

Thermoreversible Netzwerke aus Cellulosederivaten

Dissertation

zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
(Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften)
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin
Jennifer Ax

Saarbrücken
2014

Tag des Kolloquiums: 27.02.2015

Dekan: Prof. Dr.-Ing. D. Bähre

Vorsitzender: Prof. Dr. J. Jauch

Berichterstatter: Prof. Dr. G. Wenz

Prof. Dr. G. Kickelbick

Akad. Beisitzer: Dr. B. Morgenstern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2009 bis Oktober 2014 am Institut für Organische Makromolekulare Chemie an der Universität des Saarlandes unter Leitung von Prof. Dr. Gerhard Wenz angefertigt.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen eine umfangreiche Substanzbibliothek cellulosischer Diene anzulegen. Hierzu wurden Cellulose, Hydroxyethylcellulose und Hydroxypropylcellulose mit Furan-basierten Dienen umgesetzt und durch Variation der Reaktionsbedingungen der Substitutionsgrad an Dien-Substituenten eingestellt. Durch die Umsetzung der restlichen Hydroxygruppen des cellulosischen Rückgrats mit Säurechloriden, -anhydriden oder Isocyanaten wurde die Prozessierbarkeit des Polymers erhöht und dessen Eigenschaften, wie Löslichkeit, thermische Stabilität oder Beschaffenheit, beeinflusst.

Als Vernetzer wurden organische Bismaleinimide mit unterschiedlichen Spacern gewählt und deren Reaktivität in Diels-Alder Reaktionen verglichen. Zudem ist es erstmals gelungen, cellulosische Dienophile zu synthetisieren.

Zur Untersuchung der Netzwerkbildung bzw. -auflösung mittels Diels-Alder bzw. retro Diels-Alder Reaktion wurden UV-Spektroskopie, Rheologie und Nanoindentierung erfolgreich angewendet.

Die Fähigkeit zur Selbstheilung dieser Systeme konnte anhand der thermischen Ausheilung eines zuvor zerbrochenen Formkörpers bewiesen werden.

Summary

In the scope of this work, a substance library of cellulosic dienes was synthesized. For that purpose, cellulose, hydroxyethyl cellulose and hydroxypropyl cellulose were reacted with furan-based dienes. By varying the conditions of these reactions the degree of substitution of the dienic functional group was modified. The remaining hydroxyl groups of the cellulosic backbone were reacted with acid chlorides, anhydrides or isocyanates in order to achieve a processable product. Furthermore, the properties of the polymer, like solubility, form or stability, can be influenced by this procedure.

Organic bismaleimides with various spacers were chosen as cross-linkers and their reactivity in Diels-Alder reactions were compared to each other. Moreover, the synthesis of cellulosic dienophiles was developed.

To monitor the cross-linking and the decoupling due to the Diels-Alder and the retro Diels-Alder reaction respectively UV spectroscopy, nano indentation and rheology were successfully applied.

To confirm the self-healing ability of the systems, a sample pellet was broken and thermally re-mended by Diels-Alder and retro Diels-Alder reaction.

Jennifer Ax

Dissertation

Institut für Organische Makromolekulare Chemie an der Universität des Saarlandes

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Cellulose und ihre Derivate	1
1.2	Flüssigkristalline Cellulosederivate	2
1.3	Diels-Alder und <i>retro</i> Diels-Alder Reaktion	3
1.4	Selbstheilende Materialien	8
1.4.1	Autonom selbstheilende Systeme	9
1.4.2	Selbstheilung durch externen Stimulus	10
1.5	Selbstheilende Systeme auf Cellulosebasis	12
2	Zielsetzung	14
3	Synthese der cellulosischen Diene	16
3.1	Furoate	17
3.1.1	Hydroxyethylcellulose Furoate	17
3.1.2	Hydroxypropylcellulose Furoate	18
3.2	Furyl Carbamate	29
3.2.1	Hydroxyethylcellulose Furylcarbamate	29
3.3	Furfuryl Carbamate	33
3.3.1	Furfuryl Cellulosecarbamate	34
3.3.2	Hydroxypropylcellulose Furfurylcarbamate	36
3.4	Zusammenfassung	39
4	Synthese der Maleinimide	42
4.1	<i>Bismaleinimide</i>	43

4.2	Cellulosische Maleinimide	44
4.2.1	Maleimido Cellulose	45
4.2.2	Maleimido Hydroxyethylcellulose	47
4.2.3	Maleimido Hydroxypropylcellulose	48
4.3	Übersicht über die Maleinimide	51
5	Netzwerke durch DA Reaktion	53
5.1	UV-Spektroskopie	55
5.2	Rheometrie	61
5.3	Nanoindentierung	68
5.4	Zusammenfassung und Vergleich der Methoden	76
6	Selbstheilung	78
7	Ausblick	81
8	Materialien, Methoden und Geräte	82
8.1	Materialien	82
8.2	Methoden und Geräte	82
8.2.1	IR-Spektroskopie	83
8.2.2	¹ H NMR-Spektroskopie	83
8.2.3	Elementaranalyse	83
8.2.4	Thermogravimetrische Analyse	83
8.2.5	UV-Spektroskopie	84
8.2.6	Rheologie	84
8.2.7	Nanoindentierung	84
9	Präparativer Teil	85
9.1	Hydroxypropylcellulose Furoat (1)	85
9.2	Hydroxypropylcellulose Furoat Acetat (2)	86
9.3	Hydroxypropylcellulose Furoat Propionat (3)	87
9.4	2-Furoylazid (4)	88
9.5	2-Furylisocyanat (5)	88
9.6	Furyl Hydroxyethylcellulose Carbamat (6)	89
9.7	Furyl Hydroxyethylcellulose Carbamat Acetat (7)	90

9.8	Phenyl Furyl Hydroxyethylcellulose Carbamat (8)	91
9.9	2-Furfurylisocyanat (9)	91
9.10	Phenyl Furfuryl Cellulosecarbamate (10)	92
9.11	Hydroxypropylcellulose Furfurylcarbamate (11)	93
9.12	Hydroxypropylcellulose Furfurylcarbamate Propionat (12)	94
9.13	<i>m</i> -Phenylenebismaleinimid (13)	95
9.14	6-Maleimidocapronsäure (14)	96
9.15	Maleimido Cellulose (15)	96
9.16	Maleimido Cellulose Phenylcarbamate (16)	97
9.17	Maleimido Hydroxyethylcellulose (17)	98
9.18	Maleimido Hydroxyethylcellulose Phenylcarbamate (18)	99
9.19	Maleimido Hydroxyethylcellulose Butylcarbamate (19)	99
9.20	Maleimido Hydroxypropylcellulose (20)	100
9.21	Maleimido Hydroxypropylcellulose Propionat (21)	101
	Herleitung der verwendeten Formeln	102
	Verzeichnis der Verbindungen	105
	Abkürzungsverzeichnis	105
	Verzeichnis der Abbildungen und Schemata	109
	Verzeichnis der Tabellen	112
	Literaturverzeichnis	113
	Danksagung	122



1 Einleitung

1.1 Cellulose und ihre Derivate

Das Interesse an nachwachsenden Rohstoffen und Biopolymeren steigt seit Jahren immer weiter an. Cellulose ist ein solches Biopolymer und somit ein nahezu unerschöpflicher polymerer Rohstoff.^[1] Zudem gibt es neben der pflanzlichen Cellulose auch bakterielle Cellulose,^[2, 3] die sowohl Vorkommen als auch das Feld der Anwendungsmöglichkeiten vergrößert. Aufgrund ihrer enormen Stabilität und ihrer Vielseitigkeit in Anwendung und Modifizierbarkeit, wird sie in zahlreichen Bereichen eingesetzt, wie beispielsweise der Medizin^[4], der Lebensmittelbranche und der Kosmetik^[5], der Technik^[6] oder der Chemie^[7]. Die Struktur und Eigenschaften des Polymers wurde eingehend untersucht und die Einflüsse darauf studiert.^[8–14] Das fibrilläre Polysaccharid, bei welchem die D-Glucoseeinheiten über (1→4) β -glykosidische Bindungen linear verknüpft sind, ist zu vielfältigen Reaktionen im Stande. Aufgrund der hohen Stabilität der glykosidischen Bindungen, die lediglich durch saure Hydrolyse zu spalten sind,^[15] laufen die Reaktionen an den Hydroxygruppen des Polyalkohols ab. Hierbei sind die sekundären Hydroxygruppen in C-2 und C-3 Position die reaktivsten, da sie die höchste Acidität aufweisen.^[16] Beispiele solcher polymeranaloger Umsetzungen sind die Derivatisierung zu Celluloseether, -ester oder -carbamate,^[17–23] durch die die Löslichkeit der Cellulose, je nach Wahl der Substituenten, in wässrigen und organischen Medien erhöht wird. Die wichtigsten großtechnischen Celluloseether sind Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Carboxymethylcellulose (CMC) und Methylcellulose. Native Cellulose ist aufgrund der intramolekularen Wasserstoffbrücken sehr schlecht in gängigen Medien löslich. Bekannte Lösemittel sind ein Gemisch von *N,N*-Dimethylacetamid mit Lithiumchlorid oder ionische Flüssigkeiten (Salze organischer Kationen und anorganischer oder organischer Anionen), wie beispielsweise 1-Butyl-3-methylimidazolium-chlorid.^[24–28] Die Celluloseether HEC und HPC zeigen hingegen gute Lös-

lichkeit in Wasser und diversen organischen Lösemitteln. Zur Beschreibung solcher Celluloseether wird neben dem Substitutionsgrad (DS) auch der molare Substitutionsgrad (MS) angegeben. Während der DS die Anzahl der umgesetzten Hydroxygruppen beschreibt und somit einen Wert zwischen 0 und 3 für Cellulose annehmen kann, gibt der MS die Anzahl der Substituenten an. Da polymerisierbare Substituenten auch Ketten bilden können, wie im Falle der Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropylcellulose, und somit mehrere Substituenteneinheiten pro Hydroxygruppe vorkommen können, ist dieser Wert frei variabel. Zur Ermittlung der Molmasse des Derivats ist somit der MS ausschlaggebend, der DS liefert in diesem Fall lediglich Informationen zur Struktur des Moleküls

1.2 Flüssigkristalline Cellulosederivate

Flüssigkristalle zeigen aufgrund ihrer Anisotropie (richtungsabhängiges Verhalten) besondere Eigenschaften, wie beispielsweise die selektive Reflektion von sichtbarem Licht oder erhöhte Stabilität, die diese Substanzklasse so interessant machen.^[29, 30] Die flüssigkristallinen Phasen, auch Mesophasen genannt, welche die Materialien ausbilden, unterteilt man je nach Art ihrer Entstehung in thermotrope, barotrope oder lyotrope flüssigkristalline Phasen. Die Ausbildung thermotroper Flüssigkristalle wird durch Temperatur hervorgerufen, die barotroper Mesophasen durch Druck. Die Entstehung lyotroper Flüssigkristalle erfolgt durch Lösen des Materials, wobei die Ausbildung der Mesophasen konzentrationsabhängig ist. Weitere Unterteilungen thermotropen Flüssigkristalle erfolgen in nematische, smektische und kolumnare Phasen. Nematische Phasen mit kontinuierlich drehender Vorzugsorientierung werden cholesterische Phase genannt. Hierbei bilden sich helikale Überstrukturen aus, die eine charakteristische Länge und Breite haben. Eine Umdrehung um 360° wird hierbei Pitch (P) genannt. Die selektive Reflexion von Licht cholesterischer Flüssigkristalle kommt dadurch zustande, dass das Licht nur dann reflektiert wird, wenn der Pitch der cholesterischen Helix mit der Wellenlänge des Lichts koinzidiert.^[31]



Schema 1: Schematische Darstellung der helikalen Struktur eines cholesterischen Flüssigkristalls.

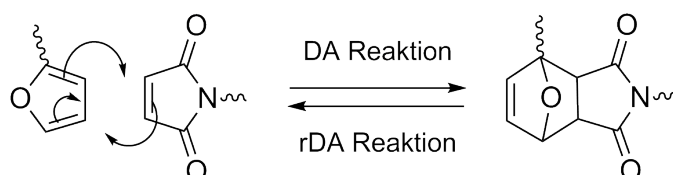
Flüssigkristallines Verhalten eines Cellulosederivats wurde erstmals im Jahre 1976 von GRAY und WERBOWYJ an HPC in Wasser beobachtet.^[32] Der Celluloseether bildet auch in organischen Medien flüssigkristalline Phasen aus, wie weitere Untersuchungen zeigten.^[33, 34]

Aufgrund dieser Beobachtungen wurden Untersuchungen weiterer Cellulosederivate durchgeführt.^[35] Das Hydroxypropylcellulose Acetat, welches 1973 erstmals in einem U.S. Patent von Teng^[36] erwähnt wurde, zeigt cholesterisch flüssigkristalline Eigenschaften, was 1981 von GRAY *et al.* untersucht und beschrieben wurde.^[37] Cellulose bildet aufgrund ihrer Chiralität üblicherweise cholesterische Mesophasen aus, es wurde jedoch auch die Ausbildung nematischer Phasen beobachtet.^[38]

In den darauffolgenden Jahren wurden auch flüssigkristalline Cellulosecarbamate dargestellt und Experimente an vernetzten Cellulosederivaten verwirklicht.^[31, 39] Diese Untersuchungen zeigten, dass sich die selektive Reflexion von Licht in vernetzten Filmen bewahren lässt. Zusätzlich kann durch äußere Einflüsse, wie beispielsweise Temperatur, Wassergehalt oder Kompression, der Pitch der cholesterischen Flüssigkristalle und damit ihre optischen Eigenschaften beeinflusst werden.^[31]

1.3 Diels-Alder und *retro* Diels-Alder Reaktion

Die Diels-Alder (DA) und die *retro* Diels-Alder (rDA) Reaktion sind seit ihrer Entdeckung 1928 durch Otto Diels und Kurt Alder^[40] eingehend untersucht und beschrieben worden.^[24, 41–68] Der Mechanismus der Reaktion wurde studiert,^[69, 70] und der Einfluss von Substituenten auf die Reaktion^[71, 72] sowie Lösemittelleffekte^[72, 73] wurden untersucht. Bei der DA Reaktion handelt es sich um eine reversible [4+2]-Cycloaddition zwischen einem Dien und einem Dienophil, bei der die Reaktionspartner kovalent zu einem Additionsprodukt umgesetzt werden.



Schema 2: Schematische Darstellung der DA Reaktion zwischen Furan und Maleinimid.

Je kleiner hierbei die Bandlücke zwischen HOMO des Diens und LUMO des Dienophils ist, desto besser und schneller läuft die Reaktion ab.^[48, 52, 74] Dies erreicht man durch elektronenziehende Substituenten, welche negative induktive und mesomere Effekte ausüben, wie Carbonylgruppen am Dienophil und elektronenschiebenden Gruppen, welche positive induktive und mesomere Effekte ausüben am Dien. Es gibt auch Diels-Alder Systeme mit inversem Elektronenbedarf, welche hier aber keine weitere Beachtung finden sollen. Durch Energiezufuhr in Form von Wärme wird die DA Reaktion zwischen Dien und Dienophil induziert. Die Temperatur hängt dabei vom jeweiligen System ab. DA-Reaktionen zwischen kleinen Molekülen finden u.U. schon bei Raumtemperatur^[56] statt, während die

Reaktion bei Makromolekülen und Polymeren meist bei Temperaturen von 50°C bis 70°C abläuft. Zudem gilt, dass eine Verringerung der Bandlücke mit einer Verringerung der DA-Temperatur einhergeht. Die Diels-Alder Reaktion steht jedoch im Gleichgewicht mit der *retro* Diels-Alder Reaktion, ihrer Rückreaktion. Es muss also die für das System optimale Diels-Alder-Temperatur ermittelt werden, da bei höheren Temperaturen die Rückreaktion begünstigt wird, so dass das Gleichgewicht nach links verschoben wird.^[52, 75] Trägt man den Umsatz nach einer festgelegten Zeit gegen die Temperatur auf, so gleicht dies einer Glockenkurve.^[41] Das Maximum entspricht dann der idealen Diels-Alder-Temperatur des Systems.

Die Reaktion läuft nicht freiwillig ab, sondern muss induziert werden. Als Stimuli kommen Wärme, Strahlung, Druck oder Katalysatoren in Frage. Man kann die DA Reaktion also nach Art des Stimulus weiter klassifizieren in^[53]

- Thermische DA Reaktion
- Katalysierte DA Reaktion^[76]
- Ultraschall-induzierte DA Reaktion^[77]
- Mikrowellen-induzierte DA Reaktion^[78]
- Licht-induzierte DA Reaktion^[79]
- Hochdruck-DA Reaktion^[80]

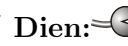
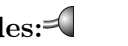
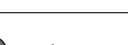

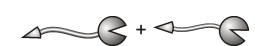

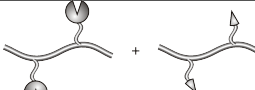
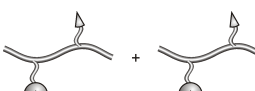
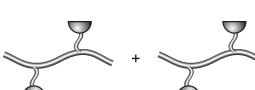
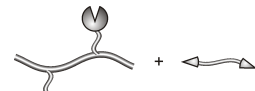
Daneben gibt es noch weitere Möglichkeiten und weitere Unterteilungen der DA Reaktionen. Es können beispielsweise auch Mizellen zur Katalyse der Reaktion eingesetzt werden, oder spezielle Reaktionsmedien, wie z.B. ionische Flüssigkeiten.^[53]

Eine weitere Unterteilung der DA Reaktion unterscheidet zwischen homo- und hetero-DA Reaktion. Dies bedeutet, dass bei der hetero-DA-Reaktion das Dien oder das Dienophil an einer der reagierenden Doppelbindungen ein Heteroatom besitzt. Diese bieten eine weitere Möglichkeit, neben den Substituenten und dem Reaktionsmedium, die Reaktivität des entsprechenden Diens bzw. Dienophils zu beeinflussen.^[53]

Die DA Reaktion findet Anwendung in der organischen Synthese^[81] sowie in der Polymerisation und Netzbildung.^[75, 82–85] Das Feld der DA-Polymere und -Netzwerke ist sehr groß und vielseitig. Es konnten beispielsweise auf Basis der DA Reaktion biologisch abbaubare Polymere^[51, 86] oder Shape-Memory-Polymere^[87] entwickelt werden. Es gibt dabei drei Polymerarten: Molekulare, polymere und gemischte Netzwerke, sowie lineare Polymere. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die verschiedenen Netzwerkarten bzw. linearen Polymere, deren Darstellung und die Art der funktionellen Gruppen. Die Tabelle

verdeutlicht, dass man lineare Polymere durch DA Reaktion zwischen bifunktionellen molekularen bzw. makromolekularen Dienen und Dienophilen erhält, während zur Darstellung der molekularen Netzwerke mindestens eine polyfunktionelle Komponente eingesetzt werden muss.[51, 84, 88]

Tabelle 1: Arten der DA-Netzwerke, mit m: (makro)molekular, p: polymer, DP: Dienophil

Art des Netzwerks	Darstellung	Typ	Art des Diens bzw. Dienophils [★]	Schema DP:  / Dien:  beides: 
Lineare Polymere oder molekulare Netzwerke [†]	Reaktion von Makromolekülen oder Molekülen an der reaktiven Endgruppe	<i>mAB</i>	m Dien + m DP	
		<i>mAA</i>	Dien und DP an gleichem Molekül	
		<i>mAA</i>	funktionelle Gruppe reagiert als Dien und DP	
polymere Netzwerke	Reaktion funktionalisierter Polymere an der reaktiven Seitengruppe	<i>pAB</i>	p Dien + p DP	
		<i>pAA</i>	Dien und DP an gleichem polymeren Rückgrat	
		<i>pAA</i>	funktionelle Gruppe reagiert als Dien und DP	
gemischte Netzwerke	Reaktion eines funktionalisierten Polymers mit einem Molekül oder Makromolekül		p + m Komponente	

★ Diene und Dienophile müssen zur Vernetzung bi- oder polyfunktionell sein

† ausschließlich bifunktionelle Komponenten: lineares Polymer, mind. eine polyfunktionelle Komponente: Netzwerk

Man unterscheidet zwischen molekularen *AB*- und *AA*-Netzwerken. Für Ersteres werden ein molekulares bzw. makromolekulares Dien und ein solches Dienophil miteinander zur Reaktion gebracht. Dies ist die wohl gängigste Form der DA-Netzwerke.^[46, 50, 75, 89] Den Netzwerktyp *mAA* erhält man durch den Einsatz von (Makro)Molekülen, die an einem Ende mit einem Dien und am anderen mit einem Dienophil versehen sind,^[84] oder aber durch den Einsatz funktioneller Gruppen, die sowohl als Dien wie auch als Dienophil reagieren können, wie beispielsweise Cyclopentadien.^[90] Die Darstellung der molekularen Netzwerke ist mit wenigen Schwierigkeiten verbunden und die Reaktionskontrolle ist mit verschiedenen Methoden durchführbar. Daneben gibt es noch polymeren Netzwerke, welche ohne molekulare oder makromolekulare Komponenten synthetisiert werden. Das polymere *AB*-Netzwerk entsteht durch die Reaktion eines polymeren Diens mit einem polymeren Dienophil.^[51, 91] Das polymere *AA*-Netzwerk besteht nur aus einer einzigen Komponente. Sowohl das Dien als auch das Dienophil sind an das selbe Polymerrückgrat gekoppelt, sodass dieses mit sich selbst die DA Reaktion eingehen kann,^[63] oder die funktionelle Gruppe fungiert als Dien und Dienophil, wie beispielsweise Cyclopentadien.^[51]

Zur Darstellung der gemischten Netzwerke werden entweder polymere Diene mit bi- bzw. polyfunktionellen molekularen Dienophilen vernetzt oder umgekehrt.^[84, 92, 93] Als polymeres Rückgrat wurden unterschiedliche organische Polymere, wie z.B. Polyamide^[91] eingesetzt, doch gibt es auch Veröffentlichungen, in denen Naturstoffe, wie Cellulose,^[92] Hyaluronsäure^[94] oder DNS^[67] das Rückgrat bilden. Die Naturstoffe wurden mit einem Dien funktionalisiert und mit einem Dienophil zu einem DA Netzwerk umgesetzt. Die polymeren und gemischten Netzwerke sind schwieriger in der Handhabung als molekulare Netzwerke, doch bieten diese die Möglichkeit Werkstoffe zu bilden, die hohe Beanspruchungen und Belastungen aushalten können und dennoch abbaubar sind.^[75, 84, 91] Tabelle 2 listet Beispiele aus der Literatur für die in Tabelle 1 aufgeführten Systeme auf.

