viskosität der Mischungen erheblich zu steigern. Da jedoch dabei die Güte der Beschichtungen im Verkapselungsprozess durch Einbau der hydrophilen Partikel in die Schichten signifikant verringert wurde, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

#### 4.2.1 Verkapselung mit anorganisch-organischem Hybridpolymer

Zur Verkapselung der zuvor ausgewählten basischen LWS-Systeme wurde zunächst ein Hybridpolymer verwendet, das auf Basis des in Kap. 2.7 beschriebenen Harzes ORMOCER® IV<sup>[139,140]</sup> entwickelt wurde. Dieses Harz, im Folgenden als ORMOCER® IVa bezeichnet, enthält neben Acrylat- noch freie Thiolgruppen und ist daher ein gutes Modellsystem zur Untersuchung der Thiol-Michael-Polymerisation. Zur Herstellung dieses hybriden Harzes wird durch eine gezielte Variation der Synthese-Bedingungen die Thiol-Michael-Addition, die die Gerüststruktur des polymerisierbaren organischen Restes aufbaut, nicht vollständig durchgeführt. Die in diesem ORMOCER®-Harz enthaltenen Acrylat- und Thiol-Gruppen sind über das anorganische [Si–O]<sub>x</sub>-Rückgrat schon teilweise verknüpft und können während der Verkapselungsreaktion in einer zweiten Michael-Typ-Addition grenzflächenselektiv zu Kapselschichten polymerisieren. Die Zusammensetzung von ORMOCER® IVa ist schematisch in Abb. 4.3 dargestellt.

Die freien Thiolgruppen dieses Harzes sind qualitativ über ihre reduzierende Wirkung u.a. auf essigsäure Jodlösungen nachweisbar. Mittels Raman-Spektroskopie können sie außerdem anhand einer Bande um 2580 cm<sup>-1</sup>, die der ν(S–H)-Schwingung zugeordnet werden kann,<sup>[102]</sup> identifiziert werden. Eine quantitative Bestimmung des Thiolgehalts ist über den Vergleich von <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektroskopie-(NMR)-Integralen möglich. Dazu müssen die Signale der Methylengruppen **I** und **II** relativ zum überlagerten Signal von **III** und **IV** (vgl. Abb. 4.3) betrachtet werden, die alle eine chemische Verschiebung zwischen 2,3 und 2,8 ppm zeigen. Daraus ergibt sich ein Verhältnis der beiden in Abb. 4.3 schematisch gezeigten Komponenten in ORMOCER® IVa (für x = y = 1) von etwa 1:1 unter Vernachlässigung etwaiger Mehrfachaddition



von Thiol an TMPTA. Das Verhältnis zwischen den für eine weitere organische Vernetzung verbleibenden Acryat- und Thiolgruppen liegt somit bei  $\text{Acr:SH} \approx 5:1$ .

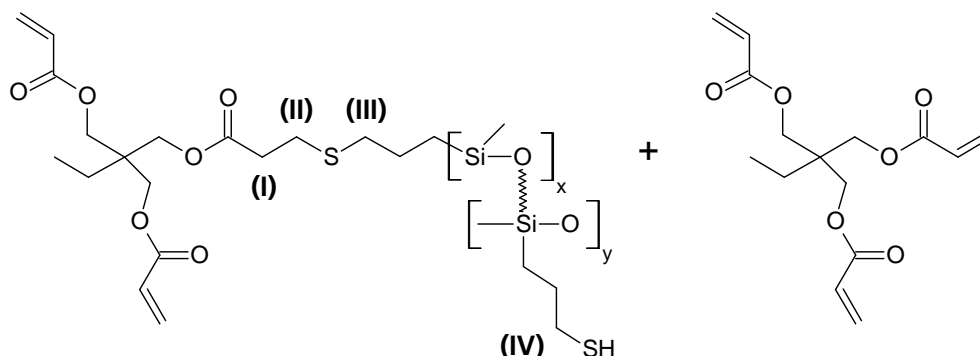


Abb. 4.3: Schematische Molekularzusammensetzung des Hybridpolymerharzes ORMOCER® IVa. Die römischen Ziffern bezeichnen die zur quantitativen Thiolbestimmung verwendeten Gruppen. Das Harz enthält die beiden gezeigten Komponenten in etwa in einem Verhältnis von 1:1 (für  $x = y = 1$ ), woraus sich ein Verhältnis der bei der organischen Vernetzung reagierenden funktionellen Gruppen von  $\text{Acr:SH} \approx 5:1$  ergibt. Die Schlangenlinie bezeichnet hier die Position einer variablen, nicht zwingend alternierenden Konnektivität.

Ein charakteristischer Unterschied von ORMOCER® IVa zum Ausgangsharz ORMOCER® IV ist eine deutlich verringerte Viskosität. An repräsentativen Proben wurden  $\eta = (0,86 \pm 0,01)$  Pa·s für ORMOCER® IVa im Vergleich zu  $(16,3 \pm 0,1)$  Pa·s für ORMOCER® IV bei  $(20,0 \pm 0,1)$  °C bestimmt. Die Viskosität einer Flüssigkeit ergibt sich auf komplexe Weise aus den in ihr wirkenden zwischenmolekularen Wechselwirkungen, die einen Reibungswiderstand erzeugen.<sup>[79]</sup> Der deutliche Unterschied zwischen ORMOCER® IVa und ORMOCER® IV rührt vermutlich aus der unterschiedlichen organischen Gerüstverknüpfung in beiden Harzen her, denn Untersuchungen mittels <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie ergaben für beide Harze sehr ähnliche Ergebnisse bezüglich der Beschaffenheit des anorganischen Rückgrats. Beide ORMOCER®e enthalten neben erheblichen Mengen von Silanolgruppen, die aus unvollständiger anorganischer Kondensation resultierenden, hohe Anteile an Tri- und Tetrasiloxanringen. Dies steht in guter Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen zu bevorzugten Ringgrößen in der säurekatalysierten Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilanen.<sup>[122]</sup> Die Zuordnung der <sup>29</sup>Si-NMR-Signale erfolgte nach R. J. Hook<sup>[161]</sup> und P. Lux *et al.*<sup>[162]</sup>

Das in ORMOCER® IVa vorliegende unstöchiometrische Verhältnis  $\text{Acr:SH} \approx 5:1$  sollte eher für die radikalische Stufen-/Kettenpolymerisation zwischen Acrylaten und Thiolen (vgl. Kap. 2.6) geeignet sein.<sup>[109]</sup> Überraschenderweise zeigte sich jedoch eine besonders gute Schichtgüte bei Verwendung dieses Harzes in Verkapselungsversuchen, die als anionische Thiol-Michael-Polymerisationen, initiiert durch den basischen LWS-Kern, erfolgten. Dies war so nicht zu erwarten, da Michael-Polymerisationen als Stufenreaktionen ablaufen, in denen die

funktionellen Gruppen stöchiometrisch paarweise reagieren.<sup>[60,103]</sup> Diese Besonderheit soll in den folgenden Kapiteln detaillierter analysiert werden.

In Abb. 4.4 sind zunächst Rasterelektronenmikroskopie-(REM)-Aufnahmen von repräsentativen LWS1-Kapseln gezeigt, die in einer Beschichtungslösung aus 60 Gew.-% ORMOCER® IVa und 40 Gew.-% PhBr innerhalb von 17 h bei 35 °C hergestellt wurden. Die zur Dosierung der LWS-Schmelze verwendeten Kanülen besaßen einen glatten Lanzettschliff und einen Durchmesser von 0,42 mm. Die REM-Übersichtsaufnahme in Abb. 4.4 (a) zeigt einen flächendeckend beschichteten LWS1-Tropfen von bikonkaver, an Erythrozyten erinnernder, Form mit einem Durchmesser von etwa 2,7 mm. Diese nicht-sphärische Form resultiert wahrscheinlich aus dem durch die Schwerkraft bedingten hydrostatischen Druck sowie Benetzungseinflüssen<sup>[48]</sup> und aus einer Volumenschrumpfung eher kugelförmiger Nasskapseln durch Kristallwasserverluste. Eine Abschätzung zu Kristallwasserverlusten der hergestellten Kapseln und Diskussion über die hier für anorganische LWS erreichte Barrierewirkung wird in Kap. 4.2.6 erfolgen. In der Detailaufnahme in Abb. 4.4 (b) ist in der oberen Bildhälfte die Schichtoberfläche bei höherer Vergrößerung und eine der Probe nachträglich beigebrachte Schnittkante sichtbar. Die daraus abschätzbare erreichte Schichtdicke beträgt mehrere Mikrometer. Im unteren Teil des Bildes sind nadelförmige Salzkristalle zu erkennen.

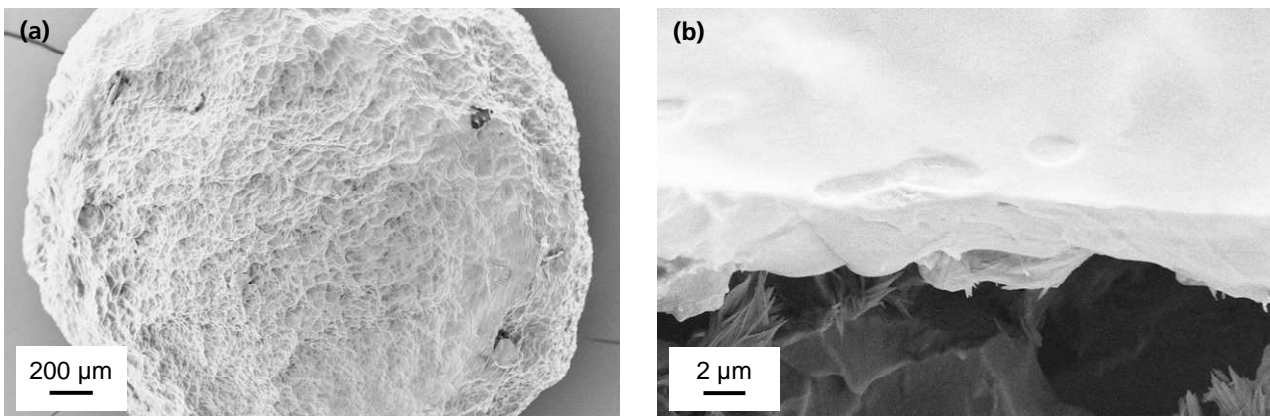


Abb. 4.4: REM-Aufnahmen von in ORMOCER® IVa verkapseltem LWS1. (a) Übersichtsaufnahme, Wiedergabe analog zu Lit.<sup>[158]</sup> mit Genehmigung von Wiley. (b) Detailaufnahme von Verkapselungsschicht und darunter liegendem Salz an angeschnittener Probe.

Zur weitergehenden Untersuchung der hergestellten LWS1-Kapseln wurden  $\mu$ -Raman-Tiefenscans an vergleichbaren, nicht mit Gold besputterten Proben aufgenommen. Diese Methode kombiniert die über Raman-Spektroskopie schwingungsspektroskopisch messbaren chemischen Informationen mit der Ortsauflösung eines optischen Mikroskops. Als limitierende Faktoren können bei  $\mu$ -Raman-Messungen an Polymerproben lokale Beschädigungen der Proben auftreten, die durch unzureichende Hitze-Dissipation der durch den Messlaser eingetragenen Energie verursacht werden und außerdem kann es zu Interferenzen mit Fluoreszenz kommen.<sup>[163]</sup>

Aus dem Arbeitsabstand des verwendeten Objektivs ergibt sich für diese Methode die Möglichkeit zur grundsätzlich nicht-invasiven Abbildung von Querschnitten, die senkrecht zur Probenoberfläche verlaufen (Tiefenscan). Mit einem 100x-Objektiv sind Tiefenaufösungen im Bereich weniger Mikrometer möglich.<sup>[163]</sup> Zu berücksichtigen ist bei derartigen Tiefenmessungen allerdings, dass die genaue Position des Messlaserfokus und dessen Form durch Lichtbrechungsphänomene an der Grenzfläche Probe/Luft verfälscht werden kann.<sup>[164]</sup> Aus diesem Grund sollen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit dieser Methode gewonnenen Schichtdickenwerte im Folgenden vorwiegend relativ zueinander diskutiert werden. Zusätzlich wurden Untersuchungen zur räumlichen Genauigkeit der  $\mu$ -Raman-Scans durchgeführt (vgl. Kap. 4.2.4). Abbildung 4.5 zeigt einen repräsentativen  $\mu$ -Raman-Tiefenscan von einer LWS1/ORMOCER® Iva-Kapsel, der über die Intensität der  $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen, ermittelt mittels eines Summenfilters von 2700 bis 3200  $\text{cm}^{-1}$ , errechnet wurde.



Abb. 4.5:  $\mu$ -Raman-Tiefenscan an der ORMOCER® Iva-Schicht einer LWS1-Kapsel und Legende (rechts). Die Schicht wurde dargestellt über die Intensität der  $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen, ermittelt mittels eines Summenfilters von 2700 bis 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Der Schwellenwert weiß-schwarz liegt mittig zwischen den Randwerten, die auf null und das lokal ermittelte Maximum gesetzt sind, um eine Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Scans zu erreichen (vgl. Kap. 4.2.4).

Im  $\mu$ -Raman-Tiefenscan in Abb. 4.5 ist, in guter Übereinstimmung mit den obigen REM-Untersuchungen, eine geschlossene Schicht (schwarzer Bereich) von mehreren Mikrometern Dicke erkennbar. Deutlich sichtbar ist außerdem, dass die untere Schichtkante durch Streuverluste oder eine geringfügige lokale Vermischung von Kern- und Verkapselungsschichtmaterial erheblich gradueller wiedergegeben wird als die obere. Die in Abb. 4.5 angedeutete Krümmung ist nur lokal und gibt nicht die allgemeine Kapselkrümmung wieder. Die Legende rechts erklärt den zur Darstellung des Tiefenscans gewählten Farbverlauf und gibt die gewählten Randwerte an. Der Schwellenwert „weiß-schwarz“ liegt mittig zwischen den beiden Randwerten. Um mehrere derartige Messungen miteinander vergleichen zu können, wurde sowohl stets die gleiche Integrationszeit  $t_i = 0,05 \text{ s}$  und die gleiche Schrittweite

( $\Delta x = (0,118 \pm 0,002) \mu\text{m}$ ), als auch der identische Summenfilter ( $\nu(\text{C-H}); 2700\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$ ) zur Bildgebung verwendet. Die Randwerte wurden auf null und das innerhalb des Scans gemessene Maximum gesetzt. Durch diese interne Intensitätsnormierung sollen Unterschiede der Intensität, die aus unterschiedlichen lokalen Probengeometrien und Schichtdicken resultieren, ausgeglichen werden. Auf Basis dieser Normierung konnte aus allen entsprechenden Messungen eine statistische Abschätzung der  $\mu$ -Raman-Schichtdicken von Kapseln aus LWS1/ORMOCER® IVa ermittelt werden, indem die Schichtdicke graphisch mit einer Schrittweite von  $1 \mu\text{m}$  an insgesamt 125 Positionen bestimmt wurde. Die so erhaltenen Werte sind in Tab. 4.4 zusammengestellt und können allerdings aufgrund der oben aufgeführten Einschränkungen im Detail nur relativ zueinander diskutiert werden. Daher wird diese Diskussion erst in Kap. 4.2.4, in dem vergleichbare Proben beschrieben werden, geführt.

Tab. 4.4: Statistisch aus intern normierten  $\mu$ -Raman-Tiefenscans ermittelte Schichtdickenverteilung von LWS1/ORMOCER® IVa-Kapseln. Der mit \*) bezeichnete Wert ist bedingt durch einen Schichtdefekt.

	<b>Schichtdicke (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Minimalwert	0 *)
Arithmetisches Mittel	3,0
Maximalwert	6,2
Standardabweichung $\sigma$	1,3
$2\sigma$ -Umgebung	0,4 bis 5,6

Im Anschluss wurden entsprechende Verkapselungsversuche mit LWS2, ebenfalls innerhalb von 17 h bei  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , durchgeführt. Um diese Proben chemisch mit den analogen LWS1-Kapseln vergleichen zu können, wurde auf eine weitere Verdünnung der Beschichtungslösungen zur Dichteangleichung verzichtet und ebenfalls Mischungen bestehend aus 60 Gew.-% ORMOCER® IVa und 40 Gew.-% PhBr verwendet.

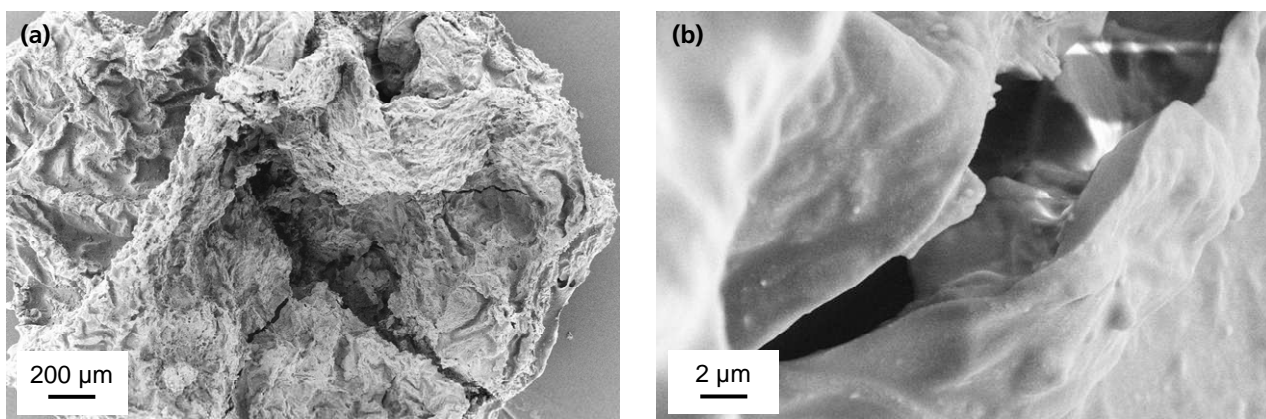


Abb. 4.6: REM-Aufnahmen von mit ORMOCER® IVa beschichtetem LWS2 an einer angeschnittenen Probe. (a) Übersichtsaufnahme und (b) Detailaufnahme von Verkapselungs-Schicht und darunter liegendem Salz.

Abbildung 4.6 (a) zeigt eine REM-Übersichtsaufnahme eines bei Verkapselungsversuchen von LWS2 mit ORMOCER® IVa erhaltenen beschichteten Tropfens. Durch den Verzicht auf eine individuelle Dichteangleichung zwischen LWS2 und der Beschichtungslösungen zugunsten der chemischen Vergleichbarkeit erscheinen diese Proben noch etwas flacher und stärker verlaufen als analoge LWS1-Kapseln. In der Detailaufnahme in Abb. 4.6 (b) ist an einem der Probe nachträglich beigebrachten Riss deutlich eine flächendeckende Verkapselungs-Schicht und darunter liegendes Salz zu erkennen. Die hier erreichte Schichtdicke liegt jedoch merklich unter derjenigen bei analogen LWS1-Verkapselungen. Das ist durch den geringeren pH-Wert von LWS2 (pH = 10) im Vergleich zu LWS1 (pH = 12–13) erklärbar. Bedingt durch die logarithmische Definition des pH-Wertes entspricht dieser Unterschied einer beträchtlich unterschiedlichen Basizität der beiden LWS, die sich erheblich auf das der Michael-Typ-Addition vorgelagerte Gleichgewicht und davon ausgehend auf die Triebkraft der gesamten Reaktion auswirkt (vgl. Kap. 2.6).

Durch die im Vergleich zum oben beschriebenen LWS1 erheblich geringere Schichtdicke bei LWS2-Proben war die spektroskopische Charakterisierung dieser Hybridpolymerschichten deutlich erschwert. Die Beschreibung mittels  $\mu$ -Raman-Tiefenscans wurde zusätzlich durch Signalüberlagerungen beeinträchtigt, die zwischen den  $\nu(\text{C-H})$ -Banden des Hybridpolymers und Salzbanden auftreten. Der qualitative Nachweis der ORMOCER® IVa-Beschichtungen auf LWS2 gelang jedoch über die atomare Zusammensetzung via energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), deren Ergebnisse in Abb. 4.7 dargestellt sind.

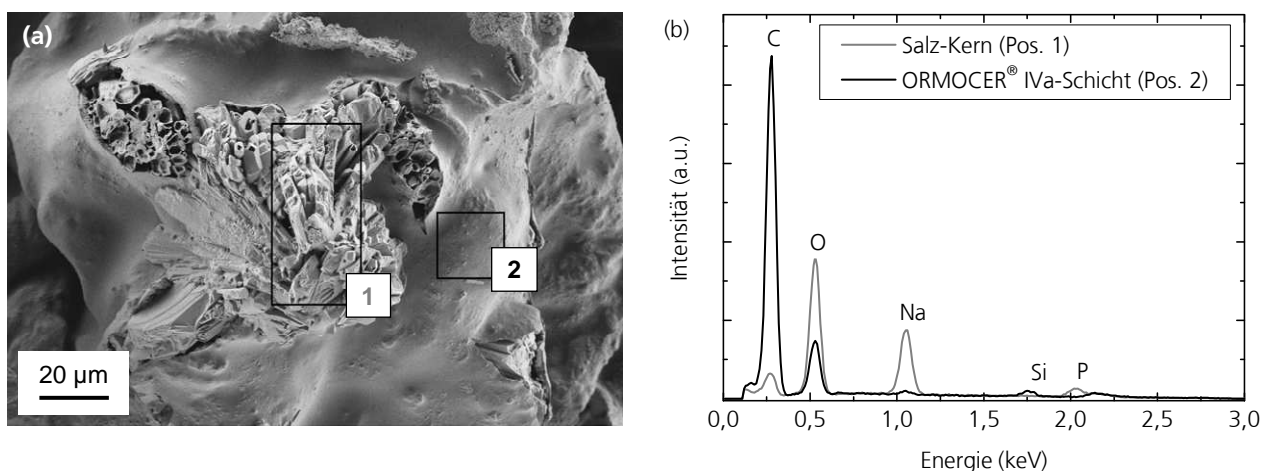


Abb. 4.7: (a) REM-Aufnahme von einer Kapsel LWS2/ORMOCER® IVa mit Markierungen der für energiedisperse Röntgenspektroskopie (EDX) ausgewählten Bereiche. (b) Zugehörige EDX-Spektren, aufgenommen an Salzkristallen (Position 1) und beschichtetem Bereich (Position 2).

Die EDX-Spektren in Abb. 4.7 (b) belegen eindeutig die Existenz von Hybridpolymer auf der Oberfläche der Probenbereiche, die in den REM-Aufnahmen als beschichtet erscheinen (Messposition 2). Charakteristisch ist sowohl der hohe Kohlenstoffgehalt des Materials, als auch

der Nachweis von Silicium. Die Peaks des Spektrums, das im Bereich eines Schichtdefekts an frei liegenden Salzkristallen aufgenommen wurde (Position 1), zeigen im Vergleich dazu die für eine Mischung aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogenphosphat zu erwartende Intensitätsverteilung resultierend aus atomaren Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Natrium- und Phosphor-Anteilen. Damit konnte mit ORMOCER® IVa als Hüllmaterial gezeigt werden, dass der angestrebte grenzflächenselektive Verkapselungsprozess für beide ausgewählten LWS prinzipiell geeignet ist. Es konnten außerdem für beide LWS keine Anhaltspunkte auf eine grundsätzlich denkbare Siloxanhydrolyse innerhalb des anorganischen Rückgrats im Hybridpolymer durch den Kontakt mit den basischen Salzhydraten beobachtet werden. Für eine merkliche Verschiebung des entsprechenden Kondensationsgleichgewichts (vgl. Reaktionsschema 2.3 in Kap. 2.7) waren die lokal verfügbaren Wassermengen offensichtlich immer zu gering.

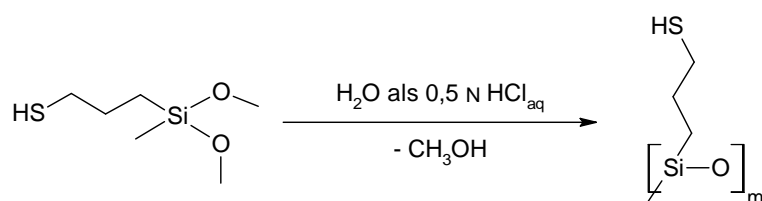
Bei dem hier für die Verkapselung von anorganischen LWS entwickelten Prozess handelt es sich, nach den in den Kap. 2.2 und 2.3 vorgestellten Kriterien, um ein chemisches Verfahren, das Charakteristika von Grenzflächen- und *In-situ*-Polymerisation vereint. Wie für *In-situ*-Verkapselungen üblich,<sup>[22]</sup> befinden sich zu Beginn alle Monomere, die später die Schicht bilden nur in einer, nämlich der äußeren, Phase. Die Polymerisation zu Schichten verläuft jedoch nicht nur, wie beim klassischen *In-situ*-Verfahren, im Bereich der Phasengrenzflächen, weil das entstehende Polymer unlöslich in beiden Phasen ist. Stattdessen verläuft die Reaktion grenzflächenselektiv, da sich der Katalysator für die Michael-Typ-Polymerisation in der zweiten, zu verkapselnden, Phase befindet und daher die Initiierungsreaktion phasenübergreifend stattfindet. Bei diesem Prozess handelt es damit um eine grenzflächeninitiierte Oberflächenpolymerisation. Für die Abhängigkeit des Schichtdickenwachstums im Verlauf der Reaktionszeit sollte daher ein ähnlicher asymptotischer Verlauf zu erwarten sein, wie es für oberflächeninitiierte Polymerisationen auf festen Substraten beschrieben wurde<sup>[59]</sup> (vgl. Kap. 2.3). Wahrscheinlich ist auch das Auftreten einer, im Verlauf der Reaktion in die kontinuierliche organische Phase hineinwandernden Reaktionszone, die in ähnlicher Weise für Grenzflächenpolymerisationen theoretisch beschrieben wurde<sup>[51]</sup> (vgl. Abb. 2.3). Da die hier hergestellten Kapseln außerdem nach Abschluss der Verkapselungsreaktion gründlich mit Toluol gewaschen wurden, kann postuliert werden, dass danach verbleibende Schichten ausschließlich aus vergelbten Polymeranteilen bestehen. Es ist davon auszugehen, dass Oligomere, die den Gelpunkt während der Hüllbildung lokal nicht erreichen konnten, von einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden können<sup>[63]</sup> (vgl. Kap. 2.5).

Vorteilhaft im Hinblick auf die angestrebte Herstellung von Mikrokapseln und deren Verwendung als Latentwärmespeicher ist außerdem, dass im vorliegenden Fall der Initiator für die Verkapselungsreaktion und das für die angestrebte Anwendung aktive Kernmaterial identisch

sind. So können Probleme vermieden werden, die andernfalls aus mangelnder Löslichkeit von aktiven Komponenten im Kernmaterial oder auftretenden Inkompatibilitäten zwischen LWS und eingebrachtem Initiator oder Monomeren resultieren könnten.

#### 4.2.2 Synthese und strukturelle Charakterisierung eines Mercaptosiloxans

Ausgehend von der erfolgten Verkapselung der in Kap. 4.1 ausgewählten basischen LWS mit Hybridpolymer ORMOCER® IVa (vgl. Kap. 4.2.1) wurden im Folgenden vergleichbare Verkapselungsversuche angestrebt, bei denen die Beschichtungslösungen zwei getrennte Monomer-Komponenten enthalten sollten. Diese sollten jeweils nur eine Art der funktionellen Gruppen enthalten, die in der Michael-Typ-Polymerisation grenzflächenselektiv reagieren, also nur entweder Acrylat- oder Thiolgruppen. Diese Modifikation bot den Vorteil einer erheblich vereinfachten Variation des Verhältnisses funktioneller Gruppen im Harz in nachfolgenden LWS-Verkapselungsversuchen und die Möglichkeit zur Korrelation der erhaltenen Ergebnisse mit den statistischen Theorien zu klassischen Stufenpolymerisationen (vgl. Kap. 2.4). Zu diesem Zweck wurde ein Mercaptosiloxan mit  $[\text{Si-O}]_x$ -Rückgrat durch salzsaurer katalysierte Hydrolyse und Kondensation des entsprechenden Mercaptosilans hergestellt.<sup>[165]</sup> Die Synthesestrategie zur Herstellung von (3-Mercaptopropyl)methylsiloxan (MS) ist an die in Kap. 2.7 beschriebene Synthese von ORMOCER® IV angelehnt<sup>[139,140]</sup> und verwendet einen grundsätzlich anwendbaren Zugang zu Organopolysiloxanen.<sup>[166]</sup> Aufgrund der relativ milden und einfach handhabbaren Synthesebedingungen und der kommerziell erhältlichen Edukte wurde sie hier einer alternativen Herstellungsmöglichkeit aus Chlorosiloxanen durch Umsetzung mit Schwefelwasserstoff<sup>[167]</sup> vorgezogen. Die Synthesegleichung zur Herstellung von MS ist schematisch in Reaktionsschema 4.2 abgebildet.



Reaktionsschema 4.2: Synthesegleichung des mittels salzsaurer katalysierter Hydrolyse und Kondensation aus dem entsprechenden Mercaptosilan hergestellten (3-Mercaptopropyl)methylsiloxan (MS).

Mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie konnte belegt werden, dass der organische Mercaptopropylrest nach der Hydrolyse und Kondensation im Mercaptosiloxan (MS), wie angestrebt, unverändert vorlag. Die Beschaffenheit des erhaltenen anorganischen  $[\text{Si-O}]_x$ -Rückgrats wurde via  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Das repräsentative Spektrum in Abb. 4.8 zeigt, erkennbar an dem sehr kleinen  $\text{D}^1$ -Signal im Bereich von -11,0 bis -11,4 ppm, dass die

säurekatalysierte Hydrolyse und Kondensation zum (3-Mercaptopropyl)methylsiloxan (MS) nahezu vollständig verlaufen ist. Damit enthält dieses hybride Monomer wesentlich weniger Silanolgruppen, als die zuvor beschriebenen Harze ORMOCER® IV und ORMOCER® IVa. Weiterhin ist nur ein geringer Anteil an Trisiloxan (Signal bei -9,3 bis -9,6 ppm) und eine deutlich bevorzugte Bildung des Tetrasiloxanrings erkennbar (Signal bei -20,1 bis -21,0 ppm). Die Zuordnung der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale erfolgte nach R. J. Hook<sup>[161]</sup> und P. Lux *et al.*<sup>[162]</sup> Dieses Ergebnis steht im Einklang mit früheren Untersuchungen zu bevorzugten Ringgrößen in der säurekatalysierten Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilanen.<sup>[122]</sup>

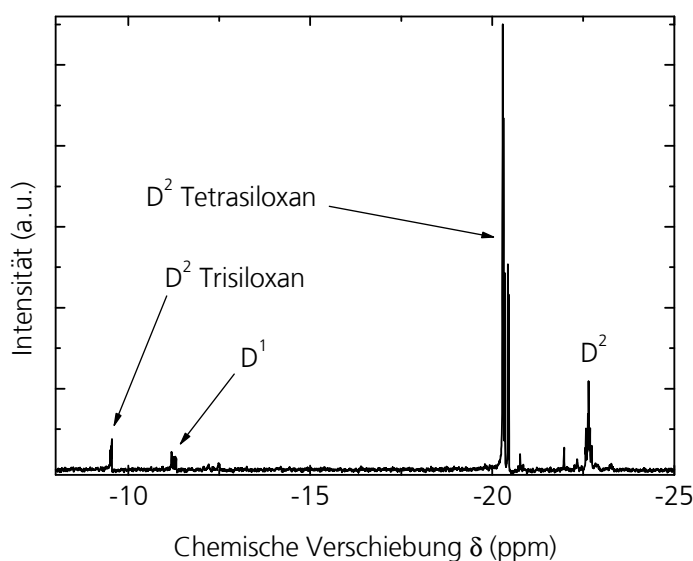


Abb. 4.8:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des Mercaptosiloxans MS. Zu erkennen ist, dass die Kondensation nahezu vollständig verlaufen ist (kaum D<sup>1</sup>). Neben wenig Trisiloxanringen enthält das Produkt große Mengen zyklisches Tetrasiloxan und außerdem Zyklosiloxane höherer Ringgrößen, deren genaue Identität durch Signalüberlagerungen im Bereich von -22 bis -23 ppm nicht differenziert werden kann.

Das in Abb. 4.8 im Hochfeld bei -21,8 bis -23,4 ppm erscheinende Signal kann D<sup>2</sup>-Gruppen in größeren, ungespannten Siloxanringen oder offenen Ketten zugeordnet werden. In Kombination mit der bereits erwähnten geringen Menge an detektierten D<sup>1</sup>-Gruppen kann auf das Vorliegen von Zyklosiloxanen als hauptsächliche Signalursache rückgeschlossen werden. Über die genaue Ringgrößenverteilung dieser Siloxanringe kann jedoch durch die Signalüberlagerung anhand des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrums nicht entschieden werden.

Eine genauere Ringgrößenabschätzung gelingt durch die Kombination dieser Erkenntnisse mit dem in Abb. 4.9 abgebildeten Ergebnis einer Gel-Permeations-Chromatographie-(GPC)-Untersuchung.<sup>[165]</sup> Die in Abb. 4.9 gezeigte mittels GPC-Messung ermittelte Molekulargrößenverteilung des Produkts MS erscheint für ein ORMOCER® außergewöhnlich eng. Wie in Abb. 4.9 eingezeichnet, kann die experimentell erhaltene Kurve als Summe zweier durch Regression angepasster Gauß'scher Kurven nahezu identisch wiedergegeben werden. Das in der Abbildung links liegende Maximum dieser Anpassung stimmt im Rahmen der Fehler der Messmethode gut



mit dem theoretischen Molekulargewicht des Tetrasiloxans überein, dessen Vorliegen im Produktgemisch MS bereits aus  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen abgeleitet werden konnte. Das zweite durch Regression erhaltene Maximum entspricht mit ähnlich guter Übereinstimmung dem theoretischen Molekulargewicht des entsprechenden Hexasiloxans. Damit kann durch Kombination der Erkenntnisse aus  $^{29}\text{Si}$ -NMR- und GPC-Messungen die Ringgrößenverteilung des Mercaptosiloxans MS, entsprechend dem Wert des Index  $m$  in Reaktionsschema 4.2, relativ genau auf vorwiegend  $m = 4\text{--}6$  bestimmt werden.<sup>[165]</sup>

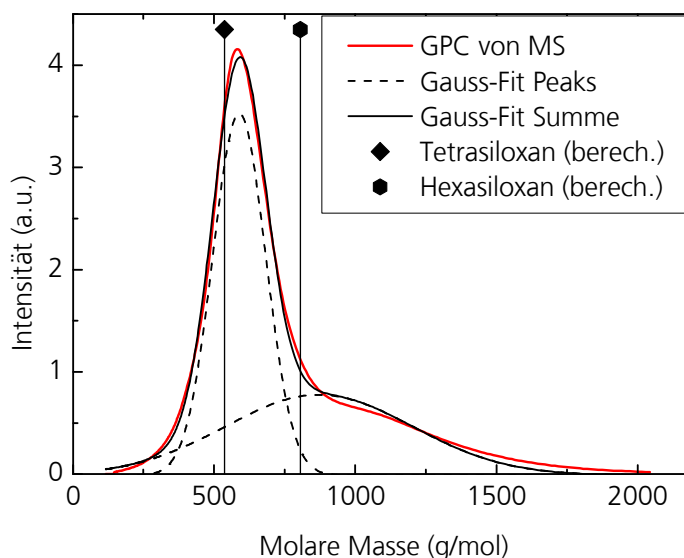


Abb. 4.9: Ergebnis der GPC-Untersuchung von MS. Innerhalb der insgesamt engen Molekulargrößenverteilung können durch Anpassung mittels Gauß'scher Kurven zwei hauptsächlich enthaltene Komponenten identifiziert werden. Deren Molekulargewicht stimmt innerhalb der Fehler der Methode gut mit Tetrasiloxan- und Hexasiloxanringen überein. Wiedergabe analog zu Lit.<sup>[165]</sup> mit Genehmigung von ACS Publications.

Die Viskosität von MS mit  $\eta = (0,0637 \pm 0,0003) \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei  $(20,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$  war sehr niedrig im Vergleich zu anderen ORMOCER®-Harzen. Das erhaltene Resultat konnte weiterhin mehrmals innerhalb der Genauigkeit aller verwendeten Messmethoden vollständig reproduziert werden. Bei MS handelt es sich damit um ein strukturell sehr gut definiertes Hybridmonomer für anschließende Michael-Typ-Additions-Stufenpolymerisationen. Insbesondere ist die Funktionalität  $f$  (vgl. Gleichungen (2.2) und (2.8) in Kap. 2.4) von MS dafür sehr gut abschätzbar, da die Siloxanringgrößen in MS mit der Anzahl der Thiolgruppen pro Monomermolekül identisch sind, es gilt  $m = f_{\text{SH}}(\text{MS})$ .

### 4.2.3 Harzsysteme mit unfunktionellen Monomeren

Im Folgenden wurden weitere Verkapselungsversuche mit LWS1 und LWS2 durchgeführt. In den Beschichtungsharzen wurde nun das Mercaptosiloxan MS, dessen Synthese in Abschnitt 4.2.2 beschrieben wurde, mit den Acrylatkomponenten ORMOCER® IV sowie Trimethylolpropan-

triacrylat (TMPTA) kombiniert. Durch die Kombination von zwei Monomerkomponenten wurde eine systematische Variation des Verhältnisses funktioneller Gruppen Acr:SH ermöglicht. Alle Versuche wurden, analog zu denjenigen mit Hybridpolymer ORMOCER® IVa (vgl. Kap. 4.2.1), innerhalb von 17 h bei 35 °C nach Zugabe von 40 Gew.-% PhBr durchgeführt und die LWS-Schmelzen wurden weiterhin mit Kanülen mit glattem Lanzettschliff und Durchmesser  $r = 0,42$  mm dosiert.

Verkapselungsversuche mit Harzmischungen, die das Mercaptosiloxan MS als Thiol- und ORMOCER® IV als Acrylatkomponente enthielten, wurden mit LWS1 und LWS2 und ganzzahligen Verhältnissen der funktionellen Gruppen zwischen Acr:SH = 6:1 und 1:2 durchgeführt. Alle Proben wurden mittels REM untersucht. Innerhalb dieser Versuchsreihen zeigte sich jedoch ein für eine Stufenpolymerisation nur überraschend geringer Einfluss des Verhältnisses funktioneller Gruppen im Harz auf das Verkapselungsergebnis. In Abb. 4.10 sind exemplarisch repräsentative Aufnahmen der LWS1-Proben aus Versuchen mit dem Verhältnis funktioneller Gruppen Acr:SH = 2:1 gezeigt.

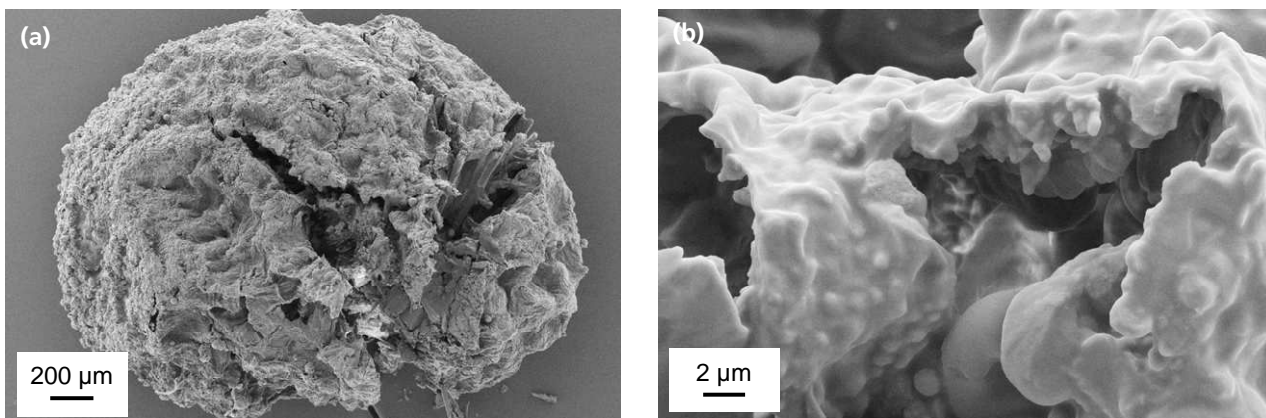


Abb. 4.10: REM-Aufnahmen von in einer Mischung aus ORMOCER® IV und MS (Acr:SH = 2:1) beschichtetem LWS1. (a) Übersichtsaufnahme der vollständigen Kapsel und (b) Detailaufnahme der Schicht an angeschnittener Probe.

In der Übersichtsaufnahme in Abb. 4.10 (a) ist sichtbar, dass der LWS1-Tropfen flächendeckend beschichtet wurde. Die Beschichtung erscheint jedoch erheblich inhomogener als bei Verwendung von ORMOCER® IVa (vgl. Kap. 4.2.1, Abb. 4.4). Im Vergleich zu diesen zuvor beschriebenen Versuchen lag in der hier exemplarisch abgebildeten Harzmischung sogar ein eher stöchiometrisches Verhältnis von Acr:SH vor. Dieses sollte sich positiv auf einen Stufenmechanismus auswirken, da die beteiligten funktionellen Gruppen dabei paarweise reagieren.<sup>[60]</sup> In Detailaufnahmen, wie Abb. 4.10 (b), ist außerdem eine erhöhte Tendenz zur Kantenflucht der Beschichtungen erkennbar. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen ist, dass die Acrylat- und Thiol-Gruppen hier im Gegensatz zu ORMOCER® IVa nicht schon im Harz teilweise über das anorganische [Si-O]<sub>x</sub>-Rückgrat vorverknüpft waren.

Vergleichbare Aufnahmen entsprechender LWS2-Proben, die ebenfalls mit einem Verhältnis funktioneller Gruppen von  $\text{Acr:SH} = 2:1$  in der Harzmischung hergestellt wurden, zeigt Abb. 4.11. Diese REM-Aufnahmen der LWS2-Proben zeigen ein, im Vergleich zu den in Kap. 4.2.1 beschriebenen Versuchen mit ORMOCER® IVa (Abb. 4.6), deutlich verschlechtertes Verkapselungsergebnis. Der LWS2-Tropfen wurde, wie auch anhand der Detailaufnahme in Abb. 4.11 (b) erkennbar ist, entweder nur partiell beschichtet oder eine etwaige zuvor flächendeckende Beschichtung wurde während des Austrocknens der Nasskapsel durch Aufbau mechanischer Spannungen stark beschädigt. Die durch die grenzflächeninitiierte Polymerisation erreichte Beschichtung von LWS2 ist hier zwar erneut nachweisbar, gegenüber derjenigen von LWS1 jedoch bedingt durch die geringere Basizität dieser LWS-Mischung von deutlich schlechterer Qualität.

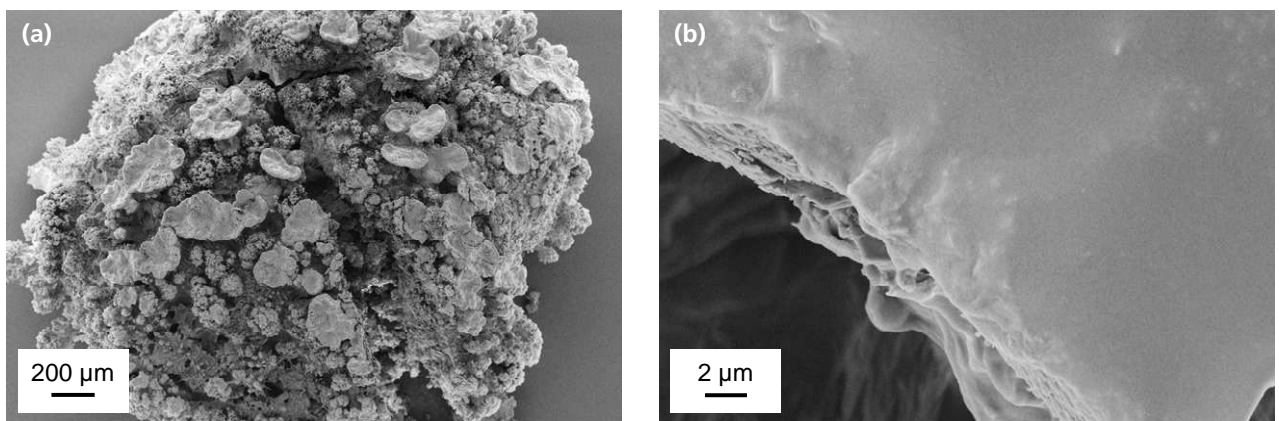


Abb. 4.11: REM-Aufnahmen von in einer Mischung aus ORMOCER® IV und MS ( $\text{Acr:SH} = 2:1$ ) beschichtetem LWS2: (a) Übersichtsaufnahme an angeschnittener Probe: Zu erkennen ist eine nicht flächendeckende Beschichtung. (b) Detailaufnahme an einer lokal flächig beschichteten Position.

Analog zu den obigen Verkapselungsversuchen wurde das Mercaptosiloxan MS außerdem mit TMPTA als Acrylatkomponente kombiniert und in zwei weiteren Versuchsreihen für LWS1 und LWS2 wurde das Verhältnis funktioneller Gruppen in der Harzmischung innerhalb von  $\text{Acr:SH} = 6:1$  bis  $1:2$  variiert. Im Anschluss daran wurde dieser Bereich noch durch Versuche mit Verhältnissen von  $\text{Acr:SH} = 10:1$  und  $1:3$  erweitert. Alle Proben wurden ebenfalls mittels REM untersucht. Innerhalb dieser Versuchsreihen zeigte sich erneut der überraschend geringe Einfluss des Verhältnisses funktioneller Gruppen auf das Verkapselungsergebnis, in Abb. 4.12 sind exemplarisch Aufnahmen der LWS1-Proben der Zusammensetzung  $\text{Acr:SH} = 2:1$  innerhalb der Beschichtungsmischung ausgewählt.

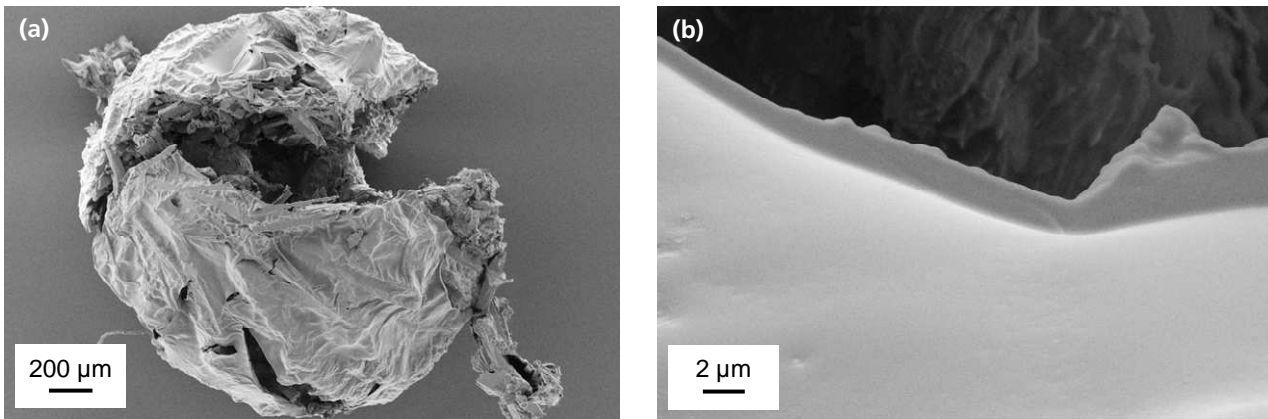


Abb. 4.12: REM-Aufnahmen von in einer Mischung aus TMPTA und MS (Acr:SH = 2:1) beschichtetem LWS1. (a) Übersichtsaufnahme einer Kapsel und (b) Detailaufnahme von Schicht und darunter liegendem Salz an angeschnittener Probe.

Im Unterschied zu den obigen analogen Versuchen mit ORMOCER® IV als Acrylatkomponente ist in Abb. 4.12 eine sehr homogene, flächendeckende Beschichtung von LWS1 erkennbar. Die Kapsel in Abb. 4.12 (a) erscheint nahezu kugelförmig und besitzt einen Durchmesser von etwa 1,7 bis 1,9 mm. Die Detailaufnahme in Abb. 4.12 (b) lässt zudem eine erste Abschätzung der erreichten Schichtdicken zu. Diese erscheinen allerdings deutlich geringer als bei Verwendung von vorkondensiertem ORMOCER® IVa (vgl. Kap. 4.2.1, Abb. 4.4 (b)) und als für die Harzkombination MS/ORMOCER® IV beobachtet (vgl. Abb. 4.10 (b)).

Eine denkbare Einflussgröße zur Erklärung dieser Unterschiede könnte die geringere Viskosität der hier verwendeten Acrylatkomponente TMPTA ( $\eta = (0,1667 \pm 0,0005) \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei  $(20,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ) im Vergleich zu ORMOCER® IV und ORMOCER® IVa sein. Daraus resultierten auch deutlich geringere Viskositäten der Verkapselungsharzmischungen dieser Versuchsreihe, wodurch die molekulare Beweglichkeit im System deutlich stieg. Zusätzlich ist auch durch die geringere Größe der hier verwendeten Monomere und die geringere Verknüpfung der funktionellen Gruppen im Harz eine erhöhte Mobilität der an Michael-Typ-Reaktionen beteiligten Gruppen zu erwarten. Darüber hinaus ist gemäß der statistischen Beschreibung für Stufenpolymerisationen nach Stockmayer (vgl. Gleichung (2.7) in Kap. 2.4) für Monomere mit geringeren Ausgangsfunktionalitäten eine Vergelung bei höheren Konversionen zu erwarten<sup>[69]</sup> und damit einhergehend auch eine spätere Fixierung des entstehenden Netzwerks im Verlauf der Reaktion. Aus dieser allgemein erhöhten Beweglichkeit im Verlauf der Reaktion kann sich für die Polymerisation entlang der Grenzflächen eine erhöhte Zahl an alternativen Reaktionspfaden ergeben, bedingt durch die länger gegebene Möglichkeit zur Diffusion sowie zur Veränderung von Konformationen und Relaxationen von Netzwerksegmenten. Diese Faktoren führten vermutlich zu einem gleichmäßigeren Reaktionsverlauf und bewirkten letztlich homogenere Schichten.