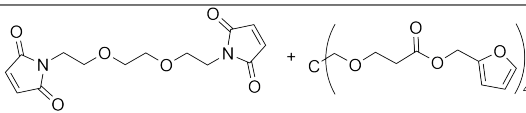
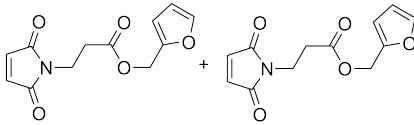
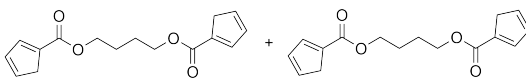
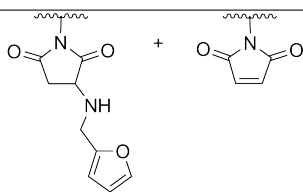
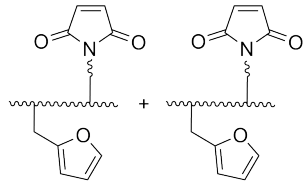
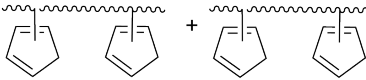
Es gibt unzählige funktionelle Gruppen, die Diels-Alder Reaktionen eingehen können. Dabei sind ihre Reaktivität und der Temperaturbereich für DA bzw. rDA Reaktion entscheidend. Zyklische Diene sind reaktiver als offenkettige Diene. Cyclopentadien ist eine äußerst reaktive Verbindung, so dass es bereits bei Raumtemperatur (RT) mit einem geeigneten Dienophil zum Diels-Alder-Addukt reagiert, auch mit sich selbst. Jedoch ist die Rückreaktion, die *retro* Diels-Alder Reaktion mit sehr hohen Temperaturen verbunden, z.T. über 200°C, was sich sehr nachteilig auswirkt.^[51] Zudem ist Cyclopentadien aufgrund seiner hohen Reaktivität nicht lagerstabil. Eine Alternative bildet Furan, welches weniger reaktiv ist als Cyclopentadien, aber dennoch eine sehr DA-reaktive Verbindung darstellt. Es wird technisch aus Furfural gewonnen, welches in vielen Pflanzen, wie z.B. Kleie vorkommt.

Die Reaktivität der dienophilen Komponente lässt sich vereinfacht in folgender Reihe darstellen:^[95]

Fumarsäure < Maleinsäure < Maleinimide < Maleinsäureanhydrid < PTDA

4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTDA) ist reaktiver als Maleinimid, ist jedoch sehr teuer.^[96] Maleinsäureanhydrid ist zur Netzbildung in diesem Fall ungeeignet, da die Bildung eines dimeren Dienophils nicht möglich ist. Die Verwendung von Furanen in Diels-Alder Systemen mit *Bismaleinimiden* als Dienophil wurde bereits von JAMES M. CRAVEN *et al.* beschrieben.^[50]

Tabelle 2: Beispiele bekannter DA-Systeme für die verschiedenen Reaktionstypen

Typ	Beispiel	Quelle
<i>mAB</i>		CHEN und WUDL ^[46]
<i>mAA</i>		GANDINI <i>et al.</i> ^[84]
<i>mAA</i>		MURPHY und WUDL ^[90]
<i>pAB</i>		LIU und CHEN ^[91]
<i>pAA</i>		KÖTTERITZSCH und SCHUBERT ^[63]
<i>pAA</i>		ENGLE ^[51]

Neben der Abbaubarkeit und dem Recycling gibt es noch weitere Vorteile dieser DA-Netzwerke. Aufgrund der Reversibilität der Reaktion ermöglicht sie die Darstellung von selbstheilenden Materialien.

1.4 Selbstheilende Materialien

Aufgrund steigender Rohstoffkosten und zunehmendem Umweltbewusstsein stieg das Interesse an Nachhaltigkeit und (Bio-)Abbaubarkeit der Polymere immer weiter an. Durch Alterung der Materialien kommt es zu Rissbildungen und Brüchen innerhalb des Materials, die von außen nicht zu reparieren sind. Um die Lebensdauer der Materialien zu erhöhen wurden Werkstoffe entwickelt, die zur Selbstheilung dieser Risse und Brüche in der Lage waren.^[86, 97–102]

Es gibt verschiedene Möglichkeiten diese Fähigkeit eines Werkstoffs zu verwirklichen. Die Methoden lassen sich in intrinsische und extrinsische Systeme einteilen, die weiter unterteilt werden können.^[42, 103]

- **Extrinsische Systeme:** Die Matrix enthält zusätzliche Komponenten, durch die eine autonome Ausheilung einer Beschädigung ohne externe Stimuli möglich ist.
 - **Katalytische Systeme:** Ein flüssiges Heilungsmittel ist in Kapseln oder einem Gefäßsystem (z.B. Kapillare) in der Werkstoffmatrix eingebettet. Zusätzlich ist ein Katalysator in die Matrix integriert. Eine Beschädigung des Werkstoffs führt zu einem Bruch der Kapsel oder Kapillare und somit zum Kontakt des Heilungsmittels mit dem Katalysator. Dies resultiert in der Polymerisation des Heilungsmittels, wodurch die Beschädigung ausgeheilt wird.
 - **Nichtkatalytische Systeme:** Auch hier liegt das flüssige Heilungsmittel in Kapseln oder Kapillaren eingebettet in die Werkstoffmatrix vor. Daneben wird eine zweite flüssige Komponente in Kapseln oder Kapillaren in die Matrix eingebracht. Kommen beide Komponenten durch beispielsweise einen Bruch in Kontakt, führt dies zum Aushärten der Flüssigkeiten, wodurch Risse oder ähnliche Beschädigungen des Werkstoffs ausgeheilt werden.
- **Intrinsische System:** Die chemische Struktur des Materials ermöglicht die Rückbildung beschädigter Bindungen durch externe Stimuli, wie beispielsweise Hitze oder Licht, ohne dass zusätzliche Komponenten notwendig sind.
 - **Molekulare Interdiffusion:** Das Erhitzen thermoplastischer Materialien über ihre Glasübergangstemperatur ermöglicht die molekulare Interdiffusion der Polymerketten und somit die Ausheilung von Beschädigungen.
 - **Photo-induzierte Selbstheilung:** Durch photochemische Cycloaddition zweier Substanzen zu einem Netzwerk kann eine Beschädigung durch erneute Bildung der Verbindung durch lichtinduzierte Cycloaddition ausgeheilt werden.
 - **Reversible kovalente Verknüpfung:** Das System erlaubt die Kontrolle der Bindungsverknüpfung und Rückbildung der Edukte mittels externem Stimulus.

Durch Neubildung der kovalenten Bindungen nach einer Beschädigung wird diese geheilt.

Wie Abbildung 1 zeigt, unterscheiden sich extrinsische und intrinsische Systeme darin, dass erstere zur Ausheilung der Beschädigung eine zusätzliche Komponente benötigen, während bei intrinsischen Systemen die Matrix selbst den Riss oder Bruch ausheilen kann, jedoch dafür einen externen Stimulus, wie Licht oder Wärme benötigt.

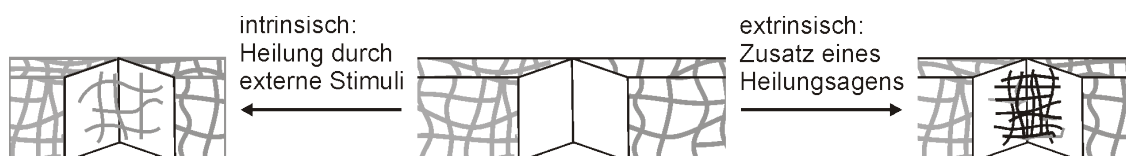


Abb. 1: Extrinsische und Intrinsische Selbstheilung. [103]

Die ersten selbstheilenden Systeme die entwickelt wurden, waren noch nicht in der Lage, Risse oder ähnliches autonom auszuheilen. Autonome Selbstheilung bedeutet, dass nach einer Beschädigung des Materials kein externer Stimulus oder ein extern zugeführtes Reagenz eingesetzt werden muss, sondern das Material ohne äußeres Zutun das Ausheilen der Beschädigung bewerkstelligt. Diesen Systemen mussten Reagenzien oder Lösemittel extern zugeführt werden, um den Prozess der Selbstheilung zu ermöglichen. Solche Systeme sind beispielsweise die Methanol-induzierte^[100] und die Ethanol-induzierte Bruchheilung^[101] aus den Jahren 1990 bzw. 1994. Das Prinzip dieser selbstheilenden Materialien basiert auf der molekularen Interdiffusion, wobei durch den Alkohol die Glastemperatur der Matrix herabgesenkt wird

Es gibt auch Überschneidungen verschiedener Systeme, wie beispielsweise das von PETERSON^[66] beschriebene System. Hierbei basiert die Selbstheilung auf der DA Reaktion. Es muss jedoch ein Heilungsreagenz zugeführt werden. Daher handelt es sich trotz der Anwendung der DA Reaktion um ein extrinsisches System.

1.4.1 Autonom selbstheilende Systeme

Im Jahr 2001 beschrieb WHITE^[104] ein katalytisch selbstheilendes System, bestehend aus einer Polymermatrix, in die sowohl Mikrokapseln eingebettet sind, die das Heilungsagens enthalten, sowie einem Katalysator, der die Polymerisation des Heilungsagens katalysiert. Kommt es zum Bruch des Materials werden die Mikrokapseln beschädigt, das Agens fließt in die Matrix und kommt dort in Kontakt mit dem Katalysator. Dieser bewirkt die Polymerisation des Heilungsagens und der Bruch wird verschlossen. Das Prinzip dieses Systems wird in Abbildung 2 erläutert.

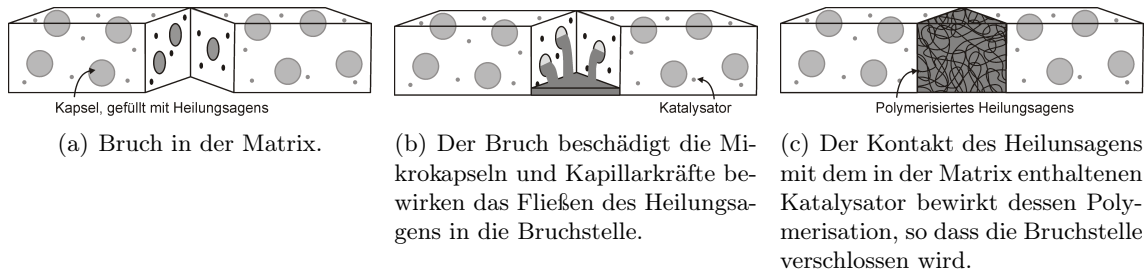


Abb. 2: Autonomes Selbstheilungskonzept nach WHITE: Das Heilungsagens ist in Mikrokapseln in die Komposit-Matrix eingebettet, welche einen Katalysator enthält, der die Polymerisation des Heilungsagens katalysiert. [104]

DRY und Mitarbeiter veröffentlichten 1991 ein nicht-katalytisches System basierend auf Zement, in den hohle Polypropylenfasern eingebettet sind, die zur Hälfte Methylmethacrylat (MMA) und zur anderen Hälfte einen Härter enthalten.^[98] Dieses auf Fasern basierende System wurde weiter entwickelt und auf Polymermatrixen angewandt.^[106] Durch Brechen der Fasern fließen das MMA und der Härter in die umgebende Matrix, wo das MMA aushärtet und somit Mikrorisse versiegelt und die beschädigten Grenzflächen wieder verbindet.^[107]

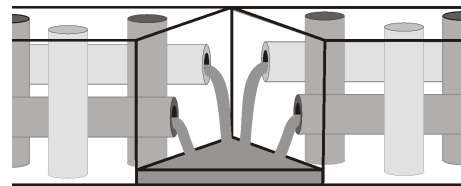


Abb. 3: Prinzip der Selbstheilung von Kappilar-basierten Systemen nach[105]

Weitere Beispiele für nicht-katalytisch selbstheilende Systeme basieren beispielsweise auf mikrobiologischen Systemen^[108] oder Ionomeren^[109].

1.4.2 Selbstheilung durch externen Stimulus

Das einfachste Prinzip dieser Kategorie ist die molekulare Interdiffusion, die 1979 erstmal von JUD beschrieben wurde.^[110] Die Selbstheilung wird thermisch induziert, nachdem die Oberflächen in Kontakt gebracht und benetzt wurden. Die Methode wurde auf amorphe, semi-kristalline, und faserverstärkte Komposite, sowie Blockcopolymeren angewandt. Wird die Probe über ihre Glastemperatur erhitzt, so dass sie im gummiartigen Zustand vorliegt, ist es möglich Risse aufgrund der molekularen Interdiffusion auszuheilen.^[111] Das Prinzip dieser Methode wird schematisch in Abbildung 4 dargestellt.

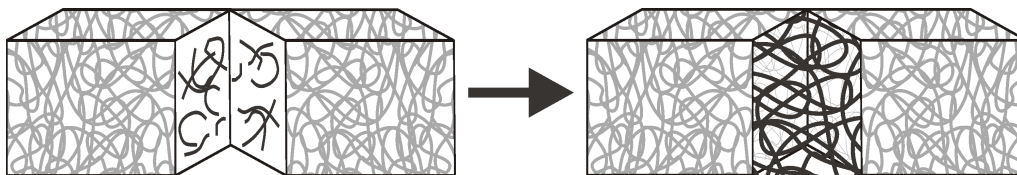


Abb. 4: Selbstheilungskonzept der molekularen Interdiffusion. [111]

Die Interdiffusion ist nur für thermoplastische Polymere möglich. Es gibt aber auch Methoden zur Darstellung selbstheilender vernetzter Polymere. Ein solches System ist die photoinduzierte Selbstheilung. Diese wird, wie der Name sagt, durch Licht induziert. Photoaktive Gruppen werden hierbei zur photochemischen [2+2]-Cycloaddition angeregt, wodurch die Selbstheilung erfolgt. Erstmals wurde dieses Konzept im Jahr 2004 von CHUNG *et al.* beschrieben^[112] Diese Methode erreichte jedoch nur eine Heilungseffizienz von 26%, während die molekulare Interdiffusion eine Effizienz von 100% erreichte.^[111]

Daneben gibt es noch weitere Systeme, die durch einen externen Stimulus zur intrinsischen Selbstheilung angeregt werden können. Die wahrscheinlich wichtigste Methode dieser Kategorie ist die der reversiblen kovalenten Verknüpfung, wie schematisch in Abbildung 5 dargestellt.

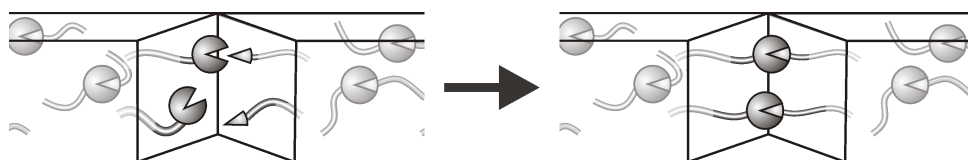
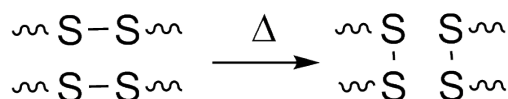


Abb. 5: Prinzip der Selbstheilung durch reversible Verknüpfung. [105]

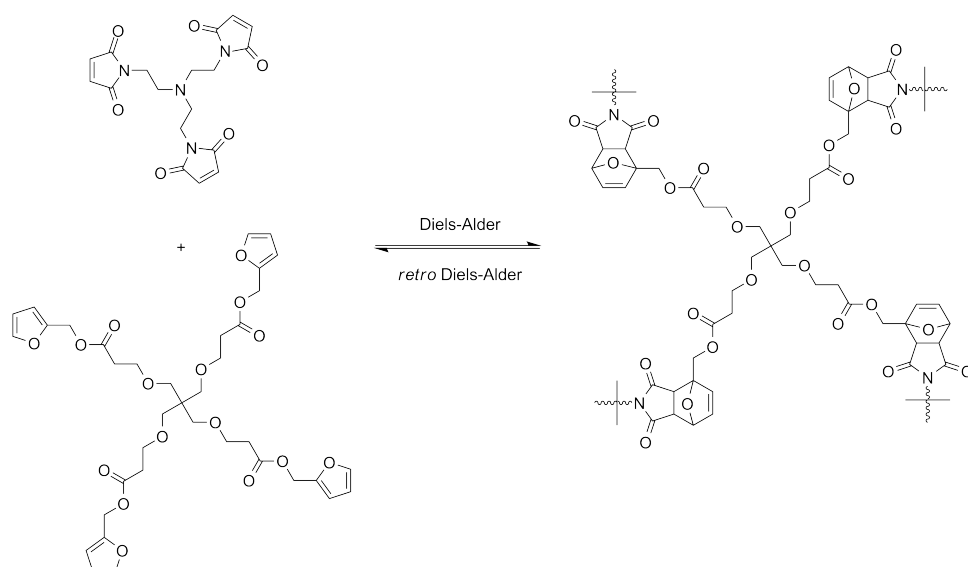
Es gibt mehrere Wege, dieses Ziel zu erreichen, wie z.B. mittels Disulfidbrücken.^[113] Das Heilen von Beschädigungen wird durch das Einführen von Disulfidgruppen in ein Netzwerk erreicht. Diese Gruppen können durch Erhitzen gemäß Schema 3 reagieren und somit an der Bruchstelle neue Verknüpfungen bilden, wodurch das Material geheilt wird.



Schema 3: Prinzip der Selbstheilung durch Disulfidbrücken. [113]

Doch die wohl am häufigsten für diesen Zweck genutzte Reaktion ist die (thermische) Diels-Alder Reaktion.^[51, 56, 62, 91] Die Vorteile der DA-Reaktion liegen in deren Reversibilität, wodurch der Werkstoff mehrfach ausgeheilt werden kann, wohingegen bei autonomen Systemen das Heilungssagens verbraucht wird. Des Weiteren ist es möglich das System durch Wahl der Reagenzien den Bedingungen an den Werkstoff anzupassen, wie beispielsweise Lösemittel- oder Hitzebeständigkeit. Zudem ist dieses System nicht auf thermoplastische Materialien beschränkt, wie es bei der molekularen Interdiffusion der Fall ist.

Die erste Anwendung der DA-Reaktion zur Selbstheilung erfolgte im Jahr 2002 durch WUDL und Mitarbeiter.^[88] Das erste System, welches in der Lage war Beschädigungen auszuheilen basierte auf einem *Trismaleimid* und einem *Tetrauran*, wie in Schema 4 dargestellt.