Das in Abb. 4.12 gezeigte Verkapselungsergebnis erscheint bezüglich der REM-Untersuchungen weitgehend repräsentativ für den Bereich des Verhältnis funktioneller Gruppen Acr:SH = 6:1 bis 1:1, Unterschiede dazu waren lediglich in Detailaufnahmen bei den Proben aus Harzmischungen mit extremem Acrylatüberschuss (Acr:SH = 10:1) und im Thiolüberschussbereich erkennbar. Diese Besonderheiten sind in Abb. 4.13 exemplarisch zusammengestellt. Für das enorm unstöchiometrische Verhältnis in der verwendeten Harzmischung von Acr:SH = 10:1 wurde noch eine flächendeckende Beschichtung von LWS1 erreicht, wie in Abb. 4.13 (a) zu erkennen ist. Innerhalb der Schicht treten jedoch zahlreiche Fehlstellen von weniger als 1 µm Größe auf, hauptsächlich in Form von Löchern.

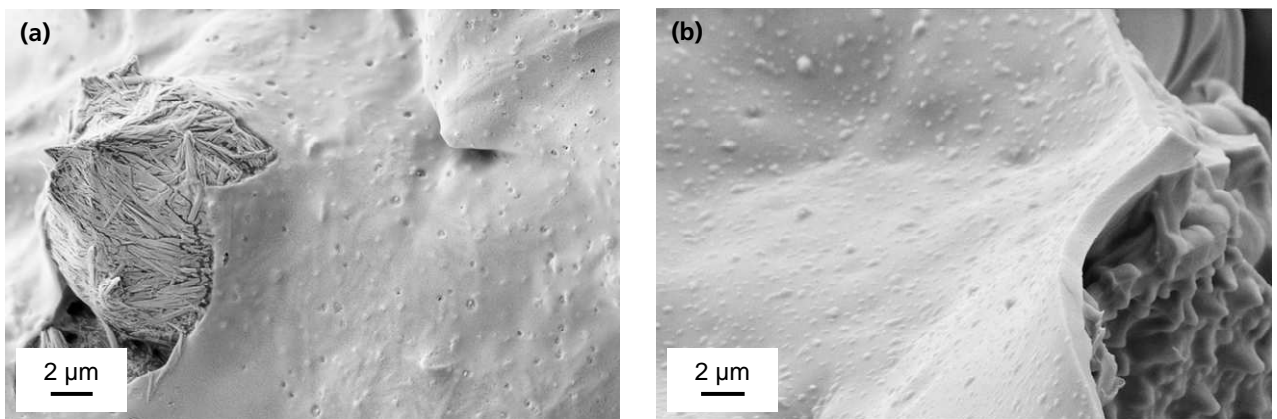


Abb. 4.13: REM-Aufnahmen von in Mischungen aus TMPTA und MS beschichtetem LWS1. (a) Verhältnis funktioneller Gruppen Acr:SH = 10:1, Detailaufnahme flächiger Beschichtung mit zahlreichen Fehlstellen. (b) Verhältnis Acr:SH = 1:2, Detailaufnahme von noch flächendeckender Beschichtung mit rauher Oberfläche.

Im Gegensatz dazu zeigt Abb. 4.13 (b) schon für den geringen Thiolüberschuss von Acr:SH = 1:2 eine deutliche Veränderung der Schichtbeschaffenheit im Vergleich zu den restlichen Proben dieser Reihe. Die Schicht erscheint hier bereits inhomogener zu sein. Diese Beobachtung konnte durch Versuche mit einem Verhältnis von Acr:SH = 1:3 zusätzlich untermauert werden. Vermehrt entstanden schon bei diesem vergleichsweise geringen Thiolüberschuss innerhalb der Schichten Verklumpungen oder Blasen von weniger als 1 µm Größe und die Beschichtungsqualität nahm insgesamt merklich ab.

Die beobachtete signifikante Asymmetrie innerhalb der Beschichtungsergebnisse in Abhängigkeit von dem Verhältnis funktioneller Gruppen im Harz weist auf eine allgemeine erhebliche Bevorzugung des verwendeten Prozesses für Acrylatüberschuss hin. Diese deutete sich bereits bei der überraschend hohen Verkapselungsgüte bei Verwendung von ORMOCER® IVa an (Acr:SH ≈ 5:1, Kap. 4.2.1). Der für eine Stufenpolymerisation sehr ungewöhnliche Befund könnte einerseits auf Effekte, die charakteristisch für die flüssig-flüssig-Phasengrenze sind, zurück zu führen sein. Darüber hinaus könnte das untersuchte System

andererseits aber auch generell Acrylatüberschuss begünstigen. Zur genaueren Untersuchung und Gewichtung dieser Aspekte werden im Folgenden sowohl die entlang LWS-Grenzflächen entstandenen Polymerschichten, als auch vergleichend Polymerisationen in homogener Phase untersucht und diskutiert.

Die Ergebnisse der analogen Untersuchungen zum Verkapselungspotential bezüglich LWS2 unter Verwendung von TMPTA in den Harzmischungen sind exemplarisch in Abb. 4.14 gezeigt.

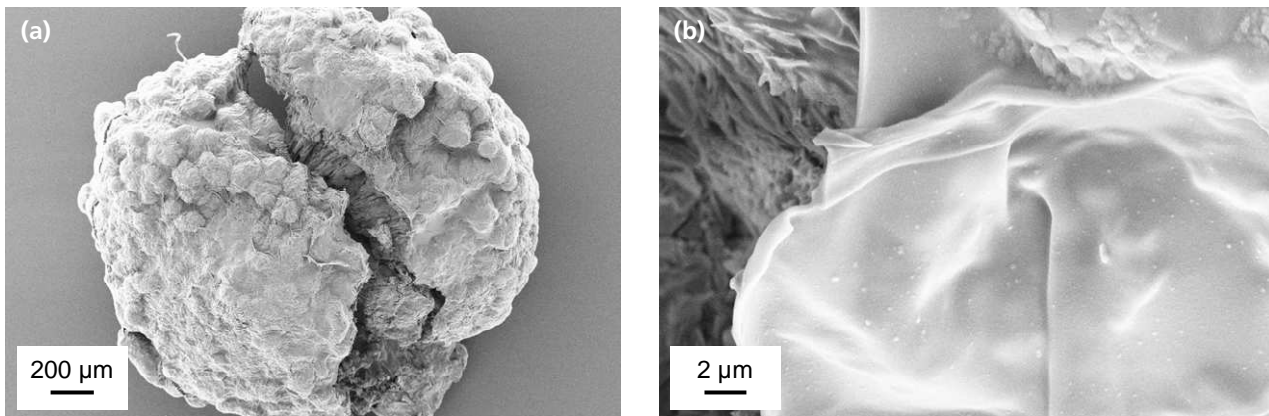


Abb. 4.14: REM-Aufnahmen von in einer Mischung aus TMPTA und MS (Verhältnis Acr:SH = 2:1) beschichtetem LWS2. (a) Übersichtsaufnahme einer vollständigen Kapsel, (b) Detailaufnahme von Schicht und darunter liegendem Salz an angeschnittener Probe.

Die für die Kombination LWS2/TMPTA/MS erhaltenen Ergebnisse fügen sich grundsätzlich systematisch in die Ergebnisse der bisher beschriebenen Versuchsreihen. Die entstandenen Beschichtungen erscheinen analog zu denjenigen bei LWS1 mit TMPTA sehr homogen und vollständig, wie in Abb. 4.14 exemplarisch für die Zusammensetzung Acr:SH = 2:1 gezeigt. Dieses Verhalten wurde erneut beinahe durchgehend über den betrachteten, weiten Bereich des Verhältnisses Acr:SH beobachtet. Im Vergleich zu LWS1 erscheinen außerdem basierend auf REM-Untersuchungen wie zuvor die erzielten Schichtdicken basizitätsbedingt deutlich geringer. Im Versuch mit Verhältnis Acr:SH = 10:1 wiesen die Schichten zudem bei LWS2 erheblich größere Fehlstellen und Risse auf als für LWS1 beobachtet.

Eine Besonderheit bei REM-Proben dieser Reihe zeigte sich noch für das Verhältnis Acr:SH = 1:1 im Harz und für den Bereich mit Thiolüberschuss. Bei diesen Versuchen waren zwar weitgehend flächendeckende Schichten entstanden, aber diese waren nachträglich während der Trocknung der Nasskapseln in zahlreiche Stücke gerissen. Da für REM-Aufnahmen diesbezüglich eine Artefaktbildung durch das hohe Vakuum (Druck  $p \leq 4,00 \cdot 10^{-5}$  mbar) innerhalb der Probenkammer nicht ausgeschlossen werden kann, wurden entsprechende Lichtmikroskopuntersuchungen an Proben, die zuvor nur bei Atmosphärenbedingungen gelagert worden waren, vorgenommen. Abbildung 4.15 zeigt exemplarisch eine entsprechende Kapsel aus der

Harzmischung mit stöchiometrisch eingesetzten Michael-Komponenten. Die im Auflichtmodus aufgenommene Kapsel lässt einen erstarrten LWS2-Schmelztropfen von weißlicher Farbe erkennen. Auf der Oberfläche der Salzkristalle sind Bruchstücke einer dünnen, farblos durchsichtigen Schicht erkennbar, die das einfallende Licht teilweise reflektiert. Der Durchmesser des nahezu sphärisch erscheinenden beschichteten Tropfens beträgt etwa 2,1 bis 2,6 mm.

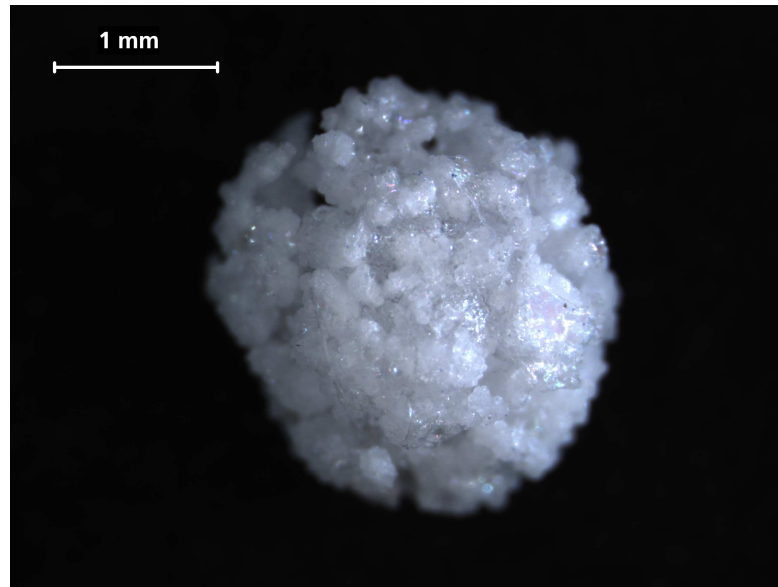


Abb. 4.15: Lichtmikroskopaufnahme von in einer Mischung aus TMPTA und MS (Acr:SH = 1:1) beschichtetem LWS2.

Die Lichtmikroskopuntersuchungen belegen somit, dass bereits die Trocknung unter Normaldruck zu den beobachteten Beschädigungen dieser LWS2-Kapseln führte und es sich nicht um bei REM-Untersuchungen entstandene Artefakte handelt. Die weißliche Färbung des Salzkerns in Abb. 4.15 deutet außerdem auf eine weitgehende Dehydratisierung von LWS2 und die Entstehung der bei Umgebungsbedingungen stabilen wasserarmen Salzhydrate hin.<sup>[13,20]</sup> Für LWS1 und das dafür verwendete Natriumcarbonat-Dekahydrat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) wurde berichtet, dass die bei diesen Bedingungen stabile Kristallphase Natriumcarbonat-Monohydrat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ist.<sup>[19]</sup> Außerdem wurde das gelegentliche Auftreten von Trona als Nebenphase berichtet, einem Natriumcarbonat-Hydrogencarbonat-Hydrat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).<sup>[142]</sup> Für LWS2, in dem zusätzlich zu  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  noch Dinatriumhydrogenphosphat-Dodekahydrat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) enthalten ist, sind als Produkte der Dehydratisierung bei Umgebungsbedingungen entsprechend komplexere Mischungen verschiedener wasserarmer Kristallphasen zu erwarten. Die während dieser Wasserverluste auftretende Volumenveränderung des LWS2-Kerns war hier offensichtlich erheblich genug, um innerhalb der Kapselschichten derart hohe mechanische Spannungen zu bewirken, dass die Schichten schon bei Umgebungsbedingungen zerrissen.

Für alle obigen Verkapselungsversuche wurden Harzmischungen verwendet, denen zur Angleichung der Dichte an diejenigen der LWS-Schmelzen 40 Gew.-% Brombenzol (PhBr) zugemischt worden war. Da die Reaktionsgefäße nicht völlig hermetisch verschlossen werden konnten, wurden an einer Beschichtungsmischung der oben beschriebenen Versuchsreihe vor und nach dem Verkapselungsversuch  $\mu$ -Raman-Messungen vorgenommen, um etwaige Lösungsmittelverluste durch Abdampfen während der Synthese abzuschätzen. Ein semiquantitativer Vergleich von Lorentz-Integralfächern charakteristischer Lösungsmittelbanden referenziert auf charakteristische Schwingungen der Harzkomponenten ergab jedoch lediglich PhBr-Verluste von  $\leq 10\%$ . Für die Abschätzung wurden die PhBr-Schwingungen  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{arom}}$  um  $1583\text{ cm}^{-1}$  [168,169] und die  $\nu(\text{C}-\text{H})$  um  $3066\text{ cm}^{-1}$  [170] verwendet. Als Referenzbanden wurden die  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Acr-}}$  bei  $1639\text{ cm}^{-1}$ , die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ - um  $1735\text{ cm}^{-1}$  und die  $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Bande bei  $2750\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  [170] herangezogen.

#### 4.2.4 Einfluss des Verhältnis funktioneller Gruppen auf die Kapselschichten

Im Folgenden sollen genauere Untersuchungen zum Einfluss des Verhältnisses funktioneller Gruppen im Harz auf die LWS-Verkapselung durch grenzflächenselektive Polymerisation beschrieben werden. So sollte die in den vorangegangenen Abschnitten geschilderte Besonderheit hoher Verkapselungsgüte bei Verwendung unstöchiometrischer Harzzusammensetzungen systematisch beschrieben und mögliche Ursachen analysiert werden. Für diese Untersuchungen wurde eine Messmethode benötigt, die orts aufgelöst qualitative und (semi)quantitative chemische Informationen auch für nicht-kristalline Materialien liefern kann. Dazu wurde die  $\mu$ -Raman-Spektroskopie ausgewählt, mittels derer mit einer Ortsauflösung von etwa  $1\text{ }\mu\text{m}$  charakteristische Moleküleigenschwingungen detektiert werden können. Dabei wird die unelastische Streuung von Licht an Molekülen ausgenutzt, die auftritt, sofern sich die Polarisierbarkeit des Moleküls mit dem Abstand der schwingenden Atomkerne ändert. Zusätzlich werden die Fokussierungsmöglichkeiten eines optischen Mikroskops genutzt. Ein weiterer Vorteil dieser Methode lag hier darin, dass für  $\mu$ -Raman-Messungen keine besondere Probenpräparation notwendig ist.<sup>[163,171,172]</sup> Im Gegensatz dazu können etwa bei REM-Untersuchungen durch die Erzeugung leitfähiger Probenoberflächen durch Sputterprozesse und hier im Besonderen aufgrund der Restwassergehalte der untersuchten LWS-Proben auch durch das Systemvakuum Artefakte entstehen.

Für umfangreiche und systematische Untersuchungen wurde unter den in Kap. 4.2.3 beschriebenen Versuchsreihen die Materialkombination LWS1/TMPTA/MS ausgewählt. Für diese hatte sich eine hohe Schichtgüte über den gesamten untersuchten Bereich des Verhältnisses funktioneller Gruppen ergeben. Außerdem konnten die dabei verwendeten Monomere präzise



molekular charakterisiert werden, insbesondere im Hinblick auf ihre Funktionalität f. Abbildung 4.16 zeigt Einzelspektren der Harzkomponenten mit einer spektralen Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$ .

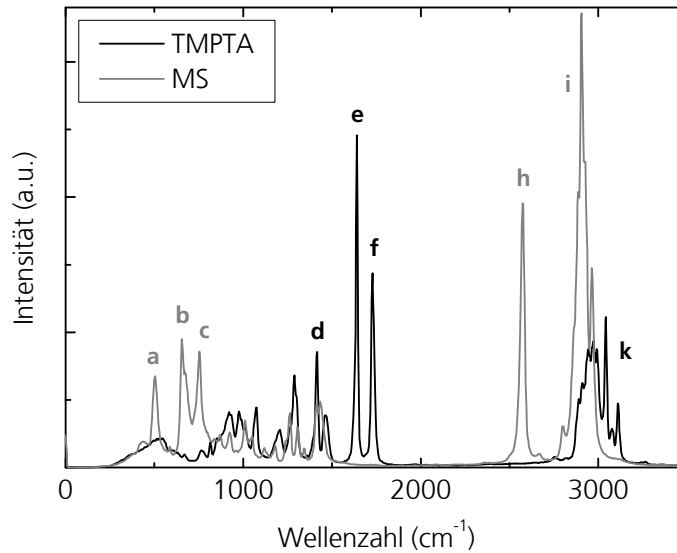


Abb. 4.16:  $\mu$ -Raman-Einzelspektren der zur LWS-Verkapselung verwendeten Harzkomponenten TMPTA und MS, aufgenommen mit einer spektralen Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  inklusive Markierung wichtiger Banden, deren Zuordnung in Tab. 4.5 zusammengestellt ist.

Durch die Aufnahme dieser  $\mu$ -Raman-Spektren konnten zunächst die wichtigen auftretenden Banden des Systems identifiziert werden. Eine Zusammenstellung der Zuordnungen gibt Tab. 4.5.

Tab. 4.5: Zusammenstellung wichtiger Raman-Banden der Harzkomponenten TMPTA und MS inklusive Zuordnung entsprechend der Markierungen in Abb. 4.16.

Bezeichnung in Abb. 4.16	Schwingung	Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ )	identifiziert mit Hilfe von
a	$\nu(\text{Si-O-Si})$	505	[173]
b	$\nu(\text{C-S})$	655	[170,174]
c	$\nu(\text{Si-C})$	755	[174-176]
d	$\delta'(\text{H}_2\text{C=})$	1415	[177]
e	$\nu(\text{C=C})$	1640	[170,174]
f	$\nu(\text{C=O})$	1730	[170,174]
h	$\nu(\text{S-H})$	2575	[102,174]
i	$\nu(\text{-C-H})$	2700-3000	[170]
k	$\nu(\text{=C-H})$	3000-3300	[170]

Im Verlauf der grenzflächeninitiierten Polymerisation zwischen Acrylat- und Thiolgruppen erfahren zahlreiche der in Tab. 4.5 aufgelisteten Raman-Banden charakteristische Veränderungen, da die Anzahl der absorbierenden Gruppen im Material sich durch die Reaktion verändert. So nimmt die Intensität der Moden **d**, **e**, **h** und **k** durch den Verbrauch von Acrylat und Thiol deutlich ab, während die Intensität von **b** zunimmt, da neue C–S-Bindungen geknüpft werden. Zur semiquantitativen Abschätzung der jeweiligen Zu- oder Abnahme kann die Höhe der Peaks, besser aber deren Fläche *A* bestimmt werden.<sup>[178]</sup> Dazu müssen die Banden unter Verwendung geeigneter Funktionen integriert werden. Natürlicherweise besitzen Raman-Peaks eine Lorentz-Form, durch Überlagerung mit instrumentellen und fehlordnunginduzierten Effekten können sich aber auch Gauß- oder Voigt-Profile ergeben.<sup>[172]</sup>

Für Acrylat und Thiol können jeweils anhand der Flächen *A* von für diese Gruppen charakteristischen und durch die Polymerisation reduzierten oder verschwindenden Banden außerdem die Umsetzungsgrade *N* berechnet werden. Zusätzlich wird dafür je noch eine Referenzbande benötigt, die während der betrachteten Reaktion möglichst unbeeinflusst bleiben sollte. Der Umsetzungsgrad *N* ergibt sich dann jeweils nach Gleichung (4.1) unter der Annahme, dass das als Referenz verwendete Harz (Hauptnenner in Gleichung (4.1)) vollständig organisch unvernetzt vorliegt:<sup>[128]</sup>

$$N = 100 \cdot \left[ 1 - \left( \frac{A(X)/A(R)}{A^{\text{Harz}}(X)/A^{\text{Harz}}(R)} \right) \right]. \quad (4.1)$$

Als charakteristische Bande für die Acrylatgruppe wurde die  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung (**e** in Abb. 4.16) ausgewählt, da sie im Raman-Spektrum intensiv und vereinzelt auftritt. Für die Thiolgruppe wurde entsprechend die  $\nu(\text{S}-\text{H})$  (**h** in Abb. 4.16) verwendet. Um die Untersuchungen bezüglich der Variation des Verhältnisses funktioneller Gruppen zu erleichtern, wurden jeweils Referenzbanden gesucht, die ebenfalls eindeutig der jeweiligen Monomerkomponente zugeordnet werden können. Diese Bedingung erfüllt unter den für TMPTA verbleibenden Banden in Tab. 4.5 ausschließlich die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Mode (**f** in Abb. 4.16). Für die Berechnung von Umsetzungsgraden von (Meth-)Acrylat-Polymeren aus Raman-Daten wurde deren Verwendung als Referenz bereits beschrieben.<sup>[177,178]</sup> Andere Autoren wiesen jedoch darauf hin, dass diese Wahl nicht unproblematisch ist, da sich die Intensität und in geringem Ausmaß auch die Lage der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande im Raman-Spektrum durch die Konjugation mit C=C-Bindungen verändert. Eben eine solche Konjugation geht gerade während der Polymerisation von (Meth-)Acrylaten

zunehmend verloren.<sup>[174,179–184]</sup> Für einige Systeme wurde dabei eine lineare Abhängigkeit der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Intensität vom Umsetzungsgrad  $N(\text{C}=\text{C})$  beobachtet.<sup>[180,184]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde, da es im vorliegenden System keine intramolekulare Alternative gab, die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung dennoch als Acrylat-Referenzbande verwendet, ihre Intensitätsveränderung während der Polymerisation wurde jedoch mittels eines Korrekturterms berücksichtigt. Eine solche Korrektur wurde bereits von E. Gulari *et al.*<sup>[185]</sup> vorgeschlagen. Die Herleitung des Korrekturterms für das hier untersuchte System erfolgte aus *In-situ*- $\mu$ -Raman-Daten und ist in Kap. 4.3.4 beschrieben.

Als intramolekulare Referenzbande bezüglich der Thiolgruppen wurde die  $\nu(\text{Si}-\text{C})$ -Schwingung (**c** in Abb. 4.16) verwendet, da diese im  $\mu$ -Raman-Spektrum sehr ausgeprägt auftritt und die Si-C-Bindung grundsätzlich chemisch sehr inert ist.<sup>[174,186]</sup> Für die Berechnung des Thiolumsetzungsgrads  $N(\text{S}-\text{H})$  nach Gleichung (4.1) ergibt sich dabei keine zur Situation der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Mode analoge Problematik, da die Si-C-Bindung im Monomer MS durch mehrere Methylengruppen von der S-H-Bindung getrennt vorliegt. Ein systematischer Fehler bei der Berechnung von  $N(\text{S}-\text{H})$  ist jedoch durch eine Besonderheit der  $\nu(\text{S}-\text{H})$ -Schwingung selbst zu erwarten. Diese zeigt eine erhebliche Intensitätsveränderung durch die Anwesenheit von Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[174,187]</sup> Daraus resultiert eine Abhängigkeit der  $\nu(\text{S}-\text{H})$ -Intensität von der Polarität des umgebenden Mediums. Bei der Bestimmung des zur Berechnung von  $N(\text{S}-\text{H})$  benötigten Harzreferenzquotienten (Hauptnenner in Gleichung (4.1)) konnte diese Abhängigkeit durch Messung mehrerer unvernetzter Harzmischungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung beobachtet und mittels einer linearen Regression für den Term  $[A^{\text{Harz}}(\text{S}-\text{H}) / A^{\text{Harz}}(\text{Si}-\text{C})]$  bei der Berechnung von  $N(\text{S}-\text{H})$  berücksichtigt werden. Die Polarität der Monomer/Oligomer-Mischung verändert sich jedoch auch im Polymerisationsverlauf und außerdem sinkt auch die Befähigung von (Meth-)Acrylat-Carbonylgruppen zu Wasserstoffbrückenbindungen während der Polymerisation durch die zunehmende Lokalisation ihrer  $\pi$ -Elektronen.<sup>[180]</sup> Aufgrund dieser Wechselbeziehungen ist zwangsläufig eine weitere Abhängigkeit der  $\nu(\text{S}-\text{H})$ -Intensität während der Polymerisation zu erwarten, die nicht korrigiert werden kann und die den Wert von  $N(\text{S}-\text{H})$  somit systematisch verfälscht. Für im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Werte für den Umsetzungsgrad  $N$  muss daher immer das Vorliegen unvermeidbarer systematischer Fehler in der Größenordnung bis etwa 10 % vorausgesetzt und für alle Interpretationen berücksichtigt werden.

Für einen systematischen Vergleich von erreichten Umsetzungsgraden  $N$  für Acrylat und Thiol auf Kapseloberflächen wurden  $\mu$ -Raman-Einzelspektren an Proben der Versuchsreihe LWS1/TMPTA/MS mit hohen Integrationszeiten (je 10·5 s) aufgenommen, um gute Signal-zu-

Rausch-Verhältnisse zu erreichen. Die nach Gleichung (4.1) erhaltenen Umsetzungsgrade  $N$  in Abhängigkeit von dem Verhältnis funktioneller Gruppen im Harz Acr:SH sind in Abb. 4.17 aufgetragen.

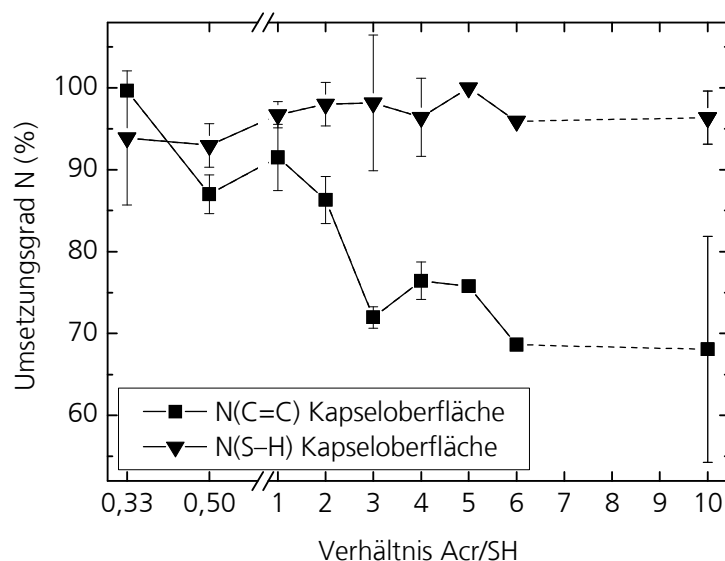


Abb. 4.17: Umsetzungsgrade  $N(C=C)$  und  $N(S-H)$  in Abhängigkeit von dem Verhältnis funktioneller Gruppen im Harz Acr:SH auf den Oberflächen von LWS1/TMPTA/MS-Kapseln, erhalten aus  $\mu$ -Raman-Einzelspektren ( $t_i = 10 \cdot 5$  s).

Die eingezeichneten Fehlerbalken in Abb. 4.17 berücksichtigen keine systematischen Fehler und entsprechen dem Vertrauensbereich des Mittelwertes mit einer statistischen Sicherheit von 90 %.<sup>[188]</sup> In Abb. 4.17 zeigt sich erneut ein für einen Stufenwachstumsprozess, nach dem die Thiol-Michael-Additions-Polymerisation verläuft,<sup>[103]</sup> überraschend geringer Einfluss des Verhältnis funktioneller Gruppen im Harz Acr:SH auf das erhaltene Ergebnis. Die Umsetzungsgrade für Acrylat und Thiol zeigen über den ganzen untersuchten Bereich hohe Werte, die auch bei erheblichen Acrylatüberschüssen für  $N(C=C)$  noch weit über 50 % liegen. Diese Werte sind damit bezüglich der vorgegebenen Monomierzusammensetzung deutlich überproportional. Unter Berücksichtigung der oben diskutierten erwarteten Breite systematischer Fehler kann als weitere Beobachtung noch geschlossen werden, dass der Acrylatumsetzungsgrad  $N(C=C)$  für zunehmenden Acrylatüberschuss zunächst langsam sinkt und ab einem Verhältnis von etwa Acr:SH = 3:1 in der Harzmischung um 70 % stagniert.

Dieses Ergebnis kann mittels zweier unterschiedlicher Hypothesen erklärt werden. Eine Möglichkeit für diese Konstanz des  $N(C=C)$  bei Verhältnissen von Acr:SH  $\geq$  3:1 stellt das mit zunehmendem Acrylatüberschuss vermehrte Auftreten einer ausschließlich acrylatverbrauchenden Nebenreaktion dar, die zu überproportionalem Acrylatumsatz im Verlauf der Polymerisation führt. Dabei könnte es sich um eine thiolatinitiierte anionische Acrylatkettenpolymerisation handeln, ähnlich wie von Reetz und Ostarek<sup>[107]</sup> beschrieben (vgl. Kap. 2.6). Ohne eine derartige

Nebenreaktion kann der Befund aber auch aus einer Kombination von grenzflächenspezifischen und diffusionsbedingten Effekten mit der bereits in Kap. 4.2.1 gemachten Annahme resultieren, dass die Kapselschichten ausschließlich aus vergelten Polymeranteilen bestehen. Einzelne Komponenten eines heterogenen Systems können abhängig von ihrer Molekülstruktur an Phasengrenzen spontan angereichert werden. Daraus resultiert ein bevorzugter, meist diffusionskontrollierter Transport dieser Komponenten zu den Grenzflächen, der im vorliegenden System eine lokale Verschiebung des Verhältnisses Acr:SH in diesem Bereich bewirken würde.<sup>[48]</sup> Wenn außerdem Acrylat und Thiol an der Grenzfläche stöchiometrisch im Rahmen einer Polymerisation verbraucht werden, so wird dadurch der Konzentrationsgradient zusätzlich beeinflusst und als Folge eine komponentenspezifische Diffusion zur Polymerisationszone ausgelöst.<sup>[189,190]</sup> Das so lokal verschobene Verhältnis Acr:SH kann dann auf der Oberfläche der hier untersuchten LWS-Kapselschichten dadurch konserviert worden sein, dass alle nicht vergelten Polymeranteile nach der Kapselsynthese durch das Waschen mit Toluol entfernt wurden, während vergelte Schichtanteile fixiert blieben.

Der Gelpunkt tritt in stufenpolymerisierenden Systemen nur innerhalb eines engen Umsetzungsgradbereichs als scharf definiertes Ereignis auf (vgl. Kap. 2.4). Darüber hinaus ist ab einem bestimmten vorgegebenen Missverhältnis der funktionellen Gruppen im Harz Acr:SH keine Vergelung im gesamten Volumen mehr möglich. Ein weiteres Schichtwachstum während einer Polymerisation an einer Grenzfläche könnte in diesem Fall nur noch durch eine ausreichend schnelle Monomerdiffusion zur Polymerisationszone ermöglicht werden. Diese müsste das stöchiometrische Missverhältnis lokal soweit ausgleichen, dass die Vergelung örtlich begrenzt weiter möglich bliebe. Durch diese spezifische Diffusion würde jedoch zunehmend das Harzreservoir um die Polymerisationszone an Unterschusskomponente verarmen. Daher ist zu erwarten, dass abhängig von den konkreten Bedingungen in einem gewissen Abstand von der Grenzfläche die Diffusion das stöchiometrische Missverhältnis nicht mehr ausreichend schnell kompensieren kann. Dadurch kommt die Polymerisation zum Erliegen, der Gelpunkt wird lokal nicht mehr erreicht und das Schichtwachstum wird gestoppt. Dieser Bereich würde damit die Oberfläche der späteren Kapselschichten bilden. Auf diesen Oberflächen wäre, unabhängig von der bis dahin erreichten Dicke der Schicht, ein konstanter Umsetzungsgrad  $N$  der Überschusskomponente zu erwarten. Dieser ergäbe sich durch die lokal zuletzt erreichte Konversion im vergelten Bereich und das Ausmaß von Sol-Extraktion durch das anschließende Waschen mit Toluol. Der Beginn des so resultierenden Umsetzungsgrad-Plateaus in Abhängigkeit von der globalen Harzzusammensetzung entspricht näherungsweise dem Verhältnis Acr:SH, für das der Gelpunkt jeweils noch erreicht wurde. Dieses Verhalten ist in Abb. 4.17 ab etwa Acr:SH = 3:1 für  $N(C=C)$  zu erahnen.

Um den Einfluss des Verhältnisses funktioneller Gruppen im Harz Acr:SH auf das Verkapselungsergebnis im System LWS1/TMPTA/MS weitergehend zu untersuchen, wurden im Folgenden systematisch  $\mu$ -Raman-Tiefenscans an den betrachteten Proben durchgeführt, wie sie für LWS1/ORMOCER® IVa-Kapseln bereits in Kap. 4.2.1 beschrieben wurden. Das hier betrachtete System erwies sich für diese Untersuchungsmethode als gut geeignet, da zwischen den Raman-Banden der Polymerschicht und der des darunter liegenden Salzkerns kaum Signalüberlagerungen auftreten. Das Material LWS1 zeigt nur eine einzige intensiv auftretende charakteristische Bande bei  $1075\text{ cm}^{-1}$ , die der symmetrischen Streckschwingung des Carbonat-Ions zugeordnet werden kann.<sup>[191]</sup> Diese Bande ist ebenso wie die für die Verkapselungsschicht charakteristischen  $\nu(\text{C-H})$ -Banden im Bereich von  $2700$  bis  $3200\text{ cm}^{-1}$  auch bei kurzen Integrationszeiten  $t_i$  gut detektierbar. In Abb. 4.18 sind entsprechende Spektren gezeigt, die im Rahmen eines Tiefenscans mit  $t_i = 0,05\text{ s}$  innerhalb der Verkapselungsschicht und im darunter liegenden Salzkern an einer Kapsel aufgenommen wurden, die in der Harzmischung TMPTA/MS mit der Zusammensetzung Acr:SH = 6:1 hergestellt wurde.

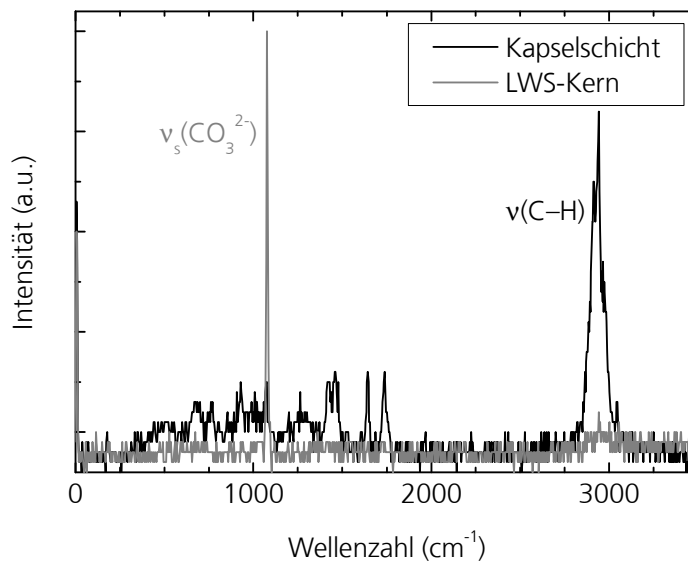


Abb. 4.18:  $\mu$ -Raman-Spektren von LWS1-Salzkristallen und der darüber liegenden Hybridpolymerschicht, aufgenommen im Rahmen eines Tiefenscans mit Integrationszeit  $t_i = 0,05\text{ s}$  und Schrittweite ( $\Delta x = (0,118 \pm 0,002)\text{ }\mu\text{m}$ ) an einer LWS1/TMPTA/MS-Kapsel mit Zusammensetzung Acr:SH = 6:1. Wiedergabe analog zu Lit.<sup>[158]</sup> mit Genehmigung von Wiley.

Aus den durch Tiefenscans erhaltenen Spektrensätzen wurde, analog zur in Kap. 4.2.1 beschriebenen Vorgehensweise, die Intensität der  $\nu(\text{C-H})$ -Bande mittels eines Summenfilters von  $2700$  bis  $3200\text{ cm}^{-1}$  zur Bildgebung für die Polymerschicht verwendet. Zusätzlich konnte an zahlreichen Stellen der hier beschriebenen Proben unter den Kapselschichten der Salzkern anhand der  $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ -Mode mit einem Summenfilter für den Bereich  $1040\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Abbildung 4.19 zeigt exemplarisch ein entsprechendes Ergebnis von einer Kapsel mit dem Verhältnis funktioneller Gruppen Acr:SH = 6:1 im Harz.<sup>[158]</sup>

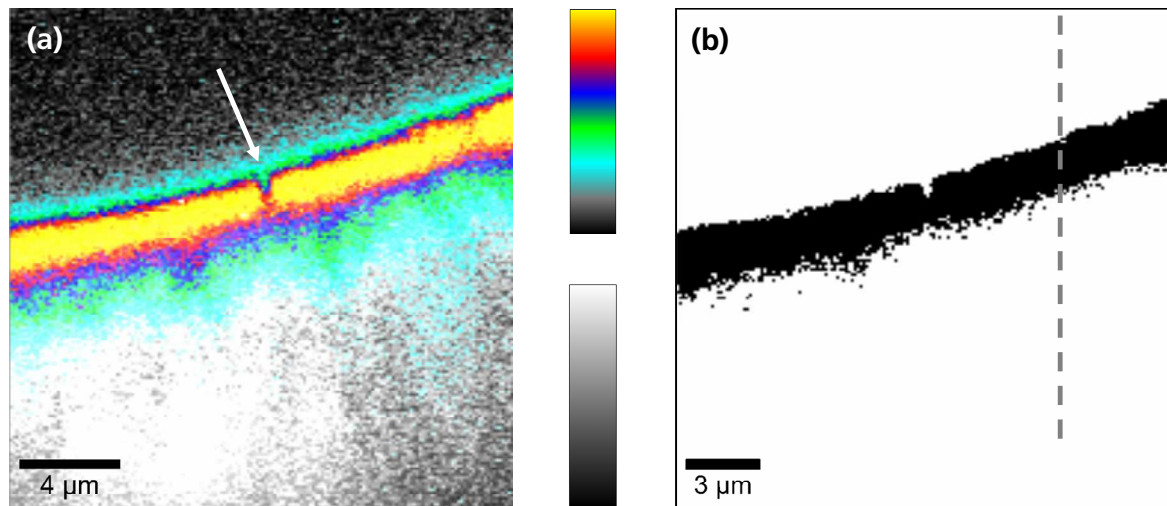


Abb. 4.19: Darstellung eines  $\mu$ -Raman-Tiefenscans durch farbliche Darstellung der Signalintensitätsverteilung ermittelt mittels eines Summenfilters für charakteristische Banden. (a) Überlagerung der Darstellung von Kapselschicht (Farbe) und Salzkern (Graustufen). (b) Darstellung der Schicht mit mittig zwischen den Randwerten liegendem Schwellenwert schwarz/weiß. Wiedergabe analog zu Lit.<sup>[158]</sup> mit Genehmigung von Wiley. Die Randwerte wurden zugunsten der Vergleichbarkeit mehrer Scans auf das lokale Intensitätsmaximum normiert. Die eingezeichnete Linie markiert die Position des Intensitätsquerschnitts in Abb. 4.20.

In Abb. 4.19 (a) ist das Ergebnis dieses  $\mu$ -Raman-Tiefenscans als Überlagerung der für Kapselschicht und Salzkern mittels Summenfiltern berechneten Signalintensitätsverteilungen dargestellt. Die Kapselschicht ist durch einen detailreichen polychromen Farbverlauf dargestellt (vgl. oberer Farbbalken in Abb. 4.19), der Salzkern dagegen zur bestmöglichen Unterscheidung mittels gradueller Graustufen (vgl. unterer Farbbalken). Die für diese Farbverläufe gewählten Randwerte sind entsprechend einer gestutzten Verteilungsfunktion berechnet, die u.a. vom Verhältnis des Bildanteils, der die Schicht darstellt, zur restlichen Bildfläche abhängig ist. Deshalb können verschiedene derartige Scans in dieser Darstellung nicht gut verglichen werden. So ist aber sehr deutlich erkennbar, wie homogen die Signalintensität innerhalb der Schicht verläuft. Die Kante der Schichtunterseite ist, vermutlich bedingt durch Streuverluste oder eine geringfügige lokale Vermischung von Kern- und Verkapselungsschichtmaterial, erheblich weniger scharf wiedergegeben als die Kante der Schichtoberseite. Weiterhin ist in der Mitte des Bildes ein Schichtdefekt (siehe Pfeil in Abb. 4.19 (a)) erkennbar, der von einer dem Tiefenscan vorausgehenden Messung mit langer Integrationszeit an dieser Stelle verursacht wurde. Das Phänomen wurde an mehreren Proben beobachtet und resultiert vermutlich aus unzureichender Hitze-Dissipation der durch den Messlaser lokal eingetragenen Energie<sup>[163]</sup> (vgl. dazu auch Kap. 4.3.4). Die detektierten  $\mu$ -Raman-Signale stammen mehrheitlich aus den Flügeln des Strahlprofils, wo die Temperatur bei Aufheizung der Probe deutlich niedriger sein kann als im Strahlzentrum.<sup>[192]</sup> Diese Tatsache erklärt, dass bei einigen Einzelmessungen Beschädigungen der Proben entstanden, ohne dass sich Auffälligkeiten in den Raman-Spektren zeigten.

In Abb. 4.19 (b) ist der Tiefenscan aus Abb. 4.19 (a) in einer zu Abb. 4.5 (Kap. 4.2.1) analogen Darstellung abgebildet. Dieses Bild zeigt nur die Kapselschicht. Ihr Verlauf wird insofern wieder gegeben, als dass alle Messpunkte, deren Signalintensität den Schwellenwert von 50 % der lokalen Maximalintensität überschreitet, in schwarz dargestellt sind. Diese interne Normierung der Intensitätsrandwerte auf null und das lokale Maximum wurde verwendet, um eine Vergleichbarkeit zwischen mehreren derartigen Messungen trotz Intensitätsvariationen durch lokal variierende Probengeometrien und Schichtdicken zu erreichen. Zusätzlich wurden stets die gleiche Integrationszeit  $t_i = 0,05$  s, die gleiche Schrittweite ( $\Delta x = (0,118 \pm 0,002)$   $\mu\text{m}$ ) und der identische Summenfilter ( $\nu(\text{C-H})$ ;  $2700\text{--}3200$   $\text{cm}^{-1}$ ) zur Bildgebung verwendet. Diese schwarz-weiße Darstellung mit interner Intensitätsnormierung wurde, wie bereits in Kap. 4.2.1 erwähnt, als generelle Vorgehensweise für die Bestimmung der Kapselwandstärken anhand von Tiefenscans und für den Vergleich der resultierenden Werte festgelegt. Die in Abb. 4.19 (b) eingezeichnete gestrichelte Linie markiert die Position des in Abb. 4.20 dargestellten vertikalen Intensitätsquerschnitts. Der zur Darstellung der Daten in Abb. 4.19 (b) gewählte Schwellenwert liegt offenkundig zwischen der maximal detektierten Intensität der  $\nu(\text{C-H})$ -Schwingung und der Höhe des zu beiden Seiten der Schicht erkennbaren Rauschens.

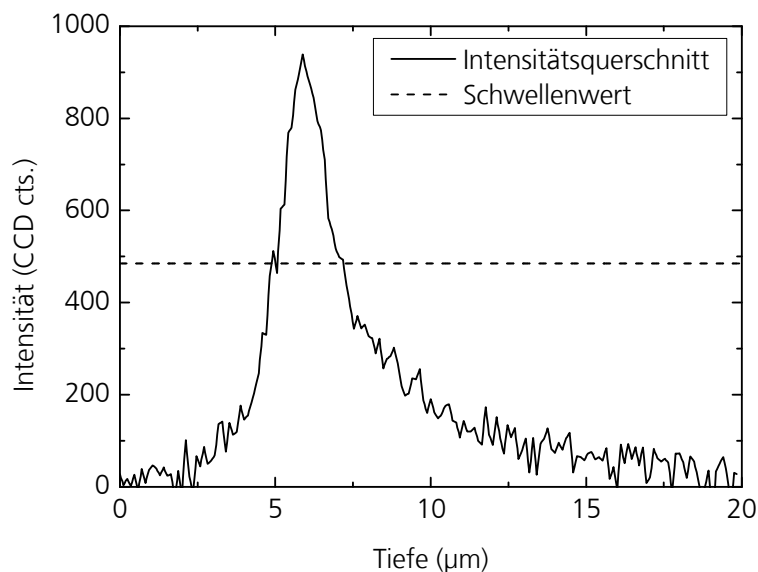


Abb. 4.20: Vertikaler Intensitätsquerschnitt durch den in Abb. 4.19 abgebildeten  $\mu$ -Raman-Tiefenscan, aufgenommen an einer Probe LWS1/TMPTA/MS/Acr:SH = 6:1 an der in Abb. 4.19 (b) markierten Position. Zur besseren Einschätzbarkeit der in Abb. 4.19 (b) gewählten, intern intensitätsnormierten Farbdarstellung ist auch der entsprechende Schwellenwert zwischen schwarz und weiß bei 484,5 CCD cts. eingezeichnet. Wiedergabe analog zu Lit.<sup>[158]</sup> mit Genehmigung von Wiley.

Auch in Abb. 4.20 ist eindeutig der flachere Signalabfall an der Schichtunterseite im Vergleich zur Oberseite erkennbar. Obwohl es sich bei der hier gezeigten Kapsel um eine Probe mit außerordentlich unstöchiometrischer Harzzusammensetzung handelt, erscheint die Schicht



außerdem vollständig und dick genug, um deren Morphologie mit der erreichten Ortsauflösung des verwendeten 100x-Objektivs detektieren und detailgetreu darstellen zu können.

Die gewählte Darstellung mit interner Normierung lieferte somit die Möglichkeit zu einer systematischen statistischen Abschätzung der Schichtdickenverteilung in Abhängigkeit von dem Verhältnis funktioneller Gruppen Acr:SH im Harz für das System LWS1/TMPTA/MS.<sup>[158]</sup> Dafür wurden an zahlreichen Messungen in dieser Darstellung die Schichtdicken in lateralen Abständen von je 1  $\mu\text{m}$  graphisch bestimmt. Die daraus erhaltenen Extrem- und Mittelwerte sowie die jeweilige Standardabweichung konnten über dem Verhältnis Acr:SH aufgetragen werden, was in Abb. 4.21 gezeigt ist.

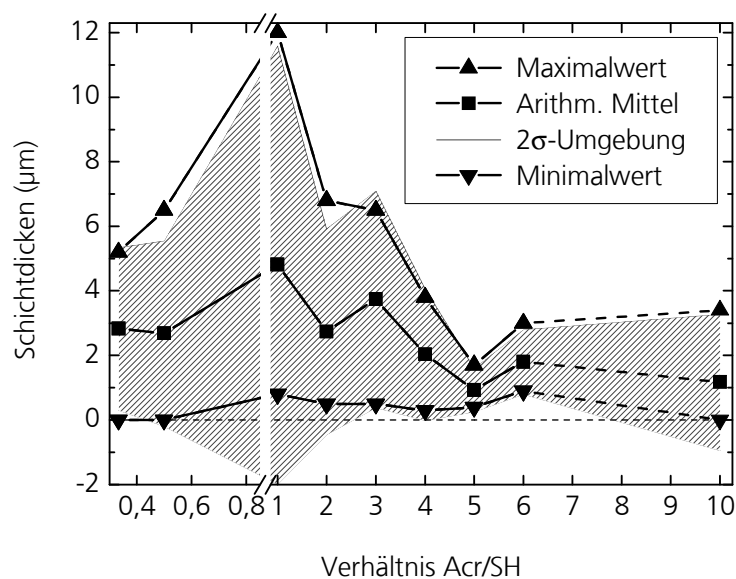


Abb. 4.21: Schichtdickenverteilung aus systematischen  $\mu$ -Raman-Tiefenscan-Untersuchungen der Versuchsreihe LWS1/TMPTA/MS in Abhängigkeit von dem vorgegebenen Verhältnis funktioneller Gruppen im Harz Acr:SH. Wiedergabe analog zu Lit.<sup>[158]</sup> mit Genehmigung von Wiley.

Die Schichtdickenverteilung in Abb. 4.21 lässt im Unterschied zum Umsetzungsgrad eine deutliche Abhängigkeit des für LWS1 erreichten Verkapselungsergebnisses vom Verhältnis Acr:SH erkennen. Im Bereich der stöchiometrischen Monomermischung zeigt sowohl die Kurve der maximal detektierten Schichtdicken ( $\blacktriangle$ ), als auch diejenige des errechneten arithmetischen Mittelwertes ( $\blacksquare$ ) ein Maximum. Allerdings ist im Bereich des stöchiometrischen Verhältnisses Acr:SH = 1:1, erkennbar an der Breite des schraffierten Bereichs der zweifachen Standardabweichung  $\sigma$ , auch die Streuung der gemessenen Schichtdicken am größten. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von V. S. Khire *et al.*<sup>[112,113]</sup>, die mittels aminkatalysierter Michael-Typ-Addition lineare Polymere aus alternierenden Dithiolen und Diacrylaten herstellten, welche kovalent an die Oberflächen flacher Substrate oder Nanopartikel gebunden waren. Die so entstandenen Schichten waren nicht vernetzt und grundsätzlich um Größenordnungen dünner als die hier beschriebenen, es zeigte sich jedoch ebenfalls eine

deutliche Abhängigkeit der Schichtdicken bzw. erreichten Molmassenmittel vom Verhältnis funktioneller Gruppen mit Maximum bei Acr:SH = 1:1. Für die Schichten auf flachen Substraten ergab sich außerdem ebenfalls eine höhere Streuung innerhalb der Schichtdicken in diesem Bereich. Die Bildung ungleichmäßiger Membranen bei hoher Reaktionsrate, wie in der Harzmischung mit ausgeglichener Stöchiometrie zu erwarten, ist außerdem auch ein allgemein aus Mikroverkapselungen durch Grenzflächenpolykondensationen bekanntes Phänomen.<sup>[27]</sup> Die hier für LWS1/TMPTA/MS-Kapselschichtdicken erhaltene Verteilung bestätigt aber auch die bereits mehrfach zuvor gefundene überraschend hohe Schichtgüte im Sinne der angestrebten Anwendung bei erheblichen Acrylatüberschüssen von um Acr:SH = 4:1–6:1. In diesem Bereich ergaben die  $\mu$ -Raman-Untersuchungen homogen dünne Schichten von wenigen Mikrometern Dicke, die geschlossen erschienen (Minimalkurve  $\blacktriangledown > 0$ ). Erst bei einem extremen Acrylatüberschuss von Acr:SH = 10:1 traten Lücken in den Schichten auf. Im Gegensatz dazu wurden, in Übereinstimmung mit den in Kap. 4.2.3 beschriebenen REM-Befunden, schon Schichtdefekte für Harzmischungen mit geringfügigem Thiolüberschuss detektiert (Minimalkurve  $\blacktriangledown = 0$ ). Diese offensichtliche Präferenz des Systems für Acrylatüberschüsse könnte zumindest teilweise auf grenzflächenspezifischen Effekten beruhen.<sup>[48]</sup>

Die hier durch Kombination der Monomere TMPTA und MS erhaltenen Schichtdicken für den Bereich Acr:SH = 4:1 bis 6:1 können außerdem mit den analogen für LWS1/ORMOCER® IVa-Kapseln erhaltenen Ergebnissen verglichen werden (vgl. Kap. 4.2.1, Tab. 4.4). Dabei zeigt sich, dass die mit ORMOCER® IVa (Acr:SH  $\approx$  5:1) entstandenen Schichten sowohl im Mittel, als auch bezüglich der maximal bestimmten Werte, deutlich dicker sind als diejenigen, die mit Harzmischungen aus TMPTA und MS in entsprechend unstöchiometrischen Verhältnissen erhalten wurden. Die Ursache hierfür liegt vermutlich darin, dass in ORMOCER® IVa die enthaltenen Acrylat- und Thiolgruppen bereits im Harz teilweise durch Co-Kondensation verknüpft vorliegen. Daraus resultiert auch eine höhere durchschnittliche Funktionalität  $f$  der Mono- bzw. Oligomere in ORMOCER® IVa, die in der anschließenden Polymerisation während der Verkapselung einen Gelpunkt bei geringer Reaktionslaufzahl  $x$  bzw. Umsetzungsgraden  $N$  bewirkt (vgl. Kap. 2.4). Im Rahmen der bereits zuvor erwähnten Hypothese, dass die Kapselschichten ausschließlich aus vergelten Polymeranteilen bestehen, ergibt sich daraus unmittelbar die erhöhte Schichtdicke für gleiches initiiertes Kernmaterial sowie identische Prozesstemperatur und -dauer.

Diese Besonderheit des ORMOCER® IVa erinnert an die Eigenschaften hoch- und hyperverzweigter Polymere, die in den letzten Jahren vor allem als Präkursoren für Beschichtungen und vernetzte Polymere erheblich an Aufmerksamkeit gewonnen haben. Solche speziellen, gerade noch löslichen Oligo- bzw. Polymerstrukturen können unter anderem durch

Stufenpolymerisationen aus unstöchiometrischen Mischungen von difunktionalen mit multifunktionalen Monomeren (sogenannter  $A_2 + B_y$ -Ansatz) kostengünstig hergestellt werden und führen als Präkursoren in nachfolgenden Polymerisationen durch ihre hohen Funktionalitäten zu beschleunigter Aushärtung.<sup>[193,194]</sup>

Um die Größenordnung absoluter Fehler innerhalb der im Rahmen dieser Arbeit mittels  $\mu$ -Raman-Tiefenscans erhaltenen Ergebnisse für LWS1-Kapselschichtdicken abschätzen zu können, wurden analoge Messungen an einem Referenzmaterial vorgenommen. Dazu wurden Latexpartikel BCR<sup>®</sup>-167(265) verwendet, die einen zertifizierten Durchmesser von  $(9,475 \pm 0,018) \mu\text{m}$  besitzen (Unsicherheit angegeben als Intervall um den zertifizierten Wert mit 95 % statistischer Sicherheit).<sup>[195]</sup> Die Größe der Partikel ist somit vergleichbar mit den zuvor bestimmten LWS1-Schichtdicken. Abbildung 4.22 zeigt exemplarisch das mit einem  $\mu$ -Raman-Tiefenscan erhaltene Ergebnis.

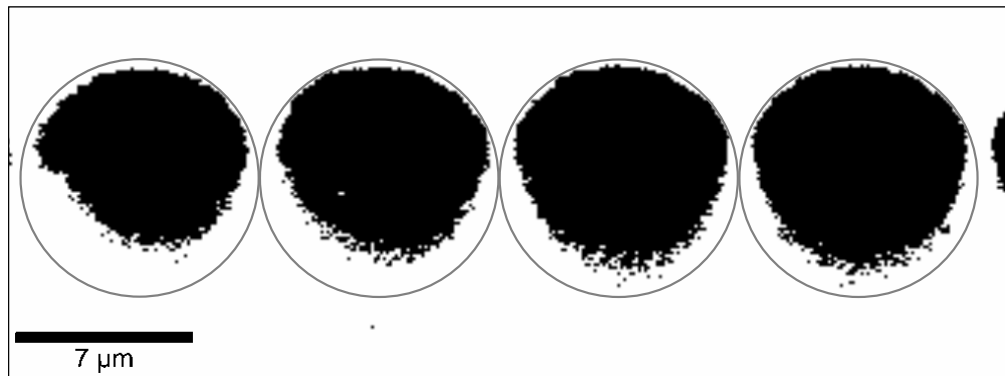


Abb. 4.22:  $\mu$ -Raman-Tiefenscan von Latexpartikeln BCR<sup>®</sup>-167(265) mit einem zertifizierten Durchmesser von  $(9,475 \pm 0,018) \mu\text{m}$ , aufgenommen mit zu allen zuvor beschriebenen Untersuchungen identischen Messparametern. Die zur besseren Abschätzbarkeit der Größenwiedergabe eingezeichneten Kreise entsprechen dem zertifizierten Durchmesser.

Für diese Messung wurden unverändert die zuvor verwendete Laserintensität (100 %), Integrationszeit ( $t_i = 0,05 \text{ s}$ ) und Schrittweite ( $\Delta x = (0,118 \pm 0,002) \mu\text{m}$ ) sowie der Summenfilter ( $\nu(\text{C-H}); 2700\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$ ) zur Bildgebung und die interne Intensitätsnormierung übernommen. Die Größe der eingezeichneten Kreise entspricht dem zertifizierten Durchmesser der Latexpartikel. Wie in Abb. 4.22 zu erkennen ist, gibt die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Mess- und Darstellungsmethode für  $\mu$ -Raman-Intensitätsquerschnitte senkrecht zur Probenoberfläche die tatsächlichen Größenverhältnisse grundsätzlich korrekt wieder. An Engstellen auf der Probenoberfläche, die hier an Berührungspunkten von Partikeln entstehen, ergeben sich vermutlich durch Streuverluste Intensitätsabfälle, die in der gewählten intern normierten Darstellung horizontale Größenfehler von hier etwa 10 % erzeugen. In zu Abb. 4.19 (a) analogen Farbbildungen ist an derartigen Stellen erkennbar, dass die dort detektierte Intensität lediglich geringer, nicht jedoch null ist. Weiterhin ist aus Abb. 4.22 zu ersehen, dass

die absoluten Fehler der gewählten Darstellung in der Tiefe etwas größer sind als auf der Probenoberfläche. Durch einen zunehmenden Intensitätsabfall der Raman-Signale werden die unteren Hälften der Latexpartikel nur schemenhaft wiedergegeben und es ergeben sich vertikale Längenfehler von bis 20 %. Diese geringere Intensität von Signalen aus der Tiefe resultiert vermutlich aus vermehrten Streuverlusten, da die ohnehin im Vergleich geringen Anteile unelastisch gestreuter Raman-Strahlung durch die Probe zurück den Detektor erreichen müssen. Die genaue Größe des entstehenden Fehlers ist allerdings vermutlich auch materialabhängig und kann deshalb zwischen dem hier betrachteten Latex und den Hybridpolymerschichten abweichen. Eine Längenverzerrung der Tiefendarstellung, die durch Lichtbrechung an der Grenzfläche Probe/Luft verursacht werden kann,<sup>[164]</sup> ist dagegen in Abb. 4.22 nicht eindeutig zu erkennen. Somit wurde in den hier vorgestellten  $\mu$ -Raman-Tiefenuntersuchungen eine Abbildungsqualität und Tiefenauflösung erreicht, wie sie bei Verwendung von 100x-Objektiven charakteristisch ist.<sup>[163]</sup>

#### 4.2.5 Mikroverkapselungen

Um mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Oberflächenpolymerisationsprozess und basierend auf den Erkenntnissen, die in den vorangegangenen Kapiteln dargestellt wurden, LWS-Mikrokapseln mit Durchmessern  $< 100 \mu\text{m}$  herstellen zu können, wurde eine Methode zur Erzeugung von Mikrotropfen benötigt. Dazu wurde ein Mikrodispenser mit einer von einem Piezo-Aktor umgebenen Glaskapillare verwendet, durch den Tropfen mit Volumina im Pikoliterbereich erzeugt werden können.<sup>[32]</sup> Die Größe der erzeugten Tropfen resultiert vor allem aus den Eigenschaften der dosierten Flüssigkeit: Sie steigt mit zunehmender Oberflächenspannung und sinkender Viskosität.<sup>[196]</sup>

Für eine stabile Dosierung monodisperser Tropfen ohne Bildung von Satelliten müssen die zur Kontraktion des Piezo-Elements angelegten elektrischen Signalparameter – Steuerspannung, Pulsbreite und Pulsfrequenz – für jede Flüssigkeit individuell empirisch ermittelt werden. Außerdem müssen die Entstehung von Luftblasen innerhalb der Flüssigkeit und ein Verstopfen der Kapillare unbedingt vermieden werden. Letzteres ist insbesondere anspruchsvoll, wenn die dosierten Flüssigkeiten nach dem Abdampfen flüchtiger Anteile feste Rückstände bilden können.<sup>[33]</sup> Der hier für die Dosierung der LWS-Schmelzen verwendete Dosierkopf besaß eine Kapillare mit  $50 \mu\text{m}$  Innendurchmesser und war ausgelegt für Flüssigkeiten mit Viskositäten zwischen 5 und  $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ .<sup>[197]</sup> Diese Bedingung war für LWS1 bei Umgebungstemperaturen unter  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , für LWS2 dagegen erst bei Temperaturen ab etwa  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  erfüllt (vgl. Tab. 4.3 in Kap. 4.1).

Die Salzhydratschmelze LWS1 konnte bei 52  $\mu\text{s}$  Pulsbreite und Steuerspannungen von 95–110 V über weite Pulsfrequenzbereiche (etwa 100–2000  $\text{s}^{-1}$ ) stabil dosiert werden. Für die anschließenden Verkapselungsversuche wurden die zuvor verwendeten Prozessparameter, d.h. Zugabe von 40 Gew.-% PhBr und Reaktion bei 35 °C innerhalb von 17 h, übernommen. In Abb. 4.23 sind REM-Aufnahmen der erhaltenen Mikro kapseln bei Verwendung einer Harzmischung mit ORMOCER® IVa gezeigt.

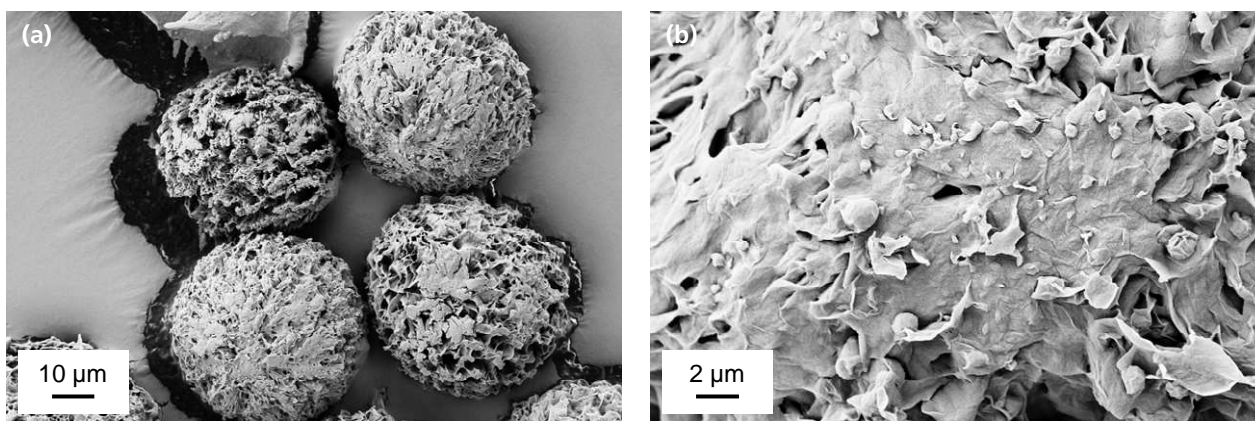


Abb. 4.23: REM-Aufnahmen von in ORMOCER® IVa und 40 Gew.-% PhBr mit Mikrodispenser hergestellte LWS1-Mikrokapseln. (a) Übersichtsaufnahme. (b) Detailaufnahme an beschichteter Stelle.

Wie in Abb. 4.23 (a) zu erkennen ist, konnten durch die Dosierung von flüssigem LWS1 mittels des Mikrodispensers in die Verkapselungsmischung vereinzelte Mikrotropfen von etwa 40 bis 50  $\mu\text{m}$  Durchmesser erzeugt und beschichtet werden. Die erhaltenen getrockneten Kapseln erscheinen jedoch schwammartig und inhomogen beschichtet. Entweder wurden die LWS1-Tropfen nur partiell beschichtet oder möglicherweise zunächst entstandene vollständige Schichten wurden während der Trocknung und Dehydratisierung der Nasskapseln durch Aufbau mechanischer Spannungen stark beschädigt (vgl. auch Kap. 4.2.3). In der Detailaufnahme in Abb. 4.23 (b) ist außerdem an einer offensichtlich beschichteten Stelle zu erkennen, dass die erhaltenen Membranen erheblich dünner erscheinen als bei entsprechenden größeren Kapseln (vgl. Abb. 4.4 in Kap. 4.2.1). Dieser Befund ist möglicherweise eine Folge des hier erheblich vergrößerten Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses im Vergleich zu analogen Kapseln mit Durchmessern von mehreren Millimetern. Bedingt dadurch könnte bei Mikro kapseln die Initiierungsrate durch den LWS-Kern herabgesetzt sein.

In Abb. 4.24 sind REM-Aufnahmen von entsprechenden Mikroverkapselungsversuchen mit LWS1 in einer Harzmischung aus TMPTA und MS mit unstöchiometrischem Verhältnis Acr:SH = 5:1 gezeigt.

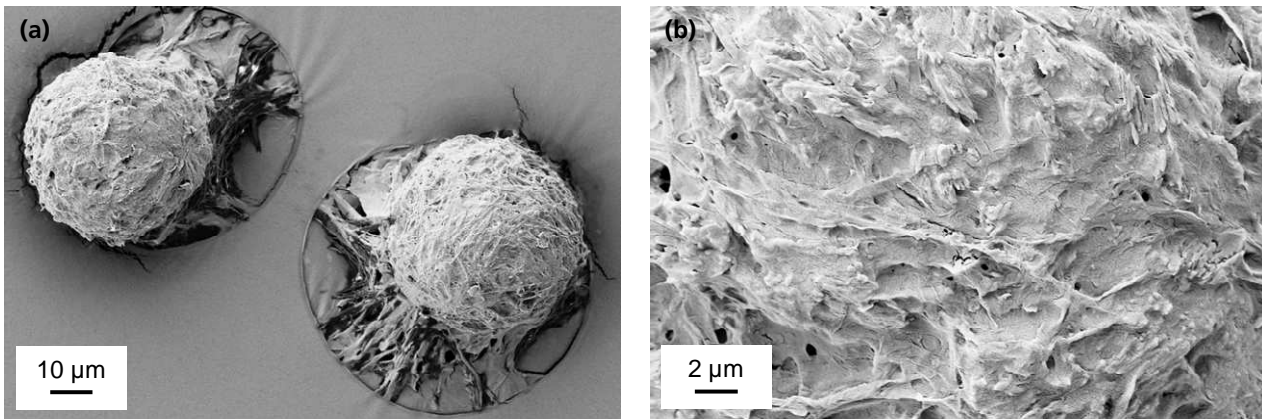


Abb. 4.24: REM-Aufnahmen von in TMPTA/MS im Verhältnis Acr:SH = 5:1 mit 40 Gew.-% PhBr mit Mikrodispenser hergestellte LWS1-Mikrokapseln. (a) Übersichtsaufnahme und (b) Detailaufnahme.

Die Mikrokapseln in Abb. 4.24 (a) besitzen eine ähnliche Größe wie zuvor bei Verwendung von ORMOCER® IVa beobachtet. Im Gegensatz zu diesen erscheint hier die LWS1-Beschichtung jedoch vollständig. Allerdings sind die erhaltenen Schichtdicken erneut offensichtlich erheblich dünner als für vergleichbare größere Kapseln (vgl. Abb. 4.12 in Kap. 4.2.3). Die Form der Mikrokapseln in Abb. 4.24 (a) wirkt nahezu sphärisch. Auch diese Tatsache deutet auf ein Vorherrschen von Oberflächeneigenschaften bei den hier beschriebenen Mikroverkapselungsversuchen hin, das durch das vergrößerte Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Salzhydrat-tropfen bedingt ist.<sup>[198]</sup> Mit zunehmender relativer Oberfläche wird der Einfluss der Schwerkraft auf frei fallende Flüssigkeitstropfen geringer, wodurch diese zunehmend, zur Minimierung der Grenzfläche mit der umgebenden kontinuierlichen Phase, Kugelgestalt annehmen.<sup>[48]</sup>

Im Folgenden wurden analoge Mikroverkapselungsversuche mit LWS2 durchgeführt, das für die angestrebte Anwendung als Latentwärmespeichermaterial die grundsätzlich besseren Voraussetzungen besitzt (vgl. Kap. 4.1). Bedingt durch dessen geringere Basizität im Vergleich zu LWS1 zeigte sich bei Verwendung von LWS2 in allen bisherigen Verkapselungsversuchen eine merklich geringere Tendenz zur grenzflächen-initiierten Kapselschichtbildung. Durch die Verringerung der Tropfengröße konnte eine zusätzliche Neigung zu noch dünneren Schichten erwartet werden, wie sie in den Mikroverkapselungsversuchen mit LWS1 beobachtet wurde. Deshalb wurde für die LWS2-Mikroverkapselungsversuche ORMOCER® IVa verwendet, da in allen vorangegangenen Untersuchungen die im Vergleich dicksten Kapselschichten mit dieser Harzkomponente gebildet wurden.

Die Salzhydratschmelze LWS2 konnte nach geringfügiger Erwärmung des verwendeten Mikrodispensers bei einer Pulsbreite von etwa 52 µs und Steuerspannungen von 145 bis 190 V stabil dosiert werden. In Abb. 4.25 ist eine Lichtmikroskopaufnahme der entstandenen Mikrokapseln abgebildet.

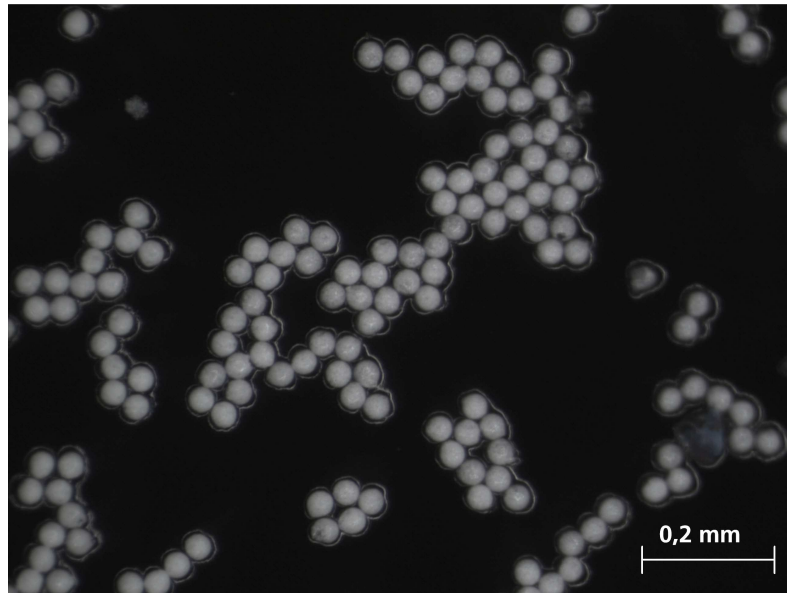


Abb. 4.25: Lichtmikroskopaufnahme von in einer Harzmischung aus ORMOCER® IVa und 40 Gew.-% PhBr mikroverkapseltem LWS2 nach Dosierung mit Mikrodispenser. Wiedergabe analog zu Lit.<sup>[158]</sup> mit Genehmigung von Wiley.

Wie in der Auflichtaufnahme in Abb. 4.25 zu erkennen ist, besitzen die erhaltenen LWS2-Mikrokapseln eine sehr gleichmäßige Größe und kugelförmige Gestalt. Analog durchgeführte Verkapselungsversuche mit größeren LWS2-Tropfen resultierten dagegen schwerkraftbedingt in deutlich abgeplatteten Kapseln (vgl. Abb. 4.6 in Kap. 4.2.1). Dieser Unterschied weist auf eine positive Beeinflussung des Verkapselungsergebnisses durch die Verringerung der Tropfengröße in diesem System hin. Die offenbar während der Verkapselung geringe Tendenz zur Verschmelzung von Tropfen kann damit erklärt werden, dass gerade monodisperse Systeme oft eine hohe kinetische Stabilität besitzen, da keine treibende Kraft zum Tropfenwachstum durch Verschmelzung vorhanden ist.<sup>[48]</sup> Die LWS2-Mikrokapseln zeigen weiterhin eine weißliche Farbe, die vermutlich vom bereits zu stabilen wasserärmeren Kristallphasen dehydratisierten Salzkern (vgl. dazu Kap. 4.2.3) hervorgerufen wird. Zur Charakterisierung der Mikrokapseln bei höheren Vergrößerungen wurden REM-Untersuchungen durchgeführt, aus denen repräsentative Aufnahmen in Abb. 4.26 zusammengestellt sind.

Die REM-Aufnahmen in Abb. 4.26 bestätigen das Ergebnis der optischen Untersuchungen. Die Mikrokapseln sind nahezu kugelförmig und scheinen vollständig beschichtet zu sein. Ihre Durchmesser betragen etwa 35 bis 40  $\mu\text{m}$ . Sowohl in der Übersichtsaufnahme in Abb. 4.26 (a), als auch bei der höheren Vergrößerung in Abb. 4.26 (b) ist allerdings eine deutliche Rauigkeit der Schichtoberflächen zu erkennen.

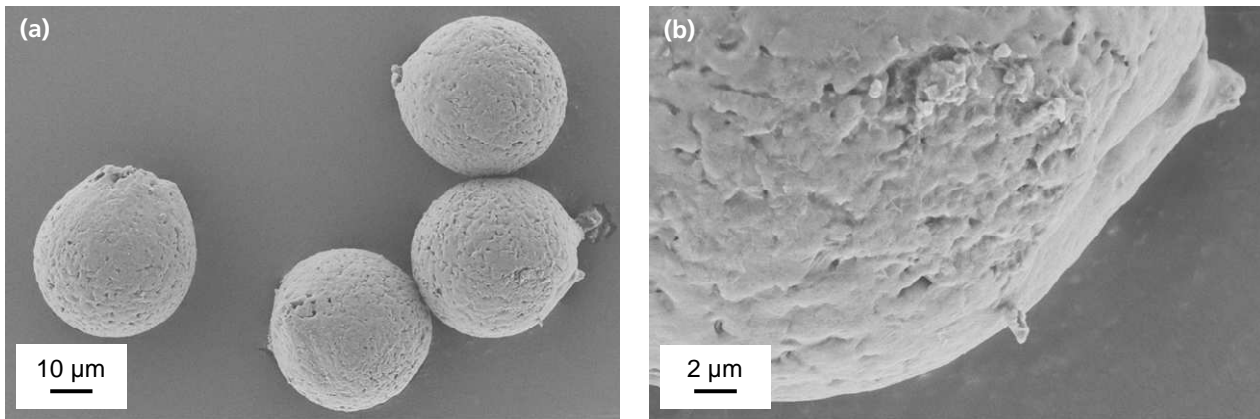


Abb. 4.26: REM-Aufnahmen von in ORMOCER® IVa und 40 Gew.-% PhBr hergestellten LWS2-Mikrokapseln. (a) Übersichtsaufnahme und (b) Detailaufnahme.

Um die erreichte Schichtdicke der Verkapselungsschicht von LWS2-Mikrokapseln abschätzen zu können und um zu klären, ob es sich bei den in den REM-Untersuchungen beobachteten Schichtauffälligkeiten um eine oberflächliche Rauigkeit oder um durchgängige Poren handelt, wurden an einer nicht mit Gold besputterten Probe  $\mu$ -Raman-Tiefenscan-Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnis in Abb. 4.27 aufgetragen ist.<sup>[158]</sup> Zur Aufnahme des  $\mu$ -Raman-Tiefenscans in Abb. 4.27 (a) war es nötig, die verwendete Laserleistung auf etwa ein Drittel des maximalen Wertes zu drosseln, um Beschädigungen der Probe zu vermeiden. Um trotzdem ein zu den vorherigen Messungen vergleichbar gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erreichen, wurde die Integrationszeit pro Datenpunkt auf  $t_i = 0,25$  s erhöht. Diese Messung ist damit mit allen anderen  $\mu$ -Raman-Tiefenscans (von LWS1-Kapseln) innerhalb dieser Arbeit nicht direkt vergleichbar. Für diesen Scan ergeben sich in der zuvor zur besseren Vergleichbarkeit der Tiefenscans untereinander erarbeiteten intensitätsnormierten Darstellung zudem Lücken innerhalb der Kapselschicht. Bei diesen Lücken handelt es allerdings, wie bei Verwendung des auch in Abb. 4.19 (a) gewählten detailreichen polychromen Farbverlaufs ersichtlich war, um Darstellungsartefakte. Deshalb wurde für Abb. 4.27 (a) ein geringerer maximaler Randwert verwendet, als der lokal detektierten  $\nu(\text{C-H})$ -Intensität entsprach. Der Schwellenwert schwarz-weiß liegt deshalb für Abb. 4.27 (a) bei nur 38 % der maximal detektierten Raman-Intensität zwischen 2700 und 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Aus dem vertikalen Intensitätsquerschnitt in Abb. 4.27 (b), dessen Position in Abb. 4.27 (a) mit einer Linie markiert ist, geht jedoch eindeutig hervor, dass der hier gewählte Schwellenwert trotzdem offensichtlich sinnvoll zwischen der maximal detektierten Intensität der  $\nu(\text{C-H})$ -Schwingung und der Höhe des zu beiden Seiten der Schicht erkennbaren Rauschens liegt. Die hier speziell gewählte Darstellungsweise ist damit ebenso angemessen wie die zuvor verwendete intern intensitätsnormierte.



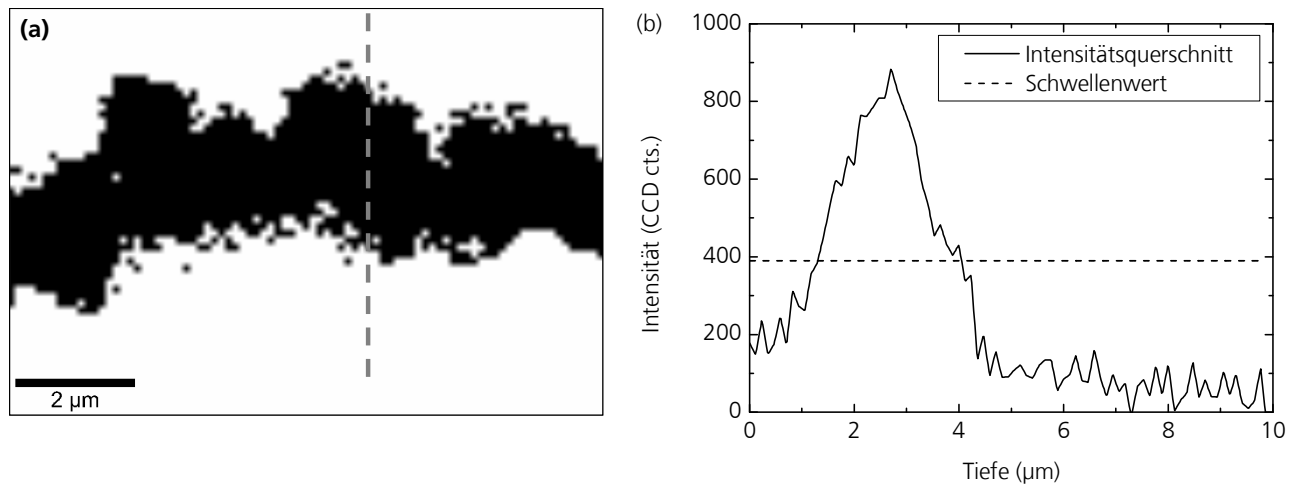


Abb. 4.27: (a) Schwarz-weiß-Darstellung eines  $\mu$ -Raman-Tiefenscans, aufgenommen an der ORMOCER® IVA-Schicht einer LWS2-Mikrokapsel. Die Schicht wurde dargestellt über die summierte Intensität der  $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen von  $2700$  bis  $3200 \text{ cm}^{-1}$  mit einem Schwellenwert weiß-schwarz bei  $38 \%$  der maximalen lokal detektierten Intensität (Randwerte  $0$  und  $780 \text{ CCD cts.}$ ). Wiedergabe analog zu Lit.<sup>[158]</sup> mit Genehmigung von Wiley. (b) Vertikaler Intensitätsquerschnitt durch die summierte  $\nu(\text{C-H})$ -Intensität innerhalb des  $\mu$ -Raman-Tiefenscans in Abb. 4.27 (a) an der mit einer Linie gekennzeichneten Position.

In Abb. 4.27 (a) ist somit eine geschlossene ORMOCER® IVA-Mikrokapselschicht zu sehen, die einige Inhomogenitäten, jedoch keine bei dieser Auflösung detektierbaren durchgängigen Poren aufweist. Außerdem ist deutlich die Krümmung der Kapselschicht zu erkennen, aus der ein Kapseldurchmesser von etwa  $35 \mu\text{m}$  abgeschätzt werden kann. Die Schichtdicke der untersuchten Mikrokapsel kann unter Einbeziehung des Intensitätsquerschnittes in Abb. 4.27 (b) auf im Mittel eindeutig  $\leq 5 \mu\text{m}$  bestimmt werden.

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit ist damit ein entscheidender Schritt hinsichtlich der Mikroverkapselung anorganischer LWS gelungen, die bisher noch nicht erreicht wurde.<sup>[3]</sup> Darüber hinaus konnten auch alle konkreten Zielvorgaben zur Mikroverkapselung – nämlich Schmelzpunkt des Kernmaterials  $\leq 26 \text{ }^\circ\text{C}$ , Kapseldurchmesser  $\leq 100 \mu\text{m}$  und mittlere Schichtdicke  $\leq 5 \mu\text{m}$  – erfüllt werden. Eine erfolgreiche Mikroverkapselung der hier untersuchten anorganischen LWS-Materialien bedeutet gegenüber bereits kommerziell erhältlichen mikroverkapselten organischen LWS einerseits und makroverkapselten anorganischen LWS andererseits einen weitreichenden Schritt für die angestrebten Anwendungen (vgl. Kap. 1). Mit mikroverkapselten anorganischen LWS kann eine erheblich größere Verbreitung von LWS-Systemen zur Gebäudeklimatisierung u.a. für die Zukunft erwartet werden.<sup>[3,6]</sup>

Eine notwendige Bedingung für eine erfolgreiche Anwendung mikroverkapselter anorganischer LWS ist jedoch, dass eine ausreichende Konstanz des Wassergehaltes der als LWS verwendeten Salzhydrate über lange Zeiträume gewährleistet sein muss. Hinsichtlich dieses Punktes deuten die Beobachtungen zur Dehydratisierung der hier hergestellten LWS-Kapseln, die in den

vorherigen Abschnitten beschrieben wurden, noch auf einen Optimierungsbedarf des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verkapselungsprozesses. Eine weitere Möglichkeit stellt alternativ das nachträgliche Aufbringen einer zusätzlichen Barrierschicht dar.

#### 4.2.6 Abschätzungen zur Barrierewirkung

Für die zukünftige kommerzielle Anwendung mikroverkapselter anorganischer LWS muss gewährleistet werden, die Wassergehalte der als LWS verwendeten Salzhydrate über lange Zeiträume konstant halten zu können, damit eine definierte thermische Zyklisierbarkeit gegeben ist. Die daraus resultierende Bedingung einer hermetischen Verkapselung der anorganischen LWS bedeutet die größte Herausforderung für die Entwicklung funktionsfähiger Mikro-kapseln.<sup>[13]</sup> Die vollständige Erfüllung dieser Voraussetzung ging jedoch weit über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus, deren Schwerpunkt in der grundsätzlichen Erschließung eines Verkapselungsprozesses sowie dessen detaillierter mechanistischer Untersuchung und Beschreibung lag, weswegen die Untersuchungen zur Barrierewirkung daher lediglich einen untergeordneten Teilaspekt darstellen. Um dennoch die in den oben beschriebenen Verkapselungsexperimenten erreichte Barrierewirkung der Hybridpolymer-Kapselschichten gegenüber Wasser grob abschätzen und bewerten zu können, wurden verschiedene Experimente durchgeführt, die nun im Zusammenhang diskutiert werden sollen.

Eine Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung der Barriereigenschaften von Polymer-schichten gegenüber Wasser unter kontrollierten Bedingungen ist die Messung der Wasserdampfpermeation (*water vapor transmission rate*, WVTR). WVTR-Messungen erfolgten im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit Harzmischungen des Systems TMPTA/MS für die Zusammensetzungen Acr:SH = 1:1 und 2:1 an planaren Schichten von 11 bis 15  $\mu\text{m}$  Dicke. Diese beiden Verhältnisse wurden gewählt, da für sie auch bei baseninitiiertem Stufenpolymerisation im isotropen Volumen die Erreichung des Gelpunktes und relativ hohe Umsetzungsgrade möglich waren (vgl. dazu Kap. 4.3.1). Diese notwendigen Bedingungen für WVTR-Messungen waren dagegen für diejenigen Verhältnisse funktioneller Gruppen, für die mit dem System TMPTA/MS die besten Verkapselungsergebnisse durch Polymerisation entlang flüssig-flüssig-Phasengrenzen erhalten wurden (Acr:SH  $\approx$  5:1, vgl. Kap. 4.2.3 und 4.2.4), nicht gegeben (vgl. Kap. 4.3.1). Diese Einschränkung gilt gleichermaßen für das ebenso für LWS-Verkapselungen erfolgreich verwendete ORMOCER<sup>®</sup> IVa (vgl. Kap. 4.2.1 und Kap. 4.2.5), da dieses ORMOCER<sup>®</sup>-Harz ebenfalls ein unstöchiometrisches Verhältnis von Acr:SH  $\approx$  5:1 besitzt. Die Monomermischung aus TMPTA und MS mit Zusammensetzung Acr:SH = 2:1 wurde daher hier exemplarisch für alle Harzmischungen mit Acrylatüberschuss gewählt.

Für die Herstellung der Schichten wurde die Polymerisation der flüssigen Harzmischungen durch Zugabe der organischen Base Triethylamin ( $\text{NEt}_3$ ) initiiert (vgl. dazu Kap. 4.3) und diese auf Polyimid-Folien von 75  $\mu\text{m}$  Dicke aufgebracht. Die Schichtdicken ergaben sich dabei mit einer gewissen statistischen Streuung durch die gewählten Prozessparameter. Die Aushärtung erfolgte innerhalb mehrerer Tage bei 22 °C in einer mit  $\text{NEt}_3$  angereicherten Luft-Atmosphäre. Die Permeationsmessungen wurden bei 23,5 °C mit Stickstoff als Trägergas, 100 % Feuchtigkeit und einer Flussrate von 10 Standardkubikzentimetern pro Minute bis zum Erreichen konstanter Permeation durchgeführt. Die verwendete relative Feuchtigkeit von 100 % entspricht, in Anlehnung an die innerhalb von LWS-Kapseln zu vermutende Situation, dem Verhalten von gesättigtem Wasserdampf in Kontakt mit einer flüssigen Wasserphase und beinhaltet die Möglichkeit zur Kondensation von Wasser auf den untersuchten Polymerschichten.<sup>[159]</sup> Aus je drei Einzelmessungen wurden WVTR-Werte von 28–30  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  für das System TMPTA/MS im stöchiometrischen Verhältnis Acr:SH = 1:1 und von 26–44  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  für die Zusammensetzung Acr:SH = 2:1 bezogen auf Schichtdicken von 100  $\mu\text{m}$  bestimmt. Die standardisierte Umrechnung auf 100  $\mu\text{m}$  Dicke erfolgt zur besseren Vergleichbarkeit unter der Annahme einer antiproportionalen Beziehung zwischen Schichtdicke und Transmissionsrate basierend auf einem schichtdickenunabhängigen Permeabilitätskoeffizienten.<sup>[199]</sup>

Die WVTR der Schichten des stöchiometrischen Systems zeigten damit eine deutlich geringere Streuung als diejenigen mit Zusammensetzung Acr:SH = 2:1. Innerhalb der Schichten mit Verhältnis Acr:SH = 2:1 waren vermutlich noch erhebliche Mengen nicht reagierter Acrylatgruppen enthalten. Die Schichtdicken der Proben mit dem Verhältnis Acr:SH = 2:1 erschienen im Gegensatz dazu sogar untereinander gleichmäßiger (11,0–12,2  $\mu\text{m}$ ) als beim Verhältnis Acr:SH = 1:1 (11,9–14,8  $\mu\text{m}$ ). Damit kann die erhöhte Streuung der WVTR unter den Proben mit Verhältnis Acr:SH = 2:1 kein Berechnungsartefakt sein, das aus einem schichtdickenabhängigen Permeabilitätskoeffizient resultieren könnte. Die für die Zusammensetzung Acr:SH = 2:1 erhaltene erhöhte Streuung erscheint somit signifikant. Sie resultiert vermutlich aus einem, im Vergleich zum Verhältnis Acr:SH = 1:1, geringeren und möglicherweise innerhalb der Schichten inhomogeneren Umsetzungsgrad  $N(\text{C}=\text{C})$ . Damit erscheinen hohe Umsetzungsgrade beziehungsweise eine möglichst starke Vernetzung in den Hybridpolymerschichten vorteilhafter zu sein als die Anwesenheit verbliebener Acrylatgruppen, die aufgrund ihres relativ hydrophoben Charakters günstig für die Barrierewirkung sein könnten.

WVTR-Messungen wurden außerdem mit Proben des Acrylat-ORMOCER® IV nach UV-Licht-induzierter Vernetzung durchgeführt.<sup>[200]</sup> Da dessen Polymerisation somit als radikalische Kettenreaktion verlief, konnten so ebenfalls sicher der Gelpunkt und darüber hinaus relativ hohe Umsetzungsgrade erreicht werden. Die resultierenden molekularen Strukturen innerhalb dieser

ORMOCER® IV-Schichten sollten denjenigen von entsprechenden ORMOCER® IVa-Proben, die aus den oben genannten Gründen nicht hergestellt werden konnten, trotz der abweichenden Synthese und des anderen Vernetzungsmechanismus relativ ähnlich sein und sich nur geringfügig in der Konnektivität der funktionellen Gruppen unterscheiden. Die WVTR-Messungen für ORMOCER® IV wurden ebenfalls bei 100 % relativer Feuchtigkeit an planaren Schichten von je 10 cm<sup>2</sup> durchgeführt. Dazu wurden Schichten von 3 bis 10 µm Dicke, die auf 75 µm dicken Polyimid-Trägerfolien radikalisch polymerisiert und im Anschluss für drei Stunden bei 150 °C endgehärtet wurden, verwendet. Es ergab sich eine Wasserdampfpermeation von etwa 5–10 g·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> bezogen auf Schichtdicken von 100 µm.<sup>[200]</sup>

Damit liegen im Vergleich die WVTR-Werte für das konventionell radikalisch prozessierte ORMOCER® IV deutlich unter den Werten, die für die bei sehr milden Bedingungen stufenpolymerisierten Proben des Systems TMPTA/MS erhalten wurden. Alle ermittelten Werte liegen aber in der gleichen Größenordnung. Die Abweichungen können sich aus Unterschieden in der Schichtstruktur, bedingt durch die unterschiedlichen Polymerisationsprozesse und insbesondere durch die niedrigeren Prozessierungstemperaturen für das System TMPTA/MS ergeben.

Um die im Rahmen dieser Arbeit in LWS-Verkapselungen erreichte Barrieregüte auch unmittelbar abschätzen zu können, wurde außerdem für Kapseln aus LWS1/ORMOCER® IVa (vgl. dazu Kap. 4.2.1) der Gewichtsverlust frisch hergestellter Kapseln unter Atmosphärenbedingungen im Verlauf der Zeit verfolgt. Diese Messungen ergaben einen erheblichen relativen Massenverlust innerhalb kurzer Zeit, der wesentliche Kristallwasserverluste belegte. Die Gewichtskonstanz (Genauigkeit ± 1,0 mg) wurde bei 57 % des Ausgangsgewichts nach 90 min erreicht. Im Verlauf dieser Zeit veränderte sich auch das Aussehen der Kapseln von glasig-trüb zu salzweiß. Das verwendete Ausgangs-Kernmaterial LWS1 hat einen Wassergehalt von 73 Gew.-%. Aus dem erhaltenen Restgewicht der LWS1-Kapseln ist bei vollständiger Vernachlässigung des Gewichts der Verkapselungsschichten und des zunächst noch an den Nasskapseln anhaftenden Toluols auch eine grobe Abschätzung der relativen Wasserverluste möglich. Demnach entspricht der erhaltene Wert einem Restwassergehalt von 52 Gew.-% in LWS1 oder einem verbliebenen wasserarmen Salzhydrat der durchschnittlichen Stöchiometrie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·6,5H<sub>2</sub>O. Ein derartiger Kristallwasserverlust ist für die angestrebte Anwendung als LWS für Umgebungstemperaturen bereits katastrophal, da teilweise dehydratisiertes LWS1 mit einem relativen Anteil von 48 Gew.-% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gemäß dem Phasendiagramm des Systems Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O (vgl. Abb. 2.1 in Kap. 2.1 und Abb. 4.1 in Kap. 4.1) im Gleichgewicht bereits kein Natriumcarbonat-Dekahydrat mehr enthält.<sup>[18]</sup>

Die maximal erreichbare Wasserverlustdauer der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten LWS-Kapseln kann unter vereinfachenden Annahmen auch theoretisch abgeschätzt werden. Wird für die oben beschriebenen LWS1-Kapseln idealisiert eine sphärische Gestalt, ein Durchmesser von 2 mm und eine homogene Schichtdicke von 5  $\mu\text{m}$  (vgl. dazu Kap. 4.2.1) angenommen sowie ein vollständiger, linearer Wasserverlust von  $100 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ , entsprechend des zuvor für ORMOCER® IV erhaltenen WVTR-Wertes  $5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  für 100  $\mu\text{m}$  Schichtdicke, ergibt sich eine maximale Wasserverlustzeitspanne von etwa drei Tagen. Dieser Wert liegt zwar deutlich über der experimentell bestimmten Dauer bis zur Gewichtskonstanz, ist für die angestrebte Anwendung jedoch immer noch um mehrere Größenordnungen zu gering.

Der Unterschied zwischen der experimentell bestimmten Dauer des Kristallwasserverlustes für Kapseln des Systems LWS1/ORMOCER® IVa und der theoretischen Abschätzung kann sich aus deren vereinfachenden Annahmen ergeben, da diese systematisch mit positiver Tendenz gewählt wurden. Zusätzlich ist auch eine höhere Defektdichte innerhalb der LWS-Kapselschichten denkbar. Diese kann sich einerseits aus der komplexeren Schichtgeometrie ergeben, andererseits ist aber auch ein Auftreten zusätzlicher Defekte während der Trocknung denkbar. Diese zusätzlichen Defekte könnten aus dem Aufbau mechanischer Spannungen in den Kapselschichten während der Trocknung resultieren und somit eine sich selbst verstärkende negative Beeinflussung des Barriereergebnisses bewirken. Weitere Abweichungen können sich außerdem aus Unterschieden in der Schichtstruktur ergeben, die durch die unterschiedlichen Polymerisationsprozesse bedingt sind. Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Mikrokapseln mit Durchmessern von 40 bis 50  $\mu\text{m}$  (vgl. Kap. 4.2.5) ist aufgrund ihres deutlich erhöhten Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses eine sogar noch deutlich verringerte Zeitspanne für Kristallwasserverluste zu erwarten.

Grundsätzlich ist die Permeation durch eine Membran ein sequentieller Prozess, der mit der Lösung des permeierenden Stoffes auf der Polymeroberfläche beginnt, sich durch dessen Diffusion durchs Material fortsetzt und mit seiner Desorption endet. Demnach kann die Permeabilität  $P$  von Polymeren mit folgender Beziehung des Solubilitätskoeffizienten  $S'$  und des Diffusionskoeffizienten  $D$  beschrieben werden, die für einfache Permeanten, wie unpolare Gase, nahezu exakt gültig ist:

$$P = S' \cdot D. \tag{4.2}$$

Die beiden Faktoren  $S'$  und  $D$  können wiederum in guter Näherung durch das Henry'sche und das erste Fick'sche Gesetz formuliert werden.<sup>[201,202]</sup> Das Verhalten von Wasser in Polymeren stellt

jedoch unabhängig von dessen Aggregatzustand in jeder Beziehung einen Spezialfall dar, bedingt durch dessen hohe Polarität, geringe Molekülgröße, leichte Kondensierbarkeit und Neigung zu Wasserstoffbrückenbindungen. Die Wasserpermeabilität wird daher im Gegensatz zu einfachen Gasen maßgeblich durch die Solubilität  $S'$  bestimmt, die speziell vor allem von Polymer-Wasser-Wechselwirkungen abhängt.<sup>[202]</sup> Die theoretische Beschreibung wird zusätzlich verkompliziert durch die von der jeweiligen Wasserkonzentration abhängigen Phänomene der Plastifizierung von Polymeren, die die Mobilität von Polymersegmenten herabsetzt und durch Clusterbildung von Wassermolekülen innerhalb des Polymers.<sup>[203]</sup> Die Barrierewirkung von Polymeren gegenüber Wasser hängt daher in komplexer Weise von sehr vielen Parametern ab. Einfluss üben die Polarität, die Morphologie, die molekulare Architektur, der Vernetzungsgrad und die Rigidität der Polymere sowie ihr freies fraktionelles Volumen und die Art und Menge eventueller Füllstoffe oder anderer Inhomogenitäten aus. Zusätzlich ist die messbare Wasserpermeabilität aber auch von der Wasserkonzentration bzw. -aktivität oder relativen Feuchtigkeit und von dessen Aggregatzustand abhängig. Weitere Faktoren sind außerdem generelle Messparameter, wie Temperatur und Druck und häufig zusätzlich die Dicke der Polymermembran.<sup>[202,204]</sup>

Diese vielen Einflussgrößen verhindern nicht nur eine generelle theoretische Beschreibung der Wasserpermeation in Polymeren, sie erschweren auch die experimentelle Bestimmung entsprechender Werte und deren Vergleich untereinander.<sup>[205]</sup> Eine genauere Bestimmung der maximal erreichbaren Barrierewirkung gegenüber Wasser generell oder Wasserdampf im Besonderen mit den hier zur LWS-Verkapselung verwendeten Hybridpolymer-Systemen oder allgemein mit ORMOCER®-Schichten geht daher weit über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

Alle hier auf unterschiedlichen Wegen abgeschätzten Barrierewerte können allerdings als relativ nah beieinander liegend bezeichnet werden, wenn als Maßstab die für die Anwendung als LWS notwendige Barrierewirkung betrachtet wird. Zur Verwendung als LWS für die Klimatisierung von Gebäuden wäre eine Stabilität des Kristallwassergehaltes und damit des Schmelzpunktes über Jahre erforderlich. Mittels des hier beschriebenen grenzflächenselektiv baseninitiierten Flüssigphasenprozesses konnte demnach zwar erstmals eine flächendeckende Mikroverkapselung von anorganischen LWS mit stark quervernetzten Hybridpolymer-Schichten erreicht werden, die damit erzielte Wasserdampfbarriere ist für die angestrebte Anwendung jedoch um Größenordnungen zu gering. Aufgrund dieser großen Diskrepanz ist schwerlich ein durchgreifender Erfolg mit einer einzelnen Hybridpolymer-Schicht zu erwarten. Wasserdampfpermeation kann in Polymeren grundsätzlich, bedingt durch ihre chemische Struktur, nicht vollständig verhindert werden.<sup>[134,202]</sup> Diese Schlussfolgerung gilt auch für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten ORMOCER®e, zumal deren anorganischer, glasartiger Anteil mit nur etwa

10 % relativem Molekulargewicht von  $[\text{Si-O}]_x$  relativ niedrig ist. Durch die Kombination von Hybridpolymer-Schichten mit anorganischen Barrierschichten ist es aber möglich, erheblich bessere Ergebnisse zu erzielen.<sup>[136-138]</sup> Aufgrund der großen Empfindlichkeit der anorganischen LWS ist allerdings zunächst die erfolgreiche Verkapselung unter milden Bedingungen in einer primären Kapselschicht eine Grundvoraussetzung für die hermetische Verkapselung innerhalb eines Schichtverbundes. Somit stellt der hier beschriebene Verkapselungsprozess in diesem Sinne einen notwendigen und vielversprechenden ersten Schritt dar.