Schema 4: Erstes selbstheilendes DA-System von WUDL *et al.* [88]

Da die Stabilität nach der Ausheilung lediglich 54% betrug, wurde das System von WUDL und seinen Mitarbeitern weiter überarbeitet, bis Systeme entwickelt wurden, die nach der Ausheilung Stabilität von ca. 90% erreichten.^[42] Aufgrund dieser bahnbrechenden Ergebnisse, wurden diese Systeme von anderen Arbeitsgruppen aufgegriffen und gewannen in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung.^[55, 63, 87, 90, 91, 103]

Durch die Reversibilität der DA-Bindungen kann nach einer Beschädigung das Netzwerk aufgelöst und neu gebildet werden, wodurch Risse oder Brüche ausgeheilt werden.

Einflüsse weiterer Substituenten an den funktionellen Gruppen oder auch dem Rückgrat auf die Reaktivität und die Eigenschaften des Netzwerks wurden untersucht und die unterschiedlichsten Systeme entwickelt. Beispielsweise bewirken trifunktionelle Reaktionspartner einen höheren Vernetzungsgrad als bifunktionelle, wodurch das Netzwerk an Flexibilität verliert. Ebenso wirken sich Kettenlänge und das Vorhandensein aromatischer Gruppen beispielsweise auf die Steifigkeit der Matrix aus.^[91]

Anstelle bi- oder trifunktioneller Diene können auch polymere Diene, wie funktionalisierte Cellulosederivate^[92] oder Hyaluronsäure^[94], eingesetzt werden.

1.5 Selbstheilende Systeme auf Cellulosebasis

In eigenen Vorarbeiten wurden das Cellulosederivat Hydroxyethylcellulose Furoat Acetat und der Vernetzer Hexamethylenbismaleinimid synthetisiert und deren Fähigkeit zur thermoreversiblen Netzwerkbildung untersucht. Sowohl NMR- als auch UV-spektroskopische Methoden wurden zu diesem Zweck angewandt. Speziell entwickelte Modellsysteme kamen bei der ¹H-NMR-Spektroskopie zum Einsatz, wodurch die Überlagerung der Produktsig-

nale mit cellulosischen Signalen vermieden wurde. Das Dienophil-Modell und Hexamethylen**bismaleinimid** wurden hierfür in deuteriertem DMSO durch Erhitzen zur Reaktion gebracht und durch weiteres Erhitzen die Edukte zurückgewonnen. Von den einzelnen Schritten wurden jeweils NMR-Spektren aufgezeichnet, die die Bildung der DA-Addukte sowie auch die Rückreaktion bestätigen. Die Untersuchungen der Reaktion des cellulosischen Dienophils mit dem *Bismaleinimid* wurde in Substanz mittels UV-Spektroskopie durchgeführt. Die beiden Komponenten wurden hierfür in einem gemeinsamen Lösemittel gelöst, auf Quarzplatten aufgetragen und das Lösemittel entfernt. Die Ergebnisse bestätigten die Bildung eines Netzwerks bei 75°C und auch dessen Rückbildung zu den Edukten bei 120°C.^[92, 114]



2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung thermoreversibler Netzwerke auf der Basis des nachwachsenden Rohstoffs Cellulose. Die Reversibilität soll mittels der thermischen Diels-Alder Reaktion erreicht werden. Cellulose und Celluloseether sollen zu diesem Zweck mit einem Dien funktionalisiert werden. Die Wahl des Diens bedingt die Diels-Alder-Reaktivität der Komponente.

Dazu soll eine Substanzbibliothek von cellulosischen Dienen erstellt werden. Durch weitere Substituenten sollen die physikalischen Eigenschaften der funktionalisierten Cellulosederivate variiert werden, wodurch ein breites Feld an Anwendungen abgedeckt werden kann. Als Ausgangsmaterialien sollen leicht zugängliche Avicel und die Celluloseether Hydroxyethylcellulose sowie Hydroxypropylcellulose eingesetzt werden. Nach der Funktionalisierung mit einem Dien soll der Einfluss weiterer Substituenten auf die physikalischen Eigenschaften, wie die thermische Stabilität oder Löslichkeit, und die Reaktivität der Derivate untersucht werden.

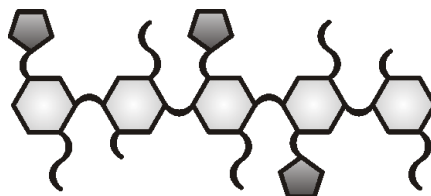
Die Vernetzung soll mithilfe von *Bismaleinimiden* erfolgen. Es sollen Verbindungen mit variablen Spacern zwischen den dienophilen Gruppen eingesetzt werden, da sich diese in ihrer Reaktivität und in ihren physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Flexibilität oder Stabilität, unterscheiden. Dies soll untersucht werden, da die Eigenschaften des Netzwerks sowohl von den Eigenschaften des Diens als auch des Dienophils bestimmt werden.

Zudem sollen erstmals cellulosische Dienophile synthetisiert und charakterisiert werden. Avicel und die beiden Celluloseether sollen dazu mit Maleinimiden funktionalisiert werden. Die Einflüsse weiterer Substituenten auf die Löslichkeit oder die Stabilität der polyfunk-

tionellen Maleinimide sollen analog zu den cellulosischen Dienen untersucht werden.

Es sollen Methoden gefunden werden, um die Vernetzung der dargestellten Substanzen via Diels-Alder Reaktion und die Auflösung des Netzwerks durch die *retro* Diels-Alder Reaktion zu untersuchen. Durch die Thermoreversibilität soll eine Selbstheilung des Werkstoffs ermöglicht werden. Zu diesem Zweck soll eine einfache und praktikable Methode entwickelt werden, bei der ein Probenkörper beschädigt und durch Wärmezufuhr geheilt werden soll.

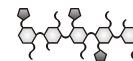
3 Synthese der cellulosischen Diene



Zur Darstellung selbstheilender Werkstoffe soll ein thermoreversibles System auf Diels-Alder Basis synthetisiert werden. Hierzu wurden im ersten Schritt Cellulose und Cellulosederivate mit Dienen umgesetzt, um den ersten der beiden DA Bausteine darzustellen. Als Edukte zur Synthese der cellulosischen Diene wurden mikrokristalline Cellulose, Hydroxyethylcellulose (HEC) und Hydroxypropylcellulose (HPC) eingesetzt. Mikrokristalline Cellulose (Avicel PH 101, $M_W = 36.000$ g/mol) ist in gängigen Medien nicht löslich. Neben dem bekanntesten Lösemittel für Cellulose, DMAc/LiCl, kann sie zudem in ionischen Flüssigkeiten, wie zum Beispiel 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-chlorid (BMIC), gelöst werden. Dieser Prozess erfordert das Rühren der Suspension für mehrere Tage bei einer Temperatur von 65°C , bei dem eine zähe, hoch viskose, klare Lösung entsteht.

Hydroxyethylcellulose und Hydroxypropylcellulose sind technische Celluloseether und daher einfacher in Lösung zu bringen. Die käufliche HEC hat einen MS von 2,5 nach Information des Herstellers, zum DS wurden keine Angaben gemacht. Weder MS noch DS der HPC wurden vom Hersteller angegeben und daher ein MS von 4,5 per NMR Spektroskopie bestimmt. Das Gewichtsmittel der Molmasse wurde mit 90.000 für die HEC, und 100.000 für die HPC angegeben. Aufgrund der Angaben zum MS wurde die Summenformel $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_{7,5}$ und somit eine molare Masse der Glukoseeinheiten der HEC von 272 g/mol berechnet. Für die HPC ergibt sich die Summenformel $\text{C}_{19,5}\text{H}_{37}\text{O}_{9,5}$ und somit eine molare Masse der Glukoseeinheiten von 423 g/mol.

HPC schmilzt in einem Bereich von $160\text{-}210^\circ\text{C}$ ^[115, 116] und die Glasübergangstemperatur liegt bei $T_g=10^\circ\text{C}$.^[115] GRAY und WERBOWYJ berichteten 1976, dass HPC in Wasser



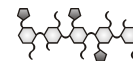
flüssigkristalline Phasen ausbildet.^[32] Kurze Zeit später wurden auch die thermotropen flüssigkristallinen Eigenschaften von HPC Derivaten beschrieben.^[117] HPC und seine Derivate bilden in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur cholesterische, d.h. chiral nematische Phasen aus.^[34] Werden Scherkräfte angewendet, so bilden sich senkrecht zu diesen Bandstrukturen aus.^[117] Diese führen zu anisotropen mechanischen Eigenschaften.^[118] Für die Hydroxyethylcellulose hat sich 1-Methylpyrrolidon (NMP) als gutes Reaktionsmedium herausgestellt und es lässt sich beim Fällen des Cellulosederivats aus Wasser gut entfernen. Hydroxypropylcellulose ist besser löslich als Hydroxyethylcellulose. Es eignen sich bereits Aceton und Pyridin als Lösemittel für die Umsetzung von HPC.

3.1 Furoate

Zur Darstellung der Cellulose Furoate wurde Cellulose bzw. ihre Derivate mit 2-Furoylchlorid umgesetzt. Der Einsatz von Furoylchlorid zur Umsetzung von Cellulose wurde bereits 1931 von KOBE *et al.* beschrieben^[119] und 1966 von CHATTERJEE *et al.* verbessert.^[120] Die Synthese wurde jedoch heterogen durchgeführt und fand zu dieser Zeit wenig Beachtung. Das Ziel war einzig die Herstellung eines bioabbauresistenten Cellulosederivats. Im Jahr 2001 beschäftigten sich HON und YAN in Hinblick auf potentielle industrielle Anwendungen ausgiebig mit der Synthese und Charakterisierung dieses Derivats.^[121–123] Sie setzten die Cellulose erstmals homogen zum Furoat um und beschrieben auch die Vorteile dieser Methode. Die Derivate sind besser löslich als die heterogen hergestellten, da diese weniger kristalline Anteile besitzen. Außerdem spielen die Kristallinität der Ausgangscellulose und ihre Zugänglichkeit keine Rolle, für heterogene Umsetzungen müssen diese jedoch bestimmt werden.^[121]

3.1.1 Hydroxyethylcellulose Furoate

In einer vorangehenden Arbeit wurde Avicel mit 2-Furoylchlorid in der ionischen Flüssigkeit BMIC zum Cellulose Furoat umgesetzt.^[114] Dieses Produkt zeigte eine schlechte Löslichkeit in gängigen Medien und daher wurde, um ein gut prozessierbares Produkt zu erhalten, anstatt Cellulose als Edukt Hydroxyethylcellulose eingesetzt. In einer vorangehenden Arbeit wurden die Darstellung und Charakterisierung von Hydroxyethylcellulose Furoat und des nachfolgend veresterten Derivats **Hydroxyethylcellulose Furoat Acetat (0)** bereits beschrieben.^[92] Der DS an Furoylgruppen des Derivats beträgt $DS_F=1.5$ und der DS an Acetylgruppen $DS_{Ac}=1.5$. Es wurden weitere Charakterisierungen des Acetats vorgenommen. Die thermische Stabilität des Derivats wurde untersucht, da die Temperaturen, bei denen die Diels-Alder und die *retro* Diels-Alder Reaktion ablaufen, die eingesetzten Komponenten nicht verändern dürfen. Mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) wurde eine Zersetzungstemperatur von 277°C bestimmt. Für HEC wurde eine Zersetzungstemperatur



von 240°C ermittelt. Durch Derivatisierung von Cellulose sinkt die Zersetzungstemperatur gewöhnlich oder bleibt gleich.^[124] Doch die Molmasse des Derivats und dessen Kristallinität üben auch einen Einfluss auf die Zersetzungstemperatur aus. Eine Reduzierung der Molmasse bedingt eine Verminderung der Zersetzungstemperatur.^[10] Das Gleiche gilt auch für die Kristallinität.^[10, 124] Im Umkehrschluss lässt sich so die erhöhte Zersetzungstemperatur von Hydroxyethylcellulose Furoat Acetat erklären. Die Molmasse der Derivats ist deutlich höher als die von HEC. Abbildung 6 zeigt die Bestimmung des Zersetzungspunktes. Wie zu erkennen ist, entspricht der durch Extrapolation erhaltene Schnittpunkt der Zersetzungstemperatur der Probe. Es gibt noch weitere Zersetzungspunkte bei höheren Temperaturen, bei denen weitere Teile des Cellulosederivats zerfallen. Als maximale Einsatztemperatur des Werkstoffs gilt der erste Zersetzungspunkt, da die Probe ab diesem Zeitpunkt Veränderungen durchläuft.

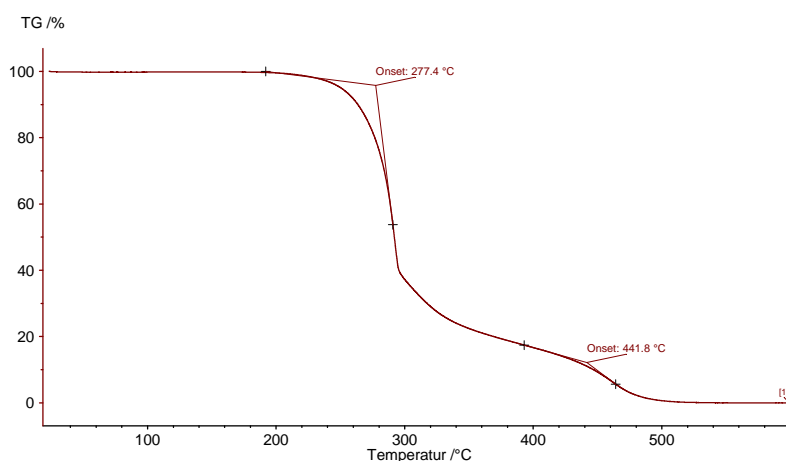
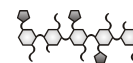


Abb. 6: Bestimmung der Zersetzungstemperatur von Hydroxyethylcellulose Furoat Acetat.

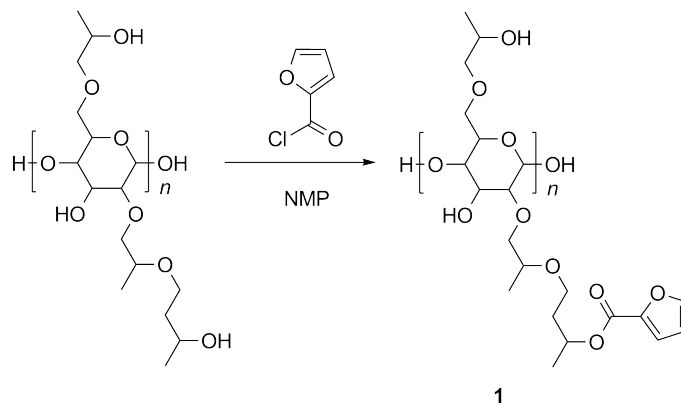
Das Produkt **0** zeigt eine schlechte Löslichkeit in den meisten Medien. Es ist anfangs in Chloroform löslich, nach einer Lagerzeit von ca. 12 Monaten lässt die Löslichkeit jedoch nach. Dieses Problem soll durch den Einsatz von HPC behoben werden, da diese besser löslich ist als HEC.

3.1.2 Hydroxypropylcellulose Furoate

HPC ist im Gegensatz zu HEC in vielen organischen Lösemitteln, wie beispielsweise Chloroform, Dichlormethan, Aceton oder NMP löslich.^[125] Die zusätzliche Methylgruppe der Seitenkette stört die dichte Packung der HEC, verursacht durch Wasserstoffbrückenbindungen. HPC ist daher besser zugänglich für Lösemittelmoleküle. Die Synthese des HPC-Derivats soll analog der Synthese des HEC-Derivats erfolgen, da wie bereits beschrieben, die Dar-



stellungsmethode einen starken Einfluss auf die Eigenschaften des Produktes ausübt.^[121] Nach Lösen von HPC in NMP wurde 2-Furoylchlorid zugegeben und für 24 Stunden bei RT gerührt. Das Produkt **Hydroxypropylcellulose Furoat (1)** wurde in Methanol gefällt und gewaschen, und als weißer Feststoff in 88 % Ausbeute erhalten.



Schema 5: Darstellung von Hydroxypropylcellulose Furoat.

Die in Schema 5 dargestellten Cellulosederivate geben eine mögliche Verteilung der Substituenten wieder. Die Bestimmung der genauen Verteilung der Substituenten war nicht möglich, da kein hoch aufgelöstes $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Produkts aufgenommen werden konnte. Zudem sind die Gruppen statistisch über das Cellulosemolekül verteilt, so dass eine genaue Wiedergabe der Struktur nicht möglich ist. Daher werden alle weiteren Cellulosederivate in dieser Arbeit schematisch entsprechend der Substitutionsgrade abgebildet. Die Verteilung der Substituenten wird anhand der Reaktivität der Hydroxygruppen der Cellulose lediglich abgeschätzt. Eine genaue Einhaltung des DS wird bei gebrochenen Zahlen in den Schemata ebenfalls vernachlässigt und der DS auf- oder abgerundet, d.h. dass bei einem DS von 1.2 lediglich ein Substituent gezeichnet wird. Die in Abbildung 6 dargestellten IR-Spektren geben den Reaktionsfortschritt der Hydroxypropylcellulose Furoat Synthese wieder.

Abbildung 6 zeigt die IR-Spektren von Hydroxypropylcellulose Furoat nach Reaktionszeiten von 24 Stunden, 48 Stunden und 72 Stunden. Das Signal der Methylengruppen bei 2874 cm^{-1} bleibt unverändert, da diese durch die Reaktion nicht beeinflusst werden. Das Signal der Hydroxygruppe bei 3433 cm^{-1} nimmt leicht ab, während das Signal der Carbonylgruppe bei 1717 cm^{-1} zunimmt, da die Hydroxygruppen verestert werden. Der Substitutionsgrad steigt also mit der Reaktionsdauer bis zu einem konstanten Wert an. Nach 72 Stunden war kein wesentlicher Anstieg mehr festzustellen. Um den Substitutionsgrad an Furoylgruppen einzustellen, kann neben der Reaktionsdauer auch die Menge an zuge-

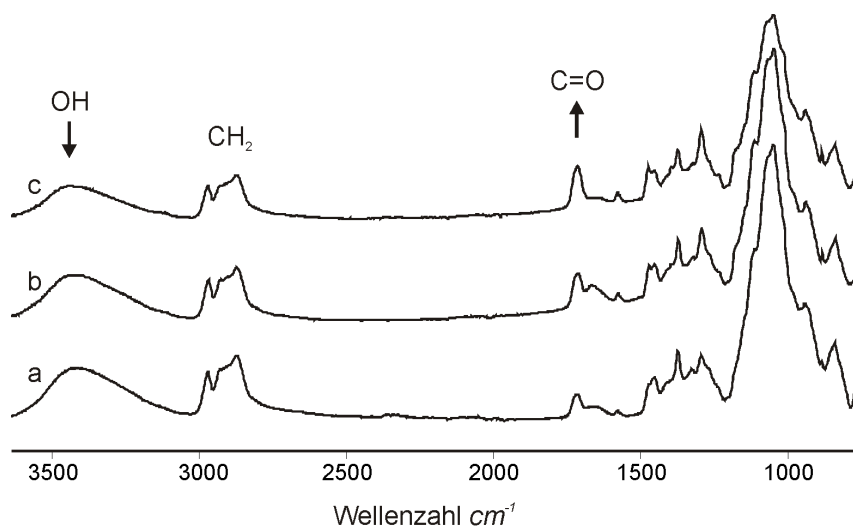
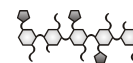
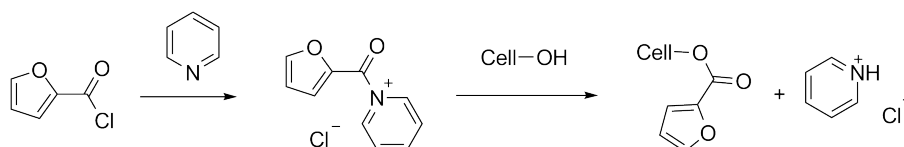


Abb. 7: Infrarotspektren der Reaktion nach 24 (a), 48 (b) und 72 Stunden (c) (Reflexionsspektren aufgezeichnet bei RT, normiert auf das Signal der Methylengruppe bei 2800 cm^{-1}).

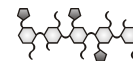
gebenem 2-Furoylchlorid variiert oder Pyridin der Reaktion zugesetzt werden. Der Einsatz von Pyridin vermeidet die Verwendung von Stickstoffgas zum Austreiben des entstehenden HCl Gases, da es als Säurefänger fungiert. Zudem wirrer DS an Furoyl-Seitenketten erhöht, da es mit Furoylchlorid ein Acyl-Pyridinium-Salz bildet. Dieses stellt während der Veresterung eine bessere Abgangsgruppe dar. Dies wurde bereits durch Experimente verschiedener Arbeitsgruppen belegt.^[25, 121]



Schema 6: Veresterung von Cellulose unter Anwesenheit von Pyridin.