### 4.3 Vergleichende Volumenpolymerisationen

Wie in Kap. 4.2 beschrieben, eignet sich das Monomersystem bestehend aus den Komponenten TMPTA und MS für grenzflächeninitiierte Verkapselungen basischer anorganischer LWS. Interessanterweise ergaben sich dabei geschlossene Kapselschichten auch bei hohem Acrylatüberschuss. Da als schichtbildende Reaktion die Michael-Typ-Addition zwischen Acrylat und Thiol verwendet wurde, die als Stufenpolymerisation verläuft, war dieses Ergebnis überraschend.<sup>[60,103]</sup> Für entsprechende Thiolüberschüsse ergaben sich dagegen keine vergleichbar guten Verkapselungsergebnisse. Um das Vernetzungsverhalten dieses Systems aus präzise molekular charakterisierbaren Monomeren in homogener organischer Phase ohne flüssig-flüssig-Grenzfläche modellhaft untersuchen zu können, wurden vergleichende Volumenpolymerisationen durchgeführt. Für diese wurde als initiiierende organische Base Triethylamin ( $\text{NEt}_3$ ) ausgewählt. Dessen Basizität ist mit der des in den LWS verwendeten Carbonats vergleichbar: Der  $\text{pK}_s$ -Wert von ( $\text{HNEt}_3/\text{NEt}_3$ ) beträgt  $10,75^{[103]}$  gegenüber  $\text{pK}_s(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,25^{[159]}$ . Außerdem zeigt  $\text{NEt}_3$  als tertiäres Monoamin eine sehr geringe Nucleophilie und kann in keiner denkbaren Weise als Quervernetzer fungieren,<sup>[103]</sup> somit kann die Gefahr des Auftretens von initiatorbedingten Nebenreaktionen als gering eingestuft werden. Darüber hinaus konnte mittels NMR-Untersuchungen bestätigt werden, dass das anorganische Rückgrat des Mercaptosiloxans MS (vgl. Kap. 4.2.2) unter Einfluss entsprechender Mengen von  $\text{NEt}_3$  keine im Rahmen der Fehler der Methode messbaren Veränderungen zeigte.

#### 4.3.1 Vernetzungsverhalten und Materialeigenschaften

Zur Untersuchung des Vernetzungsverhaltens des Systems TMPTA/MS in homogener Phase wurden Volumenpolymerisationen bei ganzzahligen Verhältnissen funktioneller Gruppen zwischen  $\text{Acr:SH} = 5:1$  und  $1:5$  durchgeführt. Für diese Versuche wurden zu je 500 mg lösemittelfreier Monomermischung 20  $\mu\text{l}$   $\text{NEt}_3$  (entsprechend 6,7 mol-% für die stöchiometrische Mischung mit  $\text{Acr:SH} = 1:1$ ) gegeben und die Polymerisation in Anlehnung an die Verkapselungsversuche (vgl. Kap. 4.2) bei  $35\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von 17 h durchgeführt. Diese Versuche resultierten für den Bereich von  $\text{Acr:SH} = 4:1$  bis  $1:3$  in vergelbten Polymeren, die gummiartig und in Ethylacetat unlöslich waren. Die vernetzte stöchiometrische Mischung ( $\text{Acr:SH} = 1:1$ ) erschien im Vergleich am härtesten. Die Probe mit dem Verhältnis funktioneller Gruppen  $\text{Acr:SH} = 1:4$  erreichte im Verlauf der Reaktion nur gerade eben den Gelpunkt (GP) und zeigte ausgeprägt viskoses und elastisches Verhalten. Die Mischungen mit Verhältnis  $\text{Acr:SH} = 5:1$  und  $1:5$  waren nach der Reaktion noch flüssig und vollständig in Ethylacetat löslich. Diese Proben hatten den GP also eindeutig nicht erreicht, weil das stöchiometrische Missverhältnis zu groß war. Somit konnte durch diese Versuche bestimmt werden, dass das



System TMPTA/MS experimentelle kritische molare Verhältnisse ( $CMR_{exp}$ ) im Bereich relativer stöchiometrischer Missverhältnisse von jeweils etwa 4:1 bis 5:1 besitzt. Das System zeigte damit grundsätzlich das für eine Stufenpolymerisation typische Verhalten<sup>[73]</sup> (vgl. dazu Kap. 2.4). Die Beobachtung gummiartigen Verhaltens der vergelten Proben bei Umgebungstemperatur steht in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen zu Glasübergangstemperaturen von anderen ORMOCER®en, die bei deutlich niedrigeren Temperaturen um  $-20\text{ °C}$  lokalisiert wurden.<sup>[206]</sup>

An den Proben, die mittels Volumenpolymerisation hergestellt wurden, wurden  $\mu$ -Raman-Messungen mit Integrationszeiten von je  $10\cdot 5\text{ s}$  und einer spektralen Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Aus den erhaltenen Einzelspektren wurden analog zu der in Kap. 4.2.4 beschriebenen Vorgehensweise und unter Verwendung des Korrekturterms für das Integral der  $\nu(C=O)$ -Mode (vgl. Kap. 4.3.4, Formel 4.9) mit Gleichung (4.1) die Umsetzungsgrade  $N(C=C)$  und  $N(S-H)$  berechnet.<sup>[158]</sup> Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 4.28 in Abhängigkeit vom Verhältnis funktioneller Gruppen Acr:SH aufgetragen. Die bereits in Kap. 4.2.4 in Abb. 4.17 vorgestellten Werte, die an Oberflächen von LWS1/TMPTA/MS-Kapseln ermittelt wurden, sind zum Vergleich hinzugefügt.

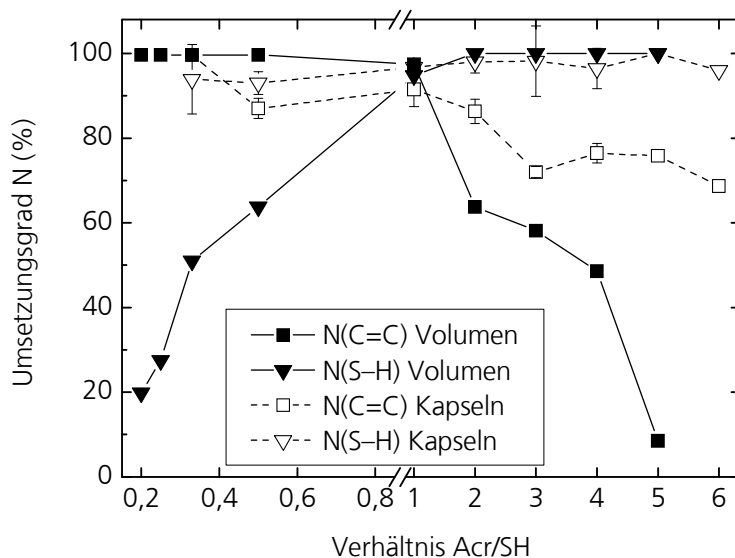


Abb. 4.28: Verläufe der Umsetzungsgrade  $N(C=C)$  und  $N(S-H)$  in Abhängigkeit von der Harzzusammensetzung Acr:SH für Volumenpolymerisationen, erhalten aus  $\mu$ -Raman-Einzelspektren ( $t_i = 10\cdot 5\text{ s}$ ). Zum Vergleich sind die bereits in Kap. 4.2.4, Abb. 4.17 vorgestellten Werte, die auf Oberflächen von LWS1/TMPTA/MS-Kapseln erhalten wurden, ebenfalls dargestellt. Wiedergabe analog zu Lit.<sup>[158]</sup> mit Genehmigung von Wiley.

Wie in Abb. 4.28 erkennbar, folgen die Umsetzungsgrade  $N(C=C)$  und  $N(S-H)$  des Systems TMPTA/MS in Volumenpolymerisationen dem für den Stufenmechanismus zu erwartenden Verlauf. Für die stöchiometrische Probe (Acr:SH = 1:1) ergaben sich hohe Umsetzungsgrade für beide Monomerkomponenten. Mit zunehmendem Missverhältnis Acr:SH sanken die Umsetzungsgrade der jeweiligen Überschuskomponente deutlich und für beide Seiten im

Vergleich in etwa symmetrisch ab, während die entsprechende Unterschusskomponente dagegen durchweg fast vollständig umgesetzt wurde. Für die Volumenpolymerisationen kann damit eine vollständige Reaktion innerhalb der gewählten Bedingungen (35 °C für 17 h) angenommen werden. Dieses Ergebnis bestätigt zudem die Eignung von  $\text{NEt}_3$  als initiiierende organische Base für dieses System. Im Gegensatz dazu zeigten  $\mu$ -Raman-Untersuchungen an entsprechenden Harzmischungen aus TMPTA und MS ohne Initiator auch nach acht Wochen keine Anzeichen für eine unerwünschte Reaktion. Dieses Ergebnis deutet stark auf das Thiolat oder Thiol-Base-Komplexe als die aktive Spezies in diesen Michael-Typ-Additionen, wie für vergleichbare Reaktionen schon analog beschrieben wurde.<sup>[99,104,106]</sup>

Die hier für die Volumenpolymerisationen erhaltenen Umsetzungsgrade unterscheiden sich erheblich von denjenigen, die an Oberflächen von LWS1/TMPTA/MS-Kapseln erhalten wurden (offene Symbole in Abb. 4.28 bzw. Kap. 4.2.4, Abb. 4.17), obwohl beide Versuchsreihen bei identischen Reaktionstemperaturen und -dauern und unter Verwendung von Katalysatoren mit vergleichbarer Basenstärke durchgeführt wurden. Zusätzlich wurde für die Volumenpolymerisationen mit Acrylatüberschuss von  $\text{Acr:SH} = 5:1$  der GP nicht erreicht, während bei diversen LWS-Verkapselungsversuchen bei diesem und sogar größeren stöchiometrischen Missverhältnissen noch geschlossene Schichten entstanden. Dieser signifikante Unterschied zwischen den Polymerisationen in homogener Phase und denen an einer LWS1/Harz-Grenzfläche lässt darauf schließen, dass das für Stufenpolymerisationen überraschende Verkapselungsvermögen nicht aus dem Auftreten einer ausschließlich acrylatverbrauchenden Nebenreaktion resultiert, sondern auf Grenzflächen- und Diffusions-Effekte im System LWS1/TMPTA/MS zurückzuführen ist. Andernfalls hätte eine etwaige Acrylathomopolymerisation innerhalb der hier vorgestellten Volumenpolymerisationen eine merkliche Verzerrung der Acrylatumsetzungsgrade  $N(\text{C}=\text{C})$  und des  $\text{CMR}_{\text{exp}}$  bei Acrylatüberschuss verursachen müssen.

Im Folgenden sollen Untersuchungen beschrieben werden, die Aufschluss über die Harzstabilität, das Vernetzungsverhalten und wichtige daraus resultierende Materialeigenschaften des Systems TMPTA/MS/ $\text{NEt}_3$  geben. Für die TMPTA/MS-Mischung mit stöchiometrischem Verhältnis  $\text{Acr:SH} = 1:1$  wurde die vernetzungsbedingte Materialschrumpfung bestimmt. Dazu wurde der Dichteunterschied zwischen unvernetzter Monomermischung und dem unter Verwendung von 3,3 mol-%  $\text{NEt}_3$  polymerisierten Material ermittelt. Die spezifische Dichte des unvernetzten Harzes betrug  $(1,106 \pm 0,001) \text{ g/cm}^3$  bei 21,6 °C, diejenige des vernetzten Polymers  $(1,195 \pm 0,001) \text{ g/cm}^3$  bei 20,5 °C (Vertrauensbereich des Mittelwertes mit statistischer Sicherheit 99 %<sup>[188]</sup>). Daraus ergibt sich eine Polymerisationsschrumpfung von ca. 7,45 Vol.-% unter der Annahme konstanter Masse. Für die mit UV-Licht induzierte radikalische Homopolymerisation von TMPTA wurden, für verschiedene UV-Intensitäten und Temperaturen, Werte

von 6–10 Vol.-% veröffentlicht.<sup>[207–209]</sup> Bei diesen Untersuchungen wurden jedoch bedingt durch den grundsätzlich anderen Polymerisationsmechanismus und den damit verbundenen früher erreichten GP nur geringere Endkonversionen erreicht, als hier durch die Copolymerisation von Acrylat und Thiol. Werte für die Vernetzungsschrumpfung während der radikalischen Polymerisation von (Meth-)Acrylat-ORMOCER®en wurden ebenfalls in dieser Größenordnung berichtet.<sup>[9]</sup> Ein großer Vorteil des hier durch die Kombination mit Thiol erwarteten Stufenpolymerisationsmechanismus ist hinsichtlich der Vernetzungsschrumpfung zudem, dass ein großer Teil der auftretenden Schrumpfung noch vor dem GP in der flüssigen Phase erfolgt und daher weniger stressbedingte Probleme im vernetzten Polymer auftreten.<sup>[61]</sup>

Unter der Annahme eines vollständig anorganisch kondensierten MS, das nur aus Tetrasiloxanen besteht (vgl. Kap. 4.2.2) und des Erreichens von 100 % Konversion während der organischen Vernetzung durch eine Stufenpolymerisation, kann zum Vergleich der Anteil der Schrumpfung theoretisch abgeschätzt werden, der aus der Verringerung der van-der-Waals-Radien zu Kovalenzradien im Bereich der neu geknüpften C–S-Bindungen resultiert. Dazu kann die Berechnung über Atom-, Bindungs- und Ring-Beiträge zum van-der-Waals-Volumen  $V_{vdW}$  nach Y. H. Zhao *et al.*<sup>[210]</sup> verwendet werden, die auf den Inkrementtabellen für funktionelle Gruppen nach A. Bondi<sup>[211]</sup> beruht. Diese Methode nimmt Moleküle als aus kugelförmigen Atomen unterschiedlicher Größe bestehend an, deren Sphären sich an kovalenten Bindungen überschneiden. Der Summation der Atom- und Bindungsbeiträge werden noch Korrekturfaktoren für Ringschlüsse hinzugefügt.

Für die Bildung drei neuer C–S-Bindungen pro repetitiver Einheit ( $C_{27}H_{50}O_9S_3Si_3$ ) ergibt sich daraus eine van-der-Waals-Volumen-Schrumpfung von 2,5 bis 3,6 Vol.-%, abhängig davon, ob Ringschlüsse durch die organische Vernetzung angenommen oder vernachlässigt werden. Dieser berechnete Wert liegt deutlich unter der experimentell bestimmten Vernetzungsschrumpfung für das System TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1. Das deutet auf eine parallele Verringerung des fraktionellen freien Volumens (FFV) im Material während der organischen Polymerisation hin. Diese Größe ist ein wichtiger Parameter bezüglich der Barriereigenschaften eines Polymers, da das freie Volumen den Diffusionskoeffizienten beeinflusst.<sup>[202,204]</sup> Das FFV vernetzter Polymere kann in ähnlicher Weise aus dem van-der-Waals-Volumen und der experimentellen Dichte abgeschätzt werden, wenn für das belegte Volumen  $V_0$  die Näherung  $V_0 \approx 1,3 \cdot V_{vdW}$  verwendet wird, die aus experimentellen Packungsdichten in Polymerkristallen und aus theoretischen Überlegungen zu dichtesten Packungen von Kugeln und Zylindern abgeschätzt wurde.<sup>[212,213]</sup> Für das hier betrachtete TMPTA/MS-Polymer ergibt sich so ein theoretisches FFV von 9–10 Vol.-%. Innerhalb einer Reihe von Untersuchungen zur Permeation von Feuchtigkeit durch verschiedene Polymere errechneten D. R. Paul *et al.*<sup>[214–217]</sup> analog Werte von FFV = 8–22 Vol.-%. Der hier

erhaltene Wert für das System TMPTA/MS erscheint demnach sinnvoll und im Vergleich niedrig und daher für die angestrebte Wasserdampfbarriere-Anwendung günstig.

Zur Untersuchung der thermischen Belastbarkeit des Systems TMPTA/MS unter Atmosphärenbedingungen wurden thermogravimetrisch-differentialkalorimetrische Untersuchungen (TG-DSC) an Proben der beiden Harzkomponenten, an einer reaktionsfähigen, stöchiometrischen Mischung und an einer mit 3,3 mol-%  $\text{NEt}_3$  bei Umgebungstemperatur polymerisierten Probe durchgeführt. Dabei wurden der relative Massenverlust der Materialproben und auftretende Wärmeflüsse durch thermisch induzierte Prozesse im Verlauf eines Temperaturgradienten von 10 K/min zwischen Umgebungstemperatur und 500 °C simultan gemessen. Die Identifizierung der detektierten Prozesse wurde durch die Analyse der Zersetzungsprodukte mittels Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) und Massenspektrometrie unterstützt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 4.29 zusammengestellt.

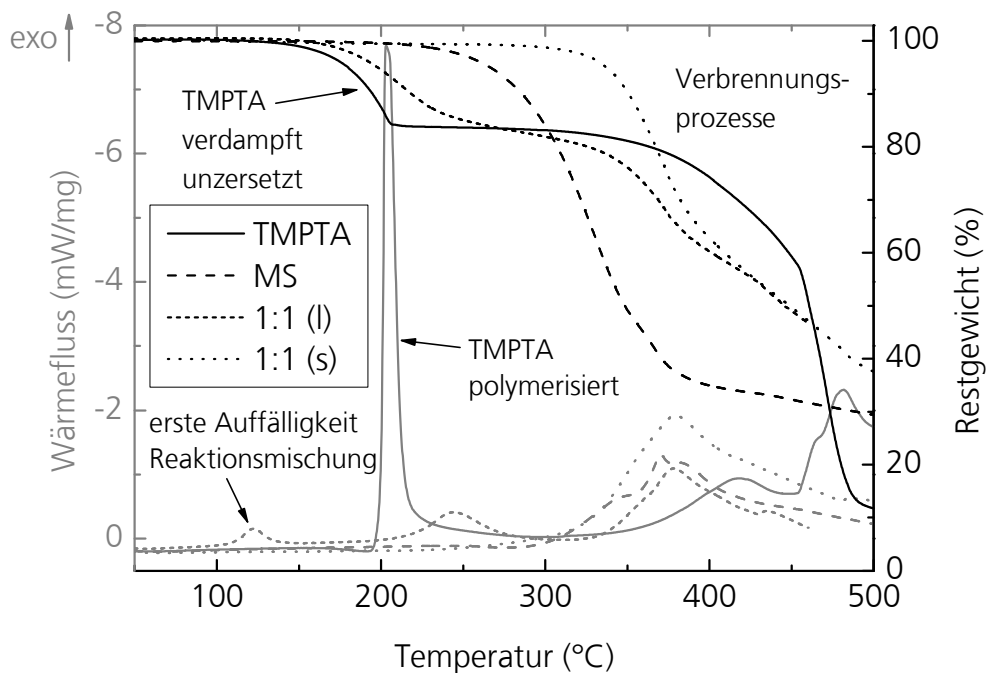
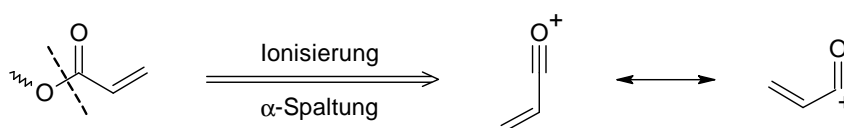


Abb. 4.29: Zusammenstellung der Ergebnisse von thermogravimetrisch-differentialkalorimetrischen Untersuchungen (TG-DSC) des Systems TMPTA/MS. 1:1 (l) bezeichnet eine flüssige, reaktionsfähige, stöchiometrische Mischung und 1:1 (s) eine mit 3,3 mol-%  $\text{NEt}_3$  bei Umgebungstemperatur polymerisierte Probe.

Die wichtigsten thermisch induzierten Prozesse, die in Abb. 4.29 erkennbar sind, sind zur erleichterten Zuordnung direkt in der Abbildung benannt. Die bei Umgebungstemperatur mit  $\text{NEt}_3$  polymerisierte Probe (1:1 (s) in Abb. 4.29) zeigte eine hohe thermische Beständigkeit. Die thermische Stabilität, bestimmt als die zu 95 Gew.-% Restgewicht gehörige Temperatur, betrug bei einer Heizrate von 10 K/min 337 °C. Dieser Wert liegt trotz der besonders milden Synthesebedingungen des Polymers innerhalb der Spanne von 180 bis 400 °C, die allgemein für

ORMOCER®e ermittelt wurde.<sup>[129]</sup> Die ab dieser Temperatur und innerhalb der anderen Messkurven schon ab geringeren Temperaturen auftretenden Gewichtsverluste gegen Ende der Messungen wurden durch exotherme Prozesse verursacht und in der angeschlossenen FTIR konnten Kohlendioxid und, bei allen Proben außer TMPTA, Schwefeldioxid als typische Produkte oxidativer Zersetzung identifiziert werden.

Die Messkurven von TMPTA zeigen weitere charakteristische Auffälligkeiten. Bei etwa 200 °C wurde ein stark exothermer Prozess detektiert, der in der Folge eine längere Gewichtskonstanz der Probe bewirkte. Diese Beobachtungen weisen den Prozess eindeutig als thermisch induzierte Kettenpolymerisation der enthaltenen Acrylatgruppen aus. In Übereinstimmung damit wurde deren Auftreten für *n*-Butylacrylat und andere Acrylatmonomere bei Temperaturen zwischen 140 und 220 °C berichtet.<sup>[218]</sup> Dieser Prozess verläuft radikalisch und wird vermutlich ausgelöst durch Selbst-Initiierung oder durch die thermische Zersetzung enthaltener Verunreinigungen, wie etwa Sauerstoff oder Peroxide.<sup>[219]</sup> Unmittelbar bevor das TMPTA polymerisierte, trat jedoch bereits zwischen etwa 120 und 200 °C ein Gewichtsverlust von bis etwa 16 Gew.-% auf. In der zugehörigen DSC-Kurve ist in diesem Bereich ein sehr geringer endothermer Ausschlag zu erkennen, der auf einen Verdampfungsprozess deutet. Die entsprechenden FTIR-Ergebnisse zeigten jedoch keine Befunde. Die Massenspektren lassen aber im fraglichen Bereich ein einzelnes Maximum für die Masse  $m/z = 55$  erkennen. Vor dem Massenspektrometrie-Detektor wurden die aus der Probe entweichenden Substanzen für alle Temperaturen grundsätzlich auf 300 °C erhitzt und ionisiert, sodass charakteristische Molekülfragmente entstanden und detektiert wurden. Das Fragment  $m/z = 55$  ist ein typisches kationisches Fragment der  $\alpha$ -Spaltung ungesättigter Propansäurederivate, das im Massenspektrum intensiv erscheint, da seine erneute homolytische Spaltung so energieaufwendig ist, dass sie kaum auftritt.<sup>[220]</sup> Reaktionsschema 4.3 zeigt schematisch die Position der  $\alpha$ -Spaltung im Acrylat und die mesomere Struktur des resultierenden Fragments  $m/z = 55$ .



Reaktionsschema 4.3: Schematische Darstellung der  $\alpha$ -Spaltung von Acrylaten im Massenspektrometer und mesomere Struktur des resultierenden Fragments  $m/z = 55$ .

Die Kombination der Beobachtungen aus DSC-Daten und Massenspektren erlaubt die Identifizierung der Ursache des zwischen 120 und 200 °C auftretenden Gewichtsverlusts bei TMPTA als unzersetztes Verdampfen. Dieser Prozess wurde bei etwa 200 °C durch die thermische Polymerisation der Probe gestoppt.

Die TG-Kurve der reaktiven, stöchiometrischen Mischung der Komponenten TMPTA und MS (1:1 (l) in Abb. 4.29) verläuft bis 460 °C zwischen denjenigen ihrer einzeln gemessenen Komponenten. Ab etwa 400 °C verläuft die Kurve außerdem nahezu identisch zu der des entsprechenden mit  $\text{NEt}_3$  vernetzten Polymers. Die DSC-Kurven der flüssigen Mischung zeigen jedoch bei 100–150 °C und 200–300 °C zwei exotherme Maxima, deren zugrundeliegende Prozesse nicht eindeutig identifiziert werden konnten, da die zugehörigen TG-, FTIR- und Massen-Spektren keine signifikanten Befunde erkennen lassen. Es kann sich dabei sowohl um Polymerisations- als auch um Zersetzungsprozesse oder um eine Kombination daraus handeln. Denkbar sind etwa spontane radikalische Polymerisationsprozesse in Folge einer ladungsverschiebenden Wechselwirkung und Elektronenübertragung (*charge transfer*) zwischen Thiol und Acrylat, wie sie analog für Dithiole und elektronenreiche Dialkene beschrieben wurde.<sup>[221,222]</sup> In jedem Fall belegt diese TG-DSC-Messung die thermische Stabilität der für die Volumenpolymerisationen und Verkapselungsversuche verwendeten Mischung bis 100 °C. Alle im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden bei deutlich geringeren Temperaturen durchgeführt.

#### 4.3.2 Herleitung theoretischer Vergelungs-Grenzintervalle

Die im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelten kritischen molaren Verhältnisse ( $\text{CMR}_{\text{exp}}$ ) bezüglich der Vergelung des Systems TMPTA/MS bei Polymerisationen in homogener Phase (vgl. Kap. 4.3.1) sollen im Folgenden genauer mit den für Stufenpolymerisationen theoretisch zu erwartenden Werten korreliert werden.<sup>[165]</sup>

Die statistische Beschreibung von Stufenpolymerisationen nach Flory<sup>[60,66]</sup> und Stockmayer<sup>[69]</sup> liefert eine Beziehung für die kritische Konversion am Gelpunkt  $x_c$  (vgl. Gleichung (2.7), Kap. 2.4). Diese ergibt aufgrund der Näherungen des Flory-Prinzips systematisch zu kleine Werte.<sup>[63]</sup> Die daraus von Dušek *et al.*<sup>[72,73]</sup> erhaltene  $\text{CMR}_{\text{St}}$  (Gleichung (2.9)) stellt deshalb entsprechend eine theoretische Obergrenze dar. Die erhaltenen Werte für  $x_{c,\text{St}}$  und  $\text{CMR}_{\text{St}}$  sind außerdem, auch für Systeme aus Monomerpaares mit unterschiedlicher mittlerer Funktionalität  $f_{\text{avg,St}}$ , immer symmetrisch – unabhängig davon, ob die Über- oder die Unterschusskomponente die im Vergleich höhere Funktionalität besitzt. Der komplementäre Ausdruck für die kritische Konversion  $x_{c,\text{Car}}$  nach Carothers<sup>[64]</sup> und Pinner<sup>[67]</sup> überschätzt experimentelle  $x_c$  dagegen systematisch.<sup>[63]</sup> Darüber hinaus liefert der auf der Carothers'schen Gleichung basierende Ausdruck (Gleichung (2.5) in Kap. 2.4) unterschiedliche Ergebnisse für einen gegebenen Überschuss von B bei  $f_A < f_B$  oder  $f_A > f_B$ . So sind die kritischen Konversionen  $x_{c,\text{Car}}$  immer niedriger, wenn in einem unstöchiometrischen System die Überschusskomponente die höhere Funktionalität besitzt als die Unterschusskomponente. Dieser Zusammenhang wird durch eine

einfache Umstellung von Gleichung (2.5) erkennbar. Zu beachten ist dabei, dass für ein gegebenes System aus zwei Monomerkomponenten  $f_A \cdot f_B$  konstant ist und außerdem  $n_B/n_A > 1$  gilt, weil  $n_B > n_A$  Bedingung für Gleichung (2.5) ist:

$$x_{c,Car} = \frac{1}{f_A} + \frac{n_B}{f_B \cdot n_A} = \frac{1}{f_A \cdot f_B} \left[ f_B + \frac{n_B}{n_A} \cdot f_A \right]. \quad (4.3)$$

Zur anschaulichen Darstellung einer ähnlichen Asymmetrie soll hier für einfache, asymmetrische und unstöchiometrische Modellsysteme das Konzept eines maximalen intermolekularen Clusters (MIC) vorgestellt werden.<sup>[165]</sup> Die folgende Abb. 4.30 zeigt eine solche Darstellung.

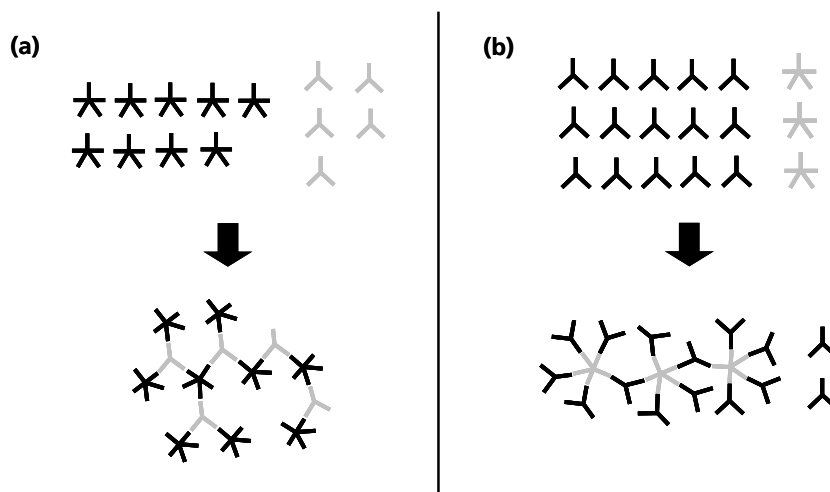


Abb. 4.30: Veranschaulichung der sich zwischen  $f_A < f_B$  und  $f_A > f_B$  ergebenden Unterschiede für ein unstöchiometrisches Modellsystem mit  $f_i = 3$  und  $5$  und einem Überschuss von  $B:A = 3:1$  (bzw. Schwarz:Grau =  $45:15$ ) anhand des Konzepts des maximalen intermolekularen Clusters (MIC). Wiedergabe analog zu Lit.<sup>[165]</sup> mit Genehmigung von ACS Publications.

In der obigen Darstellung ist zu erkennen, dass es im Modellsystem in Abb. 4.30 (a) möglich ist, alle Monomere intermolekular in einem Cluster zu vereinen, während das für den identischen Überschuss von  $B:A = 3:1 = 45:15$  oder Schwarz zu Grau in Abb. 4.30 (b) nicht möglich ist. Für beide hypothetischen Systeme in Abb. 4.30 liefert die Flory-Stockmayer-Gleichung (2.7) die identische kritische Konversion  $x_{c,St} = 0,61$ . Nach Carothers und Pinner ergibt sich dagegen gemäß Gleichung (2.5) für Abb. 4.30 (a) eine kritische Konversion  $x_{c,Car} = 0,93$ , während für Abb. 4.30 (b) nach Carothers keine Vergelung möglich ist ( $x_{c,Car} > 1$ ). Somit wird die in Abb. 4.30 erkennbare Asymmetrie dieses hypothetischen Beispiels durch Gleichung (2.5) korrekt wiedergegeben. In Abb. 4.30 (a) ist der MIC durch 13 intermolekulare Bindungen zwischen 14 Monomeren entstanden, während in Abb. 4.30 (b) die 15 möglichen intermolekularen Bindungen nicht zur Bildung des MIC ausreichen, da dieses System trotz identischer Anzahl von Gruppen  $n_A$  und  $n_B$  aus 18 Monomeren besteht. Der entscheidende Unterschied zwischen

Abb. 4.30 (a) und (b) liegt somit in der durch die Monomerarchitektur vorgegebenen zahlenmäßig unterschiedlichen Verknüpfung der funktionellen Gruppen vor der Polymerisation.

Es ist wichtig zu betonen, dass das in Abb. 4.30 verwendete Konzept des MIC weder dem GP nach Carothers, noch dem nach Stockmayer entspricht, sondern im konkreten Fall zwischen diesen liegt. Da ( $15 \cdot 0,93 \approx 14$ ), müsste für den GP nach Carothers in Abb. 4.30 (a) noch genau eine Verknüpfung zusätzlich eingezeichnet werden, nämlich die erste notwendigerweise *intramolekulare* Bindung. Damit wird in Abb. 4.30 (a) auch anschaulich erkennbar, dass nach Carothers der GP genau dann auftritt, wenn genau eine Verknüpfung pro ursprünglichem Monomermolekül entstanden ist.<sup>[66]</sup> Der GP nach Carothers entspricht somit gewissermaßen der theoretischen oberen Grenze des Flory-Prinzips. Erkennbar wird das ebenso, wenn Gleichung (2.5) durch Multiplikation mit  $n_A$  modifiziert wird, da für alle funktionellen Gruppen einer Art  $n = N \cdot f$  gilt:

$$x_{c,Car} \cdot n_A = \frac{n_A}{f_A} + \frac{n_B}{f_B} = N_A + N_B = N_0 \quad (4.4)$$

Aus dem Ausdruck für die kritische Konversion am GP nach Carothers und Pinner  $x_{c,Car}$  kann unter der Bedingung  $n_B > n_A$  außerdem eine zweite Beziehung zur Errechnung theoretischer CMR erhalten werden, indem analog zur Vorgehensweise nach Dušek *et al.*<sup>[72,73]</sup> ein vollständiger Umsatz der Unterschusskomponente angenommen wird ( $x_{c,Car} = 1$ ):

$$CMR_{Car} = \left[ \frac{n_B}{n_A} \right]_{crit} = \left( 1 - \frac{1}{f_A} \right) \cdot f_B = f_B - \frac{f_B}{f_A} \quad (4.5)$$

Gleichung (4.5) bildet eine theoretische Untergrenze für experimentelle kritische molare Verhältnisse. Entsprechend der oben diskutierten generellen Asymmetrie sind die nach Gleichung (4.5) erhaltenen Werte  $CMR_{Car}$  für ein gegebenes unstöchiometrisches System grundsätzlich größer, wenn die Überschusskomponente die höhere Funktionalität besitzt als die Unterschusskomponente ( $f_B > f_A$ ).

Um Gleichung (4.5) auch für technische Monomere mit Funktionalitätsverteilung verwenden zu können, kann aus Gleichung (2.4) für die Funktionalitätsverteilung  $f_{avg,Car}$  erhalten werden:



$$f_{avg,Car} = \frac{2 \cdot N_A \cdot f_A}{N_A + N_B} = \frac{2 \cdot n_A}{N_0} = \frac{2(\sum N_{A,i} \cdot f_{A,i})}{N_A + N_B} = \frac{2(N_A \cdot f_{A,avg})}{N_A + N_B}. \quad (4.6)$$

Für technische Monomere mit Funktionalitätsverteilung muss also hier das Zahlenmittel der Funktionalität verwendet werden, während für die  $CMR_{St}$  (vgl. Gleichungen (2.9) in Kap. 2.4) das entsprechende Gewichtsmittel gebildet wird. Es gilt:

$$f_{avg,A/B,Car} = \frac{\sum_i f_{A/B,i} \cdot N_{A/B,i}}{\sum_i N_{A/B,i}}. \quad (4.7)$$

Die Kombination der Gleichungen (2.9) und (4.5) liefert schließlich ein theoretisches Intervall für experimentelle Werte:

$$[(f_A - 1) \cdot (f_B - 1)] > CMR_{exp} = \left[ \frac{n_B}{n_A} \right]_{crit,exp} > \left[ f_B - \frac{f_B}{f_A} \right]. \quad (4.8)$$

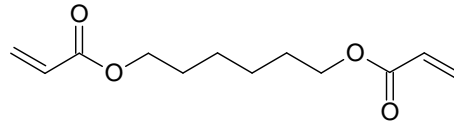
Diese hier erhaltene Formulierung eines theoretischen Intervalls für das kritische molare Verhältnis  $CMR$  (Gleichung (4.8)) eröffnet eine einfache Möglichkeit, experimentell zu prüfen, ob ein Monomersystem durch einen Stufenmechanismus polymerisiert. Dazu muss für das System das in diesem Fall zu erwartende Vergelungsverhalten in Abhängigkeit vom Verhältnis funktioneller Gruppen im Harz nachgewiesen werden.

### 4.3.3 Gelierungsverhalten von ähnlichen Monomeren anderer Funktionalität

Im Folgenden wurde die zuvor für LWS-Verkapselungen verwendete Michael-Typ-Polymerisation zwischen Acrylaten und Thiolen gemäß den in Kap. 4.3.2 zur Polymerisation in homogener Phase vorgestellten Überlegungen weitergehend untersucht.<sup>[165]</sup> Dazu wurden neben den bereits zuvor verwendeten Monomeren TMPTA und MS weitere kommerzielle Acrylat- und Thiolmonomere mit  $f \geq 2$  ausgewählt. Einen Überblick über die Bezeichnungen, verwendete Abkürzungen und chemische Strukturen der verwendeten Monomere ist in Abb. 4.31 gegeben.

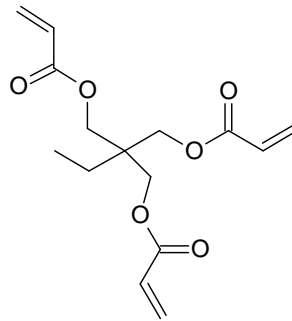
1,6-Hexandioldiacrylat

HDDA



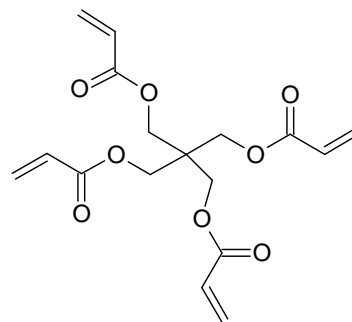
Trimethylolpropantriacyrylat

TMPTA



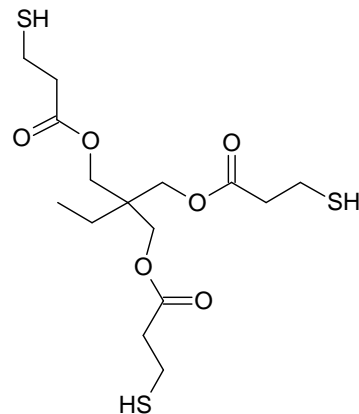
Pentaerythritoltetraacrylat

PETA



Trimethylolpropantrimercaptopropionat

TMPTMP



(3-Mercaptopropyl)methylsiloxan

MS

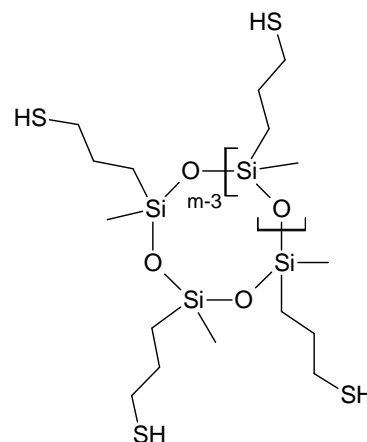


Abb. 4.31: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit in Volumenpolymerisationen verwendeten Monomere zur Überprüfung des Vorliegens eines Stufenmechanismus bei der Michael-Typ-Polymerisation zwischen Acrylat- und Thiolmonomeren.

Mit den in Abb. 4.31 abgebildeten Monomeren wurden paarweise Volumenpolymerisationen in Abhängigkeit vom Verhältnis Acr:SH, analog zu den bereits in Kap. 4.3.1 für TMPTA/MS beschriebenen Untersuchungen, durchgeführt.<sup>[165]</sup> Zu je 500 mg lösemittelfreier Monomermischung wurden 20 µl NEt<sub>3</sub> gegeben und die Proben bei 35 °C innerhalb von 17 h polymerisiert. Im Anschluss daran wurde für alle Proben über ihr rheologisches Erscheinungsbild und mittels Lösungsversuchen in Ethylacetat untersucht, ob sie im Verlauf der Polymerisation den GP erreichen konnten. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 4.6 zusammengefasst.

Tab. 4.6: Übersicht über die Ergebnisse der experimentellen kritischen molaren Verhältnisse Acr:SH (CMR<sub>exp</sub>) in mit NEt<sub>3</sub> initiierten Volumenpolymerisationen.

<b>Acr:SH</b>	<b>HDDA</b>		<b>TMPTA</b>		<b>PETA</b>	
<b>TMPTMP</b>	1,5–1,75 : 1	1 : 1,5–1,75	3,0–3,5 : 1	1 : 2,5–3,0	ca. 5,0 : 1	1 : ca. 3,7
<b>MS</b>	2,5–2,75 : 1	1 : 2,75–3,0	4,0–5,0 : 1	1 : ca. 4,0	ca. 7,1 : 1	1 : ca. 5,4

Um die experimentellen Befunde aus Tab. 4.6 mit theoretischen CMR-Werten korrelieren zu können, mussten zunächst die durchschnittlichen Funktionalitäten aller verwendeten Monomere bestimmt werden. Die Funktionalitäten der Monomere HDDA und TMPTMP konnten aufgrund ihrer Reinheit in guter Näherung als  $f_{\text{Acr}} = 2$  und  $f_{\text{SH}} = 3$  angenommen werden. Bei den Acrylaten TMPTA und PETA handelte es sich dagegen um technische Produkte. Untersuchungen der Acrylate mittels NMR-Spektroskopie ergaben, dass die hauptsächlich enthaltenen Verunreinigungen Nebenprodukte waren, die während der Synthese nur unvollständig acryliert wurden. Es war jedoch nicht möglich, zwischen einfach und möglicherweise auch enthaltenen zweifach nicht acylierten Nebenprodukten zu unterscheiden. Die Annahme, dass in Acrylierungen unter Gleichgewichtsbedingungen hauptsächlich das jeweils korrespondierende Di- bzw. Triacrylat als Nebenprodukt entstehen sollte, erscheint jedoch gemäß Überlegungen zur chemischen Triebkraft und Reaktionsstatistik durchaus angemessen. Unter dieser Annahme konnten die Funktionalitätsverteilungen in TMPTA und PETA aus <sup>1</sup>H-NMR-Integralen abgeschätzt werden. Der Vergleich der Signalintegrale von Acrylat- (5,5–6,7 ppm), Methylen- (3,9–4,3 ppm) und Hydroxylprotonen (3,3–3,5 ppm) ergab, dass in dem hier verwendeten PETA etwa 27 mol-% des Triacrylats enthalten waren und im TMPTA entsprechend etwa 23 mol-% Monomere mit  $f_{\text{Acr}} = 2$ . Für das Mercaptosiloxan MS gelang die Abschätzung seiner Funktionalitätsverteilung über die Untersuchungen zur dazu identischen Siloxanringgrößenverteilung. Durch die Kombination der Erkenntnisse aus <sup>29</sup>Si-NMR- und GPC-Messungen (vgl. Kap. 4.2.2) konnte ermittelt werden, dass die vorwiegend enthaltenen Ringgrößen  $m = 4–6$  (vgl. Strukturdarstellung von MS in Abb. 4.31) entsprachen.

Basierend auf den obigen Erkenntnissen konnten gemäß der Gleichungen (2.8) und (4.7) die entsprechenden mittleren Funktionalitäten der verwendeten Monomere errechnet werden. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 4.7 zusammengestellt.

Tab. 4.7: Übersicht über die mittels der Gleichungen (2.8) und (4.7) errechneten mittleren Funktionalitäten der für Volumenpolymerisationen verwendeten Monomere gemäß der Beschreibung nach Carothers<sup>[64]</sup> ( $f_{\text{avg,Car}}$ ) und gemäß der Flory-Stockmayer-Theorie<sup>[66,69]</sup> ( $f_{\text{avg,St}}$ ).

	$f_{\text{avg,Car}}$	$f_{\text{avg,St}}$
<b>HDDA</b>	2	2
<b>TMPTA</b>	2,77	2,83
<b>PETA</b>	3,73	3,78
<b>TMPTMP</b>	3	3
<b>MS</b>	4,4	4,5

Unter Verwendung der entsprechenden Zahlenwerte aus Tab. 4.7 konnten im Anschluss gemäß Gleichung (4.8)  $\text{CMR}_{\text{Car}}$  und  $\text{CMR}_{\text{St}}$  als theoretische Unter- und Obergrenze für die kritischen molaren Verhältnisse der hier verwendeten Monomersysteme berechnet werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 4.8 zusammengestellt.

Tab. 4.8: Übersicht über die mittels Gleichung (4.8) errechneten theoretischen CMR-Intervalle für paarweise Stufenpolymerisationen der Monomere aus Abb. 4.31.

<b>Acr:SH</b>		<b>HDDA</b>		<b>TMPTA</b>		<b>PETA</b>	
<b>CMR<sub>Car</sub></b>	<b>TMPTMP</b>	1,3 : 1	1 : 1,5	1,8 : 1	1 : 1,9	2,5 : 1	1 : 2,2
<b>CMR<sub>St</sub></b>		2,0 : 1	1 : 2,0	3,7 : 1	1 : 3,7	5,6 : 1	1 : 5,6
<b>CMR<sub>Car</sub></b>	<b>MS</b>	1,5 : 1	1 : 2,2	2,1 : 1	1 : 2,8	2,9 : 1	1 : 3,2
<b>CMR<sub>St</sub></b>		3,5 : 1	1 : 3,5	6,4 : 1	1 : 6,4	9,7 : 1	1 : 9,7

Zum unmittelbaren Vergleich der theoretischen CMR-Intervalle aus Tab. 4.8 mit den zuvor in Volumenpolymerisationen ermittelten  $\text{CMR}_{\text{exp}}$  für Michael-Typ-Additions-Polymerisationen zwischen Acrylat- und Thiolmonomeren mit  $f \geq 2$  (vgl. Tab. 4.6) sind die erhaltenen Ergebnisse in Abb. 4.32 kombiniert dargestellt.

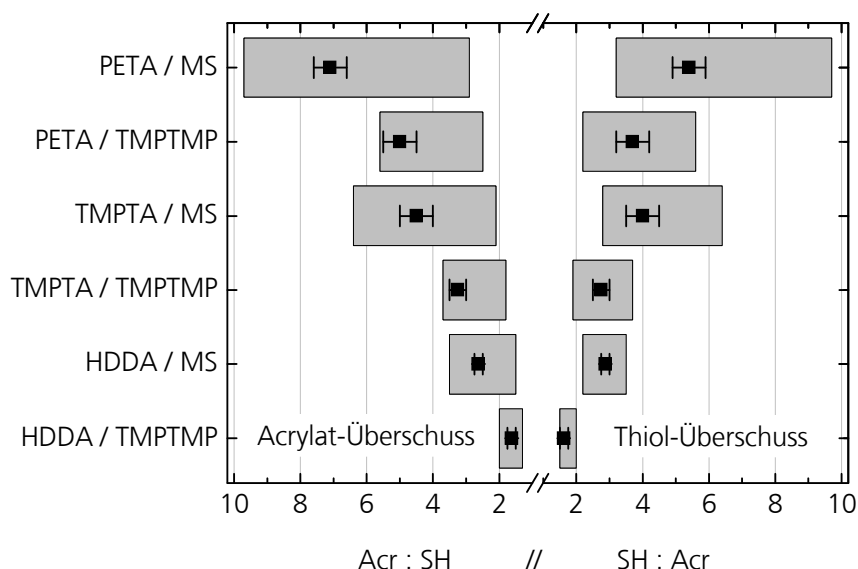


Abb. 4.32: Vergleich der für Michael-Typ-Additions-Polymerisationen zwischen Acrylat- und Thiolmonomeren mit  $f \geq 2$  erhaltenen  $CMR_{exp}$  (■) mit berechneten theoretischen  $CMR$ -Intervallen (graue Balken). Wiedergabe analog zu Lit.<sup>[165]</sup> mit Genehmigung von ACS Publications.

In der Darstellung in Abb. 4.32 ist unmittelbar zu erkennen, dass alle hier ermittelten  $CMR_{exp}$  eindeutig innerhalb der jeweiligen theoretisch abgeleiteten  $CMR$ -Intervalle liegen. Dieses Ergebnis belegt eindeutig, dass diesen Michael-Typ-Polymerisationen zwischen Acrylat- und Thiolmonomeren im Temperaturbereich bis 35 °C vorherrschend ein Stufenmechanismus zugrunde liegt.<sup>[165]</sup> Darüber hinaus zeigen sich für viele Monomerpaare merkbare asymmetrische Tendenzen im Vergleich ihrer beiden  $CMR_{exp}$ . Für die Kombinationen mit erheblichem Unterschied zwischen den Monomerfunktionalitäten  $f_{Ac}$  und  $f_{SH}$ , HDDA/MS und PETA/TMPTMP, entspricht diese Asymmetrie der theoretischen Vorhersage des aus der Carothers'schen Gleichung abgeleiteten Ausdrucks (4.5) (vgl. innere Intervallgrenzen in Abb. 4.32). In anderen Fällen, zum Beispiel für PETA/MS, erscheint der im Vergleich größere  $CMR_{exp}$ -Wert dagegen eher grundsätzlich bei Acrylatüberschuss aufzutreten, statt im Falle von Überschuss des höherfunktionalen Monomers. Diese Tatsache könnte möglicherweise mit geringfügig auftretenden anionisch verlaufenden Acrylathomopolymerisationsschritten nach Thiolatinitiation erklärt werden, wie es in ähnlicher Weise von Reetz und Ostarek<sup>[107]</sup> beschrieben wurde. Ein anderer Erklärungsansatz ergibt sich aus Berechnungen anhand kinetischer und statistischer Modelle für vernetzende Stufenpolymerisationen, die kürzlich von J. B. Lechowicz *et al.*<sup>[223]</sup> berichtet wurden. Sie errechneten deutlich asymmetrische  $CMR$  unter der Annahme erheblich verschiedener relativer Reaktivitäten der funktionellen Gruppen verursacht durch einen ausgeprägten FSSE (vgl. Kap. 2.4).

#### 4.3.4 *In-situ*- $\mu$ -Raman-Spektroskopie

Die mit der organischen Base  $\text{NEt}_3$  katalysierte Polymerisation von TMPTA und MS in homogener Phase hatte sich als interessantes Modellsystem erwiesen. Im Folgenden wurden Versuche zur *In-situ*-Charakterisierung der Reaktion unternommen, um den der Polymerisation zugrunde liegenden Mechanismus tiefergehend aufklären zu können. Dazu bot sich die  $\mu$ -Raman-Spektroskopie an, da sie umfangreiche qualitative und semiquantitative chemische Informationen über dieses System liefern kann (vgl. Kap. 4.2.4 und 4.3.1).