Der Einsatz von Pyridin ermöglicht das Erzielen hoher Substitutionsgrade. Da ein DS kleiner 1 erzielt werden und die Synthese und das erhaltene Produkt vergleichbar zum HEC-Derivat sein sollten wurde darauf verzichtet. Es wurden daher 1.3 äq., 3.5 äq. und 6.6 äq. Furoylchlorid pro Äquivalent Cellulose eingesetzt und nach jeweils 18, 24, 41, 48, 65 und 72 Stunden eine Probe gezogen und aufgereinigt.

Zur Bestimmung des Substitutionsgrades werden in der Literatur verschieden Verfahren beschrieben. Der DS kann zum Beispiel per Viskosimetrie,^[121] durch die säurekatalysierte Hydrolyse der Derivate^[13] oder mittels NMR Spektroskopie ermittelt werden. Um die letztgenannte Methode anwenden zu können, wurden die Derivate mit Propionylchlorid zum Propionat verestert, um die Löslichkeit der Derivate in gängigen organischen Medien zu steigern. Mithilfe der $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Derivate konnte der DS wie später erläutert



mittels Gleichung (3.2) (auf Seite 27) berechnet werden. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Derivate und deren DS_F nach 73 Stunden Reaktionsdauer wieder.

Abbildung 8 zeigt eine Auftragung der DS-Werte der Derivate gegen die Reaktionsdauer.

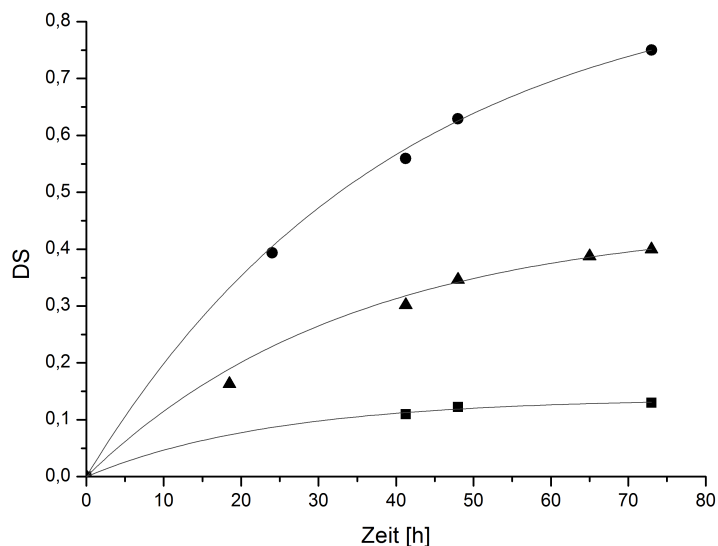


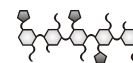
Abb. 8: DS_F in Abhängigkeit der Zeit für die Reaktion von HPC mit 1.3 äq. (■), 3.0 äq. (▲) und 6.6 äq. (●) 2-Furoylchlorid.

Tabelle 3: Übersicht über die Hydroxypropylcellulose Furoate nach 73 Stunden Reaktionsdauer.

Probe	Äquivalente Furoylchlorid	DS_F
1-a	1.3	0.13
1-b	3.0	0.4
1-c	6.6	0.75

Ähnliche Substitutionsgrade werden auch in der Literatur für die Umsetzung von Cellulose^[121] und HEC^[92] mit 2-Furoylchlorid beschrieben. Es ist also davon auszugehen, dass ein analoges Verhalten für die Veresterung verschiedener Cellulosederivate zu erwarten ist.

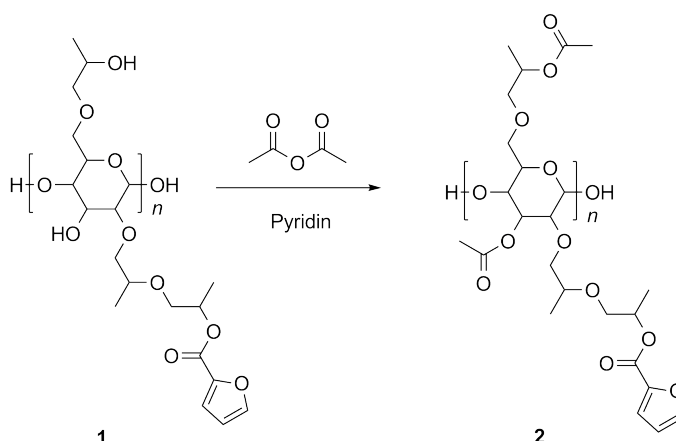
Es wurden nach meinem Wissen noch keine Hydroxypropylcellulose Furoate in der Literatur beschrieben. Der Anteil an Furoylseitenketten beeinflusst die physikalischen Eigenschaften des Cellulosederivates und die des späteren Netzwerkes. Der DS ann, wie gezeigt,



durch die Reaktionsbedingungen eingestellt werden. Es wurde bereits beschrieben, dass die Bioabbaubarkeit von Cellulose durch die Veresterung zum Furoat bis zur Resistenz verringert wird.^[121] Ein ähnlicher Effekt könnte für Hydroxypropylcellulose Furoat erwartet werden.

Hydroxypropylcellulose Furoat wurde weiter zum **Hydroxypropylcellulose Furoat Acetat** und zum **Hydroxypropylcellulose Furoat Propionat** umgesetzt, da **1** eine schlechte Löslichkeit in gängigen Medien zeigt. Um die Prozessierbarkeit zu erhöhen, wurden die restlichen Hydroxygruppen des HPC-Derivat weiter verestert. Somit werden die Wasserstoffbrücken aufgebrochen und damit steigt die Löslichkeit des Produktes.

Zu diesem Zweck wurde das HPC-Furoat **1** mit Acetanhydrid zum Acetat, dem einfachsten Ester, umgesetzt. Dies erfolgte analog einer Vorschrift zur Acetylierung von unsubstituierter HPC von GRAY und TSENG.^[37] Man erhält **Hydroxypropylcellulose Furoat Acetat** (**2**) als einen klebrigen weißen Feststoff in 96% Ausbeute.



Schema 7: Darstellung von Hydroxypropylcellulose Furoat Acetat.

Lösungsversuche der Probe zeigten, dass das Derivat in Aceton, Chloroform und Pyridin anfangs sehr gut löslich ist. Durch Alterung der Probe lässt die Löslichkeit jedoch nach. Es wurde auch bereits festgestellt, dass Lösemittelreste in das Cellulosederivat eingebettet werden, die als Weichmacher fungieren und die Probe steifer und brüchiger wird, wenn das gesamte Lösemittel entfernt wird.^[123] Da es sich bei diesem Produkt um eine duktile Substanz handelt, konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden, aber dennoch zeigt die verringerte Löslichkeit, dass die Probe nach Entfernen des Lösemittels dichter gepackt und somit für Lösemittelmoleküle schlechter zugänglich ist. Dies erklärt die Abnahme der Löslichkeit bei längerer Lagerung. Da die Löslichkeit in Chloroform erhalten bleibt, konnte eine NMR-spektroskopische Analyse der Substanz durchgeführt werden. Abbildung 9 zeigt das ¹H-NMR Spektrum von **2**.

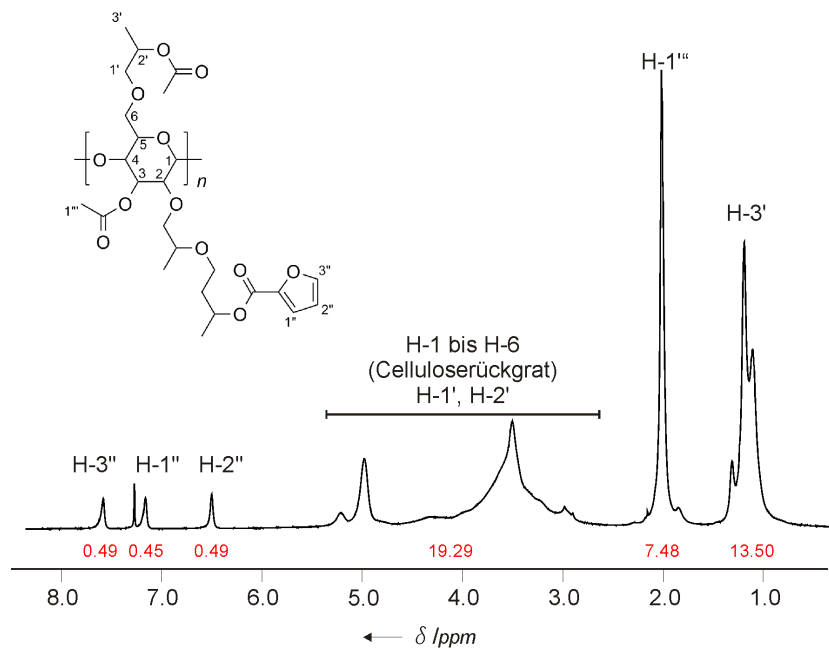
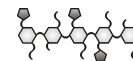


Abb. 9: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **2** in CDCl_3 bei RT.

Die Signale bei 7.58 ppm, 7.16 ppm und 6.50 ppm werden von den aromatischen Protonen der Furoyl-Gruppe erzeugt ($\text{H-3}''$, $\text{H-1}''$ und $\text{H-2}''$). Das Celluloserückgrat erzeugt das Multiplett bei 5.30 bis 2.75 ppm. Auch die Methylen-Protonen der Hydroxypropyl-Seitenketten fallen in diesen Bereich ($\text{H-1}'$ und $\text{H-2}'$). Das Singulett bei 2.03 ppm wird von der Acetatgruppe verursacht ($\text{H-1}'''$) und das Signal bei 1.33 bis 1.12 ppm von den Acetatgruppen der Hydroxypropyl-Seitenketten ($\text{H-3}'$).

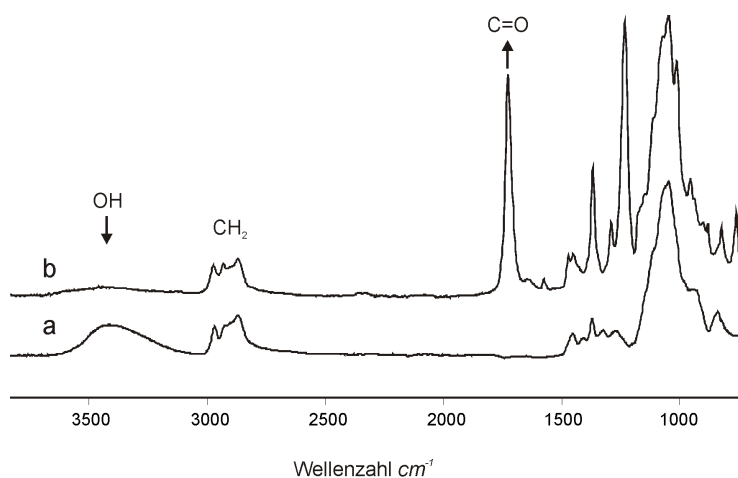
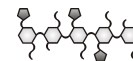


Abb. 10: IR Spektren von HPC (a) und **2** (b) (Reflexionsspektren aufgezeichnet bei RT, normiert auf das Signal der Methylengruppe bei 2800 cm^{-1}).



Das in Abbildung 10 dargestellte IR Spektrum zeigt, dass die OH-Schwingung bei ca. 3433 cm^{-1} verschwunden ist, d.h. es wurden alle Hydroxygruppen umgesetzt. Das Signal bei 2874 cm^{-1} wird durch die Methylengruppen erzeugt und bleibt bei der Umsetzung unverändert. Die entstandene Carbonylgruppe verursacht das Signal bei 1717 cm^{-1} .

Die Berechnung des Substitutionsgrades erfolgt unter der Voraussetzung, dass alle Hydroxygruppen der Cellulose verestert wurden, was durch das IR Spektrum bestätigt wurde. Mithilfe der Integrale ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 9) der Protonen der Furoylgruppe H-1'', H-2'' und H-3'' bei 7.58 bis 6.50 ppm und der Wasserstoffatome der Acetylgruppen des Acetats H-1''' bei 2.03 ppm, kann der Substitutionsgrad der jeweiligen Substituenten nach Gleichung (3.1) berechnet werden. Die Berechnung wird hierbei für eine Glukoseeinheit durchgeführt.

$$DS_F = \frac{\frac{\int F}{n_F}}{\frac{\int F}{n_F} + \frac{\int Ac}{n_{Ac}}} \cdot 3 \quad (3.1)$$

Die Variable $\int X$ steht hierbei für den Integralwert der Gruppe X und n_X steht für die Anzahl der Protonen der Gruppe X. In diesem Fall also:

$$\int F = 1.5, \quad n_F = 3$$

$$\int Ac = 7.5, \quad n_{Ac} = 3$$

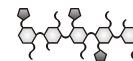
Eingesetzt in Gleichung (3.1) erhält man die DS-Werte

$$DS_F = 0.5$$

$$DS_{Ac} = 3 - DS_F = 2.5$$

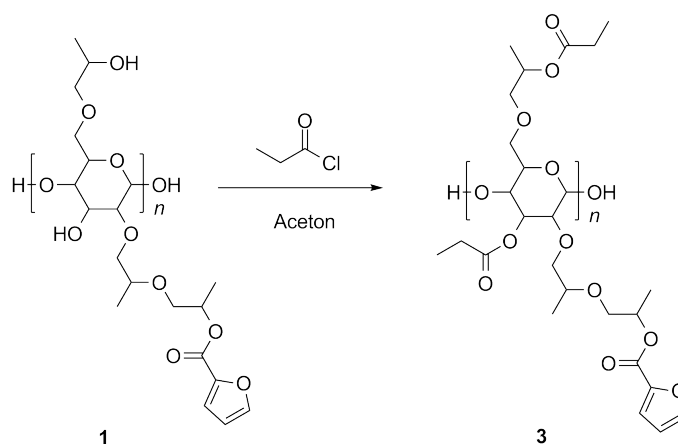
Mittels thermogravimetrischer Analyse wurde eine Zersetzungstemperatur von 193°C bestimmt, während für HPC eine Zersetzungstemperatur von 308°C ermittelt wurde. Die thermische Stabilität nimmt also stark ab. Die Ursache hierfür könnte eine Abnahme der Kristallinität oder eine schlechte Stabilität der Ester sein. Das Furoat wurde auch alternativ zum **Hydroxypropylcellulose Furoat Propionat** weiter verestert. Somit ist ein Vergleich der beiden Ester möglich.

GRAY *et al.* vermuteten, dass Hydroxypropylcellulose Acetat überhalb von 164°C thermotrope flüssigkristalline Phasen ausbildet.^[37] Basierend auf diesen eigenen Beobachtungen



und der Aussage von FLORY 1956, dass Polymere mit steifen linearen Seitenketten geordnete Phasen in der Schmelze und konzentrierten Lösungen bilden, trieben GRAY *et al.* die Forschung im Gebiet der thermotropen Flüssigkristalle voran und entdeckten Hydroxypropylcellulose Propionat als thermotropen Flüssigkristall.^[126] Im Rahmen dieser Arbeit wurde Hydroxypropylcellulose Furoat weiter zum Hydroxypropylcellulose Furoat Propionat verestert, um mögliche thermotrope Eigenschaften und die damit verbundenen Vorteile für das spätere Netzwerk zu erforschen.

Das HPC-Furoat **1** wurde hierfür analog zur Literaturangabe mit Propionylchlorid versetzt.^[126] Man erhält **Hydroxypropylcellulose Furoat Propionat (3)** als einen klebrigen weißen Feststoff in 70% Ausbeute.



Schema 8: Darstellung von Hydroxypropylcellulose Furoat Propionat.

Alternativ besteht die Möglichkeit Propionsäureanhydrid statt dem entsprechenden Säurechlorid einzusetzen. Die Reaktion wird in diesem Fall in Pyridin durchgeführt und DMAP als Katalysator zugesetzt. Bei der Verwendung von Propionylchlorid muss auf eine kurze Reaktionszeit geachtet werden oder der Chlorwasserstoff aus der Reaktion entfernt werden. Dies kann durch Ausgasen oder den Zusatz von beispielsweise Natriumacetat erfolgen. Da bei dieser Reaktion nach kurzer Zeit eine vollständige Acylierung erfolgt, kann auf zusätzliche Maßnahmen verzichtet werden. Es wurden bei beiden Routen ähnliche Werte für DS und Ausbeute erhalten. Da die Reaktion mit Propionylchlorid unter milden Bedingungen und sehr schnell abläuft, wurde diese Route gewählt.

In Abbildung 11 wird das ¹H-NMR Spektrum von Hydroxypropylcellulose Furoat Propionat dargestellt.

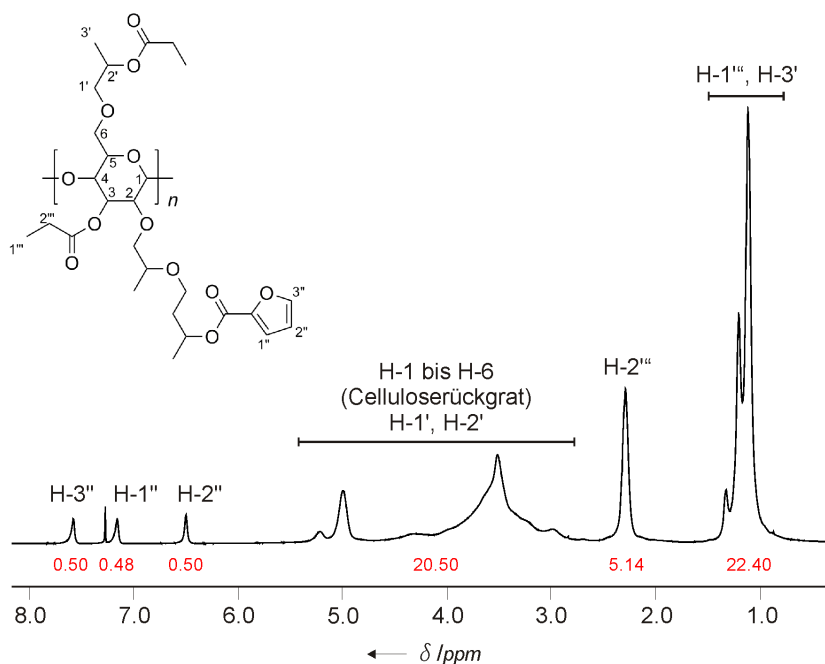
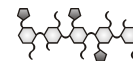
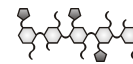


Abb. 11: ¹H-NMR Spektrum von **3** in CDCl₃ bei RT.

Die aromatischen Protonen der Furoyl-Gruppe erzeugen die Signale bei 7.57 ppm (H-3''), 7.16 ppm (H-1'') und 6.50 ppm (H-2''). Das Celluloserückgrat verursacht das Multiplett bei 5.30 bis 2.75 ppm. Auch die Methylen-Protonen der Hydroxypropyl-Seitenketten fallen in diesen Bereich (H-1' und H-2'). Die Methylen-Protonen der Propionyl-Substituenten (H-2''') erzeugen ein breites Singulett bei 2.29 ppm. Die Acetyl-Wasserstoffatome der Propionylgruppe (H-1''') und der Hydroxypropylgruppe (H-3') verursachen das Multiplett bei 1.32 bis 1.12 ppm.

Der Substitutionsgrad kann, wie bei Hydroxypropylcellulose Furoat Acetat beschrieben, mittels ¹H-NMR Spektrum berechnet werden. Voraussetzung ist, dass alle Hydroxygruppen verestert wurden. Dies wurde durch IR-Spektroskopie bestätigt.

In diesem Fall ist die Berechnung des DS etwas schwieriger, da die Hydroxypropylprotonen im Bereich 1.32 bis 1.12 ppm von anderen Protonen überlagert werden. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Signale der Furoylgruppe bei 7.57 ppm, 7.16 ppm und 6.50 ppm sowie des Signals der Methylenprotonen der Propionylgruppe bei 2.29 ppm. Man erhält man die DS-Werte nach folgender Gleichung:



$$DS_F = \frac{\frac{\int F}{n_F}}{\frac{\int F}{n_F} + \frac{\int Pr}{n_{Pr}}} \cdot 3 \quad (3.2)$$

Die Herleitung der Gleichung wird auf Seite 104 beschrieben. Die Werte

$$\int H_F = 1.5, \quad n_F = 3$$

$$\int H_{Pr} = 5, \quad n_{Pr} = 2$$

eingesetzt in Gleichung (3.2) liefern die Substitutionsgrade

$$DS_F = 0.5$$

$$DS_{Pr} = 3 - DS_F = 2.5.$$

Das Cellulosederivat ist ein knetartiger, weißer Feststoff, der in Ethanol, Chloroform und Pyridin löslich ist. Durch Alterung der Probe lässt die Löslichkeit in Ethanol nach. Es handelt sich bei Hydroxypropylcellulose Propionat um einen thermotropen Flüssigkristall. Wie Tests zeigen, geht dieses Verhalten mit zunehmendem Substitutionsgrad an Furoylgruppen verloren.

Tabelle 4: Thermotrope Flüssigkristallinität (LC_{th}) in Abhängigkeit des DS_F .

Probe	DS_F	LC_{th}
3-a	0.1	+
3-b	0.2	+
3-c	0.4	-

Abbildung 12 zeigt die Farbänderung von Hydroxypropylcellulose Furoat Propionat mit einem $DS_F = 0.1$ in Abhängigkeit der Temperatur. Das Derivat ist blau bei Raumtemperatur. Die Farbänderung verläuft über grün und gelb zu rot bei 85°C . Ab diesem Wert ist keine weitere Farbänderung mehr bei weiterer Temperaturerhöhung zu beobachten. Beim Abkühlen wechseln die Farben wieder über gelb und grün zu blau.

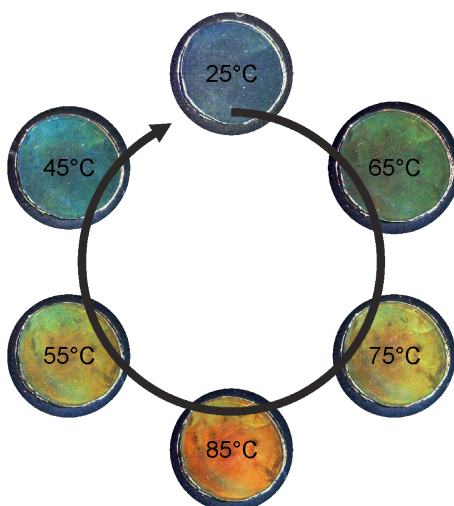
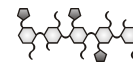


Abb. 12: Farbänderung von Hydroxypropylcellulose Furoat Propionat ($DS_F=0.1$) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Zersetzungstemperatur des Derivats wurde thermogravimetrisch zu 318°C bestimmt. Diese hohe thermische Stabilität von **3** wird durch die flüssigkristalline Eigenschaft des Derivats hervorgerufen.

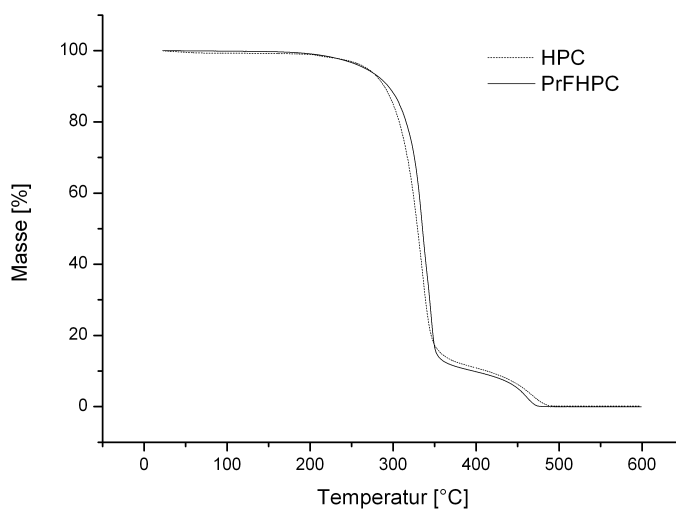
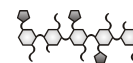


Abb. 13: TG-Kurven von **3** und HPC.

Die Zersetzungstemperatur von **3** liegt deutlich höher als die des Acetats mit 193°C und auch etwas höher als die von HPC mit 308°C . Das Produkt ist demnach sehr temperaturstabil. Da es sich bei **2** und **3** um einander sehr ähnliche Ester handelt, kann die molare Masse als Begründung ausgeschlossen werden. Eine unterschiedliche Kristallinität der De-

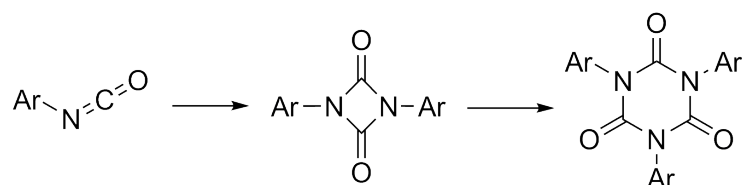


riate wäre eine mögliche Ursache für den großen Unterschied in der thermischen Stabilität. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die geordnete Struktur des Derivats aufgrund des thermotrop flüssigkristallinen Verhaltens zu einer erhöhten thermischen Stabilität führt. Abbildung 13 zeigt die TG-Kurve von **3** im Vergleich zu HPC.

Durch die geordnete Struktur des Cellulosederivats wäre es vielleicht möglich, diese Ordnung im Netzwerk zu bewahren, wodurch sich neue mögliche Eigenschaften und Einsatzgebiete für diese Materialien ergeben.

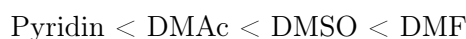
3.2 Furyl Carbamate

Die Diels-Alder-Reaktivität einer Komponente wird stark durch ihre Substituenten beeinflusst. Die Carbonylgruppe in Nachbarschaft zum Dien senkt die Diels-Alder-Reaktivität der Furoate herab. Durch den -M-Effekt und den -I-Effekt wird die Elektronendichte des Furans vermindert und somit die Bandlücke zwischen HOMO des Diens und LUMO des Dienophils vergrößert.^[52, 74] Um eine bessere Reaktivität des Diens zu erreichen muss der elektronenziehende Effekt der Carbonylgruppe verhindert werden. Durch den Einsatz von Furylisocyanat statt Furoylchlorid wird die Carbonylgruppe durch ein Heteroatom (Stickstoff) abgeschirmt. Somit steigt die Reaktivität des Diens an. Isocyanate sind hydrolyseempfindlich und reagieren mit Wasser zu Harnstoff. Daher muss auf Wasserausschluss geachtet werden. Aromatische Isocyanate neigen zudem dazu cyclische Dimere und Trimere zu bilden,^[127, 128] wie in Schema 9 dargestellt.



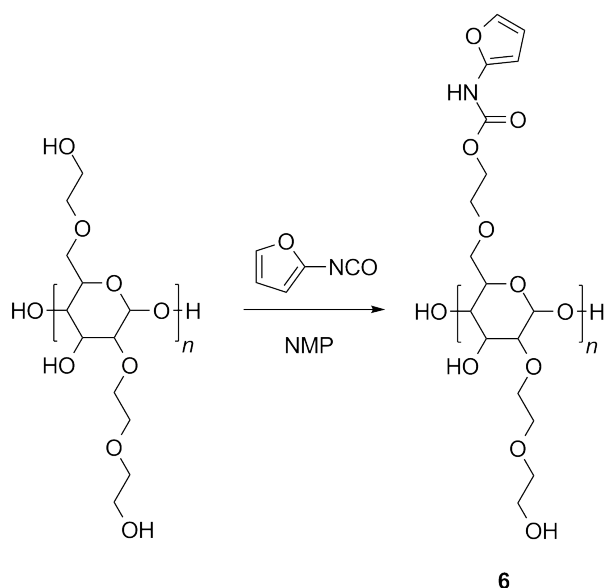
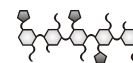
Schema 9: Schematische Darstellung der Trimerbildung von aromatischen Isocyanaten.

Furylisocyanat reagiert bis zum Trimer.^[129] Dabei fördern Lösemittel die Trimerbildung unterschiedlich stark. Die Neigung zur Trimerbildung steigt in folgender Reihe an:^[128]



3.2.1 Hydroxyethylcellulose Furylcarbamate

Um die Oligomerisierung des Isocyanats zu vermeiden wurde die Darstellung von **6** in NMP durchgeführt. Furylisocyanat (**5**) wurde gemäß Literatur^[130] aus Furylazid (**4**) synthetisiert und mit getrockneter Hydroxyethylcellulose umgesetzt. Man erhält das Produkt **Hydroxyethylcellulose Furylcarbamate (6)** als beigefarbenen Feststoff.



Schema 10: Darstellung von Hydroxyethylcellulose Furylcarbamate.

In Abbildung 14 wird das IR-Spektrum von **6** dargestellt. Das Signal bei 1718 cm^{-1} bestätigt die Urethanbildung, die Reaktion war somit erfolgreich. Es ist auch das Entstehen einer N-H-Schwingung bei 3243 cm^{-1} zu erkennen. Am Absinken der Intensität des Signals der Hydroxygruppe bei 3375 cm^{-1} ist zu erkennen, dass diese umgesetzt wurde.

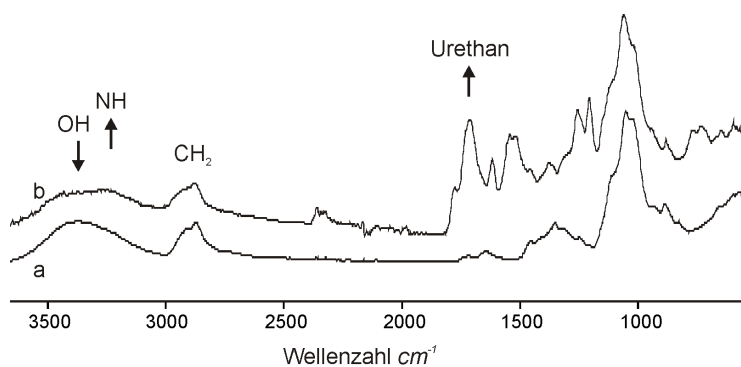
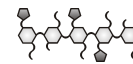
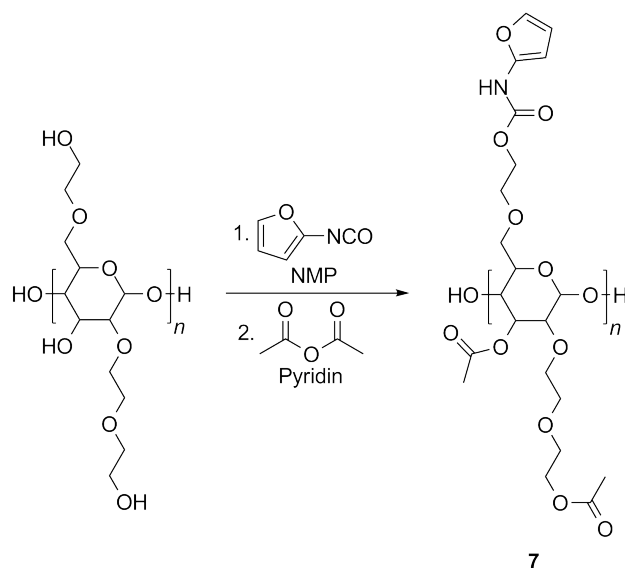


Abb. 14: IR Spektren von HEC vor (a) und nach Umsetzung mit Furfurylisocyanat zu **6** (b) (Reflexionsspektren aufgezeichnet bei RT, normiert auf das Signal der Methylengruppe bei 2800 cm^{-1}).

Das Derivat erweist sich allerdings nach dem Trocknen als völlig unlöslich in gängigen Lösemitteln, weshalb kein NMR-Spektrum aufgezeichnet werden konnte. Es wurden verschiedene Synthesewege verfolgt, dennoch wurde kein lösliches Produkt erhalten. Die restlichen Hydroxygruppen des Carbamats wurden weiter zum **Hydroxyethylcellulose Furylcarbamate Acetat (7)** umgesetzt, um die intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken zu lösen und damit die Löslichkeit zu steigern. Es konnte jedoch kein positiver Effekt auf die Löslichkeit festgestellt werden.



Aufgrund der mangelnden Löslichkeit von Hydroxyethylcellulose Furylcarbammat wurde zur Darstellung des Acetats nicht das Produkt **6** verestert, sondern die Syntheseschritte nacheinander in einer Eintopfreaktion ohne Aufreinigung durchgeführt. Das heißt, Hydroxyethylcellulose wurde unter Stickstoffatmosphäre in absolutem NMP mit Furylisocyanat und anschließend mit Pyridin und Essigsäureanhydrid umgesetzt.



Schema 11: Darstellung von Hydroxyethylcellulose Furylcarbammat Acetat.

Das erhaltene Produkt **7** ist unlöslich, deshalb wurde kein NMR-Spektrum, sondern nur ein IR-Spektrum aufgezeichnet, welches in Abbildung 15 dargestellt wird.

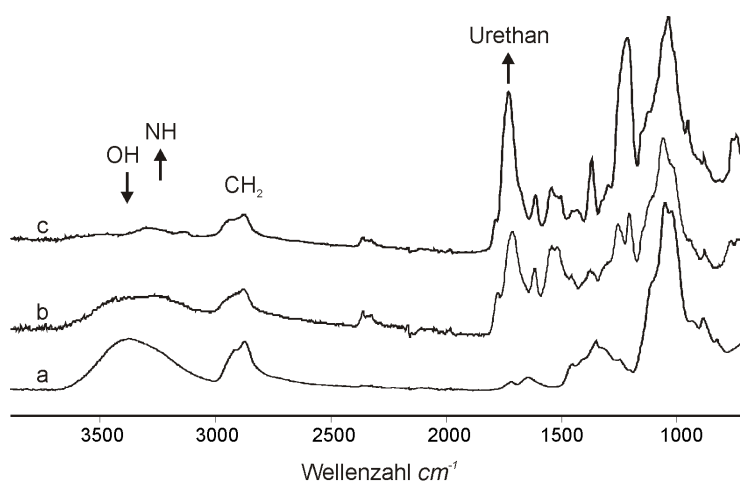
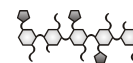


Abb. 15: IR Spektren von HEC (a), **6** (b) und **7** (c) (Reflexionsspektren aufgezeichnet bei RT, normiert auf das Signal der Methylengruppe bei 2800 cm^{-1}).

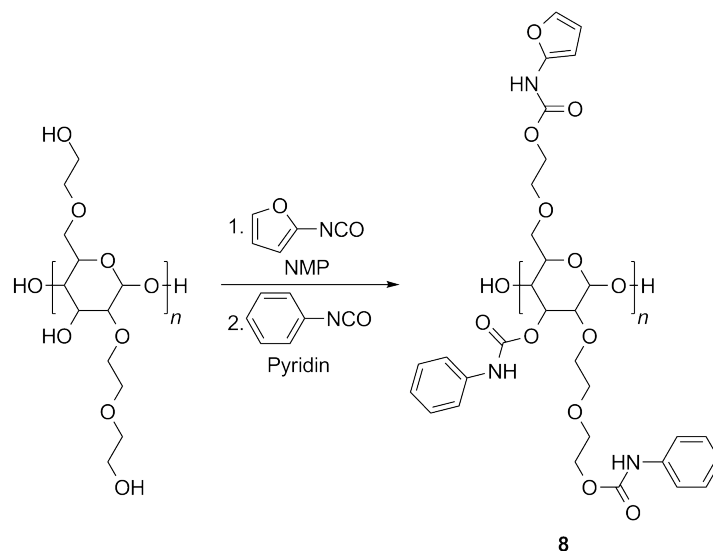


Es ist ein Anstieg des Signals bei 1732 cm^{-1} zu erkennen, welches durch die Carbonylgruppe verursacht wird. Das OH-Signal ist vollständig verschwunden, lediglich die N-H-Schwingung ist bei 3279 cm^{-1} zu sehen. Die Umsetzung war also vollständig. Durch das Auflösen der Wasserstoffbrückenbindungen sollte daher eine gute Löslichkeit des Derivats zu erwarten sein. Zudem handelt es sich um eine heterogene Synthese, was, wie bereits beschrieben, ebenfalls Einfluss auf die Eigenschaften des Produktes hat.^[13, 122]

Es wurde auf weitere Charakterisierungen des Derivats verzichtet, da dieses für den Einsatz in der Netzwerkbildung ungeeignet ist.

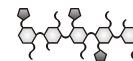
Bei dem Produkt **7** handelt es sich um ein Mischderivat aus Carbamat und Ester. Bei den gut prozessierbaren HPC-Derivaten **2** und **3** handelt es sich bei beiden Substituenten um Ester. Daher wurde **6** alternativ mit Phenylisocyanat zum **Phenyl Furyl Hydroxyethylcellulosecarbamate (8)** umgesetzt, um mit einem reinen Carbamat eine bessere Löslichkeit zu erzielen.

Bei dem Furyl-Substituenten handelt es sich um einen Aromaten. Um eine bessere Löslichkeit des Endproduktes zu erreichen, wurde das Cellulose Furylcarbamate mit einem weiteren aromatischen Isocyanat umgesetzt. Phenylisocyanat reagiert wie auch Furylisocyanat zum cyclischen Trimer. Das Dimere ist nicht stabil und reagiert je nach Bedingungen weiter zum Trimer oder zerfällt wieder zum Monomer.^[128] Frisch hergestelltes Hydroxyethylcellulose Furylcarbamate wurde daher in Pyridin mit Phenylisocyanat umgesetzt, da in diesem Lösemittel die Neigung zur Trimerbildung weniger stark ausgebildet ist.



Schema 12: Darstellung von Phenyl Furyl Hydroxyethylcellulosecarbamate.

Das Produkt **8** ist entgegen der Erwartung unlöslich, so dass kein NMR-Spektrum aufgezeichnet werden konnte. Das IR-Spektrum, welches in Abbildung 16 dargestellt ist, zeigt



jedoch, dass die Addition des Phenylisocyanat erfolgreich abgelaufen ist.

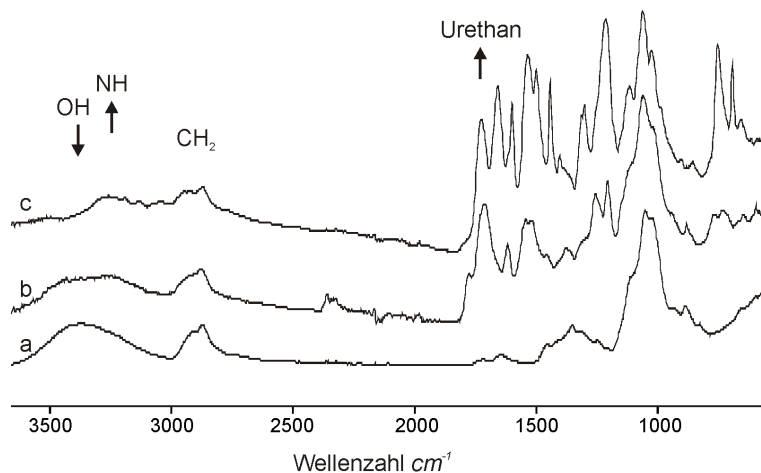
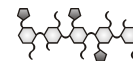


Abb. 16: IR Spektren von HEC (a), **6** (b) und **8** (c) (Reflexionsspektren aufgezeichnet bei RT, normiert auf das Signal der Methylengruppe bei 2800 cm^{-1}).

Das Signal der Urethangruppe bei 1729 cm^{-1} hat an Intensität zugenommen und bei 3264 cm^{-1} sind lediglich die N-H-Schwingungen zu erkennen und keine O-H-Schwingungen mehr. Es wurden also alle Hydroxygruppen umgesetzt und somit alle Wasserstoffbrückenbindungen gelöst. Dennoch erwies sich das Derivat als völlig unlöslich. Die Ursache für diese Unlöslichkeit muss in der Verwendung der Furylgruppe liegen, da sowohl das Acetat, als auch das Phenylcarbamate unlösliche Derivate sind. Es wurde bereits mehrfach berichtet, dass Furylisocyanat in Kontakt mit Luft polymerisiert.^[131, 132] Einige Furylcarbamate tautomerisieren zudem, da die Urethangruppe in direkter Nachbarschaft zum Furanring steht.^[131] Dieses Verhalten könnte auch bei den cellulosischen Furylcarbamaten auftreten und somit zu deren Unlöslichkeit führen, da die Lösemittelmoleküle nicht in das Netzwerk eindringen können. Daher kommen Furyl-Derivate nicht für die Bildung thermo-reversibler Netzwerke in Frage. Um die Idee der Carbamate dennoch weiter zu verfolgen, wurde Cellulose mit Furfurylisocyanat umgesetzt. Dieses besitzt eine zusätzliche Methylengruppe zwischen dem Furanring und der Isocyanatgruppe.