In Abb. 4.33 sind während der Vernetzung von TMPTA und MS aufgenommene Einzelspektren in einem Wasserfalldiagramm mit zunehmender horizontaler Versetzung dargestellt. Die Reaktion wurde für  $\text{Acr:SH} = 1:1$  bei  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$  nach Initiierung durch  $20 \mu\text{l}$   $\text{NEt}_3$  (6,7 mol-%) durchgeführt. Für diese und alle folgenden Messungen wurde die Leistung des  $\mu$ -Raman-Messlasers auf etwa 30 % gedrosselt, um Beschädigungen der Probe zu vermeiden. Die bereits in Kap. 4.2.4 diskutierten charakteristischen Banden (vgl. Tab. 4.5) sind in Abb. 4.33 erneut bezeichnet. Gut erkennbar ist die Abnahme der Moden **d**:  $\delta'(\text{H}_2\text{C}=\)$ , **e**:  $\nu(\text{C}=\text{C})$  und **h**:  $\nu(\text{S}-\text{H})$  während der Vernetzung. Analog verhalten sich auch die mit **k** bezeichnete  $\nu(\text{C}-\text{H})$  ganz rechts in der Abbildung. Weiterhin erfährt die mit **b** bezeichnete Bande der  $\nu(\text{C}-\text{S})$  eine merkliche Verbreiterung durch die Entstehung neuer  $\text{C}-\text{S}$ -Bindungen mit leicht anderer chemischer Umgebung während der Michael-Typ-Addition.

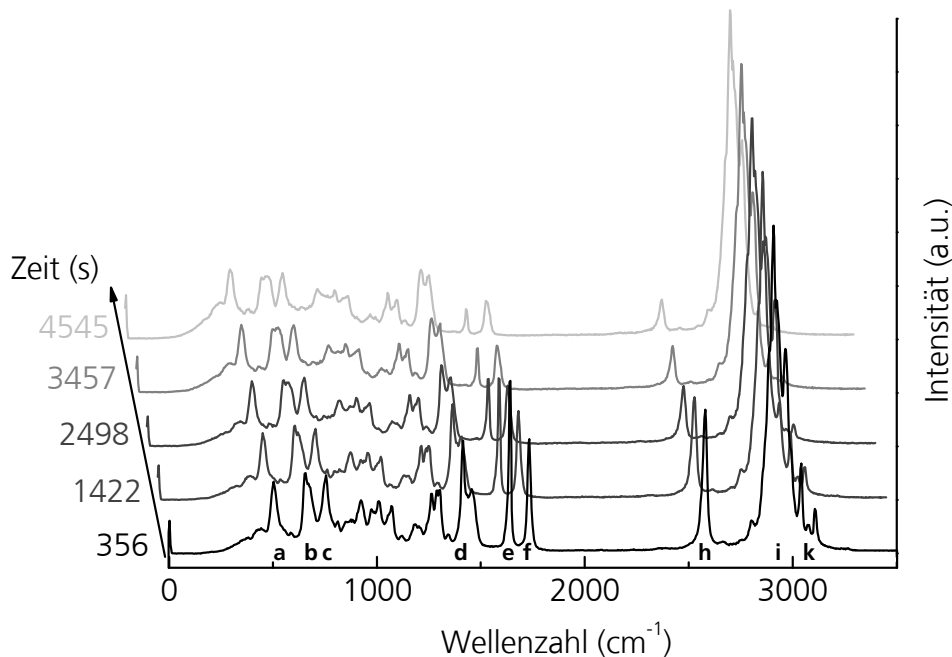


Abb. 4.33: Wasserfalldiagramm der organischen Vernetzung von TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1 mit  $20 \mu\text{l}/6,7 \text{ mol-\%}$   $\text{NEt}_3$  bei  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Die Integrationszeit pro Spektrum betrug  $t_i = 10 \text{ s}$  bei etwa 30 % Laserleistung. Zuordnung der gekennzeichneten Banden: **a**:  $\nu_3(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ , **b**:  $\nu(\text{C}-\text{S})$ , **c**:  $\nu(\text{Si}-\text{C})$ , **d**:  $\delta'(\text{H}_2\text{C}=\)$ , **e**:  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , **f**:  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , **h**:  $\nu(\text{S}-\text{H})$ , **i**:  $\nu(\text{C}-\text{H})$ , **k**:  $\nu(\text{C}-\text{H})$  analog zu Tab. 4.5 in Kap. 4.2.4.

In Abb. 4.33 ist aber auch deutlich sichtbar, wie erheblich sich die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande (**f**) bei etwa  $1730\text{ cm}^{-1}$  durch die Polymerisation verändert. Diese Tatsache unterstreicht die Notwendigkeit einer Korrektur des Integrals  $A(\text{C}=\text{O})$  zur Verwendung als monomerinterner Referenz.

Zur Bestimmung eines geeigneten Korrekturterms wurde hier eine *In-situ*-Messung verwendet, die an einer analogen Polymerisationsprobe (TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1/6,7 mol-%  $\text{NEt}_3$ ) bei  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$  als kontinuierliche Zeitreihe aufgenommen wurde. Diese Messung wurde vollständig an einer einzigen Position einer reagierenden Probe aufgenommen, wodurch die einzelnen Bandenintegrale im Verlauf der Zeit als intern proportional zueinander angenommen werden können. In der Auftragung in Abb. 4.34 (a) ist erkennbar, dass die Abnahme des  $A(\text{C}=\text{O})$  über weite Bereiche der Messung nahezu proportional zur Abnahme des  $A(\text{C}=\text{C})$  verläuft. Dieser Zusammenhang wurde bereits zuvor für andere Monomere identifiziert.<sup>[180,184]</sup> In Abb. 4.34 (a) sind die Werte für  $A(\text{C}=\text{O})$  bereits intern auf das erste gemessene Spektrum normiert und statt des absoluten  $A(\text{C}=\text{C})$  ist der dazu proportionale interne Umsetzungsgrad  $N_{\text{int}}(\text{C}=\text{C})$  aufgetragen, der in Abwandlung von Gleichung (4.1) ohne Verwendung einer Referenzbande berechnet wurde. Aus dem Ergebnis der eingezeichneten linearen Regression dieser Kurve konnte für jedes Einzelspektrum der Unterschied des mit der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande als Referenz berechneten Umsetzungsgrades  $N(\text{C}=\text{C})$  zum intern normierten  $N_{\text{int}}(\text{C}=\text{C})$  ohne Referenzbande errechnet werden.

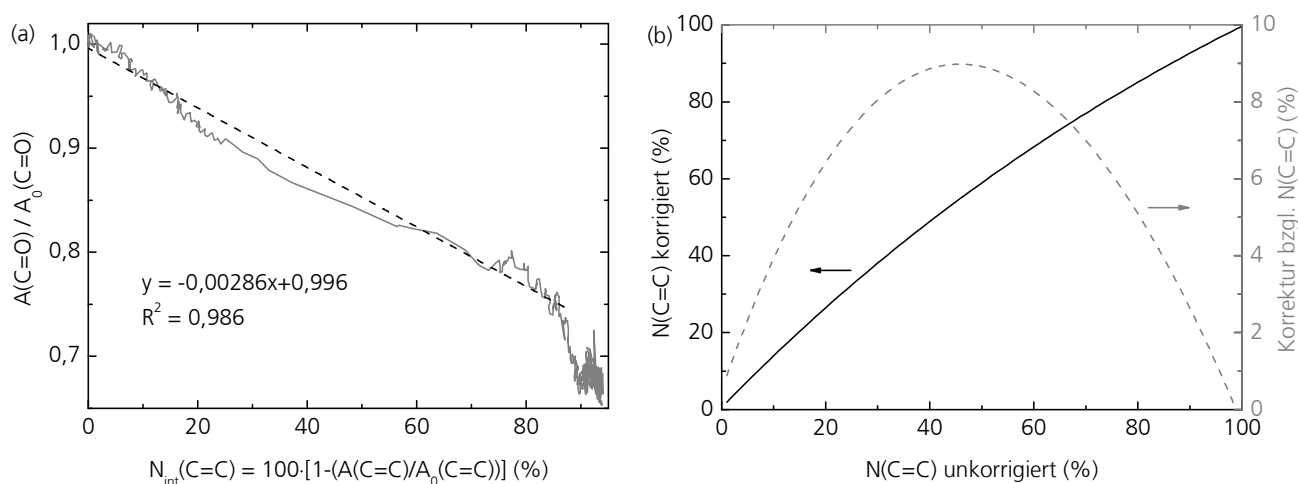


Abb. 4.34: Auftragungen zur Errechnung und Erläuterung des für alle  $N(\text{C}=\text{C})$  im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Korrekturterms bezüglich des  $A(\text{C}=\text{O})$  als monomerinterner Referenz. (a) Kontinuierliche Zeitreihe, die *in situ* während der Polymerisation eines Systems TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1/6,7 mol-%  $\text{NEt}_3$  bei  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$  verfolgt wurde und lineare Regression. (b) Errechnete Kurve des Korrekturterms und absolute Korrektur.

Aus diesen Daten ließ sich folgender Korrekturterm ableiten:

$$N(C=C)_{\text{korr}} = 193,4 - 192,9 \cdot e^{-N(C=C)_{\text{unkorr}}/138,6}. \quad (4.9)$$

Dieser Korrekturterm ist in Abb. 4.34 (b) aufgetragen. Durch die Verwendung des Korrekturterms kann, einen stets identischen Zusammenhang zwischen  $N(C=C)$  und  $N_{\text{int}}(C=C)$  vorausgesetzt, jeder beliebige unkorrigierte  $N(C=C)$ -Wert, der mit der  $\nu(C=O)$ -Mode als Referenz berechnet wurde, um den Fehler des  $A(C=O)$  zu diesem Zeitpunkt korrigiert werden. Der erhaltene Korrekturterm (Abb. 4.34 (b), durchgezogene Kurve) zeigt im Unterschied zu einer Gerade, die keiner Korrektur entsprechen würde, eine gewisse Wölbung in Richtung höherer Werte von  $N(C=C)$  vor allem im Bereich mittlerer Acrylatumsetzungsgrade. Die zweite (gestrichelte) Kurve in Abb. 4.34 (b) gibt die entsprechende absolute Korrektur der Werte für  $N(C=C)$  an. Diese steigt zunächst deutlich mit zunehmendem Umsetzungsgrad  $N(C=C)$  und ist mit fast +9 % maximal für den unkorrigierten  $N(C=C)$  von 46 %. Im weiteren Verlauf der Reaktion sinkt der absolute Korrektursummand sättigungsbedingt wieder ab. Mit der Korrekturformel 4.9 ist für jeden unkorrigierten, mittels  $A(C=O)$  referenzierten  $N(C=C)$ -Wert (Abszisse) eine unmittelbare Umrechnung in den korrigierten Wert (Ordinate) möglich. Diese Korrektur für den Wert von  $N(C=C)$  wurde, in Kombination mit den weiteren bereits in Kap. 4.2.4 diskutierten charakteristischen Proportionalitäten zwischen den Integralen von  $\mu$ -Raman-Banden, für alle im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Berechnungen von semiquantitativen Umsetzungsgraden  $N$  verwendet.

In Abb. 4.35 ist das entsprechende Ergebnis der Entwicklung der Umsetzungsgrade  $N$  für Acrylat und Thiol im Verlauf der Reaktionszeit, aufgenommen bei  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$  für eine analoge Polymerisation von  $\text{TMPTA/MS/Acr:SH} = 1:1/6,7$  mol-%  $\text{NEt}_3$  dargestellt. Diese Messung wurde in Form von Einzelspektren á 10 s pro Einzelprobe bei 30 % Laserleistung verfolgt, um mögliche Wechselwirkungen zwischen Messlaser und Probe möglichst gering zu halten.

Zu erkennen ist in Abb. 4.35 zunächst eine deutliche vertikale Verschiebung der beiden Kurven, die vermutlich aus systematischen Integrationsfehlern resultiert (vgl. Diskussion in Kap. 4.2.4). Unabhängig davon verlaufen die beiden Kurven während der gesamten Reaktion nahezu parallel. Dieses Ergebnis belegt einen stöchiometrischen Umsatz von  $\text{Acr:SH} = 1:1$  und untermauert ein weiteres Mal die Annahme einer vorherrschenden Stufenpolymerisation.



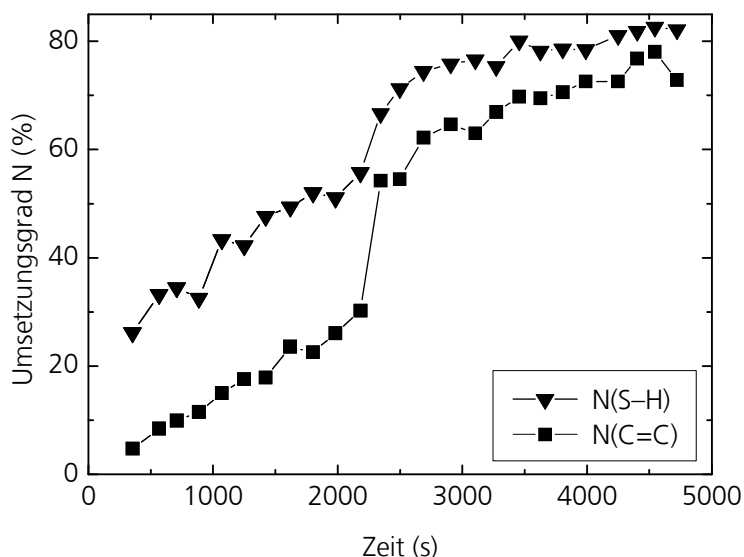


Abb. 4.35: Verlauf der Umsetzungsgrade  $N(C=C)$  und  $N(S-H)$  in Abhängigkeit von der Reaktionszeit während der *In-situ*-Messung einer Polymerisation von TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1 bei  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$ , initiiert mit 6,7 mol-%  $\text{NEt}_3$ .

Zunächst verlaufen beide Kurven näherungsweise linear entsprechend einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit. Bei etwa 2300 s tritt in beiden Kurven gleichermaßen ein plötzlicher Sprung in den Umsetzungsgraden  $N$  auf, der den Kurven ein sigmoides Aussehen verleiht. Im darauffolgenden letzten Reaktionsabschnitt kommt die Polymerisation sättigungsbedingt zum Stillstand.

Der in Abb. 4.35 erkennbare Sprung innerhalb der Umsetzungsgrade  $N$  nach einem zunächst linearen Verlauf wurde bei allen *In-situ*-Messungen an Reaktionen mit Acr:SH = 1:1 beobachtet. Die Ursache dieser plötzlichen offensichtlichen Reaktionsbeschleunigung wurde umfangreich untersucht. Bei Messungen mit identischen Reaktions-, aber variierten Messbedingungen zeigten sich deutliche Hinweise auf invasive Wechselwirkungen zwischen den Proben und dem fokussierten  $\mu$ -Raman-Messlaser. Ein entsprechender Vergleich für unterschiedliche Messverfahren bei Acr:SH = 1:1 ist anhand des Acrylatumsetzungsgrads  $N(C=C)$  in Abb. 4.36 (a) dargestellt. Die  $N(S-H)$  zeigen grundsätzlich analoge Verläufe. Die jeweils bei identischen Reaktionsbedingungen (Acr:SH = 1:1, 6,7 mol-%  $\text{NEt}_3$ ,  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$ ) durchgeführte Polymerisation wurde nach einer gemeinsamen linearen Anfangsphase unterschiedlich beschleunigt, vermutlich durch die Wechselwirkung mit dem  $\mu$ -Raman-Laser.

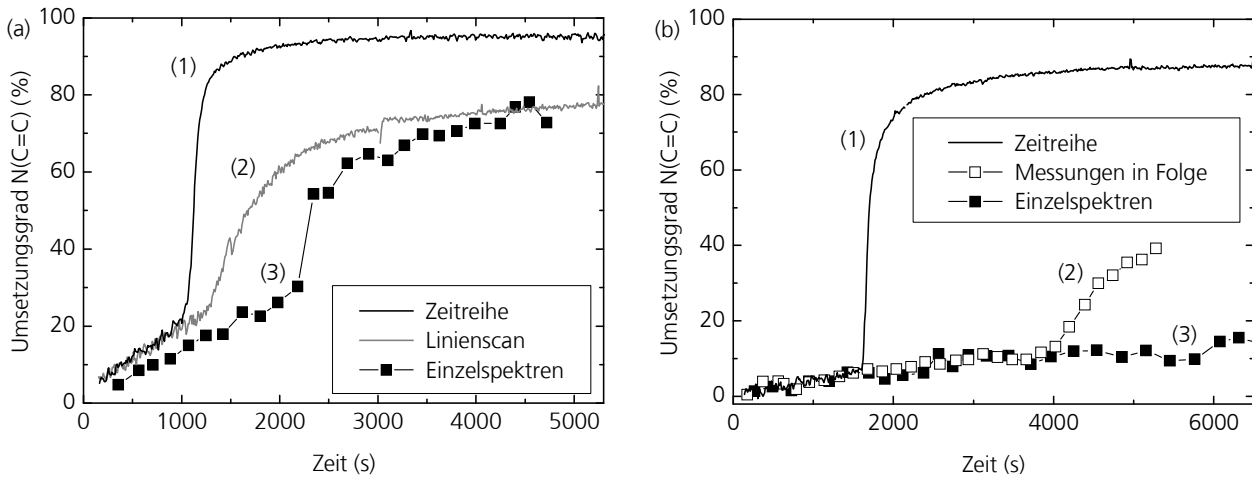


Abb. 4.36: Überblick über *In-situ*- $\mu$ -Raman-Messungen bei identischen Reaktions-, aber variierten Messbedingungen. (a) TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1/6,7 mol-% NEt<sub>3</sub>/(22 ± 1) °C, gemessen als (1) kontinuierliche Zeitreihe, (2) Linienscan mit Schrittweite 1  $\mu$ m und (3) Einzelspektren ( $t_i = 10$  s) an je einer neuen Reaktionsprobe. (b) TMPTA/MS/Acr:SH = 4:1 bei identischen Reaktionsbedingungen, gemessen (1) als kontinuierliche Zeitreihe, (2) als sequenzielle Einzelspektren an einer Probe und (3) als Einzelspektren an verschiedenen Proben.

Innerhalb der Messung, während der der Laser stets eine Stelle einer Reaktionsprobe bestrahlte, trat der schon zuvor beobachtete Sprung am frühesten auf (Kurve (1) in Abb. 4.36 (a)). Zudem erreichte diese Probe höhere Sättigungsumsetzungsgrade als die beiden Vergleichsmessungen. An zweiter Position innerhalb der Geschwindigkeitsreihenfolge folgt die Messung an einer einzigen Reaktionsprobe, innerhalb der der Probenstisch mit einer Schrittweite von 1  $\mu$ m pro Spektrum unter dem Messlaser bewegt wurde, sodass stets unterschiedliche Positionen der Probe bestrahlt wurden (Kurve (2) in Abb. 4.36 (a)). Am langsamsten verlief die Reaktion, die in Form von Einzelspektren ( $t_i = 10$  s) an jeweils neuen Reaktionsproben verfolgt wurde (Kurve (3) in Abb. 4.36 (a)). Während dieser Messung war entsprechend die Expositionszeit zwischen Probe und Laser am geringsten.

Ähnliche Beobachtungen konnten innerhalb vergleichbarer *In-situ*-Messungen an Polymerisationen von unstöchiometrischen Monomermischungen gemacht werden. Diese sind für den Fall eines erheblichen Acrylatüberschusses (Acr:SH = 4:1) in Abb. 4.36 (b) zusammengestellt. Innerhalb der mit einer kontinuierlichen Zeitreihe verfolgten Reaktion trat nach etwa 1600 s ein deutlicher Sprung in der N(C=C)-Kurve auf (Kurve (1) in Abb. 4.36 (b)). Die dabei erreichten Werte entsprechen einem bezüglich des verwendeten Verhältnis funktioneller Gruppen von Acr:SH = 4:1 erheblich überproportionalem Acrylatumsatz. Die zweite Messung (Kurve (2) in Abb. 4.36 (b)) wurde in Form von sequentiellen Einzelspektren an einer einzelnen Probe aufgenommen. Die Wechselwirkungszeit zwischen dem Messlaser und der vermessenen Position innerhalb der Probe lag dabei bei etwa 7 % der Reaktionszeit bzw. der Wechselwirkungszeit während der Zeitreihe. Hier trat ein weit weniger ausgeprägter Sprung innerhalb der N(C=C) erst nach 4000 s auf. Nur bei der Messung mit den im Vergleich geringsten Probe-Laser-

Wechselwirkungen von je nur 10 s pro Einzelprobe (Kurve 3 in Abb. 4.36 (b)) wurde kein Sprung in der Kurve beobachtet und es wurden keine Acrylatumsetzungsgrade  $N(C=C) > 25\%$  beobachtet, die in dieser Mischung dem stöchiometrisch möglichen Umsatz der Stufenreaktion zwischen Acrylat und Thiol entsprechen.

Zusammengefasst kann hier auf erhebliche invasive Wechselwirkungen während der *In-situ*- $\mu$ -Raman-Messungen an reagierenden Proben geschlossen werden, die vermutlich durch die hohe Leistungsdichte innerhalb des Laserfokus verursacht wurden. Diese führten zu einer Beschleunigung der stöchiometrischen Reaktion zwischen Acrylat und Thiol. In unstöchiometrischen Monomermischungen wurde zusätzlich auch ein überproportionaler Umsatz der jeweiligen Überschusskomponente beobachtet. Diese überproportionalen Konversionen können mit Nebenreaktionen, die als Homoreaktionen zwischen den im Überschuss vorliegenden Acrylaten oder Thiolen verlaufen, erklärt werden. Die erhöhten Acrylatumsätze können entweder aus einer anionischen Homopolymerisation nach Thiolatinitiiierung<sup>[107]</sup> oder auf der bei erhöhten Temperaturen durch Selbstinitiiierung oder Zersetzung von Verunreinigungen ausgelösten radikalischen Kettenpolymerisation<sup>[218,219]</sup> resultieren. Eine mögliche Nebenreaktion bei Thiolüberschuss ist die basenkatalysierte Oxidation und Dimerisierung von Thiolgruppen zu Disulfid. Diese Reaktion verläuft unter Beteiligung von in der Monomermischung gelöstem Luftsauerstoff und in ihrem Verlauf entstehen Thiylradikale als Intermediate.<sup>[108]</sup> Thiylradikale werden ebenso in Reaktionen zwischen Thiolen und anderen freien Radikalen gebildet und sie besitzen neben der Disulfidbildung noch zahlreiche weitere Reaktionsmöglichkeiten, wie etwa die Addition an C=C-Bindungen.<sup>[61,102]</sup>

Für alle weiteren  $\mu$ -Raman-Messungen wurde zur Minimierung invasiver Messeffekte die Messzeit pro Probe soweit wie möglich auf einmalig  $t_i = 10$  s bei 30 % Laserleistung reduziert und die Stabilität der Proben unter Lasereinstrahlung zusätzlich innerhalb einer dieser Messzeit äquivalenten Zeitspanne überprüft.

Die Ergebnisse einer systematischen Variation der Initiatorkonzentration  $[NEt_3]$  für Polymerisationen stöchiometrischer Mischungen bei  $(22 \pm 1)^\circ C$  zeigt Abb. 4.37 exemplarisch für die Acrylatumsetzung. Die N(S-H)-Kurven verlaufen grundsätzlich analog.

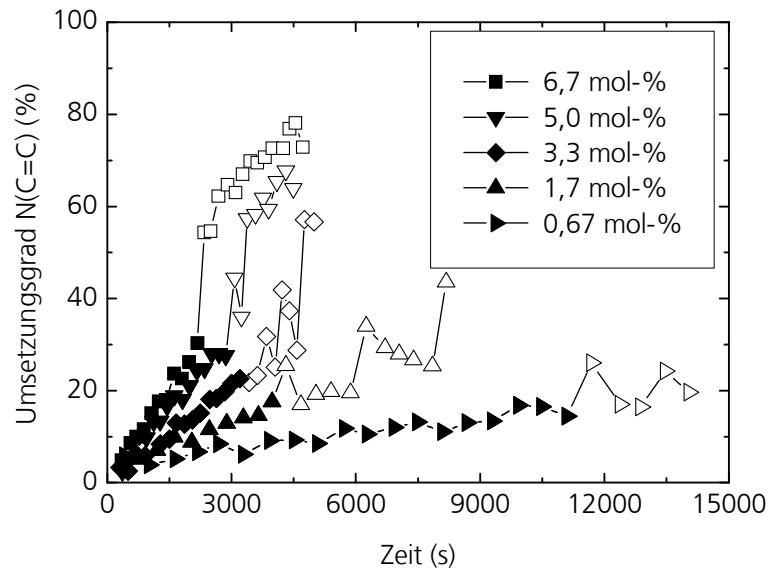


Abb. 4.37: Umsetzungsgrade N(C=C) während Polymerisationen TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1/(22 ± 1) °C bei verschiedenen Initiatorkonzentrationen.

Die Konversionsverläufe in Abb. 4.37 zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Reaktion von der Initiatorkonzentration  $[\text{NEt}_3]$ . Alle Kurven zeigen zunächst einen näherungsweise linearen Verlauf entsprechend einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit. Die Steigung dieser Kurvenabschnitte nimmt mit zunehmender  $[\text{NEt}_3]$  zu (vgl. dazu auch Kap. 4.3.5). Darüber hinaus lassen alle Kurven zu verschiedenen Zeitpunkten im Verlauf der Reaktion eine plötzliche Geschwindigkeitserhöhung erkennen, die zu einem Konversionssprung führt. Dieses Phänomen ist bei hohen  $[\text{NEt}_3]$  stärker ausgeprägt und tritt früher auf als bei geringeren Initiatorkonzentrationen. Zwischen den als Einzelspektren ( $t_i = 10$  s) aufgenommenen Messpunkten wurden parallel stabilitätsüberprüfende Messungen in Form kurzer kontinuierlicher Zeitreihen mit 10 Messungen á 2 s vorgenommen, deren Dauer somit die Messzeit der Einzelspektren in Abb. 4.37 übertraf. Anhand dieser konnte, wie in Abb. 4.38 exemplarisch für die Messung mit 3,3 mol-%  $\text{NEt}_3$  aufgetragen, für den Anfangsbereich der Messkurven die Stabilität der Proben bei den gewählten Messbedingungen belegt werden (ausgefüllte Symbole in Abb. 4.37 und 4.38). Zu unterschiedlichen Zeitpunkten innerhalb der Umsetzungen änderte sich jedoch dieser Befund. Innerhalb der zur Überprüfung der Stabilität aufgenommenen Zeitreihen wurde plötzlich ein vermehrter Umsatz bei Bestrahlung mit dem Messlaser festgestellt, exemplarisch gezeigt als Kurven mit offenen Symbolen in Abb. 4.38.

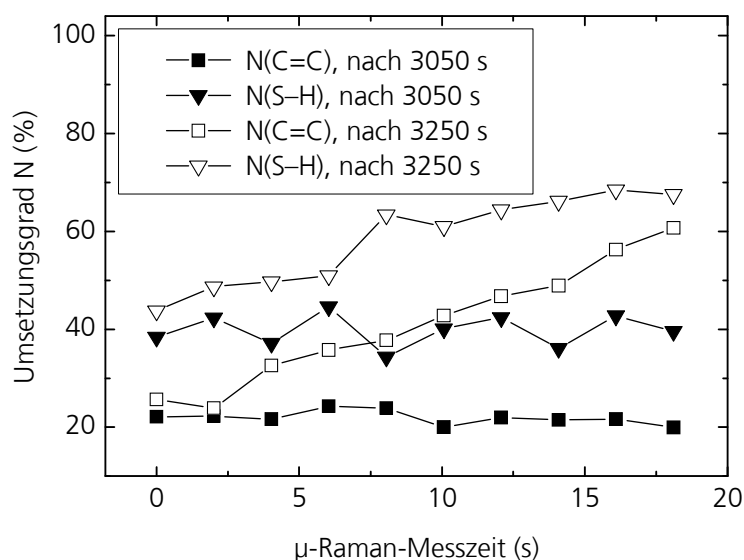


Abb. 4.38: Exemplarische Darstellung von kurzen kontinuierlichen Zeitreihen (10 Messpunkte mit  $t_i = 2$  s), aufgenommen während einer Messung zum Konversionsverlauf an einer polymerisierenden Probe TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1/3,3 mol-%  $\text{NEt}_3$ . Geschlossene Symbole: Stabile Konversionswerte nach 3050 s Reaktionszeit, offene Symbole: instabile Konversionswerte nach 3250 s Reaktionszeit.

Bei der Messung mit 3,3 mol-%  $\text{NEt}_3$ , dargestellt in Abb. 4.37 als Raute, trat diese Veränderung nach über 3000 s bzw. 50 min Reaktionszeit auf (vgl. Abb. 4.38). Ab den jeweiligen Zeitpunkten, ab denen die Stabilität der Proben bei den gewählten Messbedingungen nicht mehr gewährleistet werden konnte, wurden die Datenpunkte in Abb. 4.37 mit offenen Symbolen dargestellt. So geht aus dieser Darstellung hervor, dass die Endpunkte der stabilen Anfangsphasen mit dem in den Messkurven zu beobachtenden Konversionsprüngen zusammen fallen. Damit handelt es sich bei diesen offensichtlich um einen Messeffekt, der durch invasive Wechselwirkungen zwischen Probe und Laser verursacht wird.

Um die Hintergründe der bei *In-situ*- $\mu$ -Raman-Messungen beobachteten invasiven Effekte näher zu untersuchen, wurden zusätzliche Versuche durchgeführt, die im Folgenden diskutiert werden. Die bereits in Kap. 4.3.1 beschriebenen TG-DSC-Untersuchungen lieferten mehrere Anhaltspunkte für thermisch induzierte Nebenreaktionen. Daher wurde die durch  $\text{NEt}_3$  initiierte Polymerisation zwischen TMPTA und MS in unstöchiometrischen Monomermischungen für eine Dauer von zwei Stunden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die im Anschluss mittels  $\mu$ -Raman-Spektroskopie für die Überschusskomponente bestimmten Umsetzungsgrade in Mischungen mit Zusammensetzung Acr:SH = 4:1 und 1:3 sind in Abb. 4.39 in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur aufgetragen. Die eingezeichneten Fehlerbalken berücksichtigen keine systematischen Fehler und entsprechen dem Vertrauensbereich des Mittelwertes nach jeweils drei Messungen mit einer statistischen Sicherheit von 90 %.<sup>[188]</sup> In einigen Fällen liegen die Fehlerbalken innerhalb der Datenpunkte.

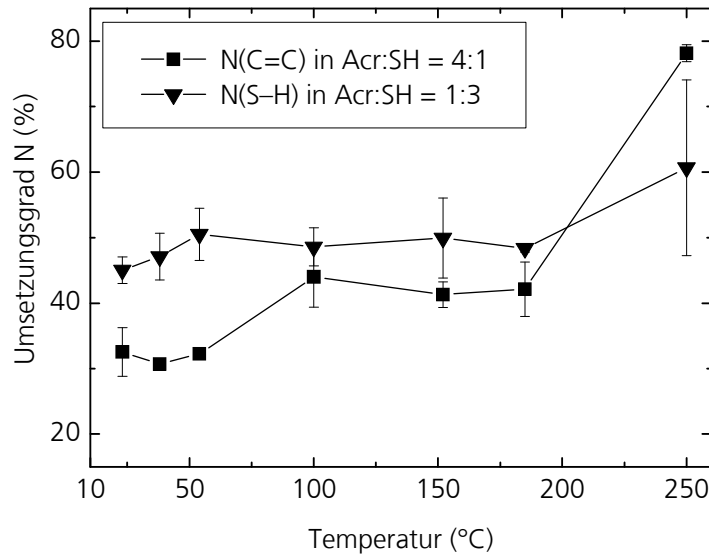


Abb. 4.39: Erreichte Sättigungswerte der Umsetzungsgrade N für die jeweilige Überschusskomponente nach 2 h Reaktionsdauer in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Die Umsetzungsgrade wurden mittels  $\mu$ -Raman-Einzelspektren an jeweils drei Proben bestimmt.

In der Mischung mit einem Verhältnis von Acr:SH = 4:1 wurden bei Temperaturen bis 50 °C, die auch grundsätzlich für alle Versuche und Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, Umsatzwerte  $N(\text{C}=\text{C})$  von etwa 30 % ermittelt. Analog wurden Umsatzwerte  $N(\text{S}-\text{H})$  bis 50 % für die Mischung Acr:SH = 1:3 gefunden. Diese entsprechen im Rahmen der in Kap. 4.2.4 diskutierten Fehlerbreite der Methode einem ausschließlich oder zumindest deutlich vorherrschenden Stufenpolymerisationsmechanismus. Ab 100 °C wurden für die Zusammensetzung Acr:SH = 4:1 ein geringfügig überproportionaler Umsatz  $N(\text{C}=\text{C})$  von etwa 40 % ermittelt. Während der Reaktion bei 250 °C scheinen in beiden Mischungen die Umsetzungsgrade der Überschusskomponente erheblich erhöhte Werte zu erreichen, die anhand der oben diskutierten Möglichkeiten zu Nebenreaktionen erklärt werden können. Zusätzlich konnte für die Proben, die mit einem Verhältnis von Acr:SH = 4:1 bei 250 °C polymerisiert wurden, eine erhöhte Tendenz zur Fluoreszenz in  $\mu$ -Raman-Messungen und bei den Proben mit Verhältnis Acr:SH = 1:3 nach Polymerisation bei 250 °C eine bräunliche Verfärbung beobachtet werden. Beide Beobachtungen sprechen für beginnende thermische Zersetzungsprozesse bei dieser Temperatur.

Die hier erhaltenen Ergebnisse stimmen außerdem gut mit denjenigen der in Kap. 4.3.1 präsentierten TG-DSC-Untersuchungen überein. Die Messung der initiatorfreien stöchiometrischen Mischung ergab ebenfalls erste Hinweise auf exotherme Reaktionen bei über 100 °C und verstärkt über 200 °C. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um radikalisch verlaufende Prozesse in Folge einer ladungsverschiebenden Wechselwirkung (*charge transfer*) und Elektronenübertragung zwischen Thiol und Acrylat, wie sie analog zwischen Dithiolen und elektronenreichen Dialkenen beschrieben wurde.<sup>[221,222]</sup> Die TG-DSC-Messungen der Harzkompo-

zenten offenbaren außerdem das Auftreten der thermisch induzierten radikalischen Polymerisation von TMPTA und einen beginnenden Gewichtsverlust bei MS zwischen 200 und 250°C.

Die oben dargestellten Ergebnisse aus Polymerisationen unstöchiometrischer Mischungen aus TMPTA und MS bei verschiedenen Temperaturen deuten zusammen mit den TG-DSC-Messungen auf vermehrte Nebenreaktionen oberhalb von 100 °C. Die bei *In-situ*- $\mu$ -Raman-Messungen beobachteten invasiven Effekte können auf diese Nebenreaktionen zurückgeführt werden, wenn angenommen wird, dass sich die Probe unter dem Einfluss des fokussierten Messlasers lokal auf diese Temperatur erwärmen konnte.

Eine grundlegende Bedingung für jedwede dauerhafte Beeinflussung eines Materials durch einen Laser ist, dass dessen Licht zuerst absorbiert werden muss.<sup>[224]</sup> Um lineare Absorptionen des Systems TMPTA/MS im Bereich der Wellenlänge des  $\mu$ -Raman-Lasers von 532 nm nachzuweisen, wurden Valenzelektronenspektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums (UV-VIS-Messungen) an den Harzkomponenten, an einer Monomermischung mit stöchiometrischem Verhältnis Acr:SH = 1:1 und an im stöchiometrischen Verhältnis polymerisierten Proben aufgenommen. Diese Messungen wurden an unverdünnten Proben durchgeführt, um möglichst auch geringfügige Absorptionen detektieren zu können. Die erhaltenen Spektren sind in Abb. 4.40 dargestellt und die relevante Wellenlänge  $\lambda = 532$  nm ist ebenfalls eingezeichnet. Innerhalb der UV-VIS-Spektren in Abb. 4.40 kann eine weitgehende Transparenz bei  $\lambda = 532$  nm beobachtet werden. Bei den polymerisierten Proben ist jedoch auch eine geringfügige Zunahme der Extinktion in diesem Wellenlängenbereich zu erkennen, die jedoch erst nach längeren Polymerisationszeiten zunehmend detektierbar ist. Sie tritt in Form einer Verbreiterung des Fußes von Absorptionsmaxima bei  $\lambda < 300$  nm auf und ist möglicherweise auch auf vermehrte Streueffekte durch die Polymerisation zurück zu führen.<sup>[201]</sup> Geringfügig negative Werte können innerhalb der Spektren in Abb. 4.40 auftreten, da die Messwerte als Differenz zweier Schicht- bzw. Küvettendicken ermittelt wurden und die Absorptionswerte der Proben bei diesen Wellenlängen nahe der Nachweisgrenze lagen.

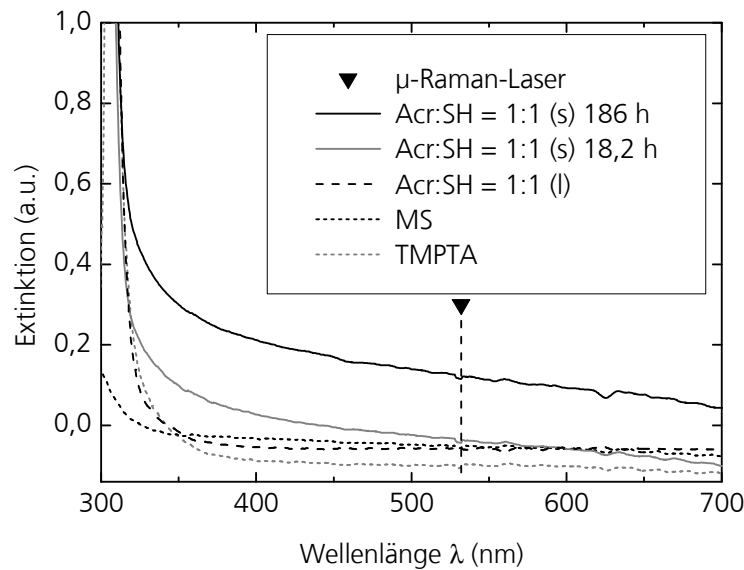


Abb. 4.40: UV-VIS-Messungen der Harzkomponenten TMPTA und MS, einer Monomermischung mit stöchiometrischem Verhältnis (Acr:SH = 1:1 (l)) und von im stöchiometrischen Verhältnis polymerisierten Proben. Die Messungen erfolgten an unverdünnten Proben bei Weglängen von 10 mm gegen 2 mm Referenz.

Von E. Klemm und S. Sensfuß<sup>[221]</sup> wurde für Mischungen aus Ethylenglykoldivinylether und 3,6-Dioxaocan-1,8-dithiol eine kurzzeitig beobachtbare, geringfügige bathochrome Verschiebung der Absorption berichtet und mit dem Auftreten von Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexen erklärt. In der Folge beobachteten sie eine spontane radikalische Polymerisation, die innerhalb weniger Stunden abgeschlossen war. Für die stöchiometrische Monomermischung aus TMPTA und MS (Acr:SH = 1:1 (l) in Abb. 4.40) kann dagegen hier im Vergleich zu den Messungen der Einzelkomponenten keine signifikante Verschiebung der Absorption beobachtet werden. Dies steht in Übereinstimmung damit, dass sich zuvor für das System TMPTA/MS erst für Temperaturen  $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  Hinweise auf eine spontane radikalische Polymerisation ergaben, deren Initiation vermutlich über ähnliche Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe verläuft. Der Grund für diese deutlich geringere Reaktivität des Systems TMPTA/MS gegenüber demjenigen von E. Klemm und S. Sensfuß bezüglich der radikalischen Addition ist vermutlich die elektronenarme C=C-Bindung des Acrylats im Vergleich zur elektronenreichen Doppelbindung des Vinylethers<sup>[61]</sup> (vgl. dazu auch Kap. 2.6).

Aufgrund der schwachen Leistung der für die UV-VIS-Messungen verwendeten polychromatischen Lichtquelle kann hier von ausschließlich linearen Absorptionen ausgegangen werden. Die Leistung des für die obigen  $\mu$ -Raman-Messungen verwendeten Lasers ist im Vergleich dazu um ein Vielfaches höher. So erscheint plausibel, dass sich ein geringfügiges Ansteigen der Absorption dabei schon deutlich früher auswirken kann. Die während der  $\mu$ -Raman-Messungen beobachtete Beschleunigung der untersuchten Reaktionen und das



Auftreten von Nebenreaktionen könnten somit durch Temperaturerhöhungen im Laserfokus thermisch induziert sein.

Nach der Absorption von Laserlicht besteht die lokal in das Material eingetragene Energie zunächst als Partikelüberschussenergie, etwa als Anregungsenergie gebundener oder kinetische Energie freier Elektronen. Diese kann grundsätzlich innerhalb von drei Schritten in gleichmäßige Erwärmung umgeformt werden. Zuerst wird die Bewegung der angeregten Partikel örtlich und zeitlich randomisiert. Danach erfolgt die Gleichverteilung der Energie über eine Vielzahl von Stoßprozessen und Zwischenzuständen. Der letzte Schritt ist schließlich die räumliche Verteilung durch Wärmefluss.<sup>[224]</sup>

Zusätzlich können noch weitere Einflüsse und Prozesse eine entscheidende Rolle spielen, die durch gegenseitige Verstärkung auch bis zur lokalen Beschädigung des Materials (vgl. Kap. 4.2.4) führen können. So kann es, sofern der Realteil des Brechungsindex sich lokal in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdichte ändert, zur Selbstfokussierung kommen. Dabei entsteht im Material lokal eine Sammellinse, die den Laserstrahl zusätzlich fokussiert und andere Prozesse verstärkt.<sup>[224,225]</sup> Für viele Materialien steigt die Absorption zudem grundsätzlich mit der Temperatur.<sup>[224]</sup> Weitere im Detail schwer zu kontrollierende Effekte können auch an Oberflächen, Fehlstellen und Verunreinigungen, wie etwa Staubpartikeln, auftreten.<sup>[225]</sup>

Als Ursachen der Veränderung oder Beschädigung von Materialien durch intensives Laserlicht sind neben der linearen Absorption jedoch auch noch weitere Phänomene beschrieben worden. Diese sind die Erzeugung freier Ladungen durch Stoßionisation oder durch Multiphotonenabsorption. Für die Stoßionisation müssen zunächst einige wenige freie Elektronen entstehen. Diese werden im Feld beschleunigt und setzen durch Stöße weitere Elektronen frei. Bei Wiederholung dieser Schritte entsteht eine Elektronenlawine, durch die schließlich ein Mikroplasma erzeugt wird und explosionsartig Materialschäden auftreten können.<sup>[224,225]</sup> Bei der nichtlinearen Mehrphotonenabsorption werden dagegen mehrere Photonen geringerer Energie simultan, also innerhalb einer Schwingungsperiode, absorbiert.<sup>[224]</sup> Diese beiden Prozesse, insbesondere die Multiphotonenabsorption, benötigen jedoch sehr hohe Laserleistungsdichten, sodass sie in der Regel nur bei ultrakurz gepulsten Lasern auftreten.<sup>[224,225]</sup> Erst kürzlich wurde indes die Herstellung dreidimensionaler Strukturen mit Strukturgrößen im *sub*-Mikrometerbereich über Zweiphotonenabsorption unter Verwendung eines kontinuierlichen 532 nm-Lasers bei Leistungen um 150 mW berichtet.<sup>[226]</sup> Diese Leistung übertrifft allerdings diejenige, die hier für die *In-situ*- $\mu$ -Raman-Messungen verwendet wurde, immer noch in etwa um den Faktor zehn und die hier polymerisierten Mischungen enthielten keine Photoinitiatoren. Somit bleibt eine

Beteiligung nichtlinearer Prozesse für die hier bei  $\mu$ -Raman-Messungen gemachten Beobachtungen fraglich.

Die bisher diskutierten Einflüsse können jedoch nicht die obige Beobachtung erklären, dass die invasiven Effekte innerhalb der  $\mu$ -Raman-Messungen sowie die Zunahme der Extinktion im System TMPTA/MS erst im späteren Verlauf der Polymerisation erkennbar wurden. Möglicherweise resultiert diese Besonderheit, neben der oben erwähnten vermehrten Streuung an im Verlauf der Polymerisation entstehenden Makromolekülen,<sup>[201]</sup> auch aus einer Verringerung der Wärmekapazität durch den Verlust von Freiheitsgraden, etwa denjenigen der Translation und Rotation, während der Vernetzung.<sup>[159]</sup>

#### 4.3.5 *In-situ*-Mechanische Spektroskopie zur Charakterisierung der Vergelung

Im Folgenden wird die Untersuchung der Volumenpolymerisation von TMPTA und MS, initiiert durch  $\text{NEt}_3$ , mittels rheologischer Oszillationsmessungen in Kegel-Platte-Geometrie beschrieben. Diese Methode ermöglicht eine Verfolgung der Reaktion *in situ* unter guter Temperaturkontrolle und eine Detektion des GP. Dieser stellt für die vorliegende Arbeit eine zentrale Größe dar, da innerhalb der in Kap. 4.2 beschriebenen LWS-Verkapselungsversuche die lokale Vergelung des Hybridpolymers während der Grenzflächenpolymerisation eine notwendige Bedingung für die Schichtbildung ist.

Durch *In-situ*-Messungen bei konstanter Frequenz kann die zeitliche Entwicklung der Moduln  $G'$  und  $G''$ , die Aufschluss über das elastische und viskose Verhalten einer Probe geben (vgl. Kap. 2.5) sowie des Phasenwinkels  $\delta$  und des  $\tan\delta$  während der Vernetzung verfolgt werden. In Abb. 4.41 ist exemplarisch ein Ausschnitt aus dem Ergebnis einer solchen Messung während der durch 3,3 mol-%  $\text{NEt}_3$  initiierten Polymerisation einer stöchiometrischen Mischung aus TMPTA und MS bei 20 °C gezeigt. Die Messung erfolgte mit der Kreisfrequenz  $\omega = 6,28 \text{ rad/s}$  (Frequenz  $f' = 1 \text{ Hz}$ ) und einer konstanten Schubspannung  $\tau = 100 \text{ Pa}$ . Die Zeitspanne zwischen der Initiatorzugabe bei Umgebungstemperatur (20 bis 22 °C) und dem Beginn der Messung bei  $(20,0 \pm 0,1) \text{ °C}$  betrug etwa 200 s, diejenige bis zur vollständigen Überführung der Probe auf die vortemperierte Peltiereinheit jedoch nur etwa eine Minute. In Abb. 4.41 ist erkennbar, dass der viskose Modul  $G''$  zu Beginn der Reaktion einen höheren Wert besitzt als der elastische Modul  $G'$  und im Verlauf der Polymerisation kontinuierlich ansteigt. Die Kurve des elastischen Moduls  $G'$  bleibt zunächst annähernd konstant, steigt dann nach über 4000 s plötzlich stark an und schneidet diejenige von  $G''$  nach etwa 4930 s. In diesem Bereich zeigt die Probe entsprechend zunehmend elastisches Verhalten. Der Phasenwinkel  $\delta$  steigt zunächst langsam auf bis fast 90 ° an und fällt steil ab, sobald die Werte von  $G'$  zu steigen beginnen.

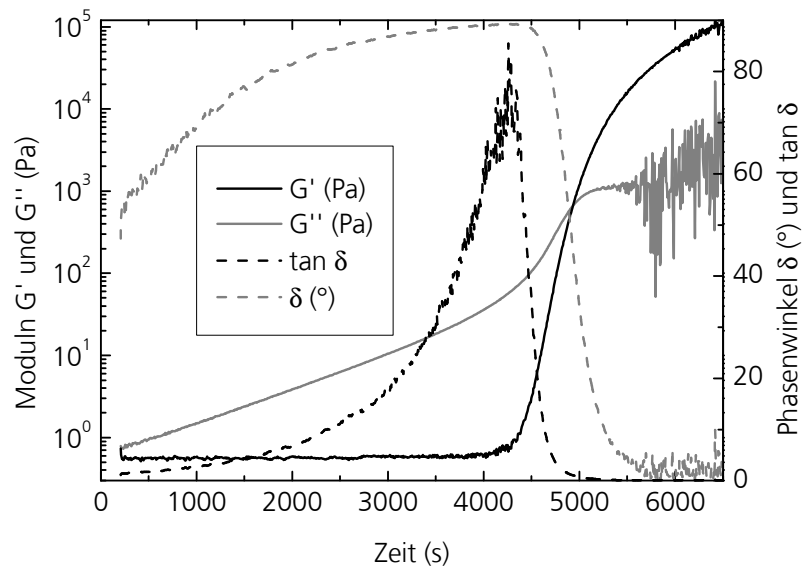


Abb. 4.41: Rheologische Oszillationsmessung der Vernetzung einer Probe von TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1/3,3 mol-%  $\text{NEt}_3$  bei  $(20,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ , aufgenommen mit konstanter Kreisfrequenz  $\omega = 6,28 \text{ rad/s}$  ( $f' = 1 \text{ Hz}$ ) und Schubspannung  $\tau = 100 \text{ Pa}$ .

Die Kurve des  $\tan\delta$ , der dem Quotienten ( $G''/G'$ ) entspricht (vgl. Gleichung (2.13) in Kap. 2.5), durchläuft entsprechend nach 4260 s ein Maximum und fällt danach ebenfalls steil ab. Am Schnittpunkt der Moduln  $G'$  und  $G''$  beträgt der Phasenwinkel  $\delta = 45^\circ$  und der  $\tan\delta = 1$ . Ab diesem Schnittpunkt zeigte die Probe bei den hier gewählten Messparametern zwar mehrheitlich elastisches Verhalten, dieser Schnittpunkt entspricht jedoch nicht exakt dem GP, da die Modulwerte frequenzabhängig sind (vgl. Kap. 2.5). Zudem war die hier gewählte Schubspannung von  $\tau = 100 \text{ Pa}$  so groß, dass das fragile kritische Gel überdehnt oder vermutlich sogar zunächst zerschert wurde (vgl. dazu auch Abb. 4.45). Aus der Messung in Abb. 4.41 können aber ein erster Überblick über die Veränderungen des mechanischen Verhaltens der Polymerisationsmischung und grundsätzliche Tendenzen bezüglich der Vernetzung der Probe abgeleitet werden.