3.3 Furfuryl Carbamate

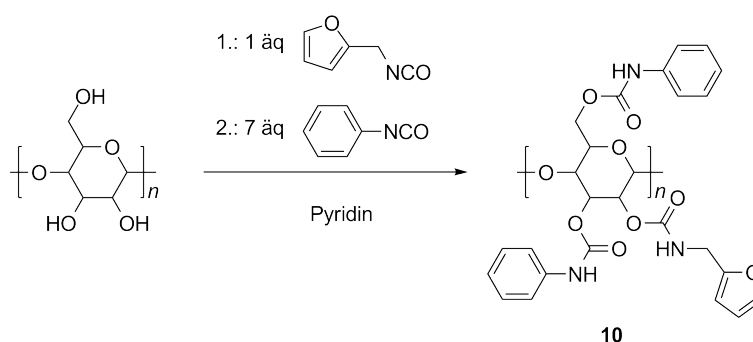
Furfuryl findet großen Einsatz in Diels-Alder Systemen aufgrund seiner hohen Reaktivität.^[45, 62, 63] Furfurylcarbamate wurde in der Literatur bereits 1890 beschrieben,^[133] Furfurylisocyanat erstmals 1989 durch QILLEROU.^[131] Ähnlich wie Furylisocyanat polymerisiert es bei Anwesenheit von sauren Verunreinigungen, ist aber stabiler als Furylisocyanat.^[131] Durch die zusätzliche Methylengruppe ist es zudem etwas flexibler als das steife Furylisocyanat, was die Netzwerkbildung erleichtert, da das Dien als Reaktionspartner besser



zugänglich ist. Es reagiert jedoch bei geeigneten Bedingungen ebenfalls zum Trimer.^[129]

3.3.1 Furfuryl Cellulosecarbamate

Als Reaktionsmedium für die Darstellung von **10** wurde Pyridin gewählt, da dieses die Trimerbildung nicht so stark fördert wie andere Lösemittel und NMP nicht geeignet ist. Furfurylisocyanat (**9**) wurde gemäß der Literatur^[131] synthetisiert und mit Avicel in Pyridin umgesetzt. Im zweiten Schritt wurde analog der Literatur^[38] Phenylisocyanat im Überschuss zugegeben und das Produkt **Phenyl Furfuryl Cellulosecarbamate** als weißer, spröder Feststoff in 90% Ausbeute erhalten.

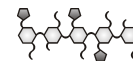


Schema 13: Darstellung von Phenyl Furfuryl Cellulosecarbamate.

Lösungsversuche der Probe zeigten, dass das Derivat in Aceton, Chloroform, Dichlormethan, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran und Pyridin anfangs sehr gut löslich ist. Durch Alterung der Probe über ein Jahr lässt die Löslichkeit jedoch in verschiedenen Lösemitteln nach. Weiterhin gut löslich ist das gealterte Derivat in Aceton, Chloroform und Tetrahydrofuran.

IR-spektroskopische Analysen bestätigen, dass alle Hydroxygruppen der Cellulose substituiert wurden. Die Schwingung der NH-Gruppe bei ca. 3300 cm^{-1} ist gegenüber der OH-Gruppe bei ca. 3400 cm^{-1} etwas verschoben und das Signal ist weniger breit als das der OH-Gruppe. Weiterhin zeigt das Signal bei ca. 1750 cm^{-1} , dass Carbonylgruppen eingeführt wurden. So ist eine schnelle Kontrolle des Reaktionsfortschritts möglich.

Abbildung 17 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Furfuryl Phenyl Cellulosecarbamate in deuteriertem DMSO. Das Multiplett bei 9.40 bis 9.10 ppm wird von den Wasserstoffatomen der Urethangruppen (H-1' und H-1'') erzeugt. Die aromatischen Wasserstoffatome des Phenylsubstituenten (H-2' bis H-4') verursachen den Signalhaufen bei 7.29 bis 6.71 ppm. Auch das Signal des Protons H-5'' des aromatischen Furfurylsubstituenten liegt in diesem Bereich.



Das Signal bei 6.31 ppm wird von H-4'' erzeugt und das Signal bei 6.17 ppm von H-3'', den restlichen beiden aromatischen Protonen der Furfurylgruppe. Das Celluloserückgrat erzeugt den Signalhaufen bei 5.00 bis 3.30 ppm, worin auch das Signal der Protonen der Methylengruppe des Furfurylsubstituenten (H-2'') fällt.

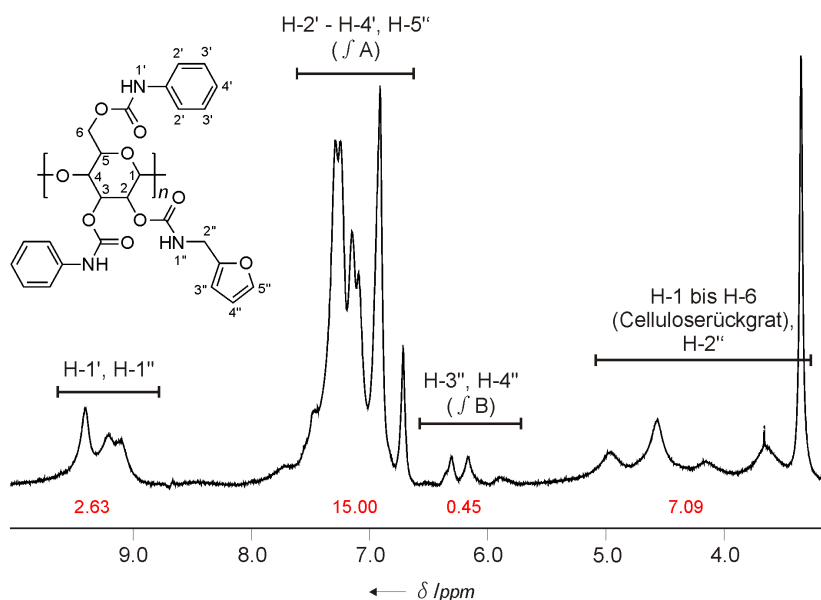


Abb. 17: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **10** in DMSO-d_6 bei RT.

Um den Substitutionsgrad an Furfuryl- und Phenylgruppen zu bestimmen, werden die Integrale $\int A$ und $\int B$ miteinander ins Verhältnis gesetzt. Integral $\int A$ enthält 5 Protonen der Phenylgruppe und ein Proton der Furfurylgruppe multipliziert mit dem jeweiligen DS. Integral $\int B$ enthält die beiden restlichen Protonen der Furfurylgruppe multipliziert mit DS_{Ff} . Die Herleitung der folgenden Gleichung (3.3) wird auf Seite 104 erklärt.

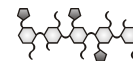
$$DS_{\text{Ff}} = \frac{7.5}{\frac{\int A}{\int B} + 2} \quad (3.3)$$

Somit ergibt sich

$$DS_{\text{Ff}} = 0.2$$

$$DS_{\text{Ph}} = 3 - DS_{\text{Ff}} = 2.8$$

Die Substitutionsgrade betragen $\text{DS}_{\text{Ff}}=0.2$ und $\text{DS}_{\text{Ph}}=2.8$.



Das Produkt ist, wie zu erwarten war, sehr temperaturstabil. Die durch Thermogravimetrie ermittelte Zersetzungstemperatur liegt bei 283°C. Im Vergleich zu unsubstituierter Cellulose mit einer Zersetzungstemperatur von 303°C, wurde diese nur geringfügig herabgesenkt. Abbildung 18 zeigt die TG-Kurve von Phenyl Furfuryl Cellulosecarbammat im Vergleich zu Avicel.

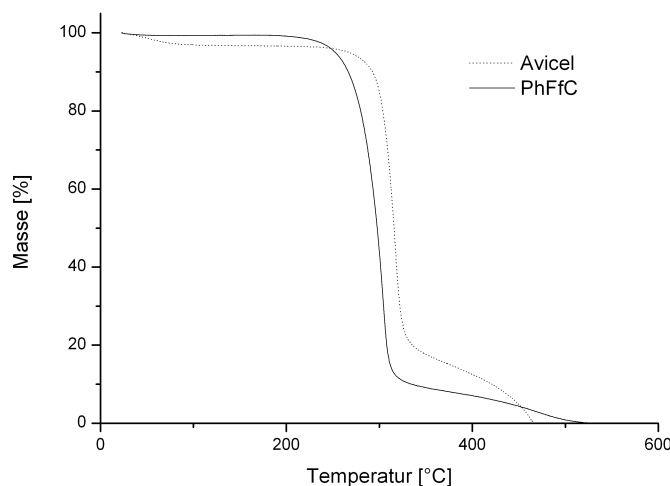
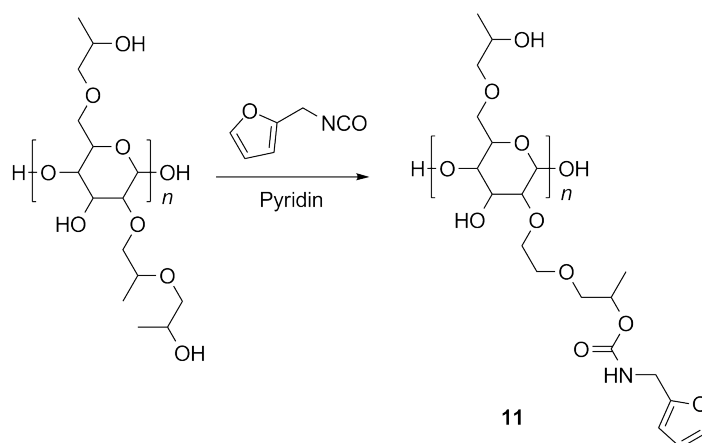
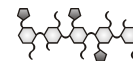


Abb. 18: TG-Kurve von **10** im Vergleich zu Cellulose.

Das Derivat ist gut löslich in gängigen Lösemitteln und ist temperaturstabil. Durch den Einsatz von Furfuryl anstatt Furoyl sollte es eine höhere Diels-Alder-Reaktivität als die Furoate zeigen. Das Produkt ist sehr spröde, während die HPC Derivate **2** und **3** sehr duktil sind. Zudem zeigen die HPC Derivate auch eine gute Löslichkeit und sind sehr temperaturstabil. Daher wurde HPC mit Furfurylisocyanat umgesetzt.

3.3.2 Hydroxypropylcellulose Furfurylcarbamte

Je nach Anwendung des späteren Netzwerks bzw. den gewünschten Eigenschaften, werden mehr oder weniger spröde Materialien benötigt. Die bereits beschriebenen HPC Ester **2** und **3** sind sehr weich und etwas klebrig, während das Cellulosecarbammat **10** sehr fest und spröde ist. Da die Furfurylkomponente eine bessere Diels-Alder-Reaktivität zeigt als der Furoylsubstituent, wurde das HPC Furfurylcarbammat **11** synthetisiert. Dazu wurde Hydroxypropylcellulose in Pyridin mit Furfurylisocyanat umgesetzt.



Schema 14: Darstellung von Hydroxypropylcellulose Furfurylcarbamate.

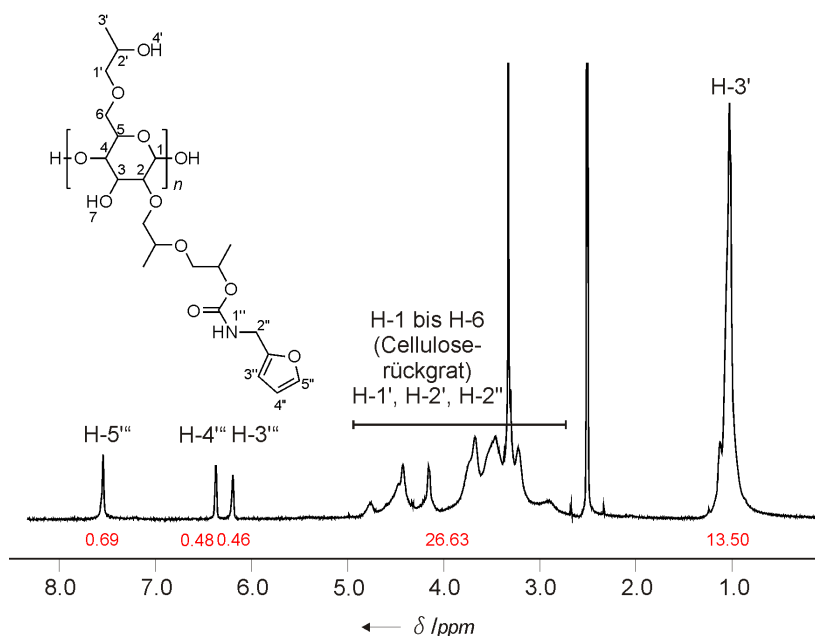
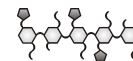


Abb. 19: ^1H -NMR Spektrum von 11 in DMSO-d_6 bei RT.

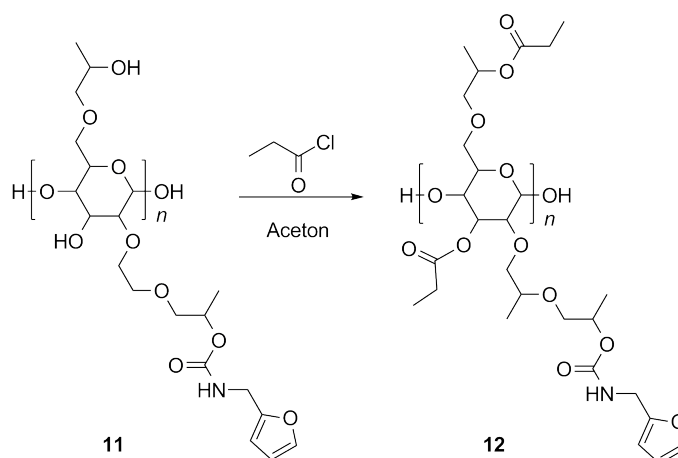
Abbildung 19 zeigt das ^1H -NMR Spektrum von Hydroxypropylcellulose Furfurylcarbamate in deuteriertem DMSO. Die drei Protonen der Furfurylgruppe erzeugen die drei Signale bei 7.53 ppm ($\text{H-5}''$), 6.36 ppm ($\text{H-4}''$) und 6.18 ppm ($\text{H-3}''$). Das Multiplett bei 4.75 bis 3.22 ppm wird vom Celluloserückgrat verursacht. Auch die Methylenprotonen des Hydroxypropylsubstituenten fallen in dieses Multiplett, während das Singulett bei 1.02 ppm von dessen Acetylprotonen erzeugt wird ($\text{H-3}'$). Das Signal der Acetylprotonen bei 1.02 ppm wird normiert auf 13,5 Protonen. Dies entspricht den drei Methylenprotonen der Hydroxypropylgruppe multipliziert mit deren Substitutionsgrad von 4,5 und den sieben Protonen des Celluloserings. Somit wird das Spektrum auf eine Glukoseeinheit normiert. Der Sub-



stitutionsgrad an Furfurylgruppen wurde zu $DS=0.5$ bestimmt.

Das Produkt löst sich in Aceton, Methanol und DMSO, ist elastisch und biegsam. Es ist nicht so spröde wie das Cellulosecarbamat **10**, und nicht so weich wie die HPC Furoate **2** und **3**. Zur noch besseren Prozessierbarkeit wurde es weiter umgesetzt zum **Hydroxypropylcellulose Furfurylcarbamat Propionat (12)**.

Die Propionate von HPC bilden, wie bereits beschrieben, thermotrope flüssigkristalline Phasen aus. Das HPC Furoat Propionat zeigte zudem eine ungewöhnlich hohe Temperaturstabilität. Um diese Vorteile für das HPC Furfurylcarbamat nutzen zu können, wurde Verbindung **11** in Aceton mit Propionylchlorid umgesetzt.



Schema 15: Darstellung von Hydroxypropylcellulose Furfurylcarbamat Propionat.

Der Zersetzungspunkt des Derivats **12** wurde mittels TGA bestimmt. Dieser beträgt 271°C und ist somit ähnlich dem des Cellulosecarbamats **10** mit 283°C , und ebenfalls nur leicht geringer als der von HPC mit 308°C .

Das Produkt ist in gängigen Lösemitteln schlecht löslich. Dieses Verhalten war nicht zu erwarten, da die Veresterung normalerweise einen Anstieg der Löslichkeit bedingt, indem die Wasserstoffbrücken der Cellulosederivate gelöst werden. Es konnte kein NMR-Spektrum aufgezeichnet werden. Im in Abbildung 20 dargestellten IR-Spektrum lässt sich jedoch das Gelingen der Reaktion ablesen.

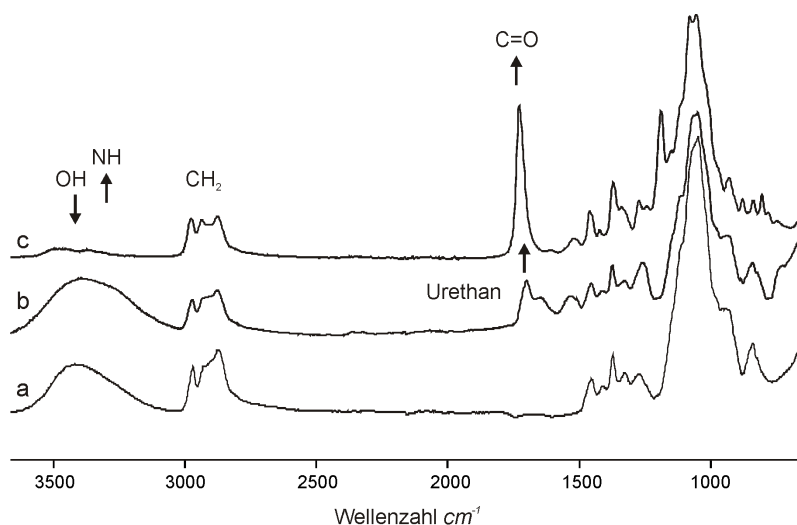
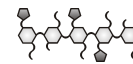


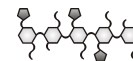
Abb. 20: IR Spektren von HPC (a), **11** (b) und **12** (c) (Reflexionsspektren aufgezeichnet bei RT, normiert auf das Signal der Methylengruppe bei 2800 cm^{-1}).

Das Signal bei 1726 cm^{-1} zeigt das Vorhandensein einer Carbonylgruppe an. Zudem verschwindet das Signal der Hydroxygruppe bei 3419 cm^{-1} , während bei 3368 cm^{-1} die N-H-Schwingung der Urethangruppe zu erkennen ist. Um die Syntheseroute als Ursache des Problems der schlechten Löslichkeit auszuschließen, wurde Hydroxypropylcellulose Furfurylcarbamate alternativ in Pyridin mit Propionsäureanhydrid im Überschuss und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Katalysator umgesetzt.

Man erhält auch auf diesem Weg ein schlecht lösliches Produkt. Dies bestätigt, dass der Syntheseweg nicht der Grund dafür ist. Weitere Experimente haben gezeigt, dass es ähnlich wie auch bei Furfurylcarbamaten, im Falle der HEC und der HPC auch bei Furfurylcarbamaten zu einer unerwünschten Vernetzung kommen kann. Bei den Cellulosederivaten konnte dieses Verhalten nicht festgestellt werden. Eine höhere Flexibilität der funktionellen Gruppe scheint Voraussetzung für diese Vernetzung zu sein. Was genau diese Reaktion bewirkt, konnte nicht festgestellt werden. Daher wurden keine weiteren Furfurylcarbamate ausgehend von HEC oder HPC synthetisiert.

3.4 Zusammenfassung

Es könnte eine umfangreiche Substanzbibliothek cellulosischer Diene synthetisiert werden. Durch die Wahl des Diens sollte die Reaktivität der Komponente beeinflusst werden. Es wurden verschiedene Furan-basierte Diene eingesetzt. Furoate sind gut synthetisierbar, doch die Carbonylgruppe in Nachbarschaft zum Furan senkt die Reaktivität des Diens herab. Furfurylcarbamate haben sich als unbrauchbar erwiesen, da die synthetisierten Cellulosederivate unlöslich waren. Furfurylcarbamate zeigen eine hohe Diels-Alder-Reaktivität, da die Carbonylgruppe von einem Heteroatom abgeschirmt wird. Die Darstellung dieser



Carbamate ist jedoch schwieriger bzw. die Reagenzien teurer, was für die industrielle Anwendung nicht unbeachtet bleiben darf.

Die Substituenten der Cellulosederivate üben einen Einfluss auf deren Reaktivität aus. Zudem hängen die physikalischen Eigenschaften der Produkte von den Substituenten ab. Phenylcarbamate führen, wie sich zeigt, zu spröden Verbindungen, während Propionate das Derivat weicher machen. Dazu kommen noch Löslichkeit, flüssigkristallines Verhalten, thermische Stabilität und weitere Eigenschaften. All dies kann durch die Wahl des Substituenten zu Gunsten des gewünschten Werkstoffs angepasst werden.

Eine weitere Option sind Blends verschiedener Derivate. Es konnte beispielsweise kein duktiles Furfuryl Carbamat durch Synthese erhalten werden. Als Alternative wurden deshalb verschiedene der synthetisierten Derivate aus der Produktbibliothek miteinander vermischt. Dazu wurden die Komponenten in einem gemeinsamen Lösemittel gelöst, vermischt und getrocknet. So konnte aus einer Mischung aus Phenyl Furfuryl Cellulosecarbamate und Hydroxypropylcellulose Furoat Propionat eine homogene duktile Mischung zweier Cellulosederivate hergestellt werden. Durch Wahl der Mischungsverhältnisse kann also die Härte der cellulosischen Komponente stufenlos variiert und eingestellt werden. Durch den Einsatz von Cellulosederivaten ohne Diensubstituenten kann der Substitutionsgrad der Mischung herabgesenkt werden, wenn kein dichtes Netzwerk gebildet werden soll. Sie dient somit als Weichmacher. Dadurch, dass es sich um eine Mischung von Cellulosen bzw. Cellulosederivaten handelt, welche die Matrix des Netzwerks bilden, kommt es auch nicht zur Migration des Weichmachers.

Tabelle 5 fasst die dargestellten Cellulosederivate und ihre Eigenschaften abschließend zusammen. Durch die Vielzahl an Derivaten mit verschiedenen Eigenschaften sind unzählige Werkstoffe denkbar, die aus den Cellulosederivaten hergestellt werden können. Je nach Temperaturbereich in dem der Werkstoff eingesetzt werden soll und je nach den gewünschten physikalischen Eigenschaften des Netzwerks kann ein entsprechendes Cellulosederivat oder eine Mischung ausgewählt werden. Die Derivate **2**, **3** und **10** haben sich aufgrund ihrer hohen Löslichkeit in gängigen organischen Medien als besonders aussichtsreich herausgestellt.

Um ein Netzwerk bilden zu können, muss den cellulosischen Dienen eine dienophile Komponente beigemischt werden. Diese muss bi- oder polyfunktionell sein, damit es durch die Diels-Alder Reaktion zur Netzwerkbildung kommt. Als Dienophil wurden organische und cellulosische Maleinimide verwendet.

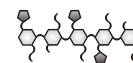


Tabelle 5: Übersicht über die Cellulosederivate.

Derivat	Edukt	Dien	DS _D ¹	2. Substituent	DS ₂ ²	Form	T _Z [°C]	Löslich in
0	HEC	Furoat	1.5	Acetat	1.5	spröde	277	CHCl ₃
2	HPC	Furoat	0.5	Acetat	2.5	elastisch	193	Aceton, CHCl ₃ , Pyridin
3	HPC	Furoat	0.5	Propionat	2.5	knet- artig	318	EtOH, CHCl ₃ , Pyridin
7	HEC	Furyl- carbamat	n.b. ³	Acetat	n.b. ³	spröde	n.b. ⁴	un- löslich
8	HEC	Furyl- carbamat	n.b. ³	Phenyl- carbamat	n.b. ³	spröde	n.b. ⁴	un- löslich
10	Avicel	Furfuryl- carbamat	0.2	Phenyl- carbamat	2.8	spröde	283	Aceton, CHCl ₃ , THF
11	HPC	Furfuryl- carbamat	0.5	-	-	elastisch	n.b.	Aceton, MeOH, DMSO
12	HPC	Furfuryl- carbamat	0.5	Propionat	2.5	elastisch	271	wenig löslich in EtOH, Aceton, CHCl ₃

¹ DS an Dien pro Glukoseeinheit² DS an 2. Substituent pro Glukoseeinheit³ Aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht bestimmbar⁴ Aufgrund der schlechten Prozessierbarkeit nicht bestimmt

4 Synthese der Maleinimide



Um die funktionalisierten Cellulosederivate zu vernetzen, werden *Bismaleinimide* eingesetzt, da diese Stoffgruppe schon häufig in der Literatur erfolgreich zur Darstellung von thermoreversiblen Netzwerken Anwendung fand.^[85, 88, 91] Das Interesse an Maleimiden ist dennoch erst gestiegen, als neue, einfachere Wege zur Darstellung dieser Stoffgruppe veröffentlicht wurden.^[134] Zuvor erfolgte die Synthese über die Oxidation von Pyrrolen mittels Chromsäure,^[134] weshalb diese Stoffgruppe zu jener Zeit nur wenig Anwendung fand. Die beiden Carbonylgruppen der konjugierten Doppelbindung verringern die Elektronendichte der dienophilen Doppelbindung und machen diese Materialien zu äußerst reaktiven Diels-Alder Komponenten. Die Maleinimide haben sich als ausgezeichnete DA Reagenzien bewährt^[42, 46, 75] und wurden daher im Rahmen dieser Arbeit als Reaktionspartner für die cellulosischen Diene eingesetzt.

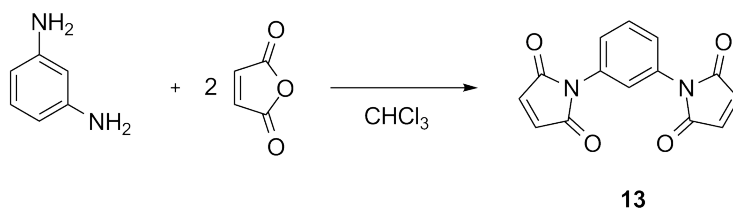
Um Netzwerke mit den funktionalisierten Cellulosederivaten zu bilden, müssen polyfunktionelle Maleinimide eingesetzt werden. Zur Darstellung des ersten thermisch selbstheilenden DA-Systems fand ein *Trismaleinimid* Anwendung.^[88] Da dies eine zu hohe Netzwerkdichte zur Folge hat, wurden in dieser Arbeit zu diesem Zweck *Bismaleinimide*, d.h. bifunktionelle Maleinimide zur Darstellung der DA-Systeme eingesetzt. Weiterhin wurden erstmals polyfunktionelle Maleinimide auf Cellulosebasis synthetisiert.

Da die Flexibilität des Maleinimids auch die Flexibilität des Netzwerks beeinflusst, sollten mehrere Maleinimide erprobt werden. Zum Einen ein *bis*-Maleinimid mit flexiblem Spacer, welches in einer früheren Arbeit beschrieben wurde,^[92] steife sowie auch flexiblere aromatische *bis*-Maleinimide und cellulosische Maleinimide.



4.1 Bismaleinimide

1,3-Phenylenbismaleinimid (13) ist durch die direkte Anknüpfung der funktionellen Gruppen an den aromatischen Phenylring sehr steif, aber auch sehr stabil. Zudem ist das Maleinimid durch seinen aromatischen Charakter gut mit den aromatischen Dienen mischbar. Seine Synthese, und die einer großen Gruppe weiterer Maleinimide, wurde 1948 von SEARLE NORMAN EDWARD patentiert.^[135] In den darauffolgenden Jahren wurden noch weitere Patente mit überarbeiteten Synthesen dieses Moleküls veröffentlicht.^[136, 137] Die Darstellung von **13** erfolgte in Anlehnung an die üblichen Synthesemethoden für Maleinimide,^[138] d.h. unter Verwendung des entsprechenden Amins und Maleinsäureanhydrid. In diesem Fall wurden also *m*-Phenylendiamin mit Maleinsäureanhydrid in Chloroform zum Maleinamid umgesetzt und dieses anschließend mit wasserfreiem Natriumacetat in Essigsäureanhydrid ins Maleinimid überführt. Man erhält als Produkt als einen ockerfarbenen Feststoff in 71% Ausbeute.



Schema 16: Darstellung von 1,3-Phenylenbismaleinimid.

Häufig werden bei der Darstellung von Maleinimiden nur geringe Ausbeuten erzielt. Bei der Synthese dieses Dienophils, konnten im Gegensatz dazu, hohe Ausbeuten erzielt werden. Dies lässt sich auf die erhöhte Stabilität des Moleküls zurückführen.

Mittels TGA wurde die Zersetzungstemperatur von **13** zu 218°C bestimmt. Des Weiteren ist die Verbindung in allen gängigen organischen Lösemitteln, wie Chloroform, Dichlormethan, Aceton oder Alkoholen löslich.

Neben **13** sollen 4,4'-Methylenbis(4,1-phenylen)bismaleinimid (**MPhBM**) und 1,6-Hexamethylenbismaleinimid (**HMBM**) eingesetzt werden. **MPhBM** ist käuflich erhältlich. Durch die Methylenverknüpfung der beiden Phenylringe ist dieses Molekül flexibler als 1,3-Phenylenbismaleinimid. Durch den aromatischen Charakter wird eine gute Mischbarkeit mit den aromatischen Dienen gewährleistet. Bereits 1969 beschrieb

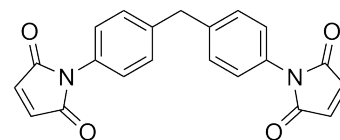


Abb. 21: Struktur von 4,4'-Methylenbis(4,1-phenylen)bismaleinimid.

CRAVEN dieses Molekül in seinem Patent als ein bevorzugtes Maleinimid aufgrund seiner



hohen Reaktivität und der exzellenten Vernetzungsreversibilität, die sie den DA Produkten verleihen.^[50] Auch in jüngeren Veröffentlichungen wird dieses Maleinimid als reaktives Dienophil für die Diels-Alder Reaktion eingesetzt.^[56, 61] Die Summenformel des Molekül lautet $C_{21}H_{14}N_2O_4$ und seine Molmasse beträgt 358.35 g/mol. Das Absorptionsmaximum der konjugierten Doppelbindung λ_{max} liegt bei 315 nm und der Extinktionskoeffizient ist $\epsilon = 841 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Der Zersetzungspunkt der Substanz wurde mittels TGA bestimmt und liegt bei 486°C.

1,6-Hexamethylen**is**maleinimid ist wegen des Hexamethylen-Spacers sehr flexibel und daher in der Lage, die funktionellen Gruppen des Cellulosederivats zu erreichen.

Die Synthese wurde bereits in einer vorangehenden Arbeit beschrieben.^[92] Durch seine Flexibilität stellt diese Verbindung ein reaktives Dienophil für die Diels-Alder Reaktion dar.^[55, 82] Die Molmasse des Moleküls beträgt 276.29 g/mol und die Summenformel lautet $C_{14}H_{16}N_2O_4$. Das Absorptionsmaximum der konjugierten Doppelbindung λ_{max} liegt bei 296 nm und der Extinktionskoeffizient ist $\epsilon = 1560 L \cdot mol^{-1} \cdot$

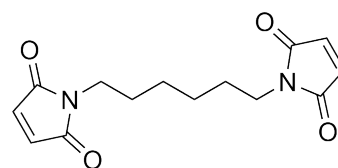


Abb. 22: Struktur von 1,6-Hexamethylen**is**maleinimid.

cm^{-1} . Der Zersetzungspunkt des Maleinimids wurde thermogravimetrisch zu 457°C bestimmt.

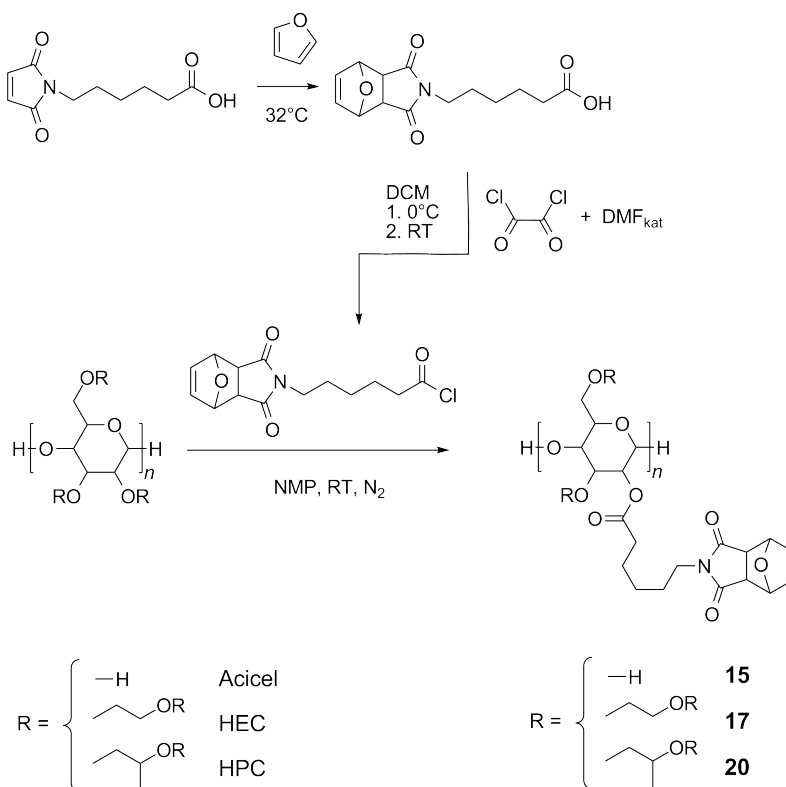
4.2 Cellulosische Maleinimide

Im Rahmen dieser Arbeit sollen erstmals cellulosische Maleinimide synthetisiert werden. Dies bietet die Möglichkeit, Netzwerke des Typs AB darzustellen. Eine weitere Möglichkeit wäre es, sowohl Dien wie auch Dienophil an das selbe cellulosische Rückgrat zu koppeln, um ein Netzwerk der Klasse AA darzustellen. An dieser Stelle sollen nur Maleinimide an die Cellulose gekoppelt werden, um neben den organischen *bis*-Maleinimiden auch polyfunktionelle cellulosische Maleinimide in die Substanzbibliothek aufzunehmen. Als Edukte wurden wie auch bei den Dienen Avicel, HEC und HPC gewählt. Diese Substanzklasse wurde meines Wissens nach noch nicht in der Literatur beschrieben.

Zur Darstellung der Diene wurde das Maleinimid mit einer flexiblen Säuregruppe versehen, um diese an das Celluloserückgrat zu koppeln. Die Maleimidocaprinsäure (**14**),^[139] wurde mit CDI aktiviert, um es an die in DMAc gelöste Cellulose zu koppeln. Unter diesen Reaktionsbedingungen kommt es allerdings zur Michael-Addition. Um dieses Problem zu umgehen, wurde die Doppelbindung des Maleinimid mit Furan geschützt. Doch die Reaktion verlief nicht erfolgreich. Daher wurde die mit Furan geschützte Maleimidocaprinsäure mit Oxalylchlorid zum Säurechlorid umgesetzt, welches dann in einer Kondensationsreaktion mit den Hydroxygruppen der Cellulose reagieren kann. Zur Darstellung der Maleimido Cellulose (**15**) wird Avicel bei RT in der ionischen Flüssigkeit BMIC mit Maleimidocaprinsäurechlorid unter Anwesenheit von Natriumacetat umgesetzt. Nach Fällen aus 2-Propanol



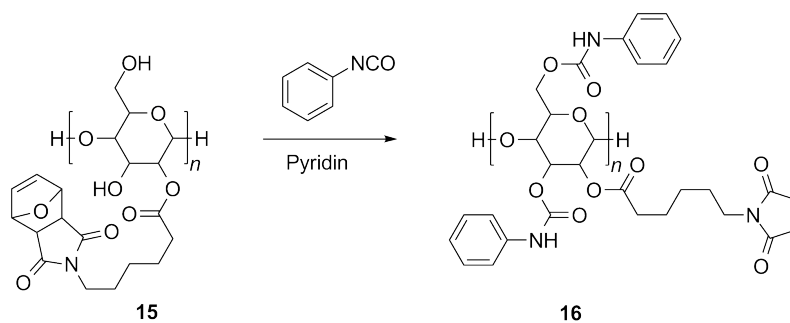
erhält man das Produkt als Beigefarbenen Feststoff. Die Synthese der Maleimido Hydroxyethylcellulose (**17**) und der Maleimido Hydroxypropylcellulose (**20**) erfolgte in NMP durch Kondensation von HEC bzw. HPC mit Maleimidocapronsäurechlorid bei RT. Zum Entfernen des entstandenen Chlorwasserstoffs wurde jeweils Stickstoff in die Lösung eingeleitet und so das HCl ausgegast. Nach Fällern aus 2-Propanol wurden die Produkte als farblose Feststoffe erhalten. Die allgemeine Syntheseroute wird in Schema 17 dargestellt.



Schema 17: Darstellung der cellulosischen Maleimide.

4.2.1 Maleimido Cellulose

Die Verwendung von Cellulose statt eines Celluloseethers hat den Nachteil der schlechten Löslichkeit, aber den Vorteil der höheren Stabilität. Die Darstellung der Maleimido Cellulose erfolgte durch Umsetzung von Avicel mit dem geschützten Maleimidocapronsäurechlorid gemäß Schema 17. Als Reaktionsmedium diente die ionische Flüssigkeit BMIC, da diese ein gutes Celluslösemittel ist. Da die erhaltene Maleimido Cellulose **15** in keinem gängigen Medium löslich ist, wurde das Derivat weiter zum Phenylcarbammat **16** umgesetzt. Dafür wurde das Derivat **15** in Pyridin gequollen und mit Phenylisocyanat versetzt.



Schema 18: Darstellung von Maleinimido Cellulose Phenylcarbamate.

Setzt man unsubstituierte Cellulose auf diese Weise mit Phenylisocyanat um, so ist die Reaktion zu Beginn auch heterogen, am Ende liegt jedoch eine Lösung vor, da das Phenylcarbamate in Pyridin löslich ist. Bei der Reaktion der Maleinimido Cellulose mit Phenylisocyanat ging nur ein geringer Anteil in Lösung. Nach Aufarbeiten des gelösten Anteils, zeigt das IR-Spektrum in Abbildung 23, dass die Reaktion erfolgreich war. Allerdings erhält man für den ungelösten Anteil das gleiche Ergebnis.

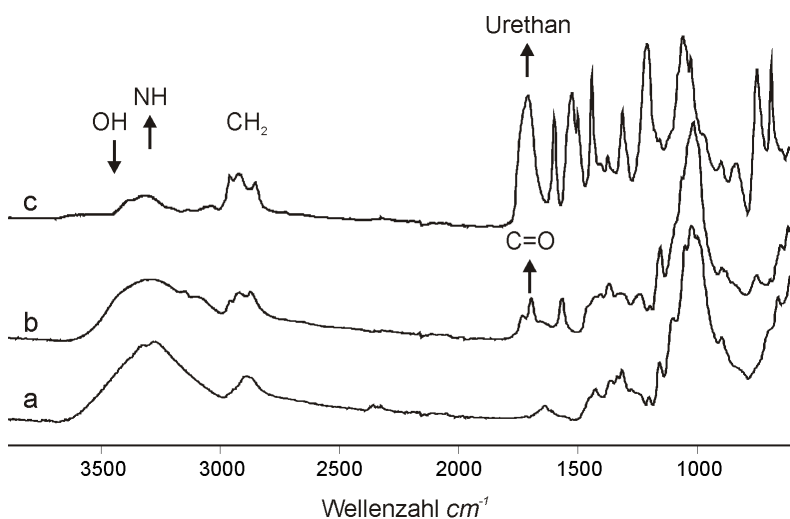


Abb. 23: IR-Spektren von Avicel (a), Maleimido Cellulose **15** (b) und Maleimido Cellulose Phenylcarbamate **16** (c) (Reflexionsspektren aufgezeichnet bei RT, normiert auf das Signal der Methylengruppe bei 2800 cm^{-1}).

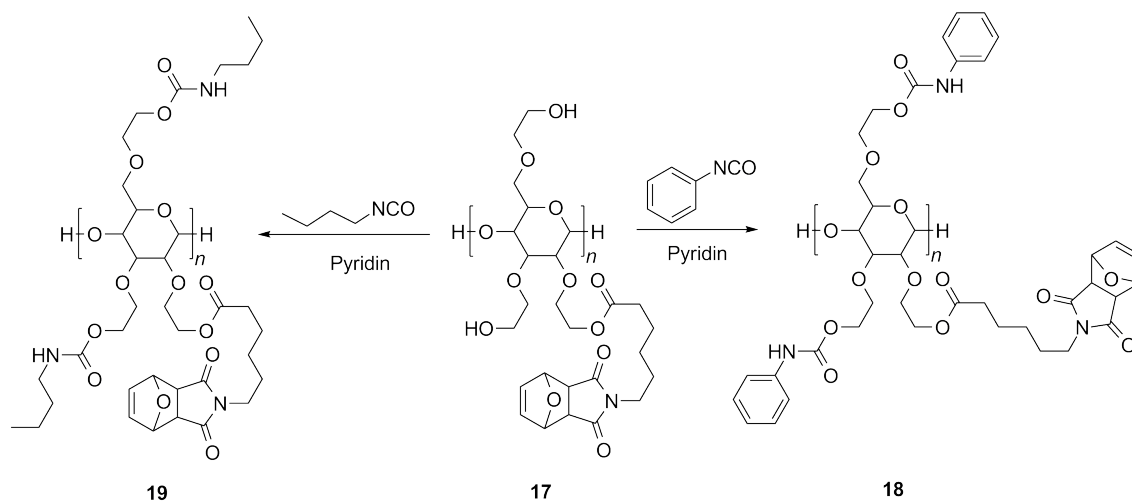
Es ist deutlich zu erkennen, dass die Schwingung der Hydroxygruppen bei ca. 3300 cm^{-1} zurückgeht, während bei ca. 1700 cm^{-1} die Carbonylschwingung erscheint. Die IR-Spektren führen also zu dem Ergebnis, dass die Cellulose annähernd vollständig umgesetzt wurde. Jedoch war nur ein geringer Anteil löslich. Dieses Verhalten zeigte sich auch in nachfolgenden Experimenten. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte nicht gefunden werden. Auch durch das Anpassen der Reaktionsbedingungen blieb das Endprodukt völlig unlöslich. Da die reaktive Doppelbindung des Maleinimids geschützt war, kann keine Vernetzungs-



reaktion an dieser Stelle die Ursache für die Unlöslichkeit der Probe sein. Da die Problematik nicht erklärt, und somit auch nicht gelöst werden konnte, wurde als Edukt HEC eingesetzt, da dieser Celluloseether generell eine bessere Löslichkeit als Avicel aufweist.