Der exakte GP kann nach Chambon und Winter<sup>[78,88,89]</sup> durch sequenzielle Messungen bei verschiedenen Frequenzen (Frequenzsweeps) ermittelt werden. Diese Methode stellt eine Form mechanischer Spektroskopie dar.<sup>[93]</sup> Dabei werden das am GP auftretende Skalierungsgesetz der Relaxationszeitenverteilung (vgl. Gleichung (2.14) in Kap. 2.5) und die resultierende Unabhängigkeit des kritischen Verlustfaktors von der Messfrequenz ( $\tan\delta_c(\omega) = \text{konstant}$ ), die durch die fraktale Struktur des kritischen Gels auftreten, detektiert. Die aus einer Messung mit sequentiellen Frequenzsweeps bei  $(20,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  an einer identischen Probe (TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1/3,3 mol-%  $\text{NEt}_3$ ) erhaltenen Kurven zur Detektion und Charakterisierung des GP sind in den Abb. 4.42 und 4.43 aufgetragen.

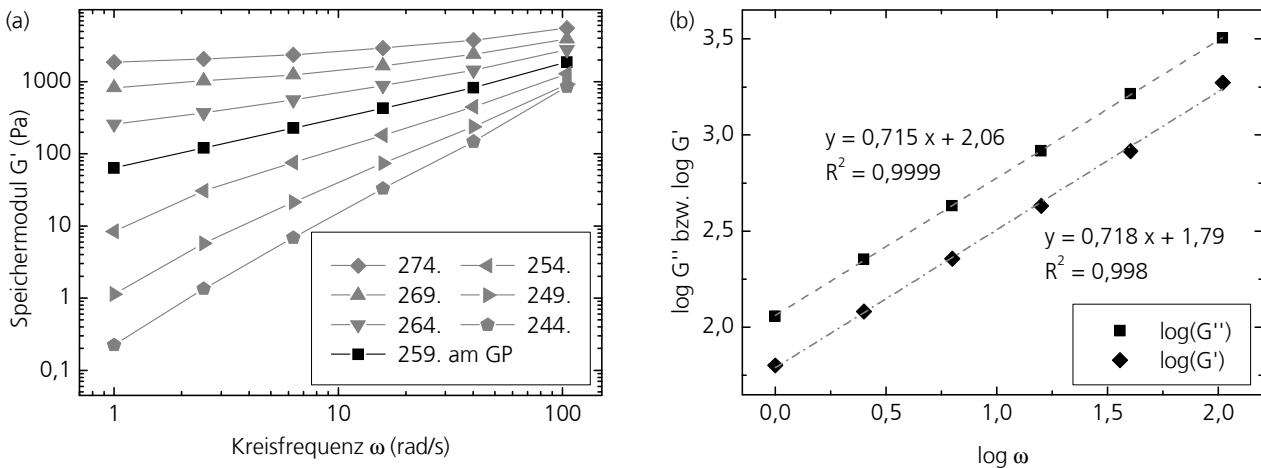


Abb. 4.42: Ergebnisse aus sequentiellen Frequenzsweeps bei Verfolgung der Vernetzung einer Probe TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1/3,3 mol-%  $\text{NEt}_3$ /(20,0  $\pm$  0,1) °C gemessen mit  $\tau = 5$  Pa im Kreisfrequenzbereich  $\omega = 1,00$  bis 105 rad/s. (a) Entwicklung des elastischen Moduls  $G'$  in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz  $\omega$  bei fortschreitender Reaktionszeit im Bereich des GP. Die Ziffern in der Legende bezeichnen die Nummern der Sweeps. (b) Skalierungsverhalten der Moduln  $G'$  und  $G''$  am GP (259. Frequenzsweep) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz  $\omega$  und Bestimmung des Relaxationsexponenten  $n$  (Steigung) via linearer Regression.

Die zugrunde liegende Messung wurde mit konstanter Schubspannung  $\tau = 5$  Pa in Form von Frequenzsweeps von  $(18,4 \pm 0,6)$  s Dauer mit je sechs Messpunkten im Kreisfrequenzbereich  $\omega = 1,00$  bis 105 rad/s bei  $(20,0 \pm 0,1)$  °C aufgenommen. Der damit abgedeckte Frequenzbereich und die Anzahl von drei Frequenzen pro Größenordnung entsprechen den für derartige *In-situ*-Messungen empfohlenen Parametern.<sup>[93]</sup> In Abb. 4.42 (a) sind exemplarisch Werte des elastischen Moduls  $G'$  in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz  $\omega$ , die in einzelnen Frequenzsweeps im Bereich des GP erhalten wurden, aufgetragen. Die Kurven vor und nach dem GP weisen eine Krümmung auf und am GP (in dieser Messung im 259. Frequenzsweep) ergibt sich eine Gerade, die dem Skalierungsverhalten bezüglich  $\omega^n$  entspricht. Dieses direkt aus dem Skalierungsverhalten abgeleitete Kriterium besitzt jedoch als Erkennungsmerkmal den Nachteil, dass es oft schwierig ist, so eindeutig den GP zu bestimmen. In Abb. 4.42 (a) wurden zur Veranschaulichung nicht direkt aufeinanderfolgende Frequenzsweeps aufgetragen, sondern zwischen den gezeigten Kurven vor und nach dem GP wurden jeweils vier Sweeps ausgelassen. Die entsprechenden Kurven für  $G''$  zeigen grundsätzlich analoges Verhalten, allerdings verläuft ihre Annäherung und Entfernung vom Skalierungsverhalten noch allmählicher als bei  $G'$ , sodass eine Identifizierung des GP über die zeitliche Entwicklung von  $G''(\omega)$  grundsätzlich noch schwieriger ist. In Abb. 4.42 (b) sind die Werte beider Moduln in Abhängigkeit von  $\omega$  am GP aufgetragen. Diese Darstellung verdeutlicht unmittelbar das Skalierungsverhalten am GP. Mittels der linearen Regressionen ergibt sich der Relaxationsexponent als Steigung der Geraden (vgl. Gleichung (2.14) in Kap. 2.5) für  $G'$  und  $G''$  zu  $n \approx 0,72$ . Beide Geraden, insbesondere jedoch diejenige von  $G''$ , weisen ein hohes Bestimmtheitsmaß  $R^2$  auf. Die exakte Lokalisierung des GP

aus Auftragungen, wie in Abb. 4.42 dargestellt, ist aufgrund der nur graduellen Übergänge im Bereich des GP sehr aufwendig. Eine bequemere Methode stellt die Auftragung von  $\tan\delta(t)$  nach Transponieren der Einzelmesswerte zu Kreisfrequenzkurven dar, in der sich der GP als Schnittpunkt der Kurven ergibt.<sup>[92]</sup> Diese Darstellungsweise ist für die obige *In-situ*-Messung in Abb. 4.43 gewählt.

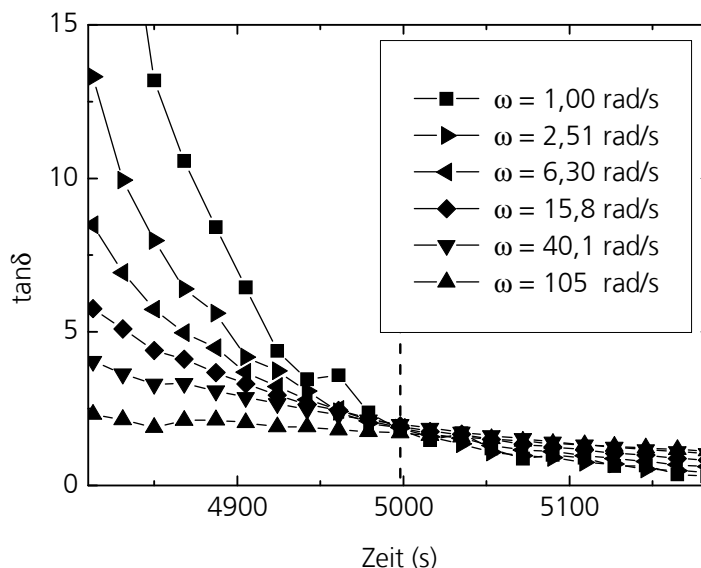


Abb. 4.43: Ergebnis aus sequentiellen Frequenzsweeps für eine Probe TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1/3,3 mol-%  $\text{NEt}_3$ /(20,0  $\pm$  0,1) °C gemessen mit  $\tau = 5$  Pa im Kreisfrequenzbereich  $\omega = 1,00$  bis 105 rad/s. Die dargestellte Auftragung von  $\tan\delta(t)$  ermöglicht eine unmittelbare Identifizierung des GP als Schnittpunkt der Kurven (siehe vertikale Markierung) und das direkte Ablesen der zugehörigen Werte von Gelzeit  $t_{\text{gel}}$  und kritischem Verlustfaktor  $\tan\delta_c$ .

In Abb. 4.43 ist eine unmittelbare Identifizierung des GP nach  $t_{\text{gel}} = (4998 \pm 100)$  s möglich. Der relative Fehler von  $t_{\text{gel}}$  beträgt für alle hier dokumentierten Frequenzsweep-Messungen 2 %. Dies ist durch Fehler bei der Summierung von Einzelzeiten verursacht, indem etwa Intervalle der Ansteuerung zwischen Computer und Rheometer nicht korrekt berücksichtigt wurden. Der zugehörige Verlustfaktor kann direkt als Ordinatenwert abgelesen werden und beträgt  $\tan\delta_c = 1,89 \pm 0,20$ , entsprechend einer kritischen Phasenverschiebung  $\delta_c = (62,1 \pm 2,6)^\circ$ . Daraus kann mit Gleichung (2.15) (vgl. Kap. 2.5) der Relaxationsexponent zu  $n = 0,69 \pm 0,03$  berechnet werden. Die angegebenen Fehlerbereiche entsprechen jeweils der dreifachen Standardabweichung zwischen den sechs Einzelwerten innerhalb des Frequenzsweeps am GP. Der so ermittelte Wert für den Relaxationsexponent  $n$  stimmt innerhalb der Fehlerbreite mit den in Abb. 4.42 (b) graphisch erhaltenen Werten überein. Er ist außerdem nahezu identisch zu früher bestimmten Werten für stöchiometrische Systeme aus Monomeren mit niedrigen Molekulargewichten,<sup>[227]</sup> insbesondere aus mechanistisch vergleichbaren Stufenpolymerisationen zu Polyestern<sup>[228]</sup> oder zwischen Epoxiden und Aminen<sup>[229]</sup>.

Derartige Systeme zeigen auch im stöchiometrischen Monomerverhältnis generell diese relativ hohen Relaxationsexponenten  $n$ , welche nahe an den theoretischen Werten liegen, die über die Perkolationstheorie erhalten werden können.<sup>[227,230]</sup> So ergibt sich im Rahmen des Rouse-Modells,<sup>[95]</sup> in dem hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen Molekülen vernachlässigt werden, ein Wert von  $n = 0,66$  und mittels der Isomorphie zur elektrischen Leitfähigkeit in Widerstandsnetzwerken  $n = 0,72$ , während die klassische Flory-Stockmayer-Theorie<sup>[66,69]</sup>  $n = 1$  liefert<sup>[227,230]</sup> (vgl. dazu Kap. 2.4 und 2.5). Generell kann anhand experimenteller Werte jedoch schwerlich zwischen unterschiedlichen Wachstumsprozessen gemäß diesen Theorien unterschieden werden, da die Hypothesen enorme Vereinfachungen beinhalten und die Vergelung von Polymersystemen ein kinetischer Prozess ist, der nicht im Gleichgewicht verlaufen muss.<sup>[227,230]</sup> Hohe Werte des Relaxationsexponenten  $n$  deuten allgemein außerdem auf weiche, fragile kritische Gele von relativ offener Struktur.<sup>[92,231]</sup>

Aus den hier erhaltenen kritischen Parametern  $n$  und  $\delta_c$  und den zugehörigen Werten des elastischen Moduls  $G'_c$  am GP (vgl. Abb. 4.42 (a)) kann gemäß Gleichung (2.16) außerdem als weiterer Parameter des kritischen Gels die Gelsteifigkeit  $S$  in  $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$  errechnet werden. Dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit nur die mittleren vier Datensätze ( $\omega = 2,51\text{--}40,1$  rad/s) verwendet, da diese in allen Messungen die geringste Streuung am GP aufwiesen und sie grundsätzlich innerhalb aller Auftragungen von  $\tan\delta$  einen eindeutigen Verlauf  $\tan\delta(t)$  zeigten. Die unterschiedliche Güte der Messwerte wurde zusätzlich über die vom Gerät ausgegebenen Klirrfaktoren oder Oberschwingungsgehalte bewertet. Diese werden als harmonische Verzerrung, unter der Annahme des Auftretens nur der höheren Harmonischen drei bis elf, berechnet.<sup>[232]</sup> Für die große Mehrheit der Messwerte am GP lag der Klirrfaktor deutlich unter 5 %, insbesondere für die kleinste Kreisfrequenz von  $\omega = 1,00$  rad/s ergaben sich jedoch teilweise erhöhte Werte. Unter Verwendung der vier inneren Messwerte am GP ergibt sich hier  $S = (47 \pm 3) \text{ Pa}\cdot\text{s}^{0,69 \pm 0,03}$ . Der angegebene Fehlerbereich entspricht der dreifachen Standardabweichung zwischen den vier zur Berechnung von  $S$  verwendeten Einzelwerten am GP. Der hier für die Gelsteifigkeit  $S$  erhaltene Wert ist relativ niedrig.<sup>[231,233]</sup> Dies war aufgrund des hohen Wertes des Relaxationsexponenten  $n$  und der generell gegenläufigen Abhängigkeit zwischen  $n$  und  $S$  zu erwarten<sup>[92]</sup> (vgl. auch Kap. 2.5).

Die theoretischen Unter- und Obergrenzen für  $S$  in einem konkreten System ergeben sich aus der Viskosität des unvernetzten Materials ( $[\eta] = \text{Pa}\cdot\text{s}$ ) und dem Plateau-Modul des vollständig vernetzten Polymers ( $[G] = \text{Pa}$ ) entsprechend den denkbaren Extremfällen ( $n \rightarrow 1$ ) und ( $n \rightarrow 0$ ).<sup>[231,233]</sup> Dadurch wird auch die ungewöhnliche Einheit der Gelsteifigkeit  $[S] = \text{Pa}\cdot\text{s}^n$  verständlich, die in Betrag und Dimension zwischen diesen Extremwerten liegt und sich somit

aus einem Modul und einer Zeitkonstanten zusammensetzt.<sup>[233]</sup> Für das hier betrachtete System TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1 liegt damit die Untergrenze für  $S$  bei der Viskosität  $\eta = (0,0747 \pm 0,0004) \text{ Pa}\cdot\text{s}$  für  $(20,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Obergrenze konnte dagegen nicht bestimmt werden, da eine Messung des vollständig vernetzten Polymers mit dem verwendeten Rheometer nicht möglich war. Die Ursache dafür lag darin, dass die während der Vernetzung auftretende Schrumpfung (vgl. Kap. 4.3.1) nicht kompensiert werden konnte, da das Gerät keine Normalkraft-Spaltachführungsfunktion besitzt. *In-situ*-Messungen bei konstanter Frequenz, wie diejenige in Abb. 4.41, legen jedoch nahe, dass die Obergrenze über  $10^5 \text{ Pa}$  zu erwarten ist.

Eine wichtige Kenngröße für die Güte der hier beschriebenen GP-Detektion über sequentielle Frequenzsweeps ist die Mutationszahl  $N_{\text{mu}}$ , die ein Maß für die relative Veränderung in der Probe während eines Frequenzdurchlaufs mit der Messdauer  $\Delta t$  ist und möglichst gering sein sollte<sup>[96]</sup> (vgl. Gleichung (2.17) in Kap. 2.5). Um dies für die hier beschriebene Messung des Systems TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1/3,3 mol-%  $\text{NEt}_3$  bei  $(20,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$  mit  $\tau = 5 \text{ Pa}$  und  $\omega = 1,00$  bis  $105 \text{ rad/s}$  zu überprüfen, wurden die Werte von  $N_{\text{mu}}$  berechnet und in Abb. 4.44 aufgetragen. Abbildung 4.44 (a) zeigt einen Überblick über den gesamten Verlauf der Messung, in Abb. 4.44 (b) ist der entscheidende Ausschnitt im Bereich des GP im Detail gezeigt.

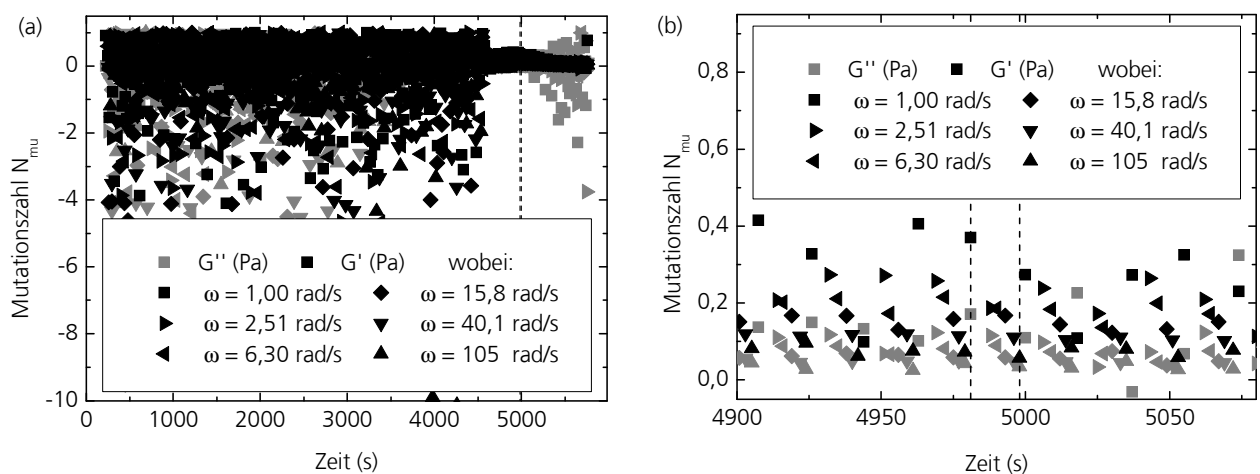


Abb. 4.44: Nach Gleichung (2.17) berechnete Mutationszahlen  $N_{\text{mu}}$  für die Messung des Systems TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1/3,3 mol-%  $\text{NEt}_3$  gemessen bei  $(20,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$  mit  $\tau = 5 \text{ Pa}$  und  $\omega = 1,00$  bis  $105 \text{ rad/s}$ . (a) Überblick über alle aus dieser Messung berechneten Werte, (b) Bereich des GP: Die erhaltenen Werte sind im kritischen Frequenzsweep am GP (siehe Markierung) alle kleiner als 0,2 mit Ausnahme des Wertes für  $G'(\omega = 1,00 \text{ rad/s})$ .

In Abb. 4.44 (a) zeigt sich zunächst eine starke Streuung der Werte von  $N_{\text{mu}}$  vor und nach dem GP. Das ist bedingt dadurch, dass sich die Eigenschaften der Probe während der Vernetzung stark ändern und die Messung bei konstanter Schubspannung  $\tau = 5 \text{ Pa}$  durchgeführt wurde. Die Tatsache, dass die Streuung im Bereich des GP eindeutig am geringsten ist, belegt die Eignung der gewählten Parameter für diese Messung am GP.

In der Detaildarstellung in Abb. 4.44 (b) wird deutlich, dass im kritischen Frequenzsweep am GP (siehe Markierung) alle  $N_{mu} < 0,2$  sind, mit Ausnahme des Wertes von  $G'_c(\omega = 1,00 \text{ rad/s})$ . Die erhaltenen  $N_{mu}$  liegen damit gerade noch im für derartige Messungen empfohlenen Rahmen.<sup>[93]</sup> In Abb. 4.44 (b) ist auch erkennbar, dass die erhaltenen Werte grundsätzlich für den elastischen Modul  $G'$  größer sind als für  $G''$ , da  $G'$  in diesem Bereich naturgemäß die größeren Veränderungen durchläuft (vgl. dazu Abb. 4.41). Der erheblich erhöhte Wert für den Modul  $G'$  bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz am GP und die hohe Streuung der entsprechenden Werte innerhalb der anderen in Abb. 4.44 (b) aufgetragenen Sweeps ist dadurch erklärbar, dass für  $\omega = 1,00 \text{ rad/s}$  allgemein nur weniger präzise Werte bestimmt werden konnten als für alle anderen Frequenzen. Darauf weisen außerdem die allgemein erhöhte Streuung innerhalb der Messwerte und erhöhte Klirrfaktoren hin. Dieser Tatsache wurde u.a. damit Rechnung getragen, dass zur Berechnung der Gelsteifigkeit  $S$ , für die sich die Streuung überproportional auswirkte, nur jeweils vier Werte aus dem mittleren Frequenzbereich verwendet wurden.

Im Folgenden wurde eine systematische Variation der Initiatorkonzentration  $[\text{NEt}_3]$ , der Temperatur  $T$  und des Verhältnis funktioneller Gruppen  $\text{Acr:SH}$  durchgeführt. Zuvor wurde jedoch an Proben, die identisch zu derjenigen aus der oben beschriebenen Messung waren ( $\text{TMPTA/MS/Acr:SH} = 1:1/3,3 \text{ mol-\% NEt}_3$ ) Vergleichsmessungen bei verschiedenen Schubspannungen  $\tau$  durchgeführt, um den linear viskoelastischen Bereich (LVE) am GP zu bestimmen. Diese Messungen bestätigten die obige Vermutung, dass für die vorliegende Kombination aus Polymerisations- und Messsystem der Spielraum zwischen der Untergrenze für die noch präzise einstellbaren Schubspannungen und der höchsten noch tolerierbaren Belastung der kritischen Gele sehr eng war. Alle Werte und Fehlerbreiten sind im Folgenden immer analog zu der für die obige Messung beschriebenen Vorgehensweise anhand von Auftragungen  $\tan\delta(t)$  (vgl. Abb. 4.43) ermittelt.

Abbildung 4.45 (a) zeigt den Verlauf der für identische Polymerisationen erhaltenen Ergebnisse in Abhängigkeit von der Schubspannung  $\tau$ . Zu Erkennen sind darin weitgehend stabile Werte im Schubspannungsbereich bis  $\tau = 20 \text{ Pa}$ . Bei  $\tau = 50 \text{ Pa}$  zeigt der für  $\tan\delta_c$  bestimmte Wert jedoch eine deutliche Abweichung. Im Bereich unter  $\tau = 5 \text{ Pa}$  fallen außerdem erheblich vergrößerte Fehlerbalken der  $\tan\delta_c$  auf. Diese resultieren daraus, dass das Rheometer diese geringen Schubspannungen nicht mehr präzise einregeln konnte. Die scheinbare Erhöhung des  $\tan\delta_c$  an der oberen Grenze des untersuchten Schubspannungsbereichs kann dagegen mit Hilfe der Auftragung in Abb. 4.45 (b) eindeutig als Überdehnung des kritischen Gels identifiziert werden. Abbildung 4.45 (b) zeigt die Deformation  $\gamma$  im kritischen Frequenzsweep am GP, zugehörig zur kleinsten aufgetragenen Kreisfrequenz  $\omega = 1,00 \text{ rad/s}$ , in Abhängigkeit von der Schubspannung



$\tau$ . Diese Deformation ist jeweils die größte innerhalb eines Frequenzsweeps bedingt durch das geringste zugehörige Drehmoment. Die lineare Regression in Abb. 4.45 (b) belegt anschaulich die Proportionalität zwischen Schubspannung und Deformation des kritischen Gels bis  $\tau = 15$  Pa und  $\gamma = 0,1$ . Oberhalb dessen ist der LVE am GP überschritten und das kritische Gel überdehnt.

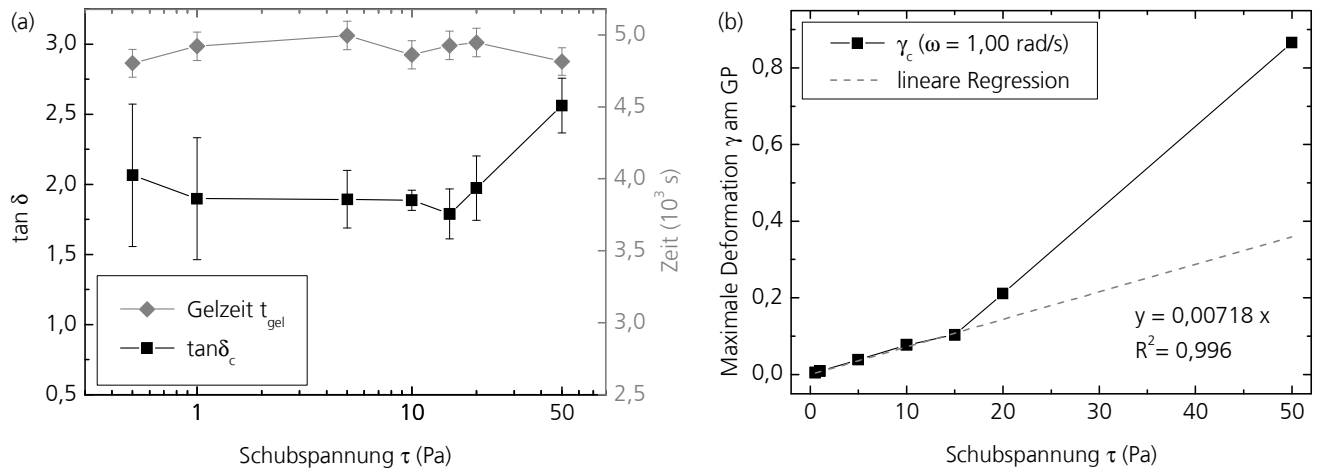


Abb. 4.45: Bestimmung der Grenze des LVE am GP für das System TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1/3,3 mol-%  $\text{NEt}_3$  bei  $(20,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  durch systematische Variation der Schubspannung  $\tau$ . (a) Mittels Auftragungen von  $\tan \delta(t)$  ermittelte Messwerte  $t_{\text{gel}}$  und  $\tan \delta_c$ . (b) Auftragung zur Proportionalität zwischen der Schubspannung  $\tau$  und der größten in jedem Frequenzsweep erreichten Deformation  $\gamma$ .

Durch die systematische Variation der Schubspannung  $\tau$  für Proben aus TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1/3,3 mol-%  $\text{NEt}_3$  konnte somit die Grenze des LVE am GP bei  $\tau > 15$  Pa und als untere gerätebedingte Grenze  $\tau < 5$  Pa bestimmt werden. Zusätzlich zeigt diese Messreihe, dass schon ab  $\tau > 20$  Pa eindeutig invasive Veränderungen im für  $\tan \delta_c$  gemessenen Wert auftraten. Für alle weiteren Messungen wurde daher die Schubspannung  $\tau = 5$  Pa verwendet, da diese noch präzise eingeregelt werden konnte und dabei die Gefahr einer invasiven Probenüberdehnung am geringsten ist.

Unter Verwendung der zuvor ermittelten Messparameter und ausgehend von der oben beschriebenen Messung (Abb. 4.42 bis 4.44) als zentralem Messpunkt wurde im Folgenden für das System TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1 zunächst bei  $(20,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  die Initiatorkonzentration  $[\text{NEt}_3]$  systematisch zwischen 0,67 und 6,7 mol-% variiert. Die Ergebnisse dieser Messreihe sind in Abb. 4.46 aufgetragen. Abbildung 4.46 (a) zeigt die aus den Auftragungen von  $\tan \delta(t)$  erhaltenen Werte der Gelzeit  $t_{\text{gel}}$  und des kritischen Verlustfaktors  $\tan \delta_c$ . Die aus den  $\tan \delta_c$  mit den Gleichungen (2.15) und (2.16) berechneten Parameter  $n$  und  $S$  der kritischen Gele sind in Abb. 4.46 (b) dargestellt.

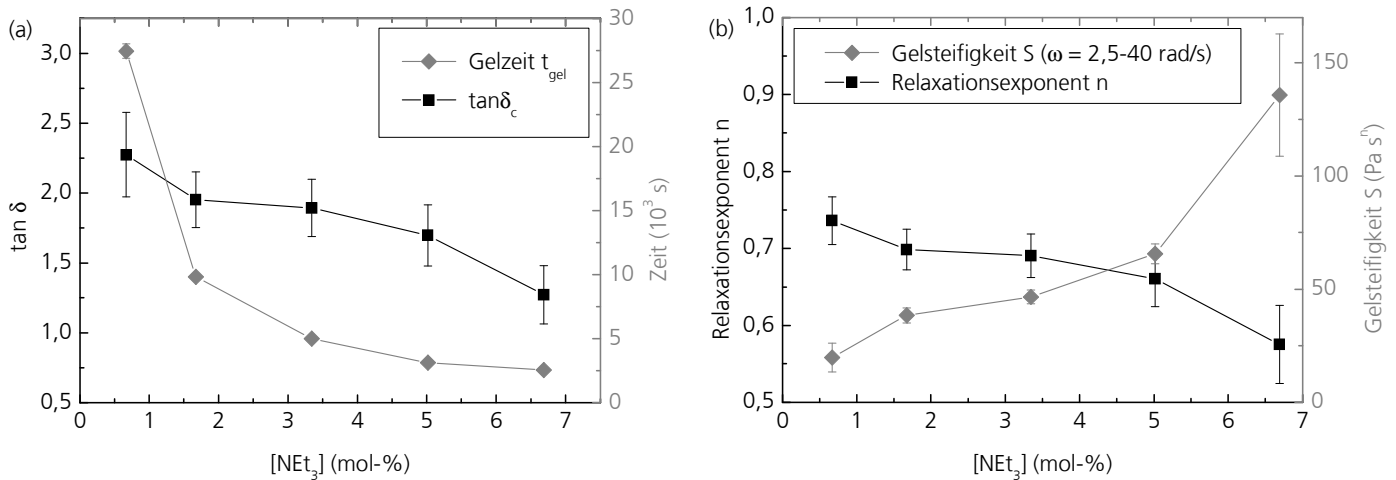


Abb. 4.46: Systematische Variation der Initiatorkonzentration [NEt<sub>3</sub>] im System TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1 bei  $(20,0 \pm 0,1)$  °C gemessen als sequentielle Frequenzsweeps mit  $\tau = 5$  Pa und  $\omega = 1,00$  bis 105 rad/s. (a) Mittels der Auftragungen von  $\tan\delta(t)$  ermittelte Messwerte  $t_{gel}$  und  $\tan\delta_c$ . (b) Aus den  $\tan\delta_c$  berechnete Parameter der kritischen Gele  $n$  und  $S$ .

Die in Abb. 4.46 aufgetragenen Ergebnisse belegen einen erheblichen Einfluss der Initiatorkonzentration [NEt<sub>3</sub>] auf die Gelzeit und die Parameter der kritischen Gele. Die Kurve der Gelzeiten  $t_{gel}$  in Abb. 4.46 (a) zeigt, dass mit zunehmender Basenkonzentration der GP schneller erreicht wurde. Die Werte für  $t_{gel}$  variieren innerhalb einer Größenordnung von [NEt<sub>3</sub>] zwischen  $(2528 \pm 51)$  und  $(27.454 \pm 549)$  s und zeigen einen exponentiellen Verlauf. Unter der Annahme, dass der GP in einer vernetzenden Stufenpolymerisation grundsätzlich bei einem immer gleichen Umsetzungsgrad auftritt,<sup>[63,64]</sup> und nachdem die Ergebnisse der bisher diskutierten Daten (vgl. Kap. 4.3.1, 4.3.3 und 4.3.4) belegen konnten, dass dieser Mechanismus für das betrachtete System vorliegt, ist dieser Befund gleichbedeutend mit einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit bei höherer [NEt<sub>3</sub>]. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den oben vorgestellten *In-situ*- $\mu$ -Raman-Untersuchungen (vgl. Kap. 4.3.4, Abb. 4.37). Außerdem zeigen auch die Parameter der kritischen Gele in Abb. 4.46 (b) Veränderungen in Abhängigkeit von [NEt<sub>3</sub>]. Mit zunehmender Initiatorkonzentration sinken die Werte für  $n$  von  $0,74 \pm 0,03$  auf  $0,58 \pm 0,05$ , während diejenigen von  $S$  von  $(20 \pm 6)$  auf  $(136 \pm 27)$  Pa·s<sup>n</sup> anstiegen. Diese Werte liegen weiterhin weitgehend in dem Bereich, der theoretisch aus der Perkolations- theorie abgeleitet werden kann<sup>[227]</sup> und die grundsätzlich gegenläufige Abhängigkeit von  $n$  und  $S$ <sup>[233]</sup> ist in Abb. 4.46 (b) gut zu erkennen. Die kritischen Gele wiesen demnach mit steigender [NEt<sub>3</sub>] zunehmend starre und geschlossenerere innere Strukturen auf.<sup>[92,231]</sup>

Für die in der obigen Messreihe verwendeten Konzentrationen von NEt<sub>3</sub> kann grundsätzlich, zumindest bis zum GP, ein relativer Überschuss von Acrylat und Thiol vorausgesetzt werden. Damit kann man die Messreihe auch als eine Kombination des kinetischen Verfahrens der Anfangsgeschwindigkeiten mit der Isoliermethode für [NEt<sub>3</sub>] ansehen.<sup>[159]</sup> Die Reaktion zwischen

Acrylat, Thiol und  $NEt_3$  kann kinetisch mittels der folgenden allgemeinen Reaktionsgleichung zwischen den drei Reaktanden Acrylat (Acr), Thiol (SH), und Triethylamin ( $NEt_3$ ) zu den polymeren Produkten P mit Geschwindigkeitskonstante k formuliert werden:



Für diese Reaktion ergibt sich allgemein für die Konzentration c eines Reaktanden, exemplarisch hier für  $NEt_3$ , folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial [NEt_3]}{\partial t} = -k \cdot [Acr]^a \cdot [SH]^b \cdot [NEt_3]^e. \quad (4.11)$$

Bei Überschuss von Acrylat und Thiol ergibt sich ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung. Außerdem kann für die Änderungsrate der Konzentration von  $NEt_3$  der Differentialquotient näherungsweise durch einen Differenzenquotienten ersetzt und dieser als Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  definiert werden:

$$-\frac{\partial [NEt_3]}{\partial t} \approx k' \cdot [NEt_3]^e \approx -\frac{\Delta [NEt_3]}{\Delta t} := v_0. \quad (4.12)$$

In jeder der obigen Einzelmessungen wurde für verschiedene  $[NEt_3]$  gerade je ein Wertepaar  $(-\Delta c/\Delta t)$  bestimmt, für das gilt:

$$k' \propto -\frac{\partial c}{\partial t} \approx -\frac{\Delta c}{\Delta t} \approx \frac{(1-x_c)}{t_{gel}} \propto \frac{1}{t_{gel}}. \quad (4.13)$$

Somit kann nach dem Verfahren der Anfangsgeschwindigkeiten für  $[NEt_3]$  folgende Geradengleichung formuliert werden:

$$\log v_0 = \log \left( \frac{1}{t_{gel}} \right) = \log k' + e \cdot \log [NEt_3]. \quad (4.14)$$

Gemäß Gleichung (4.14) sollte eine Auftragung von  $\log(1/t_{gel})$  über  $\log[NEt_3]$  also eine Gerade ergeben, deren Steigung der Reaktionsordnung bezüglich  $NEt_3$  entspricht. Diese Auftragung ist

für die Messreihe der mechanischen Spektroskopieuntersuchungen am System TMPTA/MS unter  $[\text{NEt}_3]$ -Variation in Abb. 4.47 (a) realisiert. Die lineare Regression zeigt, dass sich in guter Näherung eine Gerade ergibt, deren Steigung im Rahmen der Fehler der Methode gleich eins ist. Damit ist die untersuchte Polymerisation von TMPTA und MS erster Ordnung bezüglich der Initiatorbase Triethylamin.

Identische Überlegungen gelten ebenso für die *In-situ*- $\mu$ -Raman-Untersuchungen, die bereits in Abb. 4.37 (Kap. 4.3.4) vorgestellt worden sind. Dabei kann die Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  jeweils als Steigung der Geraden einer linearen Regression im Anfangsbereich der Messkurven ( $dN/dt$  im Bereich ausgefüllter Symbole in Abb. 4.37) definiert werden. Die entsprechenden Auftragungen sind zum direkten Vergleich in Abb. 4.47 (b) dargestellt. Auch mit diesen Messergebnissen ergeben sich näherungsweise lineare Zusammenhänge mit Steigungen nahe eins. Allerdings weisen sowohl die Bestimmtheitsmaße  $R^2$  der Regressionsgeraden in Abb. 4.47 (b), als auch die Abweichungen in den erhaltenen Steigungen zu eins, auf erheblich höhere Fehler der  $\mu$ -Raman-Ergebnisse im Vergleich zu denjenigen aus der mechanischen Spektroskopie hin. Dies gilt für die Thiolumsatzgrade  $N(\text{S-H})$  noch mehr als für die Acrylatumsatzgrade  $N(\text{C=C})$ .

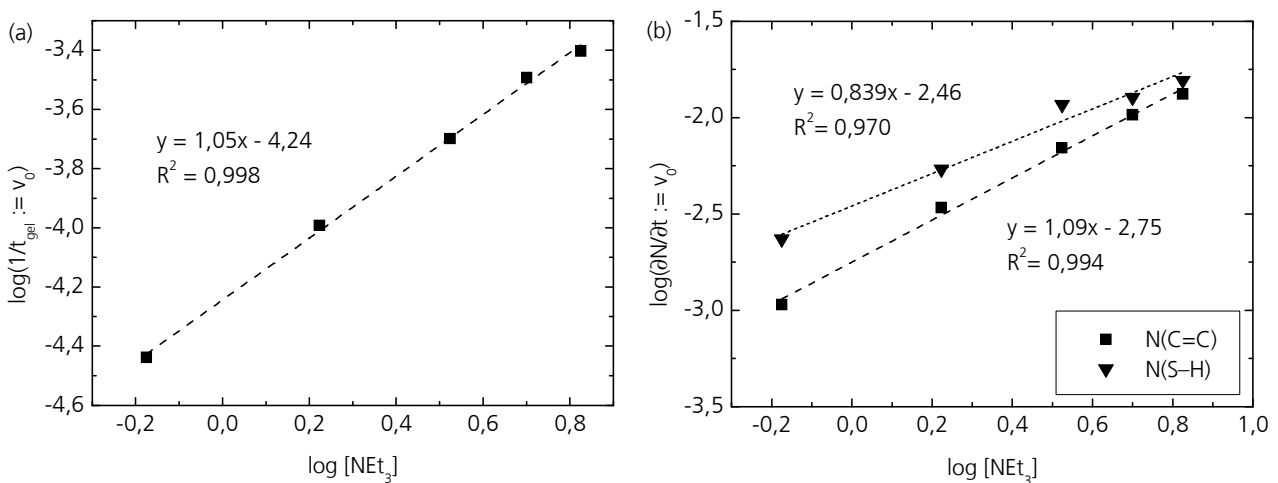
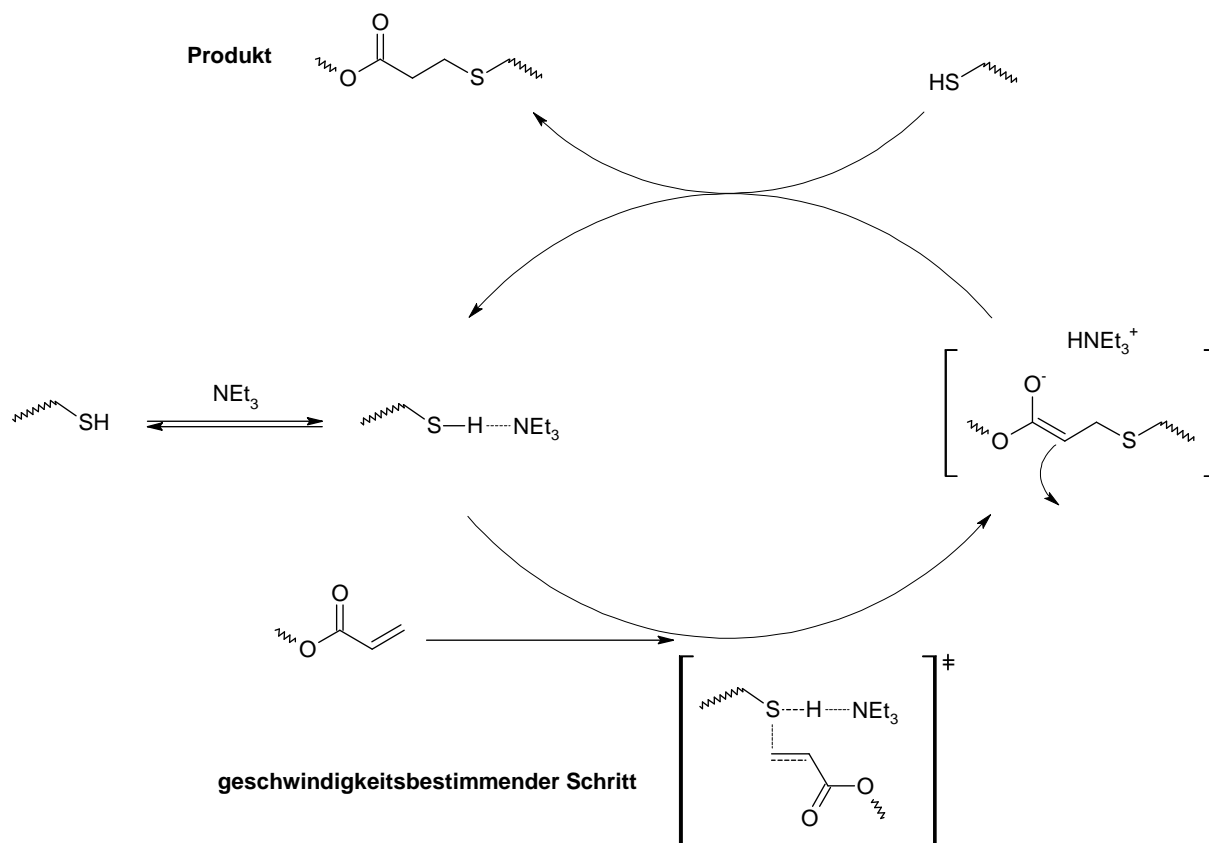


Abb. 4.47: Auftragungen zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich  $\text{NEt}_3$  für die Polymerisation von TMPTA/MS. (a) Daten aus der mechanischen Spektroskopie unter Verwendung der Gelzeit  $t_{\text{gel}}$  nach systematischer Variation der Initiatorkonzentration  $[\text{NEt}_3]$  für TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1. (b) Daten der *In-situ*- $\mu$ -Raman-Untersuchungen (vgl. Kap. 4.3.4., Abb. 4.37).

Dessen ungeachtet konnte somit hier ein übereinstimmendes Ergebnis für die Reaktionsordnung bezüglich  $\text{NEt}_3$  *in situ* mittels zwei prinzipiell unterschiedlicher Messmethoden erhalten werden. In Kombination mit den bereits in den vorherigen Kapiteln gewonnenen Erkenntnissen (Kap. 4.3.1, 4.3.3 und 4.3.4) ergibt sich damit folgende allgemeine Geschwindigkeitsgleichung für das hier betrachtete System:

$$\frac{\partial[SH]}{\partial t} = \frac{\partial[Acr]}{\partial t} = \frac{\partial[NEt_3]}{\partial t} = -k \cdot [SH]^1 \cdot [Acr]^1 \cdot [NEt_3]^1. \quad (4.15)$$

Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung zu früheren Untersuchungen des Mechanismus von Michael-Typ-Additionen in homogener organischer Phase<sup>[104,106]</sup> (vgl. Kap. 2.6). Die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse wurden ebenfalls mit tertiären Aminbasen und u.a. auch Triethylamin als Initiator, allerdings an niedermolekularen, nicht polymerisierenden Systemen gewonnen. Für das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte polymerisierende System TMPTA/MS konnte somit ein analoges Verhalten bis zum GP bestätigt werden. Beide hier verwendeten *In-situ*-Methoden erfassen jedoch nicht das Reaktionsverhalten jenseits des GP, da für die  $\mu$ -Raman-Spektroskopie die Stabilität der polymerisierenden Proben nur vor dem GP, zu Beginn der Reaktion, gegeben war (vgl. Kap 4.3.4).



Reaktionsschema 4.4: Skizze des Mechanismus der Michael-Typ-Addition zwischen TMPTA und MS in Volumenpolymerisationen in Form eines katalytischen Zirkels. Die Schlangenlinien bezeichnen die Positionen nicht gezeigter Molekülbereiche.

Reaktionsschema 4.4 zeigt noch einmal den aus den gewonnenen Erkenntnissen ableitbaren Reaktionsmechanismus für die Volumenpolymerisation von TMPTA und MS als katalytischen Zirkel (vgl. dazu Reaktionsschema 2.2). Aufgrund der Abhängigkeit erster Ordnung von [NEt<sub>3</sub>]

kann auf die vorgelagerte Bildung von Thiol-Base-Komplexen geschlossen werden, die dann im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit dem Acrylat über einen trimolekularen Übergangszustand reagieren. Dieser Übergangszustand ist in Reaktionsschema 4.4 schematisch eingezeichnet. Das daraus entstehende Intermediat ist ein Esterenolat, welches in der Folge weiteres Thiol deprotoniert, wodurch das polymere Produkt gebildet wird.

In einer weiteren Messreihe wurde als nächster Parameter die Temperatur  $T$  für das System TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1/3,3 mol-%  $\text{NEt}_3$  systematisch zwischen 10 und 35 °C variiert. Innerhalb dieser Messungen traten für  $T \neq 20,0$  °C erhöhte Temperaturschwankungen von  $< 1$  K auf. Messungen wurden akzeptiert, sofern sich für die Temperatur während der gesamten Messung eine dreifache Standardabweichung von  $\leq 0,2$  K ergab. Die Ergebnisse dieser Messreihe sind in Abb. 4.48 aufgetragen. Abbildung 4.48 (a) zeigt die unmittelbar aus den Auftragungen von  $\tan\delta(t)$  erhaltenen Werte der Gelzeit  $t_{\text{gel}}$  und des kritischen Verlustfaktors  $\tan\delta_c$ . Darin ist deutlich eine Abhängigkeit der Gelzeiten  $t_{\text{gel}}$  von der Temperatur zu erkennen, mit steigender Temperatur steigt offensichtlich, wie zu erwarten war, auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Die für die  $\tan\delta_c$  erhaltene Kurve deutet niedrigere Werte bei höheren Temperaturen an und zeigt eine unerwartete Form.

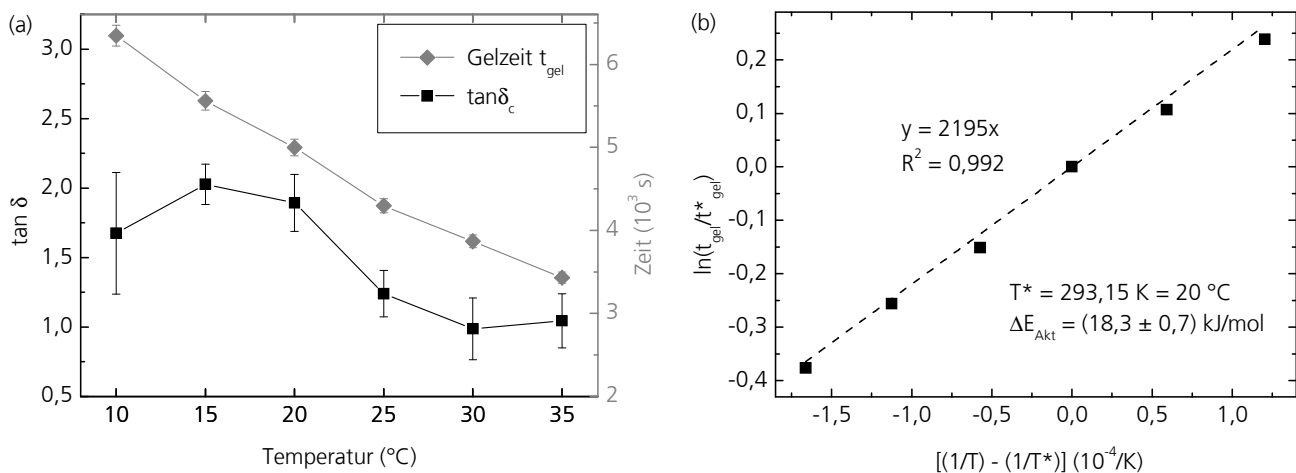


Abb. 4.48: Ergebnisse der systematischen Variation der Temperatur  $T$  für das System TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1/3,3 mol-%  $\text{NEt}_3$ , gemessen als sequentielle Frequenzsweeps mit  $\tau = 5$  Pa und  $\omega = 1,00$  bis 105 rad/s. (a) Mittels der Auftragungen von  $\tan\delta(t)$  ermittelte Messwerte  $t_{\text{gel}}$  und  $\tan\delta_c$ . (b) Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenthalpie  $\Delta E_{\text{Akt}}$  gemäß Gleichung (4.17).

Die Tatsache, dass die Kurve von  $\tan\delta_c(T)$  in etwa bei Umgebungstemperatur ein, zumindest näherungsweise, Inversionszentrum aufweist, deutet stark auf das Auftreten unerwünschter Messeffekte. Diese wurden vermutlich für  $T \neq 20,0$  °C durch die Entstehung von komplexen Temperaturgradienten verursacht, die sich durch die verwendete Messgeometrie ergeben können (vgl. Abb. 2.5 in Kap. 2.5). Aus diesem Grund wurde hier auch darauf verzichtet, Messungen bei  $\Delta T \geq 20$  K bezogen auf die Umgebungstemperatur durchzuführen, wie für die

Kegel/Platte-Geometrie empfohlen.<sup>[80]</sup> Außerdem soll aufgrund der vermuteten Beeinflussung der  $\tan\delta_c$  durch Temperaturgradienten innerhalb der Probe hier auf die Berechnung und Diskussion der Parameter  $n$  und  $S$  der kritischen Gele verzichtet werden. Da sich die Gelzeit  $t_{gel}$  jedoch in allen anderen Messungen als sehr unempfindlicher Messwert gezeigt hat, wurde mit den entsprechenden Daten aus Abb. 4.48 (a) die Aktivierungsenthalpie  $\Delta E_{Akt}$  für das Materialsystem TMPTA/MS/Acr:SH = 1:1/3,3 mol-%  $NEt_3$  bestimmt. Dazu wurde die logarithmierte und auf einen Referenzwert ( $T^* = 20\text{ °C}$ ) bezogene Form der Arrhenius-Beziehung verwendet:

$$\ln \frac{k}{k^*} = \frac{\Delta E_{Akt}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right). \quad (4.16)$$

Die Wahl eines Referenzwertes verringert Fehler innerhalb der linearen Regression, die durch Variation des Arrheniusfaktors verursacht werden können, da dieser durch die Referenzierung aus der Gleichung eliminiert wird.<sup>[234]</sup> Durch die Kombination der Gleichungen (4.16) und (4.13) ergibt sich:

$$\ln \frac{t_{gel}}{t_{gel}^*} = \frac{\Delta E_{Akt}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right). \quad (4.17)$$

Somit können für die Arrhenius-Auftragung in Abb. 4.48 (b) nach Gleichung (4.17) erneut direkt die für  $t_{gel}$  bestimmten Werte verwendet werden, da sie antiproportional zur Reaktionskonstante  $k'$  sind.<sup>[235]</sup> Die lineare Regression ergab eine Gerade mit einem, angesichts der diskutierten Fehlerquellen der Methode, hohem Bestimmtheitsmaß  $R^2$ . Aus der Steigung der Gerade wurde eine Aktivierungsenthalpie von  $\Delta E_{Akt} = (18,3 \pm 0,7)$  kJ/mol ermittelt. Dieser Wert ist, wie zu erwarten war, relativ niedrig, da die Reaktion auch bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zügig verläuft.

Für andere Thiol-Michael-Typ-Additionen in nicht polymerisierenden Systemen, genauer die  $NEt_3$ -initiierte Addition von *n*-Butanthiol an Maleinsäureanhydrid,<sup>[236]</sup> sowie für die durch chirale Basen katalysierte Addition von Thiophenol an 2-Cyclohexen-1-on und 5,5-Dimethyl-2-cyclohexen-1-on<sup>[104]</sup> wurden sogar noch geringere Aktivierungsenthalpien von nahezu null berichtet. Die kinetischen Messungen dafür erfolgten mittels Thioltitration an entnommenen Proben sowie *In-situ*-Bestimmung des optischen Drehwertes. Für strukturell ähnliche, radikalische Thiol-En-Stufenpolymerisationen zwischen Tri- und Tetrathiolen und Triallyliso-

cyanorat sowie einem Divinylether, die mit UV-Licht oder thermisch initiiert wurden, wurden Aktivierungsenthalpien von  $\Delta E_{\text{Akt}} = 28$  bis  $59$  kJ/mol gefunden.<sup>[237,238]</sup> Diese Daten wurden sehr ähnlich zur hier beschriebenen Vorgehensweise mittels mechanischer Spektroskopie ermittelt und dabei variierten die gefundenen Werte schon deutlich je nach konkret verwendetem System. Somit ist der hier für die Aktivierungsenthalpie  $\Delta E_{\text{Akt}}$  ermittelte Wert plausibel.

In einer weiteren Messreihe wurde für TMPTA/MS das Verhältnis funktioneller Gruppen Acr:SH bei  $(20,0 \pm 0,1)$  °C variiert, wofür Mischungen mit ganzzahligen Verhältnissen zwischen Acr:SH = 4:1 und 1:4 verwendet wurden. Damit wurde der Bereich, innerhalb dessen eine Vergelung für dieses System möglich ist, vollständig abgedeckt (vgl. Kap. 4.3.1). Zu je 500 mg Monomermischung wurden  $10 \mu\text{l}$   $\text{NEt}_3$  gegeben, die in der stöchiometrischen Mischung (Acr:SH = 1:1) 3,3 mol-% entsprechen. Die Ergebnisse dieser Messreihe sind in Abb. 4.49 aufgetragen. Abbildung 4.49 (a) zeigt die unmittelbar aus den Auftragungen von  $\tan\delta(t)$  erhaltenen Werte der Gelzeit  $t_{\text{gel}}$  und des kritischen Verlustfaktors  $\tan\delta_c$ . Für die Mischung Acr:SH = 1:4 ergab die Auftragung der  $\tan\delta(t)$  keinen exakten Schnittpunkt, sondern einen Bereich, in dem sich die Kreisfrequenzkurven kreuzten. Der GP wurde innerhalb dieser Messung, in Übereinstimmung zu den in Kap. 4.3.1 beschriebenen Beobachtungen, offensichtlich nur gerade eben erreicht. Daher wurde für diese Messung die Gelzeit  $t_{\text{gel}}$  mit einem entsprechend vergrößerten Fehlerbalken angegeben und auf die Bestimmung des  $\tan\delta_c$  verzichtet. In Abb. 4.49 (b) sind die aus den  $\tan\delta_c$  mit den Gleichungen (2.15) und (2.16) berechneten Parameter der kritischen Gele  $n$  und  $S$  dargestellt.

In Abb. 4.49 (a) ist unmittelbar ein deutlicher Einfluss des Verhältnisses Acr:SH auf das Vernetzungsverhalten zu erkennen. Die Kurve der Gelzeiten  $t_{\text{gel}}$  in Abb. 4.46 (a) zeigt ein Minimum im Bereich des stöchiometrischen Verhältnisses. Der kleinste Wert für  $t_{\text{gel}}$  wurde allerdings reproduzierbar für Acr:SH = 2:1 bestimmt. Diese Besonderheit könnte aus einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit bedingt durch die, im Vergleich zu Acr:SH = 1:1, unpolare Reaktionsmischung resultieren. Ein solches Verhalten kann allgemein für Reaktionen, bei denen polare Zwischenstufen entstehen, in aprotisch polaren Medien beobachtet werden.<sup>[101]</sup> Erklärt wird dies damit, dass aprotisch polare Solventien Kationen besser stabilisieren als Anionen und deshalb die Reaktivität negativ geladener Intermediate durch verringerte Wechselwirkungsmöglichkeiten mit ihren Gegenionen gesteigert wird.



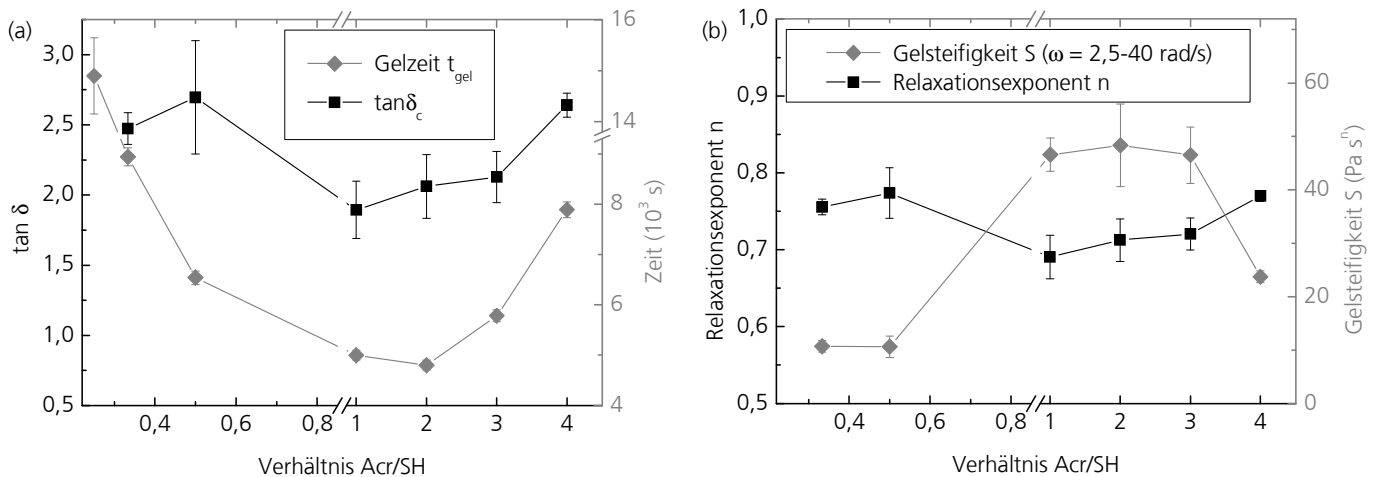


Abb. 4.49: Systematische Variation des Verhältnisses Acr:SH für das System TMPTA/MS/10  $\mu\text{l}$   $\text{NEt}_3$  bei  $(20,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  gemessen als sequentielle Frequenzsweeps mit  $\tau = 5$  Pa und  $\omega = 1,00$  bis  $105$  rad/s. (a) Mittels der Auftragungen von  $\tan \delta(t)$  ermittelte Messwerte  $t_{gel}$  und  $\tan \delta_c$ . (b) Aus den  $\tan \delta_c$  berechnete Parameter der kritischen Gele  $n$  und  $S$ .

Die Kurve der  $\tan \delta_c$  in Abb. 4.49 (a) zeigt hingegen bei Acr:SH = 1:1 ein Minimum mit  $\tan \delta_c = 1,89 \pm 0,20$ . Entsprechend zeigen auch die Parameter der kritischen Gele  $n$  und  $S$  einen charakteristischen Verlauf in Abhängigkeit von dem Verhältnis funktioneller Gruppen (Abb. 4.49 (b)). Die Kurve des Relaxationsexponenten  $n$  besitzt ein Minimum bei der stöchiometrischen Zusammensetzung Acr:SH = 1:1 mit  $n = 0,69 \pm 0,03$ .

Ein vergleichbarer Verlauf von  $n$  in Abhängigkeit des Verhältnisses funktioneller Gruppen wurde auch schon für andere Systeme beobachtet, u.a. für Polydimethylsiloxane, die mittels eines tetrafunktionalen Quervernetzers endverknüpft wurden<sup>[233]</sup> und für Polyurethanpolymere, gebildet aus einem  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolypropylenoxidpräpolymer und einem trifunktionalen Isocyanat<sup>[96]</sup>. Andere Autoren berichten außerdem über eine gegenläufige Abhängigkeit von Relaxationsexponent  $n$  und Vernetzungsdichte, gemessen an Hydrogelen aus Polyvinylalkohol<sup>[239]</sup> und Guargummi<sup>[240]</sup>, die mit verschiedenen Mengen Glutaraldehyd quervernetzt wurden. In unverdünnten Stufenpolymerisationssystemen wird in Übereinstimmung dazu allgemein die maximale Vernetzungsdichte durch Reaktion im stöchiometrischen Verhältnis erreicht.<sup>[241,242]</sup> Die erhöhten Werte von  $n$  in unstöchiometrischen Mischungen belegen entsprechend weichere kritische Gele mit offenerer Struktur resultierend aus zunehmenden Netzwerkfehlstellen.<sup>[78]</sup>

Komplementär zum Relaxationsexponenten  $n$  zeigt die Kurve der Gelsteifigkeit  $S$  in Abb. 4.49 (b) den maximalen Wert von, im Rahmen der Fehler,  $S \approx 47 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$  für die stöchiometrische Mischung Acr:SH = 1:1. Aber auch im Bereich von Acrylatüberschuss bis Acr:SH = 3:1 bleibt dieser Wert konstant. Entgegengesetzt dazu fallen die Gelsteifigkeiten  $S$  schon für den geringeren Thiolüberschuss von Acr:SH = 1:2 auf  $S \approx 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$  stark ab. Dieser unterschiedliche Verlauf für Acrylat- und Thiolüberschuss wurde für alle Kurven beobachtet. Auf

der Seite des Acrylatüberschusses steigen die Gelzeiten  $t_{\text{gel}}$  sowie die  $\tan\delta_c$  und analog auch die Relaxationsexponenten  $n$  nur langsam an. Schon für geringen Thiolüberschuss von Acr:SH = 1:2 beträgt der Relaxationsexponent  $n = 0,77 \pm 0,03$ , während für den höheren Acrylatüberschuss von Acr:SH = 3:1 der Wert von  $n = 0,72 \pm 0,02$  ist. Zudem wurde der GP auch bei einem Verhältnis von Acr:SH = 3:1 noch signifikant früher erreicht, als bei einem Verhältnis von Acr:SH = 1:2, nämlich nach  $t_{\text{gel}} = (5782 \pm 116)$  s gegenüber  $t_{\text{gel}} = (6538 \pm 131)$  s. Insgesamt zeigt das System TMPTA/MS damit ein stabileres Vergelungsverhalten und steifere kritische Gele im Acrylatüberschussbereich.

Ein ähnliches asymmetrisches Verhalten wurde auch für die oben zitierten endverknüpften Polydimethylsiloxannetzwerke berichtet. Dabei wurde der flachere Anstieg im Wert von  $n$  auf der Seite des Quervernetzerüberschusses beobachtet.<sup>[233]</sup> Im hier untersuchten System TMPTA/MS wirken jedoch beide Monomere als Quervernetzer, sodass diese Ergebnisse nicht direkt vergleichbar sind. Die Gründe für die hier beobachtete Asymmetrie können vielfältig sein. Da das entstehende Netzwerk bei Thiolüberschuss zunehmend das Mercaptosiloxan MS enthält, könnte ein Grund für die resultierenden weichen kritischen Gele die grundsätzlich hohe Flexibilität der Si–O–Si-Gruppe sein, die durch geringe Barrieren für konformative Umwandlungen, wie Rotationen um Bindungsachsen oder Si–O–Si-Biegeschwingungen, bedingt ist.<sup>[186]</sup> Im Gegensatz dazu sollten TMPTA-Moleküle durch ihren hohen Anteil an  $\pi$ -Bindungen relativ starr sein. Auch während der Vernetzung müsste dieser Unterschied teilweise bewahrt bleiben, da die C=O-Bindungen grundsätzlich und in Volumenpolymerisationen bei Acrylatüberschuss auch zunehmend C=C-Bindungen erhalten bleiben.

Bei Veranschaulichung der während der Polymerisation entstehenden Strukturen mittels maximaler intermolekularer Cluster (MIC) wird jedoch auch eine grundsätzliche Tendenz zu Unterschieden in den sich bildenden Netzwerken deutlich, die nur auf der unterschiedlichen Funktionalität  $f$  der Monomere beruht, ohne jedoch die Flexibilität ihres Rückgrats erfassen zu können. Eine Darstellung mittels zwei komplementärer MIC ist in Abb. 4.50 für ein betont unsymmetrisches Beispiel skizziert. In Abb. 4.50 sind die zwei denkbaren Fälle für ein System aus einem trifunktionalen und einem pentafunktionalen Monomer ( $f_i = 3; 5$ ) mit einem unstöchiometrischen Verhältnis von B:A = 4:1 = schwarz:grau gezeigt. Für die Fälle gemäß Abb. 4.50 (a) und (b) sind in diesen MIC je 45 A–B-Bindungen geknüpft, der Umsetzungsgrad beträgt damit für beide Varianten gerade 100 % für die Unterschusskomponente A, ausschließlich erreicht durch intermolekulare Verknüpfungen innerhalb eines Clusters.

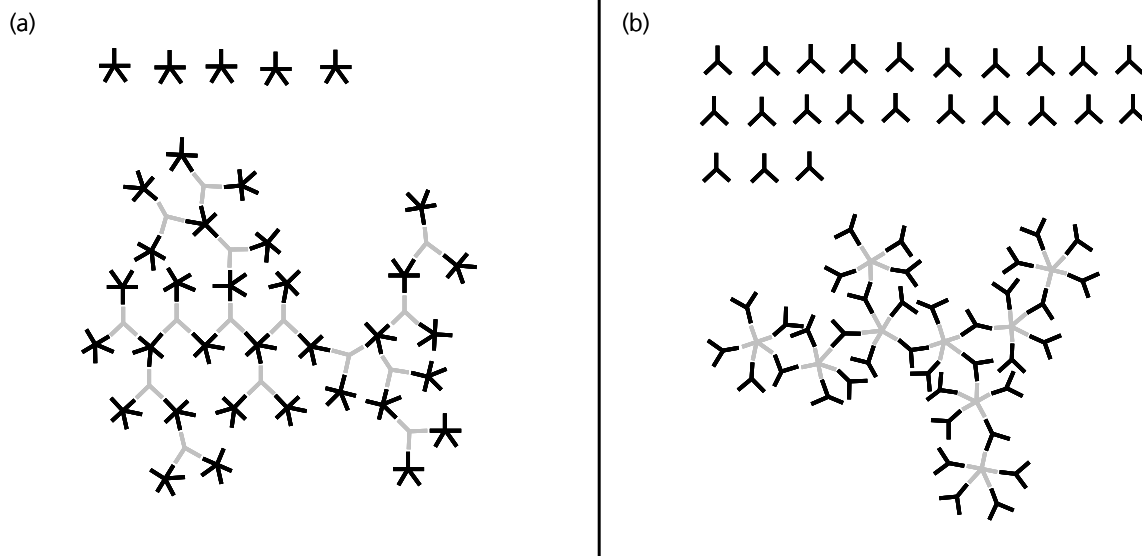


Abb. 4.50: Skizze zweier komplementärer maximaler intermolekularer Cluster (MIC) für ein Modellsystem mit  $f_i = 5;3$  und  $B:A = 4:1 = \text{schwarz:grau}$ . In beiden MIC sind zu diesem Zeitpunkt im Verlauf der Reaktion je 45 A-B-Bindungen geknüpft, entsprechend 100 % Konversion der Unterschusskomponente. Der MIC in (b) wirkt merklich kompakter als derjenige in (a).

Dass die in Abb. 4.50 skizzierten Reaktionsmischungen somit ausschließlich aus je einem MIC und unveränderten Monomeren bestehen, stellt natürlich eine erheblich vereinfachte Vorstellung dar, ebenso wie die zweidimensionale Darstellung der MIC. Für beide Systeme kann gemäß Carothers<sup>[64]</sup> der GP nicht erreicht werden. Außerdem kann auch der nach Carothers am GP auftretende Konversionsunterschied (vgl. Gleichung (4.3) in Kap. 4.3.2) durch die Darstellung in Abb. 4.50 nicht wiedergegeben werden. Gemäß dieser müsste in diesem System für den Fall (a), da  $f_B > f_A$ , die kritische Konversion leicht geringer sein. Nach Stockmayer<sup>[69]</sup> (Gleichung (2.7) in Kap. 2.4) beträgt die kritische Konversion dagegen für beide Systeme  $x_{c,St} = 0,71$ , der GP sollte danach für die in Abb. 4.50 dargestellten Strukturen also bereits überschritten sein. Damit stellen die MIC in Abb. 4.50 stark vereinfachte Modellstrukturen bei einem Umsetzungsgrad innerhalb des theoretischen Vergelungsintervalls zwischen Carothers und Stockmayer und damit vermutlich schematisch eine Situation nahe dem experimentellen GP dar.

Zwischen den beiden komplementären MIC in Abb. 4.50 (a) und (b) ist ein deutlicher Unterschied erkennbar. Die Variante in Abb. 4.50 (b), bei der die Unterschusskomponente die höhere Funktionalität besitzt ( $f_A = 5$ ), wirkt deutlich kompakter, da sich die enthaltenen Verzweigungen um weniger Unterschussmonomere verteilen. Somit erscheint hier erneut ein entscheidender Unterschied zwischen Fall (a) und Fall (b) in der durch die Monomerarchitektur vorgegebenen unterschiedlichen Verknüpfung der funktionellen Gruppen vor der Polymerisation vorzuliegen.

Systeme mit derart unstöchiometrischem Verhältnis der funktionellen Gruppen, wie es in Abb. 4.50 skizziert ist, wurden für Stufenpolymerisationen kaum untersucht, da zu große Missverhältnisse allgemein zu drastisch verringerten Molekulargewichten der Polymere führen und das für die meisten Anwendungen ein Ausschlusskriterium ist.<sup>[63]</sup> Ähnliche Effekte, wie in Abb. 4.50 zu erahnen, wurden allerdings durch Monte-Carlo- und 3D-Bindungs-Fluktuations-Gittermodell-Simulationen für die Verzweigungsgrade hoch- bzw. hyperverzweigter  $A_2 + B_3$ -Polymere gefunden.<sup>[193]</sup> Diese werden als gerade noch lösliche Oligo- bzw. Polymerstrukturen hergestellt, indem bei Stufenpolymerisationen meist ein Verhältnis von  $A_2:B_3 = 1:1$ , entsprechend dem unstöchiometrischen Verhältnis  $A:B = 2:3$ , verwendet und der GP grundsätzlich durch Überschreitung des CMR vermieden wird. Für ideal hyperverzweigte Strukturen kann dabei relativ einfach ein Verzweigungsgrad berechnet werden.<sup>[243]</sup> C. Oguz *et al.*<sup>[244]</sup> ermittelten unterschiedliche Verzweigungsgrade in  $A_2 + B_3$ -Polymeren je nach Zugabereihenfolge der einzelnen Reaktanden während der Polymerisation. Den höchsten Verzweigungsgrad fanden sie bei langsamer Zugabe von  $B_3$  zu  $A_2$ , entsprechend einem Überschuss von A über weite Teile der Reaktion. X. Yang *et al.*<sup>[245]</sup> berichteten außerdem kürzlich über die Entwicklung des Verzweigungsgrades im Verlauf von Polymerisationen bei unterschiedlichen Verhältnissen der funktionellen Gruppen, also auch jenseits des für die Entstehung hyperverzweigter Strukturen idealen Verhältnisses  $A:B = 2:3$ . Sie errechneten einen grundsätzlich höheren Verzweigungsgrad für  $A:B = 2:1$  gegenüber  $A:B = 1:2$ . Entsprechende Effekte bezüglich der Verzweigung vor dem GP sind auch für das hier betrachtete System TMPTA/MS denkbar und führen vermutlich ab dem GP zu Unterschieden in der Quervernetzungsdichte. Außerdem ist der Netzwerkaufbau in stufenpolymerisierenden Systemen aus Monomeren mit  $f \geq 2$  aber auch abhängig von der genauen Monomerarchitektur, die unterschiedlich viele molekülinterne Verzweigungs- bzw. Vernetzungsstellen vorgeben kann und auch von der Funktionalitätsverteilung, denn polydisperse Systeme vergelen grundsätzlich früher als monodisperse.<sup>[242,246,247]</sup> Vermutlich wirken insgesamt im System TMPTA/MS mehrere der diskutierten Faktoren zusammen und bewirken in Kombination die relativen Unterschiede im Vergelungsverhalten zwischen Acrylat- und Thiolüberschuss, die hier experimentell beobachtet werden konnten (vgl. Abb. 4.49).

Der Relaxationsexponent  $n$  steht nach Muthukumar<sup>[94]</sup> in direkter Abhängigkeit zur fraktalen Dimension  $d_f$  (vgl. auch Kap. 2.5). Der Begriff Fraktal wurde von B. B. Mandelbrot<sup>[248]</sup> für Mengen geprägt, die eine nichtganzzahlige Hausdorff-Besicovitch-Dimension<sup>[249–253]</sup> besitzen, welche er als fraktale Dimension  $d_f$  neu interpretierte. Die meisten Fraktale sind darüber hinaus invariant gegenüber bestimmten Maßstabstransformationen, wie geometrischer Ähnlichkeit,

also selbstähnlich.<sup>[248]</sup> Für polymere Strukturen setzt der Wert der fraktalen Dimension  $d_f$  die Molekularmasse  $M$  des Polymers in Beziehung zu dessen räumlichen Ausdehnung  $L$ :<sup>[94]</sup>

$$L^{d_f} \approx M. \quad (4.18)$$

Von Muthukumar<sup>[94]</sup> wurden zwei verschiedene Formeln zur Abschätzung von  $d_f$  über die Perkolationstheorie abgeleitet. Bei Vernachlässigung der Effekte durch Ausschlussvolumen erhielt er im Rahmen des Rouse-Modells<sup>[95]</sup> für die Beziehung zwischen  $n$  und  $d_f$ :

$$d_{f,\min} = \frac{10 \cdot n - 15}{2 \cdot n - 6}. \quad (4.19)$$

Das Rouse-Modell beschreibt Polymere als Gebilde aus identischen Kugeln, verbunden durch Hook'sche Federn, eingebettet in ein kontinuierliches viskoses Medium.<sup>[95]</sup> Es vernachlässigt grundsätzlich hydrodynamische Wechselwirkungen und Effekte durch Ausschlussvolumen sowie Verschlaufungen von Polymerketten. Daher ist es gut anwendbar für lösungsmittelfreie, hochvernetzte Polymerproben.<sup>[254]</sup> Unter Berücksichtigung des Ausschlussvolumens erhielt Muthukumar für den dreidimensionalen Raum hingegen folgenden Ausdruck:<sup>[94]</sup>

$$d_{f,\max} = \frac{3}{n} - 2. \quad (4.20)$$

Die Gleichungen (4.19) und (4.20) können als Grenzwerte der fraktalen Dimension  $d_f$  bei gegebenem  $n$  angesehen werden. Die Werte der fraktalen Dimension realer kritischer Gele sollten in jedem Fall zwischen den beiden Varianten liegen, je nachdem in wie weit das Ausschlussvolumen im jeweiligen System einen Einfluss bewirkt.<sup>[94]</sup> In Abb. 4.51 (a) sind die beiden erhaltenen Kurven für  $d_f(n)$  aufgetragen. Dabei wird unmittelbar deutlich, dass für alle  $n < 0,6$  die fraktale Dimension  $d_f$  nach Gleichung (4.20) den Wert drei übersteigt. Dieser Befund macht deutlich, dass Gleichung (4.20)  $d_f$  offensichtlich deutlich überschätzt, da die fraktale Dimension maximal den Wert der euklidischen Dimension annehmen kann.<sup>[248]</sup> Für den dreidimensionalen Raum gilt also  $d_f \leq 3$ . Die im Rahmen dieser Arbeit minimal und maximal bestimmten Werte des Relaxationsexponenten  $n$  sind zur Abschätzung der zugehörigen fraktalen Dimensionen Abb. 4.51 (a) hinzugefügt (vgl. auch Abb. 4.49 (b) für die Variation des Verhältnisses funktioneller Gruppen und Abb. 4.46 (b) für die Variation von  $[\text{NEt}_3]$ ). Gemäß der unteren Grenze von  $d_f$  nach Gleichung (4.19) ergeben sich entsprechend für die Messreihe der

Variation der Zusammensetzung Acr:SH  $1,63 \pm 0,05 \leq d_{f,\min} \leq 1,75 \pm 0,04$  und für die Messreihe unter Variation der Initiatorkonzentration  $1,69 \pm 0,05 \leq d_{f,\min} \leq 1,91 \pm 0,07$ . Die tatsächlichen Werte für  $d_f$  können, wie oben diskutiert und in Abb. 4.51 (a) angedeutet, geringfügig höher liegen.

Zur Veranschaulichung dieser Ergebnisse und allgemein der Bedeutung höherer oder niedrigerer Werte von  $d_f$  bezüglich der Strukturen kritischer Gele sind in Abb. 4.51 (b) zwei bekannte fraktale Figuren, jeweils in der dritten Iterationsstufe, skizziert: Das Sierpiński-Dreieck (links), das für den Fall unendlich vieler Iterationsstufen eine fraktale (Hausdorff-Besicovitch)-Dimension von  $d_f \approx 1,58$  besitzt und der Sierpiński-Teppich (rechts), für den die fraktale (Hausdorff-Besicovitch)-Dimension den Wert  $d_f \approx 1,89$  hat.<sup>[248]</sup> Die beiden Strukturen besitzen in Abb. 4.51 (b) einen identischen Umfang, wodurch unmittelbar die im Vergleich offenere innere Struktur des Sierpiński-Dreiecks zu erahnen ist.

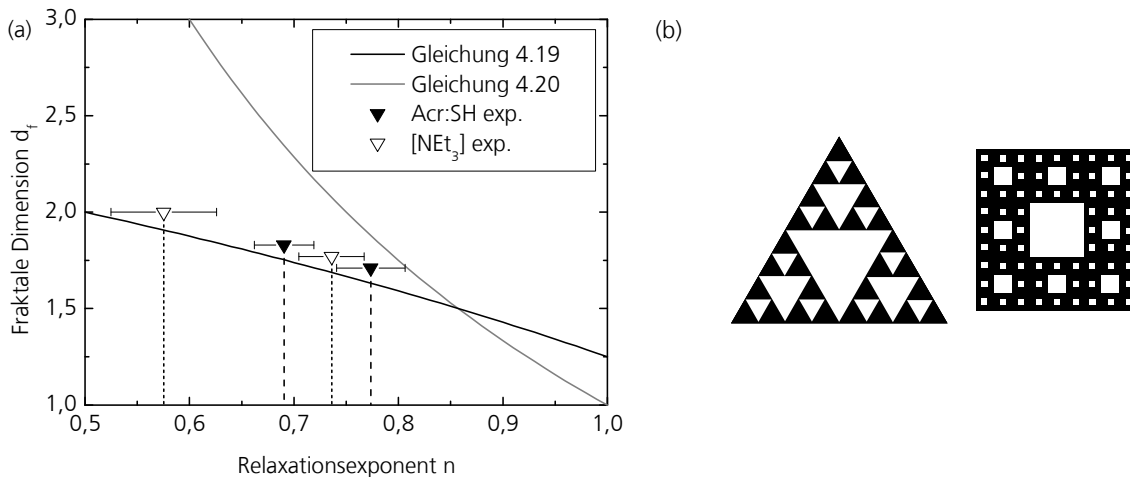


Abb. 4.51: (a) Auftragung zur Beziehung zwischen dem Relaxationsexponenten  $n$  und der fraktalen Dimension  $d_f$  nach Muthukumar<sup>[94]</sup> gemäß der Gleichungen (4.19) und (4.20). Hinzugefügt sind die entsprechenden Randwerte für  $n$ , die im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmt wurden, vgl. Abb. 4.49 (b) für die Variation der Zusammensetzung Acr:SH und Abb. 4.46 (b) für die Variation von [NEt<sub>3</sub>]. (b) Skizze des Sierpiński-Dreiecks ( $d_f \approx 1,58$ ) und des Sierpiński-Teppichs ( $d_f \approx 1,89$ ), je dritte Iterationsstufe, mit identischem Umfang zur schematischen Veranschaulichung der Bedeutung höherer oder niedrigerer Werte von  $d_f$ .

Natürlich muss beachtet werden, dass für die Fraktale in Abb. 4.51 (b) die euklidische Dimension nur  $d = 2$  ist, kritische Gele im dreidimensionalen Raum mit vergleichbaren  $d_f$  besitzen daher noch erheblich offenere Strukturen. Dennoch wurde sogar von B. B. Mandelbrot<sup>[248]</sup> betont, dass die Verzweigungsstrukturen der Sierpiński-Fraktale, insbesondere die des Sierpiński-Dreiecks, ein vielversprechendes Modell für die Struktur des Rückgrats kritischer Perkolationsklumpen darstellen. Das Skalierungsverhalten kritischer Gele konnte von H. Schiessel *et al.*<sup>[255]</sup> durch verschiedene Kombinationen von Hooke'schen Federn und Newton'schen Dämpfungsgliedern simuliert werden. Während einfache unendliche Leiterstrukturen  $n = 1/2$  entsprachen, ergaben

Anordnungen in Form von Sierpiński-Typ-Fraktalen  $n \neq \frac{1}{2}$ . Von beiden Sierpiński-Fraktalen in Abb. 4.51 (b) existieren auch dreidimensionale Versionen ( $d = 3$ ): Der Sierpiński-Tetraeder (mit  $d_f = 2$ ) und der Menger-Schwamm ( $d_f \approx 2,73$ ). Diese beiden Fraktale zeigen tatsächlich die auch für Gele charakteristische Eigenschaft, dass sowohl ihr Rückgrat, als auch ihre Lücken zusammenhängende Mengen sind.<sup>[248]</sup> Somit ermöglicht die fraktale Dimension abschließend eine Veranschaulichung der Strukturen und Strukturunterschiede kritischer Gele, obwohl  $d_f$  nur näherungsweise berechnet werden kann.

## 4.4 Korrelation von Oberflächen- und Volumenpolymerisationen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein prinzipieller Zugang zur Mikroverkapselung wasserreicher, basischer Salzhidratschmelzen zur Verwendung als anorganische Latentwärmespeichermaterialien (LWS) erarbeitet (vgl. dazu Kap. 4.2). Dafür wurde ein Prozess entwickelt, der eine Michael-Typ-Addition zwischen Thiol- und Acrylatgruppen für eine grenzflächen-initiierte Oberflächenpolymerisation zur Bildung von Hybridpolymer-Schichten ausnutzt.

Besonders gute Beschichtungsergebnisse wurden für alle untersuchten Materialkombinationen bei einem Acrylatüberschuss von  $\text{Acr:SH} \approx 5:1$  erhalten. Dieses Ergebnis war erstaunlich, da es sich bei der verwendeten Reaktion um eine Stufenpolymerisation handelt, wie in Kap. 4.3.3 für den konkreten Fall belegt werden konnte. Diese werden im Allgemeinen im stöchiometrischen Verhältnis durchgeführt, da jenseits dessen schnell drastisch verringerte Molekulargewichte der entstehenden Polymere auftreten.<sup>[63]</sup> In Kap. 4.2.4 wurden systematische Untersuchungen zum Einfluss des Verhältnis funktioneller Gruppen im Harz auf die Kapselschichten beschrieben. Dabei ergaben sich, wie für einen Stufenmechanismus zu erwarten, maximale Schichtdicken für  $\text{Acr:SH} = 1:1$ . Allerdings wurden auch noch für erheblichen Acrylatüberschuss geschlossene, gleichmäßige Schichten und innerhalb derer überproportional hohe Acrylatumsetzungsgrade  $N(\text{C}=\text{C})$  erhalten. Bei Thiolüberschuss sank dagegen die Schichtgüte wesentlich schneller. Um diese Besonderheiten im vorliegenden Fall näher zu untersuchen, wurden außerdem analoge Polymerisationen in homogener organischer Phase durchgeführt, die mit der Aminbase  $\text{NEt}_3$  initiiert wurden (vgl. Kap. 4.3). Einige der dabei gewonnenen Erkenntnisse sollen nun mit entsprechenden Beobachtungen aus den Verkapselungsuntersuchungen korreliert werden.

Innerhalb der Untersuchungen zu LWS-Verkapselungen wurden durchweg dickere und vollständigere Schichten für die Salzhidratschmelze LWS1 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{pH} = 12\text{--}13$ ) im Vergleich zu LWS2 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{pH} = 10$ ) erhalten. Im Bereich der Volumenpolymerisationen konnte hier für die  $\text{NEt}_3$ -katalysierte Reaktion eine Abhängigkeit erster Ordnung von  $[\text{NEt}_3]$  ermittelt und die Bildung stabilerer kritischer Gele bei hohen  $[\text{NEt}_3]$  belegt werden (Kap. 4.3.4 und 4.3.5). Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung zueinander und zu früheren Untersuchungen an nicht polymerisierenden Michael-Typ-Systemen<sup>[104,106]</sup> (vgl. Kap. 2.6). Im Gegensatz zur Reaktion in homogener Phase treten in den LWS-Verkapselungen vermutlich, wie generell in wässrigen Medien (vgl. Kap. 2.6), freie Thiolationen auf. Deshalb ist der  $\text{pH}$ -Wert der wässrigen Phase ein wesentlicher Parameter, da er die Lage des vorgelagerten Gleichgewichts maßgeblich bestimmt.<sup>[105]</sup> Während der Reaktion zur Kapselwandbildung wandert allerdings die reaktive Zone mutmaßlich von der Grenzfläche aus zunehmend in die organische Phase hinein (vgl. Abb. 2.3 in Kap. 2.3), sodass außerdem das zusätzliche Auftreten



komplexer Intermediate, wie generell für Reaktionen in organischer Phase beobachtet, denkbar ist. Auch der dann entstehende Mischmechanismus sollte jedoch grundsätzlich analoge Abhängigkeiten von pH-Wert bzw. Basenkonzentration zeigen.

Aufgrund der thermischen Empfindlichkeit der zu verkapselnden LWS wurde hier eine Reaktion benötigt, die bei Temperaturen im Umgebungstemperaturbereich möglichst vollständig ablaufen kann. Die ausgewählte baseninitiierte Michael-Typ-Addition zwischen Thiol und Acrylat konnte diese Anforderung erfüllen (vgl. Kap. 4.2) und es konnten zudem am Modellsystem TMPTA/MS generell hohe Umsetzungsgrade der Monomerkomponenten nachgewiesen werden (vgl. Kap. 4.2.4 und 4.3.1). Durch die Untersuchung des Systems TMPTA/MS in Volumenpolymerisationen mittels mechanischer Spektroskopie (Kap. 4.3.5) konnte außerdem die Aktivierungsenthalpie der  $\text{NEt}_3$ -initiierten Reaktion zu  $\Delta E_{\text{Akt}} = (18,3 \pm 0,7) \text{ kJ/mol}$  bestimmt werden. Dieser niedrige Wert steht in guter Übereinstimmung zu der allgemein im Rahmen dieser Arbeit beobachteten zügigen und nahezu vollständigen Reaktion bei niedrigen Temperaturen.

Die bemerkenswerte Besonderheit innerhalb der Verkapselungsversuche dieser Arbeit bestand jedoch darin, dass das verwendete System eine deutliche Präferenz für relativen Überschuss von Acrylat zu Thiol zeigte. Eine ebensolche Tendenz konnte auch in den entsprechenden Volumenpolymerisationen im Rahmen der Arbeit nachgewiesen werden. Bei Acrylatüberschuss wurde der Gelpunkt (GP) im Vergleich zu entsprechendem Thiolüberschuss früher erreicht und es entstanden zudem stabilere kritische Gele (Kap. 4.3.5). Für die Ausbildung geschlossener Schichten auf den LWS und deren Bestehen auch nach den angeschlossenen Waschschrinen musste der GP zumindest lokal im Bereich der Phasengrenze erreicht werden. Somit kann diese grundsätzliche Bevorzugung des Systems TMPTA/MS für relativen Acrylatüberschuss sich auch in den Polymerisationen an Grenzflächen erheblich auswirken und erklärt die deutlich schlechteren Ergebnisse bei Thiolüberschuss. Allerdings ergaben sich sogar die im Sinne der Anwendung besten LWS-Beschichtungsergebnisse bei unstöchiometrischen Verhältnissen von  $\text{Acr:SH} = 5:1$  und  $6:1$ , für die in Volumenpolymerisationen der GP gar nicht mehr erreicht werden konnte (Kap. 4.3.1). Die unter diesen Bedingungen entstandenen Schichten waren geschlossen und gleichmäßig, aber auch dünner als diejenigen bei ausgeglichener Stöchiometrie im Harz. Das ist zum Teil dadurch erklärbar, dass bedingt durch das stöchiometrische Missverhältnis die Membranbildungsrate wohl insgesamt geringer war und daher gleichmäßigere Schichten entstehen konnten.<sup>[27]</sup> Dies kann aber nicht erklären, dass grundsätzlich noch vergelte Schichten entstehen konnten, während das Gesamtvolumen den GP nicht erreichen konnte. Zudem ergaben die in Kap. 4.2.4 beschriebenen Untersuchungen zu den Umsetzungsgraden auf Kapseloberflächen auch erheblich überproportionale Werte von immer noch  $N(\text{C}=\text{C}) \approx 70 \%$  bis

hin zu einem unstöchiometrischen Verhältnis von Acr:SH = 6:1 (vgl. Abb. 4.17). Beide Befunde weisen auf eine Beteiligung von Grenzflächeneffekten, verbunden mit das Monomerverhältnis lokal beeinflussenden Diffusionsprozessen, hin, wie es bereits in Kap. 4.2.4 diskutiert wurde. J. B. Lechowicz *et al.*<sup>[223]</sup> berichteten außerdem kürzlich, dass in Stufenpolymerisationen eines di- mit einem trifunktionalen Monomer in Mischungen mit überkritischen stöchiometrischen Missverhältnissen der Gelpunkt überraschend erreicht werden kann, wenn die Monomere in mehreren Portionen zugeben werden. Dies erklärten sie mit der grundsätzlich maximalen Wahrscheinlichkeit, dass nachträglich zugegebene Monomere mit den größten, bereits hochverzweigtesten und damit hochfunktionalsten Clustern reagieren, wodurch diese tendenziell noch schneller wachsen. Weiterhin wiesen sie darauf hin, dass die Zugabe der Monomere in mehreren Portionen als äquivalent angesehen werden kann zu Polymerisationen, deren Umsetzungsgrad lokal variiert.

Insgesamt kann für den Mechanismus der hier untersuchten grenzflächeninitiierten Oberflächenpolymerisation zur LWS-Verkapselung das Auftreten mehrerer Teilschritte postuliert werden, die nur in Kombination die experimentellen Beobachtungen erklären können. Diese verschiedenen Schritte sind schematisch in Abb. 4.52 skizziert.<sup>[158]</sup> Dabei muss ausdrücklich betont werden, dass die einzeln benannten Schritte (a) bis (f) in gewissem Maße willkürlich gewählt sind und teilweise konzertiert ablaufen können. In Abb. 4.52 (a) ist schematisch eine denkbare Ausgangssituation im unstöchiometrischen Monomerharz, ohne Anwesenheit einer Grenzfläche, dargestellt. Die beiden Monomerarten sind in Farbe und Form voneinander abgehoben, ohne dass einzelne funktionelle Gruppen im Detail dargestellt sind. Abbildung 4.52 (b) stellt die Anlagerung der Monomere an die flüssig-flüssig-Grenzfläche und den Reaktionsbeginn dar. Dabei können verschiedene Monomere in Abhängigkeit von ihrer Polarität und Molekülstruktur an der Phasengrenze unterschiedlich angereichert werden und so kann dort eine erste Verschiebung des Monomerverhältnisses entstehen.<sup>[48]</sup> Die Anlagerung von Molekülen an der Grenzfläche wird zudem auch durch weitere Eigenschaften der beiden koexistierenden Phasen beeinflusst, wie etwa deren Polarität und pH-Wert. Im vorliegenden Fall reagieren die beteiligten funktionellen Gruppen während der anschließenden grenzflächeninitiierten Oberflächenpolymerisation (Abb. 4.52 (c)) im stöchiometrischen Verhältnis. Dadurch entsteht zunehmend ein Konzentrationsgradient, der eine komponentenspezifische Diffusion zur Polymerisationszone auslöst und so das Monomerverhältnis lokal verändert (vgl. Abb. 4.52 (d)). Derartige Phänomene wurden auch für strukturierte Photopolymerisationen von Monomermischungen beobachtet und theoretisch beschrieben.<sup>[189,190]</sup> So kann schließlich, wie in Abb. 4.52 (e) skizziert, durch eine räumlich begrenzte Vergelung entlang der Grenzfläche eine Schicht entstehen.

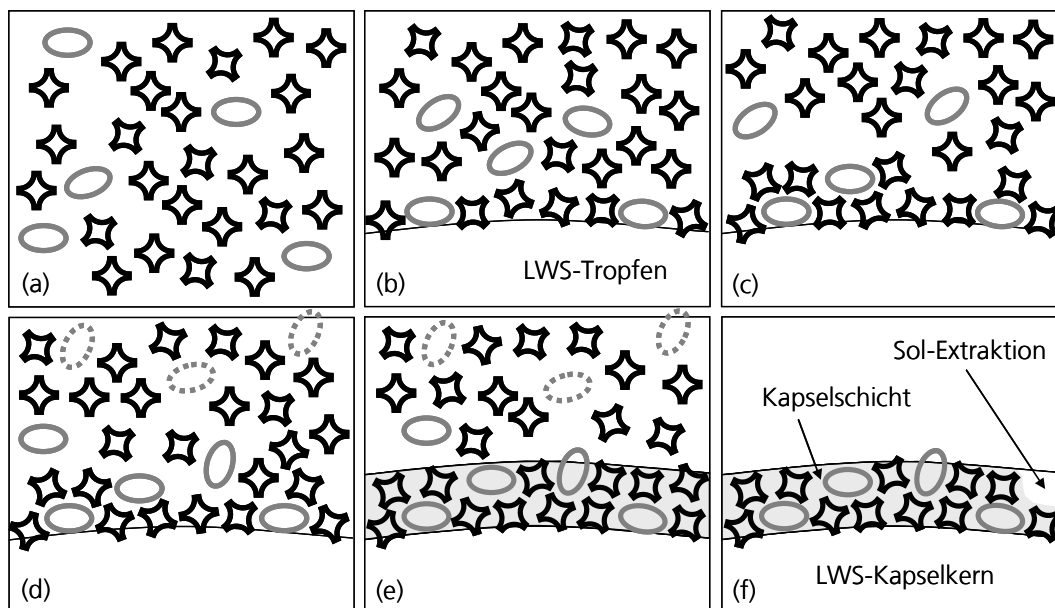


Abb. 4.52: Schematische Skizze denkbarer Teilschritte im Mechanismus der grenzflächeninitiierten Oberflächenpolymerisation zur LWS-Verkapselung. (a) Unstöchiometrisches Verhältnis zweier Co-Monomere zu Beginn im Reservoir. (b) Individuelle Adsorption der Monomere an die LWS-Oberfläche und Initiation. (c) Co-Polymerisation der Monomere ausgehend von der LWS-Oberfläche. (d) Nach-Diffusion der Unterschusskomponente in Richtung Polymerisationszone. (e) Lokale Vergelung nur im Teilvolumen an der Phasengrenze als Schicht. (f) Extraktion von Sol aus der Schicht durch Waschen (nach Kristallisation des LWS). Wiedergabe analog zu Lit.<sup>[158]</sup> mit Genehmigung von Wiley.

Nach der Verkapselungsreaktion werden dann die im umgebenden Harz verbleibenden flüssigen Monomere und gegebenenfalls auch Oligomere durch die sich anschließenden Waschschriffe entfernt, die vermutlich auch Sol-Anteile direkt aus den entstandenen Schichten herauslösen können, wie in Abb. 4.52 (f) angedeutet. Dieser Schritt kann schließlich auch die in Kap. 4.2.4 beschriebenen überraschend hohen Acrylatumsetzungsgrade erklären, die bezüglich des verwendeten Monomerverhältnis im Harz erheblich überproportional und zudem erstaunlich gleichmäßig waren. Sie stehen in Übereinstimmung mit der Vorstellung, dass die verbleibende Schicht ausschließlich oder zumindest nahezu vollständig aus vergelten Polymeranteilen besteht, da für das Erreichen des GP in Stufenpolymerisationen ein relativ eng begrenzter Umsetzungsgradbereich erreicht werden muss.



## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein prinzipieller Zugang zur Mikroverkapselung anorganischer Latentwärmespeichermaterialien (LWS) erarbeitet. Dazu wurden zwei basische, kristallwasserreiche Salzhidratre mit Schmelztemperaturen im Umgebungstemperaturbereich als Kernmaterialien und anorganisch-organische Hybridpolymere mit kovalent verbundenen anorganischen und organischen Struktureinheiten (ORMOCER®e) als Verkapselungsmaterial verwendet.

Der hier entwickelte Prozess verläuft grenzflächenselektiv in der flüssigen Phase, initiiert durch die basischen LWS, in Form einer auch bei milden Temperaturen ablaufenden Michael-Typ-Addition zwischen Acrylat- (Acr) und Thiolmonomeren (SH). Optimierte Verkapselungsergebnisse wurden mit Hybridmonomeren erreicht, deren funktionelle Gruppen in einem unstöchiometrischen Verhältnis von Acr:SH  $\approx$  5:1 vorlagen und über das anorganische Rückgrat vorverknüpft waren. Bei Verwendung eines Mikrodosiersystems wurden gleichmäßige, geschlossene Mikrokapseln mit Durchmessern von etwa 40–50  $\mu$ m bei Schichtdicken von  $<$  5  $\mu$ m erhalten. Die somit erreichte Verkapselungsgüte bedeutet einen vielversprechenden Schritt zur erstmaligen hermetischen Mikroverkapselung anorganischer LWS. Trotzdem konnten aufgrund einer zu geringen inhärenten Barrierewirkung der verwendeten Hybridpolymere gegenüber Wasserdampf erhebliche Kristallwasserverluste nicht verhindert werden, sodass die erhaltenen Mikrokapseln noch nicht zur Anwendung als LWS für Umgebungstemperaturen geeignet sind.

Da die beobachtete Tolerierung und sogar Bevorzugung im Sinne der LWS-Anwendung für das deutliche Missverhältnis zwischen den polymerisierenden Gruppen für eine Stufenpolymerisation sehr ungewöhnlich ist, wurden an Modellsystemen Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus vorgenommen. Dazu wurde zunächst ein Mercaptosiloxan (MS) hergestellt, das nahezu vollständig kondensiert war und dessen Ringgrößen- bzw. Funktionalitätsverteilung mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR- und GPC-Messungen sehr gut aufgeklärt werden konnte. Dieses wurde für Verkapselungsversuche mit Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) kombiniert und das Verhältnis funktioneller Gruppen Acr:SH systematisch variiert. An den erhaltenen Proben konnte via  $\mu$ -Raman-Tiefenscan-Untersuchungen der Einfluss der Harzzusammensetzung auf die Kapselschichten aufgeklärt werden. Während bei Acr:SH = 1:1 maximale Schichtdicken erhalten wurden, ergaben sich bei Acrylatüberschuss von 4:1 bis 6:1 optimierte Schichten im Sinne der Vorgaben, die gleichmäßig dünn und vollständig waren. Bei Thiolüberschuss wurden dagegen keine vollständig ausgebildeten Schichten erhalten.

Das für die LWS-Verkapselungen verwendete Modellsystem TMPTA/MS wurde zusätzlich in Volumenpolymerisationen in homogener organischer Phase untersucht, die mit der Base Triethylamin ( $\text{NEt}_3$ ) initiiert wurden. Dabei wurden die stöchiometriebezogenen Vergelungsgrenzen bestimmt. Die detektierte Grenze bei  $\text{CMR}_{\text{exp}} = \text{Ac}:\text{SH} < 5:1$  für Acrylatüberschuss lag signifikant unterhalb von Verhältnissen funktioneller Gruppen, für die in Verkapselungsversuchen noch geschlossene Schichten erhalten wurden. Entlang der flüssig-flüssig-Grenzfläche wird somit der Gelpunkt lokal innerhalb eines breiteren Bereichs des Verhältnisses funktioneller Gruppen in der Harzmischung erreicht, als bei einer Polymerisation im gesamten Volumen.

Durch weitergehende Untersuchungen zum Vernetzungsverhalten in Abhängigkeit vom Verhältnis funktioneller Gruppen weiterer Acrylat- und Thiolmonomere mit anderen (durchschnittlichen) Funktionalitäten konnte das grundsätzliche Vorliegen eines Stufenmechanismus untermauert werden. Aus einer Kombination der Flory-Stockmayer-Theorie<sup>[66,69]</sup> mit der Carothers'schen<sup>[64]</sup> Gleichung konnten theoretische Vergelungsgrenzintervalle hergeleitet werden. Die experimentell bestimmten Vergelungsgrenzen standen in vollständiger Übereinstimmung mit den theoretisch errechneten Intervallen. Innerhalb des Modellsystems TMPTA/MS konnten zudem weitere Materialeigenschaften bestimmt und zusätzliche Erkenntnisse zum Vernetzungsverhalten gewonnen werden. Durch *In-situ*-Messungen mittels  $\mu$ -Raman-Spektroskopie wurde die Entwicklung der Umsetzungsgrade  $N(\text{C}=\text{C})$  und  $N(\text{S}-\text{H})$  von Acrylat und Thiol im Verlauf der Reaktionszeit untersucht. Dabei wurden einige Einschränkungen der verwendeten Messmethode identifiziert und beschrieben. Mittels *in-situ*-mechanischer Spektroskopie nach Chambon und Winter<sup>[78,88,89]</sup> konnte weiterhin das Vergelungsverhalten des Systems in Abhängigkeit von Monomierzusammensetzung, Initiatorkonzentration und Temperatur und Unterschiede innerhalb der kritischen Gele systematisch charakterisiert werden. Die stabilsten kritischen Gele und kürzesten Gelzeiten wurden für hohe Basenkonzentrationen und bei stöchiometrischem Monomerverhältnis, aber auch für Acrylatüberschuss bis  $\text{Ac}:\text{SH} = 3:1$ , erhalten. Damit konnte auch innerhalb der Volumenpolymerisationen eine Bevorzugung des untersuchten Monomersystems für Acrylatüberschuss nachgewiesen werden. Weiterhin wurde das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion aufgeklärt. Es ergab sich bis zum Gelpunkt, zu je erster Ordnung in den beiden Monomeren und der Initiatorbase  $\text{NEt}_3$ . Außerdem wurde die Aktivierungsenthalpie der Polymerisation in homogener Phase mittels einer Arrhenius-Auftragung zu  $\Delta E_{\text{Akt}} = (18,3 \pm 0,7) \text{ kJ/mol}$  bestimmt.

Für weitergehende Untersuchungen zum hier bearbeiteten Thema ergeben sich zahlreiche Ansatzpunkte, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten. Eine grundlegende Analyse der Einflüsse verschiedener Beschichtungsparameter auf

die Barrierewirkung gegenüber Wasser und Wasserdampf könnte sehr aufschlussreich auch für andere Anwendungsfelder sein. Von Bedeutung wären dabei insbesondere die Abhängigkeit von der Beschaffenheit des anorganischen Rückgrats, der organischen Netzwerkdicke, der Polarität und des Verhältnisses anorganischer und organischer Anteile innerhalb der Beschichtungen sowie ein systematischer Vergleich mit rein organischen Polymerschichten. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit beobachteten erheblichen Kristallwasserverluste trotz geschlossener Kapselschichten könnten möglicherweise durch Aufbringen einer zweiten Barrierschicht verhindert werden. Diese sollte bevorzugt aus einem Metall oder aus einem Metalloxid bestehen, da für diese Materialklassen grundsätzlich erheblich bessere Barriereigenschaften gegenüber Wasserdampf und darüber hinaus Synergieeffekte durch die Kombination mit Hybridpolymer-Schichten zu erwarten sind.<sup>[136–138]</sup> Das Aufbringen derartiger Schichten erfordert jedoch in der Regel entweder Prozessschritte bei erhöhten Temperaturen, im Vakuum oder in korrosiven Medien.<sup>[256,257]</sup> Daher war in Anbetracht der großen Empfindlichkeit der verwendeten LWS-Kerne zunächst die erfolgreiche Mikroverkapselung in einer primären Kapselschicht unter milden Bedingungen, wie sie hier erstmals erreicht wurde, eine Grundvoraussetzung.

Eine weitere generelle Möglichkeit stellt die Wahl alternativer Kernmaterialien mit geringeren Barriereanforderungen oder für Anwendungen, die poröse Kapselwände erfordern, dar. Darüber hinaus sind auch gänzlich andere Anwendungen der Monomersysteme in Verbindung mit der basisch initiierten Michael-Typ-Addition denkbar. Interessant ist in diesem Zusammenhang sicher die vorstellbare UV-Licht-induzierte Vernetzung über den hier untersuchten Stufenmechanismus bei Verwendung photolatenter Verbindungen als Initiatoren, die beim Zerfall Basen wie etwa Amine freisetzen.<sup>[258,259]</sup> Dadurch könnten die guten Vernetzungseigenschaften der hier untersuchten Systeme mit den Möglichkeiten zur orts aufgelösten Strukturierung von Photopolymerisationsverfahren<sup>[133]</sup> kombiniert werden.

Auch bezüglich der Charakterisierung der hier entwickelten Systeme bieten sich noch zahlreiche weitere Ansätze. Dabei sind vor allem eine weitergehende Untersuchung der Polymerisation und Vernetzung auch über den Gelpunkt hinaus und die Aufklärung der dabei entstehenden Strukturen und ihrer mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsparametern denkbar. Ein weiteres vorstellbares Feld stellen außerdem Untersuchungen der Polymerisation im heterogenen Medium entlang der Grenzfläche, idealerweise *in situ*, dar. Dafür sollte sowohl prinzipiell die  $\mu$ -Raman-Spektroskopie<sup>[172]</sup> geeignet sein, als auch Varianten der mechanischen Spektroskopie, die eine Verfolgung der Membranbildung direkt während der Polymerisation an flüssig-flüssig-Grenzflächen erlauben.<sup>[54,260]</sup>





## 6. Summary in English

In the framework of this thesis, an approach to the microencapsulation of inorganic phase change materials (PCM) was developed. Two alkaline salt hydrate mixtures with high amounts of crystal water and melting ranges at ambient temperature were chosen as core materials. These were encapsulated using hybrid polymers, i.e. materials with covalently connected inorganic and organic moieties (ORMOCER®s). The process developed proceeds as a Michael-type addition polymerization of thiol (SH) to acrylate (Acr) monomers, selectively under mild reaction conditions at the liquid-liquid interface, and it is initiated by the PCM core. Best encapsulation results were obtained using hybrid monomers with organic functional groups, being covalently linked via the inorganic backbone, at a ratio of Acr:SH  $\approx$  5:1. If a microdispenser was employed to dose the PCM, uniform and enclosed microcapsules of 40–50  $\mu\text{m}$  diameter and  $< 5 \mu\text{m}$  coating thickness were produced. The achieved encapsulation performance is a promising improvement towards a hermetic microencapsulation of inorganic PCM. However, due to the inherently too high water vapor permeability of the employed hybrid polymers, the capsules loose water gradually. Therefore, this still inhibits an application as PCM materials for ambient temperatures.

Since the preference for off-stoichiometric polymerizing groups which was found is exceptional for a step-growth polymerization, the reaction mechanism was further investigated using a model system. For that purpose, a mercaptosiloxane (MS) was synthesized, whose inorganic condensation was almost exhaustive, and the siloxane ring size and SH functionality distribution, respectively, was well ascertainable through  $^{29}\text{Si}$ -NMR and GPC measurements. This material was combined with trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) for encapsulation experiments, and the ratio Acr:SH was systematically varied. The influence of the resins' acrylate to thiol ratio on the encapsulation performance was elucidated by  $\mu$ -Raman depth scan measurements of the resulting capsules. With a stoichiometric ratio of Acr:SH = 1:1, a maximum coating thickness was obtained, but a significant acrylate excess of about Acr:SH = 4:1 to 6:1 yielded optimized results with respect to the applications requirements: even, thin, and complete coatings. In contrast, no homogeneous coatings were attained with thiol excess in the material.

The model system TMPTA/MS was also employed for bulk polymerizations in a homogeneous organic medium, initiated by triethylamine, which allowed the detection of the critical molar ratios (CMR) of TMPTA/MS. The experimental CMR for acrylate excess at Acr:SH  $< 5:1$  was significantly lower than molar ratios that allowed complete PCM capsule coatings. Therefore, the local CMR at the liquid-liquid phase boundary appeared to be considerably enlarged compared to the polymerization in bulk.

Further analysis of experimental CMR values for other acrylate and thiol monomers with different functionalities confirmed the step-growth behavior of the investigated reaction. By a combination of the theoretical  $CMR_{St}$  after Dušek *et al.*<sup>[72]</sup>, which is based on the Flory-Stockmayer<sup>[66,69]</sup> theory, and the Carothers<sup>[64]</sup> equation, theoretical CMR intervals were derived. The experimentally determined CMRs were all located well within these calculated ranges.

For the model system TMPTA/MS, further material properties and additional results on the cross-linking performance were achieved. The conversion progress of acrylate and thiol during polymerization was followed via *in situ*  $\mu$ -Raman measurements. This also has revealed some limitations of this spectroscopic method which were specified and considered for data evaluation and interpretation. The gelation characteristics and properties of the critical gels as a function of acrylate to thiol ratio, initiator concentration, and temperature were investigated *in situ* by means of the mechanical spectroscopy approach after Chambon and Winter<sup>[78,88,89]</sup>. Stiffest critical gels and shortest gelation times were detected at high initiator concentrations and for stoichiometric monomer mixtures as well as for acrylate excess up to Acr:SH = 3:1. Thus, it was possible to prove a preference of this monomer system for an acrylate excess also in bulk polymerizations. Furthermore, the overall rate equation for the polymerization of TMPTA and MS was determined to be third order, and first order in each monomer concentration and in the initiator concentration, respectively, up to the gel point. Finally, the activation enthalpy for the bulk polymerization was found to amount to  $\Delta E_{Act} = (18,3 \pm 0,7)$  kJ/mol by means of an Arrhenius plot.

Although many significant efforts were achieved in the framework of this thesis, numerous interesting aspects for further investigations arose, which could not be carried out. A fundamental analysis regarding the impact of various coating process parameters on the achievable encapsulation performance towards water (vapor) may be very interesting also for other barrier-related applications. For that, the composition of the inorganic backbone, the organic network density, and the ratio as well as the polarity of inorganic and organic moieties within the coatings would be of particular importance. Moreover, a systematic comparison with purely organic materials might be interesting. The considerable losses of crystal water observed despite entire capsule coatings may be prevented by deposition of a second barrier layer. This layer should preferentially be composed of a metal or metal oxide, since these material classes provide significant better barrier properties against water vapor in general. In addition, synergetic effects can be expected for the combination of hybrid polymer layers and inorganic barrier layers.<sup>[136–138]</sup> However, the deposition of such inorganic layers usually requires processes at elevated temperature, *in vacuo*, or in corrosive fluids.<sup>[256,257]</sup> Therefore, the successful primary microencapsulation of the employed PCM core materials under mild processing conditions, as it

was achieved here for the first time, was a prerequisite for this due to the sensitiveness of the inorganic PCM materials.

Another general alternative is the choice of different core materials with lower barrier requirements or for applications, where porous capsule shells are desired. Moreover, completely different applications of the developed monomer systems in combination with alkaline-initiated Michael-type additions could be considered. The cross-linking of organic groups via the step-growth mechanism upon UV-light exposure, using photolabile base generators as initiators, is definitely interesting in this context. These photobase generators release base molecules during light-induced decomposition.<sup>[258,259]</sup> Thereby, it may be possible to combine the excellent cross-linking performance of the investigated systems with the opportunities of photopolymerizations, in particular operated with laser techniques for the fabrication of three-dimensional structures with feature sizes beyond the diffraction limit.<sup>[133]</sup>

Finally, there are also several possibilities for the further characterization of the developed polymerizing systems. These arise from the more precise investigation of the polymerization process and cross-linking beyond the gel point, and from the elucidation of the generated structures and their mechanical properties as a function of different reaction parameters. A second field of possible further research is the investigation – preferably *in situ* – of interfacial polymerizations within heterogeneous media. For that,  $\mu$ -Raman spectroscopy<sup>[172]</sup> as well as special types of mechanical spectroscopy, which allow rheological measurements conducted precisely at liquid-liquid interfaces,<sup>[54,260]</sup> should be applicable in principle.



## 7. Literatur

- [1] Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Referat 721 – Grundsatzfragen Kultur, Nachhaltigkeit, Umweltrecht, *Forschung für nachhaltige Entwicklungen, Rahmenprogramm des BMBF*, Bonn, Berlin, **2009**.
- [2] V. V. Tyagi, S. C. Kaushik, S. K. Tyagi, T. Akiyama, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2011**, *15*, 1373–1391.
- [3] L. F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. de Gracia, A. I. Fernández, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2011**, *15*, 1675–1695.
- [4] G. A. Lane, *Solar Heat Storage: Latent Heat Materials, Volume I: Background and Scientific Principles*, 1. Auflage, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, **1983**.
- [5] F. W. Sterling, H. L. Crooker, Art of Chemical Heat Storage. *Patentschrift*, US 1656366, **17.01.1928**.
- [6] P. Schossig, H.-M. Henning, S. Gschwander, T. Haussmann, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *89*, 297–306.
- [7] Y. Wang, L. Hosta-Rigau, H. Lomas, F. Caruso, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 4782–4801.
- [8] H. Rehage, M. Husmann, A. Walter, *Rheol. Acta* **2002**, *41*, 292–306.
- [9] K.-H. Haas, H. Wolter, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, *4*, 571–580.
- [10] M. F. Demirbas, *Energy Sources, Part B* **2006**, *1*, 85–95.
- [11] B. Zalba, J. M. Marín, L. F. Cabeza, H. Mehling, *Appl. Therm. Eng.* **2003**, *23*, 251–283.
- [12] M. M. Farid, A. M. Khudhair, S. A. K. Razack, S. Al-Hallaj, *Energy Convers. Manage.* **2004**, *45*, 1597–1615.
- [13] G. A. Lane, *Solar Heat Storage: Latent Heat Materials, Volume II: Technology*, 1. Auflage, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, **1986**.
- [14] G. A. Lane, *Int. J. Ambient Energy* **1980**, *1*, 155–168.
- [15] H.-P. Ebert, G. Reichenauer, R. Brandt, S. Braxmeier, T. Bauer, R. Tamme, W. Langer, B. Hudler, M. Christ, G. SEXTL, G. Müller, U. Helbig, R. Houbertz, W. Voigt, H. Schmidt, T. Zehl, R. Mach, H.-E. Maneck, A. Meyer-Plath, F. Oleszak, M. Keuper, M. Reisert, H. Burkhardt, E. Günther, H. Mehling, *LWSNet - Netzwerk zur Überwindung grundlegender Probleme bei der Entwicklung hocheffizienter Latentwärmespeicher auf Basis anorganischer Speichermaterialien, Schlussbericht zum BMBF-Vorhaben 03SF0307A-G*, Würzburg **2008**.
- [16] D. R. Biswas, *Sol. Energy* **1977**, *19*, 99–100.

- [17] E. Wiedemann, *Ann. Phys.* **1882**, 253, 561–576.
- [18] S. Örgül, Evaluation of Soda Ash Production Parameters from Beypazari Trona Ore, *Dissertation*, Middle East Technical University, **2003**, 42.
- [19] M. Hartman, O. Trnka, V. Veselý, K. Svoboda, *Chem. Eng. Commun.* **2001**, 185, 1–16.
- [20] H. Zhang, Z. Wang, J. Dai, *J. Therm. Anal.* **1995**, 45, 109–115.
- [21] H.-H. Emons, T. Fanghänel, R. Naumann, W. Voigt, *Salzhydratschmelzen – Struktur – Eigenschaften – Anwendungen*, Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften der DDR Mathematik-Naturwissenschaften-Technik, 3N, Akademie-Verlag, Berlin, **1986**, 5–30.
- [22] A. Kondo, *Microcapsule processing and technology*, 1. Auflage, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, **1979**.
- [23] B. K. Green, L. Schleicher, Oil-Containing Microscopic Capsules and Method of Making Them, *Patentschrift*, US 2800457, **30.06.1953**.
- [24] B. K. Green, Oil-Containing Microscopic Capsules and Method of Making Them, *Patentschrift*, US 2800458, **30.06.1953**.
- [25] S. K. Gosh (Ed.), *Functional Coatings by Polymer Microencapsulation*, 1. Auflage, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2006**.
- [26] S. S. Bansode, S. K. Banarjee, D. D. Gaikwad, S. L. Jashav, R. M. Thorat, *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.* **2010**, 1, 38–43.
- [27] R. Arshady, *J. Microencapsulation* **1989**, 6, 13–28.
- [28] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen*, 1. Auflage, Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1997**, 233–277.
- [29] B. P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 21–41.
- [30] K. Landfester, C. K. Weiss, *Adv. Polym. Sci.* **2010**, 229, 1–49.
- [31] C. K. Weiss, K. Landfester, *Adv. Polym. Sci.* **2010**, 233, 185–236.
- [32] W. Meyer, M. Doring, *Microreaction Technology: Industrial Prospects*, *Proc. Int. Conf. Microreaction Technol. 3rd*, Frankfurt, **1999**, 312–319.
- [33] E. R. Lee, *Microdrop Generation*, 1. Auflage, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, **2003**.
- [34] R. Ciriminna, M. Sciortino, G. Alonzo, A. de Schrijver, M. Pagliaro, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 765–789.

- [35] T. Ballweg, D. Hanselmann, C. Gellermann, J. Probst, Method for Encapsulating Liquid or Pasty Substances in a Cross-linked Encapsulation Material, *Patentschrift*, WO 2010/125094 A2, **29.2009**.
- [36] J. C. H. Chen, J. L. Eichelberger, Encapsulated Phase Change Thermal Energy Storage Materials, *Patentschrift*, US 4504402, **12.03.1985**.
- [37] J. C. H. Chen, J. L. Eichelberger, Method for Preparing Encapsulated Phase Change Materials, *Patentschrift*, US 4505953, **19.03.1985**.
- [38] H. K. Lee, J. H. Park, O. R. Kwon, J. Kim, H. N. Kim, Spherical Heat Storage Capsule and Process for the Preparation thereof, *Patentschrift* US 5709945, **20.01.1998**.
- [39] M. Stiffler, Process for Manufacturing Hydrate Salts-base Granule-shaped Thermal Energy Accumulators with an Adherent Hermetic Coating, Accumulators Obtained by Said Process and Their Use, *Patentschrift* EP 0237613-A1, **23.09.1987**.
- [40] H. Reezigt, B. W. M. Rouwers, H. Glastra, J. W. O. Salari, Coated Discrete Particle, Method for Preparation Thereof, and Product in Which This Particle is Applied, *Patentschrift* WO 153378-A2, **09.06.2008**.
- [41] M. Nishii, H. Arai, T. Sakai, M. Kondo, Coolant and Cooling System, *Patentschrift* US 0104988-A1, **10.05.2007**.
- [42] D. Elberfeld, Verkapselung von Latentwärmespeichern in einer Siloxanhülle, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2001**.
- [43] F. Röbner, D. Elberfeld, Mikrokapseln umschließend einen wasserlöslichen Feststoff, *Patentschrift* DE 19954771-A1, **15.11.1999**.
- [44] R. Glausch, Oberflächenmodifizierung von Phasenwechselmaterial, *Patentschrift* DE 10218977-A1, **27.04.2002**.
- [45] J. W. Gibbs, *Trans. Conn. Acad.* **1878**, 3, 343–524.
- [46] E. A. Guggenheim, N. K. Adam, *Proc. R. Soc. London* **1933**, A139, 218–236.
- [47] A. Grimm, K. Mühlfriedel, K.-H. Baumann, *Chem. Ing. Tech.* **2002**, 74, 1582–1586.
- [48] M. J. Schwuger, *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, 1. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1996**, 1–138.
- [49] T. Shimbashi, T. Shiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, 38, 581–588.
- [50] P. W. Morgan, S. L. Kwolek, *J. Polym. Sci.* **1959**, 60, 299–327.
- [51] J. Jiang, R. F. Childs, M. Mehta, *J. Membr. Sci.* **2001**, 192, 55–70.
- [52] S. S. Dhumal, S. J. Wagh, A. K. Suresh, *J. Membr. Sci.* **2008**, 325, 758–771.

- [53] H. Rehage, M. Veyssié, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 497–506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 439–448.
- [54] A. Burger, H. Leonard, H. Rehage, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1–46.
- [55] A. Guyot, K. Tauer, J. M. Asua, S. Van Es, C. Gauthier, A. C. Hellgren, D. C. Sherrington, A. Montoya-Goni, M. Sjöberg, O. Sindt, F. Vidal, M. Unzue, H. Schoonbrood, E. Shipper, P. Lacroix-Desmazes, *Acta Polym.* **1999**, *50*, 57–66.
- [56] A. J. P. van Zyl, R. D. Sanderson, D. de Wet-Roos, B. Klumperman, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8621–8629.
- [57] W.-J. Liu, Z.-C. Zhang, W.-D. He, X.-W. Ge, H.-R. Liu, M.-Z. Wang, Z.-Q. Chang, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 2818–2821.
- [58] S. Edmondson, V. L. Osborne, W. T. S. Huck, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 14–22.
- [59] S. Kizilel, V. H. Pérez-Luna, F. Teymour, *Macromol. Theory Simul.* **2006**, *15*, 686–700.
- [60] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, 15. Auflage, Cornell University Press, Ithaca, London, **1992**.
- [61] C. E. Hoyle, T. Y. Lee, T. Roper, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5301–5338.
- [62] S. Kuchanov, H. Slot, A. Stroeks, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 563–633.
- [63] G. Odian, *Principles of Polymerization*, 1. Auflage; McCraw-Hill Book Company, New York, **1970**.
- [64] W. H. Carothers, *Trans. Faraday Soc.* **1936**, *32*, 39–49.
- [65] M. Gordon, S. B. Ross-Murphy, *Pure Appl. Chem.* **1975**, *43*, 1–26.
- [66] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3083–3090.
- [67] S. H. Pinner, *J. Polym. Sci.* **1956**, *21*, 153–157.
- [68] P. J. Flory, *Chem. Rev.* **1946**, *39*, 137–197.
- [69] W. H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.* **1952**, *9*, 69–71; *ibid* **1953**, *11*, 424.
- [70] M. Gordon, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1962**, *268*, 240–259.
- [71] C. W. Macosko, D. R. Miller, *Macromolecules* **1976**, *9*, 199–206.
- [72] K. Dušek, M. Ilavský, *J. Polym. Sci.* **1975**, *53*, 29–44.
- [73] L. Matějka, K. Dušek, *Polym. Bull.* **1980**, *3*, 489–495.
- [74] D. Stauffer, A. Coniglio, M. Adam, *Adv. Polym. Sci.* **1982**, *44*, 103–158.
- [75] S. I. Kuchanov, T. V. Zharnikov, *J. Stat. Phys.* **2003**, *111*, 1273–1298.
- [76] T. Graham, *J. Chem. Soc. Trans.* **1864**, *17*, 318–327.



- [77] P. J. Flory, *Faraday Discuss.* **1974**, *57*, 7–18.
- [78] H. H. Winter, *NATO ASI Ser., Ser. C* **2002**, *568*, 439–470.
- [79] J. W. Goodwin, R. W. Hughes, *Rheology for Chemists – An Introduction*, 2. Auflage, RSC Publishing, Cambridge, **2008**.
- [80] T. G. Mezger, *Das Rheologiehandbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillationsrheometern*, 2. Auflage, Vincentz Network, Hannover, **2006**.
- [81] P. G. Babayevsky, J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.* **1973**, *17*, 2067–2088.
- [82] A. Y. Malkin, S. G. Kulichikhin, *Adv. Polym. Sci.* **1991**, *101*, 217–257.
- [83] J. K. Gillham, *Polym. Eng. Sci.* **1979**, *19*, 676–682.
- [84] C.-Y. M. Tung, P. J. Dynes, *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27*, 569–574.
- [85] D. Harran, A. Laudouard, *Rheol. Acta* **1985**, *24*, 596–602.
- [86] D. Harran, A. Laudouard, *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *32*, 6043–6062.
- [87] F. Chambon, H. H. Winter, *Polym. Bull.* **1985**, *13*, 499–503.
- [88] F. Chambon, H. H. Winter, *J. Rheol.* **1986**, *30*, 367–382.
- [89] F. Chambon, H. H. Winter, *J. Rheol.* **1987**, *31*, 683–697.
- [90] H. H. Winter, *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 1698–1702.
- [91] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, 5. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, **2000**, 478, 1089.
- [92] H. H. Winter, M. Mours, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *134*, 165–234.
- [93] M. Mours, H. H. Winter, in *Experimental Methods in Polymer Science* (Ed. T. Tanaka), Academic Press, San Diego, **2000**, 495–546.
- [94] M. Muthukumar, *Macromolecules* **1989**, *22*, 4656–4658.
- [95] P. E. Rouse Jr., *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1272–1280.
- [96] H. H. Winter, P. Morganelli, F. Chambon, *Macromolecules* **1988**, *21*, 535–537.
- [97] T. Tokoroyama, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *10*, 2009–2016.
- [98] A. Michael, *J. Prakt. Chem.* **1887**, *35*, 349–356.
- [99] B. D. Mather, K. Viswanathan, K. M. Miller, T. E. Long, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 487–531.
- [100] H. C. Colb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- [101] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, 1. Auflage, Oxford University Press, Oxford, New York, **2001**.

- [102] S. Patai (Ed.), *The chemistry of the thiol group*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, London, New York, Sydney, Toronto, **1974**.
- [103] J. W. Chan, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, M. Bowman, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6381–6388.
- [104] H. Hiemstra, H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 417–430.
- [105] D. L. Elbert, A. B. Pratt, M. P. Lutolf, S. Halstenberg, J. A. Hubbell, *J. Controlled Release* **2001**, *76*, 11–25.
- [106] V. van Axel Castelli, A. D. Cort, L. Mandolini, D. N. Reinhoudt, L. Schiaffino, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *4*, 627–633.
- [107] M. T. Reetz, R. Ostarek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, *3*, 213–215.
- [108] N. Hisano, H. Iwata, Y. Teramura, H. Chen, Y. Ikada, *J. Polym. Sci. Part A* **2011**, *49*, 671–679.
- [109] N. B. Cramer, C. N. Bowman, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3311–3319.
- [110] E. C. Kooyman, *Pure Appl. Chem.* **1967**, *15*, 81–88.
- [111] B. Vernon, N. Tirelli, T. Bächli, D. Haldimann, J. A. Hubbell, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2003**, *64A*, 447–456.
- [112] V. S. Khire, T. Y. Lee, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2007**, *40*, 5669–5677.
- [113] V. S. Khire, A. M. Kloxin, C. L. Couch, K. S. Anseth, C. N. Bowman, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6896–6906.
- [114] F. Cellesi, N. Tirelli, J. A. Hubbell, *Biomaterials* **2004**, *25*, 5115–5124.
- [115] F. Cellesi, W. Weber, M. Fussenegger, J. A. Hubbell, N. Tirelli, *Biotechnol. Bioeng.* **2004**, *88*, 740–749.
- [116] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, 1. Auflage, Academic Press, Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto **1990**, 1–233.
- [117] C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 31–50.
- [118] M. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.* **1848**, *22*, 211–244.
- [119] C. L. Schaffer, K. T. Thomson, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12653–12662.
- [120] E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, *87*, 185–198.
- [121] K. V. Tarasevich, S. I. Kuchanov, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2007**, *45*, 3093–3116.
- [122] L. V. Ng, P. Thompson, J. Sanchez, C. W. Macosko, A. V. McCormick, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6471–6476.

- [123] M.-C. Brochier Salon, P.-A. Bayle, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, *Colloids Surf., A* **2008**, *312*, 83–91.
- [124] J. D. Mackenzie, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*, 23–27.
- [125] H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **1985**, *73*, 681–691.
- [126] K.-H. Haas, *Adv. Eng. Mater.* **2000**, *2*, 571–580.
- [127] R. Buestrich, F. Kahlenberg, M. Popall, P. Dannberg, R. Müller-Fiedler, O. Rösch, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2001**, *20*, 181–186.
- [128] R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, B. Olsowski, L. Fröhlich, W.-S. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1105–1107.
- [129] K.-H. Haas, K. Rose, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2003**, *5*, 47–52.
- [130] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559–3592.
- [131] A. Doraiswamy, T. Patz, R. Narayan, B. Chichkov, A. Ovsianikov, R. Houbertz, R. Modi, R. Auyeung, D. B. Chrisey, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2005**, *845*, AA2.4.1–6.
- [132] G. Schottner, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3422–3435.
- [133] R. Houbertz, S. Steenhusen, T. Stichel, G. Sextl, “Two-Photon Polymerization of Inorganic-Organic Hybrid Polymers as Scalable Technology Using Ultra-Short Laser Pulses”, in *Coherence and Ultrashort Pulse Laser Emission* (Ed. F. J. Duarte), InTech, **2010**, 583–608.
- [134] R. Houbertz, L. Fröhlich, J. Schulz, M. Popall, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **2001**, *665*, 321–326.
- [135] R. Houbertz, J. Schulz, L. Fröhlich, G. Domann, M. Popall, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **2003**, *769*, 239–244.
- [136] K.-H. Haas, S. Amberg-Schwab, T. Ballweg, Synthesis and Properties of Hybrid Inorganic-Organic Polymers Based on Organically Modified Si-Alkoxides and Their Use for Permeation Control, *Adv. Sci. Technol. 10<sup>th</sup> Int. Cer. Congr. B*, Faenza, Italy, **2002**, *31*, 581–592.
- [137] K.-H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, G. Schottner, *Surf. Coat. Technol.* **1999**, *111*, 72–79.
- [138] S. Amberg-Schwab, U. Weber, A. Burger, S. Nique, R. Xalter, *Monatsh. Chem.* **2006**, *137*, 657–666.
- [139] H. Wolter, W. Glaubitt, K. Rose, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *271*, 719–724.

- [140] H. Wolter, K. Rose, C. Egger, Polymerisierbare Kieselsäureheteropolykondensate und deren Verwendung, *Patentschrift*, EP 0450624A2, **04.04.1991**.
- [141] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512–7515.
- [142] D. Platte, Untersuchungen zur Verkapselung von Latentwärmespeichermaterialien in der Flüssigphase, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2008**.
- [143] Angaben des Herstellers/Verkäufers in *Sicherheitsdatenblättern*.
- [144] Database for phase changing materials. Version I, 990813, *internes Dokument ANNEX 10*, ECES IA, IEA.
- [145] W. E. Voisinet, D. Daymon, J. A. Slyh, Encapsulated PCM Aggregate, *Patentschrift* US 4747240, **31.05.1988**.
- [146] J. Guion, J. D. Sauzade, M. Laügt, *Thermochim. Acta* **1983**, 67, 167–179.
- [147] W. W. Ewing, H. E. Rasmussen, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 1443–1445.
- [148] J. C. Chen, Thermal energy storage composition, comprising sodium sulfate decahydrate; sodium carbonate decahydrate; and sodium tetraborate decahydrate, *Patentschrift* US 4292189, **29.09.1981**.
- [149] L. F. Cabeza, J. Roca, M. Nogueés, H. Mehling, S. Hiebler, *Mater. Corros.* **2005**, 56, 33–38.
- [150] R. Nikolić, J. Tripković, *Appl. Phys. A* **1987**, 44, 293–297.
- [151] G. A. Lane, H. E. Rossow, Reversible Phase Change Composition for Storing Energy, *Patentschrift* US 4637888, **20.01.1987**.
- [152] G. A. Lane, H. E. Rossow, A. S. Teot, Reversible Phase Change Composition for Storing Thermal Energy, *Patentschrift* US 4585572, **29.04.1986**.
- [153] R. Naumann, H.-H. Emons, *Int. J. Therm. Anal.* **1989**, 35, 1009–1031.
- [154] M. Neuschütz, R. Glausch, W. Voigt, D. Zeng, Heat Storage Means, *Patentschrift* US 2005/0247906 A1, **10.11.2005**.
- [155] J. Baran, T. Lis, H. Ratajczak, *J. Mol. Struct.* **1989**, 195, 159–174.
- [156] M. Neuschütz, R. Glausch, W. Voigt, D. Zeng, Mittel zur Speicherung von Wärme, *Patentschrift* DE 102 31 844 A1, **22.01.2004**.
- [157] Y. Marcus, A. Minevich, L. Ben-Dor, *Thermochim. Acta* **2005**, 432, 23–29.
- [158] D. Platte, U. Helbig, R. Houbertz, G. Sextl, *Macromol. Mater. Eng.*, DOI:10.1002 /mame.201100338.
- [159] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2006**.

- [160] Degussa AG, *Technical Bulletin Fine Particles Number 11 – Basic Characteristics of AEROSIL®Fumed Silica*, 4. Auflage, Düsseldorf, **2001**.
- [161] R. J. Hook, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, *195*, 1–15.
- [162] P. Lux, F. Brunet, J. Virlet, B. Cabane, *Magn. Res. Chem.* **1996**, *34*, 173–180.
- [163] L. Markwort, B. Kip, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *61*, 231–254.
- [164] J. L. Koenig, J. P. Bobiak, *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, *292*, 801–816.
- [165] D. Platte, U. Helbig, R. Houbertz, G. SEXTL, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5123–5126.
- [166] J. F. Hyde, J. R. Wehrly, Polymerization of Organopolysiloxanes in Aqueous Emulsion, *Patentschrift* US 2891920, **23.06.1959**.
- [167] J. L. Speier, Method of Preparing Mercaptans, *Patentschrift* US 4082790, **04.04.1978**.
- [168] L. Kahovec, A. W. Reitz, *Monatsh. Chem.* **1936**, *69*, 363–376.
- [169] C. T. Meneely, C. Y. She, *J. Mol. Spectrosc.* **1971**, *39*, 73–78.
- [170] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld, R. Beckert, W. D. Habicher, P. Metz, *Organikum – Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 21. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2001**, 92–94.
- [171] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie – Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, 5. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **2006**, 239–253.
- [172] M. S. Amer, *Raman Spectroscopy for Soft Matter Applications*, 1. Auflage, John Wiley and Sons, Hoboken, **2009**.
- [173] E. J. Hutchinson, D. Ben-Amotz, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3354–3362.
- [174] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, 1. Auflage, Academic Press, San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto, **1991**.
- [175] K. Gigant, Raman-Spektroskopie hybridpolymerer Sol-Gel-Materialien: Vom Sol bis zur Schicht, *Dissertation*, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2005**.
- [176] A. L. Smith, D. R. Anderson, *Appl. Spectrosc.* **1984**, *38*, 822–834.
- [177] F. Dywan, B. Hartmann, S. Klauer, M. D. Lechner, R. A. Rupp, M. Wöhlecke, *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 1527–1536.
- [178] B. Chu, D. Lee, *Macromolecules* **1984**, *17*, 926–937.

- [179] S. Damoun, R. Papin, G. Ripault, M. Rousseau, J. C. Rabadeux, D. Durand, *J. Raman Spectrosc.* **1992**, *23*, 385–389.
- [180] B. Sandner, S. Kammer, S. Wartewig, *Polymer* **1996**, *21*, 4705–4712.
- [181] S. Kammer, K. Albinsky, B. Sandner, S. Wartewig, *Polymer* **1999**, *40*, 1131–1137.
- [182] C. Pianelli, J. Devaux, S. Bebelman, G. Leloup, *J. Biomed. Mater. Res.* **1999**, *48*, 675–681.
- [183] A. de Santis, M. Baldi, *Polymer* **2004**, *45*, 3797–3804.
- [184] A. de Santis, *Polymer* **2005**, *46*, 5001–5004.
- [185] E. Gulari, K. McKeigue, K. Y. S. Ng, *Macromolecules* **1984**, *17*, 1822–1825.
- [186] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallic Chemie*, 5. Auflage, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, **2005**, 135–164.
- [187] R. A. Spurr, H. F. Byers, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 425–428.
- [188] L. Papular, *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler Band 3 – Vektoranalysis, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Mathematische Statistik, Fehler- und Ausgleichsrechnung*, 6. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2011**, 650–729.
- [189] C. F. van Nostrum, R. M. Nolte, D. J. Broer, T. Fuhrman, J. H. Wendorff, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 135–145.
- [190] C. M. Leewis, A. M. de Jong, L. J. van Ijzendoorn, D. J. Broer, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 4125–4139.
- [191] H. G. M. Edwards, K. J. Currie, H. R. H. Ali, S. E. J. Villar, A. R. David, J. Denton, *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *388*, 683–689.
- [192] S. Kouteva-Arguirova, T. Arguirov, D. Wolfframm, J. Reif, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 4946–4949.
- [193] B. I. Voit, A. Lederer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5924–5973.
- [194] K. Dušek, M. Dušková-Smrčková, B. Voit, *Polymer* **2005**, *46*, 4265–4282.
- [195] *Certified Reference Material BCR®-167, Certificate of Analysis*, European Commission, Joint Research Center, Institute for Reference Materials and Measurements.
- [196] H. Dong, W. W. Carr, J. F. Morris, *Phys. Fluids* **2006**, *18*, 072102(1)–072102(16).
- [197] Angaben des Herstellers *Microdrop Technologies GmbH*, Norderstedt, **2001**.
- [198] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, 1. Auflage, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2003**, 1–14.

- [199] R. J. Ashley, in *Polymer Permeability* (Ed. J. Comyn), 1. Auflage, Elsevier Applied Science Publishers, London, New York, **1985**, 290–291.
- [200] C. Cronauer, G. Domann, *persönliche Mitteilung*, **2011**.
- [201] D. W. van Krevelen, K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers*, 4. Auflage, Elsevier, Amsterdam, **2009**.
- [202] N. S. Sangaj, V. C. Malshe, *Prog. Org. Coat.* **2004**, *50*, 28–39.
- [203] D. R. Paul, *Macromol. Symp.* **1999**, *138*, 13–20.
- [204] J. M. Lagaron, R. Catalá, R. Gavara, *Mater. Sci. Technol.* **2004**, *20*, 1–7.
- [205] K. A. Schult, D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *61*, 1865–1876.
- [206] L. Depre, M. Ingram, C. Poinignon, M. Popall, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1377–1383.
- [207] M. H. Bland, N. A. Peppas, *Biomaterials* **1996**, *17*, 1109–1114.
- [208] W. K. Neo, M. B. Chan-Park, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1008–1013.
- [209] W. K. Neo, M. B. Chan-Park, *Polymer* **2007**, *48*, 3337–3348.
- [210] Y. H. Zhao, M. H. Abraham, A. M. Zissimos, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7368–7373.
- [211] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [212] W. M. Lee, *Polym. Eng. Sci.* **1980**, *20*, 65–69.
- [213] A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, **1968**, 25–97.
- [214] K. A. Schult, D. R. Paul, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1996**, *34*, 2805–2817.
- [215] K. A. Schult, D. R. Paul, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 655–674.
- [216] K. A. Schult, D. R. Paul, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 993–1008.
- [217] A. J. Kelkar, D. R. Paul, *J. Membr. Sci.* **2001**, *181*, 199–212.
- [218] M. C. Grady, C. Quan, M. Soroush, Thermally Initiated Polymerization Process, *Patentschrift* US 2005/0003094-A1, **06.01.2005**.
- [219] F. S. Rantow, M. Soroush, M. C. Grady, G. A. Kalfas, *Polymer* **2006**, *47*, 1423–1435.
- [220] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1987**, 191–273.
- [221] E. Klemm, S. Sensfuß, *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 159–164.
- [222] S. Sensfuß, M. Friedrich, E. Klemm, *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 2895–2900.
- [223] J. B. Lechowicz, M. Krawczyk, H. Galina, *Macromolecules* **2011**, *44*, 8169–8176.

- [224] M. von Allmen, A. Blatter, *Laser-Beam Interactions with Materials – Physical Principles and Applications*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1995**.
- [225] W. L. Smith, *Opt. Eng.* **1978**, *17*, 489–503.
- [226] M. Thiel, J. Fischer, G. von Freymann, M. Wegener, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 221102(1)–221102(3).
- [227] J. E. Martin, D. Adolf, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1991**, *42*, 311–339.
- [228] M. Rubinstein, R. H. Colby, J. R. Gillmor, *Springer Ser. Chem. Phys.* **1989**, *51*, 66–74.
- [229] J. P. Eloundou, M. Feve, J. F. Gerard, D. Harran, J. P. Pascault, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6907–6916.
- [230] P. G. de Gennes, *J. Phys. Lett.* **1976**, *37*, L1–L2.
- [231] A. Izuka, H. H. Winter, T. Hashimoto, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2422–2428.
- [232] *Benutzerhandbuch für Bohlin Rheometer*, Auflage 2.0, Bohlin Instruments GmbH, Pforzheim, **2001**, 58.
- [233] J. C. Scanlan, H. H. Winter, *Macromolecules* **1991**, *24*, 47–54.
- [234] S. K. Upadhyay, *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*, 1. Auflage, Springer, New York, New Delhi, Dordrecht, **2006**, 46–50.
- [235] P. A. Oyanguren, R. J. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *47*, 1361–1371.
- [236] B. Dmuhovsky, B. D. Vineyard, F. B. Zienty, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2874–2877.
- [237] B.-S. Chiou, R. J. English, S. A. Khan, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5368–5374.
- [238] W. D. Cook, F. Chen, D. W. Pattison, P. Hopson, M. Beaujon, *Polym. Int.* **2007**, *56*, 1572–1579.
- [239] A.-L. Kjøniksen, B. Nyström, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5215–5222.
- [240] C. Sandolo, P. Matricardi, F. Alhaique, T. Coviello, *Food Hydrocolloids* **2009**, *23*, 210–220.
- [241] K. Dušek, M. Ilavský, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1983**, *21*, 1323–1339.
- [242] K. Dušek, M. Dušková-Smrčková, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1215–1260.
- [243] D. Hölter, A. Burgath, H. Frey, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 30–35.
- [244] C. Oguz, M. A. Gallivan, S. Cakir, E. Yilgor, I. Yilgor, *Polymer* **2008**, *49*, 1414–1424.
- [245] X. Yang, L. Wang, X. He, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 5072–5082.



- [246] K. Dušek, M. Dušková-Smrčková, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2915–2925.
- [247] K. Dušek, M. Dušková-Smrčková, L. A. Lewin, J. Huybrechts, R. J. Barsotti, *Surf. Coat. Int., Part B: Coat. Trans.* **2006**, *89*, 123–131.
- [248] B. B. Mandelbrot, *Die fraktale Geometrie der Natur*, 1. deutschsprachige Auflage, Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin, **1991**.
- [249] F. Hausdorff, *Math. Ann.* **1919**, *79*, 157–179.
- [250] A. S. Besicovitch, *J. London Math. Soc.* **1934**, *9*, 126–131.
- [251] A. S. Besicovitch, *Math. Ann.* **1935**, *110*, 321–330.
- [252] A. S. Besicovitch, H. D. Ursell, *J. London Math. Soc.* **1937**, *12*, 18–25.
- [253] A. S. Besicovitch, S. J. Taylor, *J. London Math. Soc.* **1954**, *29*, 449–459.
- [254] A. A. Gurtovenko, A. Blumen, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *182*, 171–282.
- [255] H. Schiessel, A. Blumen, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4013–4019.
- [256] K. L. Choy, *Prog. Mater. Sci.* **2003**, *48*, 57–170.
- [257] T. P. Niesen, M. R. De Guire, *Solid State Ionics* **2002**, *151*, 61–68.
- [258] J. Shin, H. Matsushima, C. M. Comer, C. N. Bowman, C. E. Hoyle, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2616–2625.
- [259] K. Suyama, M. Shirai, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 194–209.
- [260] H. Rehage, E. Schnabel, *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 2395–2408.



## 8. Publikationen

### Artikel

1. D. Platte, U. Helbig, R. Houbertz, G. Sextl, In situ Characterization of the Network Emergence in a Michael-type Addition Step-Growth Polymerization System, *in Vorbereitung*.
2. D. Platte, U. Helbig, R. Houbertz, G. Sextl, Microencapsulation of Alkaline Salt Hydrate Melts for Phase Change Applications by Surface Thiol-Michael Addition Polymerization, *Macromol. Mater. Eng.*, DOI:10.1002/mame.201100338.
3. D. Platte, U. Helbig, R. Houbertz, G. Sextl, Localization of critical molar ratio intervals for highly branched step-growth Michael addition networks, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5123–5126.
4. S. Metz, C. Burschka, D. Platte, R. Tacke, Pentacoordination of Silicon by Five Different Ligand Atoms: Neutral Silicon(IV) Complexes with SiCISONC and SiISONC Skeletons, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7060, 7136–7139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7006–7009.

### Patentschriften

1. R. Houbertz, G. Sextl, U. Helbig, D. Platte, A. Punnoose, Verfahren zum Verkapseln von Latentwärmespeichermaterialien sowie damit erhaltene Produkte, Method for Encapsulating Latent Heat Storage and Products obtained thereby, Procédé d'Encapsulation de Matériaux de Stockage par Chaleur Latente et Produits ainsi obtenus, Universität Würzburg, *Patentschrift*, EP 2 268 390, Priorität **19.03.2008**, Erteilung **23.11.2011**; *Offenlegungsschriften* US 2011/0017944, WO 2009/115468, DE 10 2008 015 302.

**Poster**

1. D. Platte, U. Helbig, R. Houbertz, G. Sextl, Encapsulation of inorganic phase-change materials through Michael addition of thiols to acrylates, *Macro 43<sup>rd</sup> IUPAC World Polymer Congress* **2010**, Glasgow, United Kingdom.
2. D. Platte, U. Helbig, R. Houbertz, G. Sextl, Encapsulation of inorganic phase-change materials through Michael addition of thiols to acrylates, *Chemiesymposium der Studierenden Mainfrankens* **2010**, Würzburg. **Posterpreis** in der Kategorie *Anorganische Chemie und Materialwissenschaften*, siehe *Nachr. Chem.* **2011**, 59, 380–381.
3. D. Platte, U. Helbig, A. Punnoose, A. Amyan, M. Timpel, R. Houbertz, G. Sextl Encapsulation of phase-change materials for energy storage applications, *First International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials* **2009**, Tours, France.
4. D. Platte, U. Helbig, R. Houbertz, G. Sextl, Encapsulation of inorganic phase-change materials for energy storage applications, *Green Talents Symposium* **2009**, Berlin.
5. D. Platte, U. Helbig, R. Houbertz, G. Sextl, Mikroverkapselung von Salzhydraten für Latentwärmespeicheranwendungen, *Chemiesymposium der Studierenden Mainfrankens* **2008**, Würzburg.

## Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Gerhard Sextl, dass ich die vorliegende Arbeit am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese durchführen durfte und dass er mich als Doktorvater betreut hat. Meiner Abteilungsleitung Frau Dr. Ruth Houbertz danke ich für die Betreuung, das in mich gesetzte Vertrauen und ihre immerwährende Bereitschaft sich begeistern zu lassen. Frau Dr. Uta Helbig danke ich sehr für die vielen Anregungen, dass sie sich beinahe jederzeit von mir hat stören lassen und für die Rückendeckung, die sie mir gegeben hat. Außerdem danke ich dafür, dass sie mir gezeigt hat, dass das Bohlin-Rheometer existiert und wie es bedient wird.

Bei allen Doktoranden, Diplomanden und allem weiteren „Jungvolk“ unseres Teams, insbesondere bei der alten LCTM-Crew aus Anne Bock, Daniela Trötschel und Matthias Beyer, bedanke ich mich für die vielen inspirierenden Diskussionen zu chemischen und auch physikalischen Zusammenhängen, Details und mehr. Allen Mitarbeitern des KF5 bzw. der neuen OE240 gilt mein Dank für die gute Kollegialität, die angenehme Atmosphäre und ungezählte kleine Hilfestellungen, Gefälligkeiten und Hinweise. Insbesondere möchte ich dabei noch einmal nennen: Carola Cronauers Hilfen zu allen Dingen, die das  $\mu$ -Raman-Spektrometer, ORMOCER®-Harze und die WVTR-Messungen betrafen. Heidi Martins Zuarbeiten im Reinraum, an der DSC und die Einweisung für das Ubbelohde-Viskosimeter. Sigrid Arzumans Einweisung in die Tücken der Dichtemessung. Sönke Steenhusens Rettungstaten am  $\mu$ -Raman-Spektrometer und in anderen physikalischen Belangen. Gerhard Domanns Hinweise über WVTR-Messungen und den Microdrop, sowie ZEBs und weitere Verwaltungsangelegenheiten. Und besonders auch die immer schnelle, professionelle und trotzdem geduldige Betreuung durch Sonja Herold im Sekretariat. Ebenso gilt mein Dank auch Gabriele Struppe und Ulrike Midtbö aus den weiteren Sekretariaten, sowie Sylvia Schrenker aus der Loge für jedwede Hilfe auf für mich meist unbekanntem Terrain.

Florian Späth, Pascal Josten, Larissa Meyer und Sebastian Hasselmann danke ich für ihre Mitarbeit als Praktikanten oder studentische Hilfskräfte und für die daraus resultierenden Erfahrungen, wenn auch ihre Ergebnisse nicht unmittelbar Eingang in diese Arbeit gefunden haben.

Weiterhin danke ich Katja Scherbaum für die GPC-Messungen und Richard Olsowski für die TG-DSC-Untersuchungen. Außerdem möchte ich dem Elektronenmikroskopie-Team für die EDX-Messungen und die Einweisung am REM und ebenso dem NMR-Team im TKII für seine Arbeit danken. Peter Tur danke ich für die Mikroskop-Einweisung. Doris Hanselmann und Birke

Olsowski danke ich für zahlreiche Antworten und Hinweise zu vielen Geräten und Methoden. Nicht vergessen möchte ich auch, dem Raumpflegeteam, der Werkstatt, der EDV und dem Bibliotheksteam des ISC für ihre oft unauffällige, aber wichtige Arbeit zu danken. Für die gute Versorgung mit Literatur danke ich ferner auch Uwe Pelz, Holger Hain und den weiteren ehemaligen Kommilitonen im deutschlandweiten Netzwerk.

Schließlich möchte ich Matthias innig für die zahllosen fachlichen und nicht fachlichen Gespräche, den zweiten Blick auf viele Dinge und die vielen kleinen Tipps während der letzten Jahre und unserer gesamten Studienzeit danken und allgemein für den Halt, den er mir gibt, indem er immer noch ein so wichtiger Teil meines Lebens ist. Nicht zuletzt, sondern an der zweiten herausragenden Stelle dieses Textes, danke ich außerdem meiner Familie herzlich für ihr Vertrauen, ihre Unterstützung und dass sie immer für mich da waren, vor allem wenn ich sie besonders brauchte.