4.2.2 Maleimido Hydroxyethylcellulose

Die Umsetzung von HEC mit dem Maleimidocaprinsäurechlorid wurde in NMP durchgeführt, da HEC sich sehr gut darin löst. Die Reaktion erfolgte analog der Umsetzung von Avicel, wie in Schema 17 dargestellt. Die erhaltene Maleimido Hydroxyethylcellulose **17** zeigt eine bessere Löslichkeit in Pyridin als **15** und konnte daher problemlos weiter umgesetzt werden. In anderen Medien ist das Derivat jedoch ebenfalls schlecht löslich. NMR-spektroskopische Untersuchungen waren daher nicht möglich und der DS an Maleimidgruppen konnte somit nicht bestimmt werden. Durch die weitere Funktionalisierung von **17**, so dass alle Wasserstoffbrücken aufgelöst werden, sollte die Löslichkeit des Dienophils steigen. Daher wurden das Phenylcarbammat **18** und das *n*-Butylcarbammat **19** synthetisiert. Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von **17** mit Phenylisocyanat bzw. *n*-Butylisocyanat in trockenem Pyridin unter wasserfreien Bedingungen.



Schema 19: Darstellung von Maleimido Hydroxyethylcellulose Phenylcarbammat **18** und Maleimido Hydroxyethylcellulose *n*-Butylcarbammat **19**.

Sowohl das Phenylcarbammat als auch das *n*-Butylcarbammat waren in Aceton löslich. Doch nach Aufreinigen und Trocknen konnten die Derivate nicht mehr in Lösung gebracht werden. Die IR-Spektren in Abbildung 24 zeigen, dass die Darstellung von **18** erfolgreich abgelaufen ist. Auch die erfolgreiche Synthese von **19** konnte analog per IR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

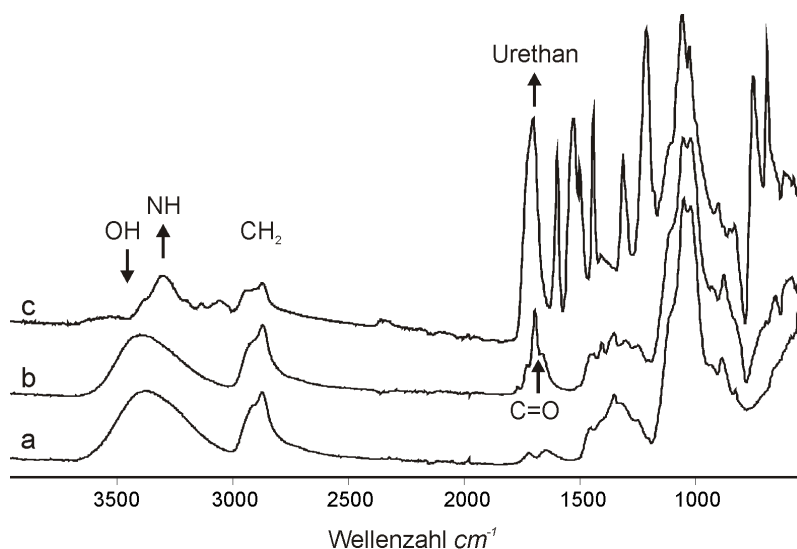


Abb. 24: IR-Spektren von HEC (a), Maleimido Hydroxyethylcellulose **17** (b) und Maleimido Hydroxyethylcellulose Phenylcarbamate **18** (c) (Reflexionsspektren aufgezeichnet bei RT, normiert auf das Signal der Methylengruppe bei 2800 cm^{-1}).

Wie auch bei **15** und **16** geht die Schwingung der Hydroxygruppe bei ca. 3300 cm^{-1} zurück, während bei ca. 1700 cm^{-1} die Carbonylschwingung erscheint. Die Umsetzung war demnach erfolgreich. Die Produkte **18** und **19** waren anfangs auch gut löslich. Dass sie nach dem Trocknen völlig unlöslich wurden, muss also an der kompakten Packung der Cellulosestränge liegen. Auch die cellulosischen Diene waren zum Teil nach vollständiger Trocknung in einigen Lösemitteln schlechter löslich, doch wurden sie nicht vollständig unlöslich. Zudem sollte die sperrige Phenylgruppe von **18** eine zu dichte Packung der Cellulosestränge verhindern.

Da HPC eine bessere Löslichkeit in gängigen Medien zeigt als HEC, wurde HPC als Edukt eingesetzt.

4.2.3 Maleimido Hydroxypropylcellulose

Wie auch bei der Umsetzung von HEC fand die Reaktion von HPC mit dem geschützten Maleimidocapronsäurechlorid bei gleichen Reaktionsbedingungen in NMP statt. Das Produkt **20** konnte NMR-spektroskopisch untersucht werden, es wurde jedoch auf eine gänzliche Aufreinigung verzichtet, da die Löslichkeit der Derivate durch Reinigen und Trocknen abgenommen hatte. Das erhaltene Spektrum von **20** ist in Abbildung 25 dargestellt.

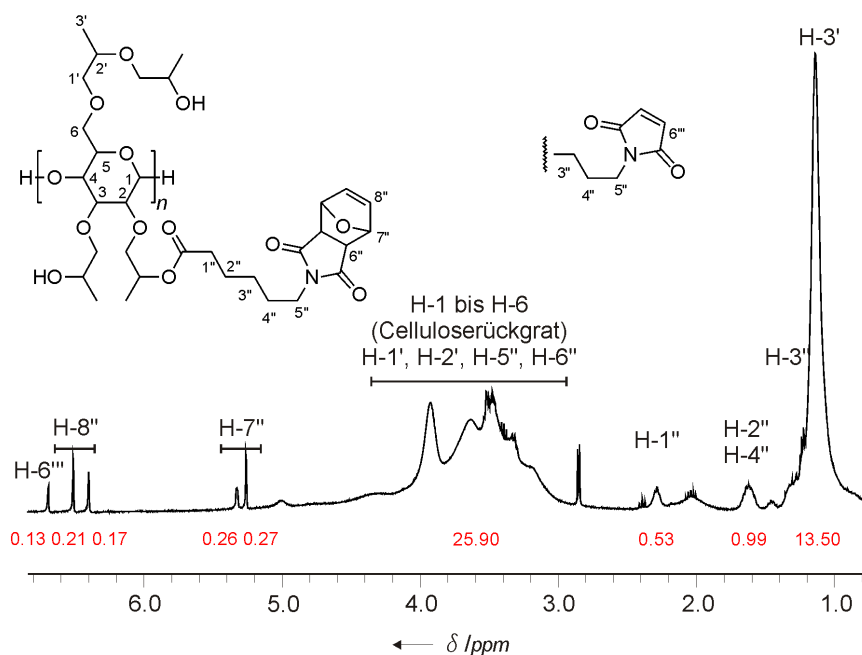


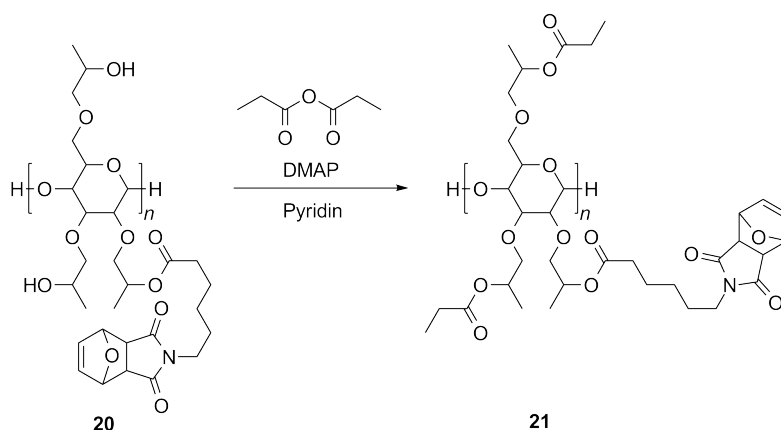
Abb. 25: ^1H -NMR-Spektrum von Maleinimido Hydroxypropylcellulose **20** in CDCl_3 bei RT.

Die Doppelbindung der Maleimidgruppe wurde, wie beschrieben, geschützt, um Reaktionen an dieser Stelle zu vermeiden. Das Signal bei 6.70 ppm, welches von dieser Doppelbindung erzeugt wird, zeigt, dass ein kleiner Anteil nicht geschützt wurde, oder bei der weiteren Umsetzung entschützt wurde. Das Singulett bei 6.51 ppm wird von den Protonen der Doppelbindung der Diels-Alder Schutzgruppe erzeugt ($\text{H-8}''$) und das Singulett bei 5.26 ppm von $\text{H-7}''$ der Schutzgruppe. Die Signale bei 6.40 ppm und 5.33 ppm legen den Schluss nahe, dass ein 1:1-Gemisch von *endo*- und *exo*-Produkt vorliegt. Das Singulett bei 6.40 ppm kann demnach $\text{H-8}''$ des *endo*-Produkts und das Singulett bei 6.51 ppm $\text{H-8}''$ des *exo*-Produkts zugeordnet werden. Entsprechend kann das verbreiterte Singulett bei 5.33 ppm $\text{H-7}''$ des *endo*-Produkts und das Signal bei 5.26 ppm hingegen $\text{H-7}''$ des *exo*-Produkts zugeordnet werden. Das Multiplett des Celluloserückgrats umfasst die Protonen H-1 bis H-6 der Cellulose, $\text{H-1}'$ und $\text{H-2}'$ der Hydroxypropylketten sowie $\text{H-5}''$ und $\text{H-6}''$ des Maleimidocapronsäure-Substituenten. Das Multiplett bei 2.77 ppm wird von $\text{H-1}''$ und das Multiplett bei 1.60 ppm von $\text{H-2}''$ und $\text{H-4}''$ der Capronsäure erzeugt. Das Multiplett bei 1.27 ppm, welches von $\text{H-3}''$ der Capronsäure verursacht wird, fällt anteilig unter das Signal der Methylengruppen der Hydroxypropylketten ($\text{H-3}'$) bei 1.12 ppm. Es sind Lösemittelreste im Spektrum zu erkennen, welche NMP und Diethylether zugeordnet werden können. Die Signale der an die Cellulose geknüpften Maleimidocapronsäure sind ein wenig gegenüber den der freien Säure verschoben. Dies lässt darauf schließen, dass die Kondensation erfolgreich verlaufen ist. Die zuvor getätigte Annahme, dass es sich hier um ein Gemisch aus *endo*- und *exo*-Produkt handelt, wird durch die Integration der Signale bestätigt. Zudem ergibt sich daraus auch, dass 25% der Maleimid-Substituenten ungeschützt vorliegen.



Mithilfe der Integration kann der Substitutionsgrad an Maleimidgruppen zu $DS=0.25$ bestimmt werden. Das Derivat **20** ist in Chloroform und Pyridin löslich.

Um die Prozessierbarkeit zu erhöhen wurde **20** weiter umgesetzt. Da sich zeigte, dass die Carbamate unlöslich sind, und sich die Propionate bei den cellulosischen Dienen als gut lösliche Derivate bewährt hatten, wurde **20** zum Maleimido Hydroxypropylcellulose Propionat **21** verestert. Da **20**, wie auch das HEC-Derivat **17** in Pyridin löslich sind, wurde die Propionylierung in Pyridin durchgeführt. Hierzu wurde **20** mit Propionsäureanhydrid und DMAP als Katalysator umgesetzt.



Schema 20: Darstellung von Maleinimido Hydroxypropylcellulose Propionat **21**.

Das erhaltene Produkt **21** ist in Chloroform und Pyridin wenig löslich, aber nicht völlig unlöslich. Ein NMR-Spektrum konnte nicht aufgezeichnet werden, da die Löslichkeit in Chloroform dafür zu gering ist. Eine IR-spektroskopische Charakterisierung war jedoch möglich.

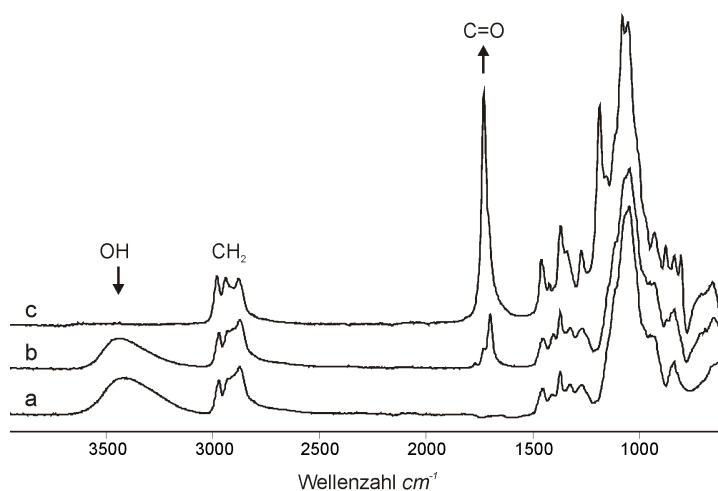


Abb. 26: IR-Spektren von HPC (a), **20** (b) und **21** (c) (Reflexionsspektren aufgezeichnet bei RT, normiert auf das Signal der Methylengruppe bei 2800 cm^{-1}).



Das IR-Spektrum in Abbildung 26 zeigt, dass alle OH-Gruppen verestert wurden, da das Signal bei ca. 3400 cm^{-1} vollständig verschwindet. Dafür nimmt das Signal der Carbonylgruppe bei ca. 1700 cm^{-1} durch die Veresterung zu. Da eine vollständige Veresterung erreicht wurde und der $DS_F=0.25$ beträgt, muss der DS an Propionylgruppen $DS_{Pr}=2.75$ betragen.

Die schlechte Löslichkeit der cellulosischen Maleimide stellt ein großes Problem dar, da diese Substanzklasse durch ihre schlechte Prozessierbarkeit nicht für den Einsatz zur Darstellung selbstheilender Werkstoffe geeignet ist. Das Maleimid **20** ist jedoch in Chloroform und Pyridin löslich und auch das Propionat **21** zeigt eine geringe Löslichkeit in diesen Lösemitteln. Dadurch wird gezeigt, dass die Synthese prozessierbarer cellulosischer Diene möglich ist. Es sollten daher noch weitere Untersuchungen in diesem Feld durchgeführt werden, denn diese Substanzklasse birgt viele weitere Möglichkeiten für die Darstellung thermoreversibler Netzwerke.

4.3 Übersicht über die Maleinimide

Es wurden verschiedene organische *Bismaleinimide* gewählt, deren DA-Reaktivität in Verbindung mit den cellulosischen Dienen untersucht werden soll. Aus diesem Grund wurden *Bismaleinimide* mit unterschiedlichen Spacern gewählt, die im nächsten Kapitel mit den Dienen zur Reaktion gebracht werden sollen. Diese Maleimide wurden deshalb hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität untersucht. Weiterhin wurde, um UV-spektroskopische Untersuchungen anstellen zu können, jeweils das Absorptionsmaximum der konjugierten Doppelbindung λ_{max} sowie der Extinktionskoeffizient bestimmt.

Es ist gelungen, erstmals cellulosische Dienophile zu synthetisieren. Die erhaltenen Produkte zeigen allerdings schlechte Löslichkeit in gängigen Medien. Es konnte jedoch ein Weg gefunden werden, dieses Problem zu lösen.

In den Tabellen **6** und **7** sind die Eigenschaften der *Bismaleinimide* und der cellulosischen Maleinimide abschließend zusammengefasst.

Tabelle 6: Übersicht über die *Bismaleinimide*.

Maleinimid	Spacer	λ_{max} (UV)	T_Z [°C]
HMBM	Hexamethylen	296 nm	218
13	Phenylen	304 nm	486
MPhBM	<i>bis</i> (4,1-Phenylen)methylen	315 nm	457



Tabelle 7: Übersicht über die cellulosischen Maleinimide.

Edukt	Derivat	DS _M [♦]	2. Substituent	DS ₂ [†]	Form	T _Z [°C]
16	Avicel	n.b.*	Phenylcarbammat	n.b.*	spröde	289
18	HEC	n.b.*	Phenylcarbammat	n.b.*	spröde	245
19	HEC	n.b.*	Butylcarbammat	n.b.*	weich	198
20	HPC	0.25	-	-	weich	n.b.
21	HPC	0.25	Propionat	2.75	weich	239

[♦] DS an Maleimidgruppen

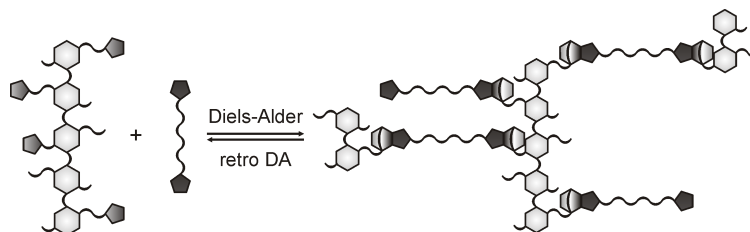
[†] DS an 2. Substituent

* DS aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht bestimmbar

Je nach den gewünschten Eigenschaften für das spätere Netzwerk oder bezogen auf die UV-Untersuchung kann ein ideales Maleinimid aus der Bibliothek gewählt und eingesetzt werden. Falls beispielsweise bei UV-spektroskopischen Untersuchungen Signale der Cellulose mit dem der konjugierten Doppelbindung überlagern, so kann ein Maleinimid mit höherem oder niedrigerem λ_{max} eingesetzt werden, um dieses Problem zu umgehen. Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten keine UV-Untersuchungen der cellulosischen Dienophile durchgeführt und daher λ_{max} nicht ermittelt werden.

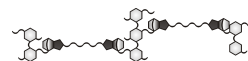
Die Eigenschaften des Maleinimids beeinflussen die Eigenschaften des Netzwerks. Die Sprödigkeit kann somit durch den Einsatz eines flexibleren Maleinimids, wie beispielsweise das 1,6-Hexamethylen**bismaleinimid**, verringert werden. Bei mechanisch stark beanspruchten Netzwerken, sind stabile Maleinimide, wie 1,3-Phenylen**bismaleinimid** vorteilhaft. Durch die schlechte Löslichkeit der cellulosischen Dienophile ist ihr Einsatzgebiet noch stark limitiert, dennoch bringen sie viele Möglichkeiten mit sich, das Netzwerk zu beeinflussen. Wegen der Vielzahl der Bausteine und deren variabler Mischbarkeit, sind Netzwerke mit vielfältigen Eigenschaften möglich, die gezielt durch die Wahl der Komponenten einstellbar sind.

5 Netzwerke durch DA Reaktion



Die Diels-Alder Reaktion läuft, wie bereits beschrieben, zwischen einem möglichst elektronenreichen Dien und einem möglichst elektronenarmen Dienophil am besten ab. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Furan- und Maleinimid-basierte DA Systeme betrachtet. Es wurden bereits zahlreiche Systeme dieser Art veröffentlicht.^[85] Da die Substituenten des Furans und des Maleinimids die Höhe der Aktivierungsenergie beeinflussen, kann durch deren Wahl ein Temperaturbereich eingestellt werden, in dem sowohl DA als auch rDA Reaktion stattfinden. Es gibt unterschiedliche Ansprüche an diese Temperaturen, je nach Einsatzgebiet des Werkstoffs. Diese können dann durch geschickte Wahl der Substituenten der Diene und Dienophile erfüllt werden. Tabelle 8 listet eine Auswahl veröffentlichter DA Systeme mit den jeweiligen Temperaturen für die DA und rDA Reaktion und die entsprechenden Reaktionszeiten auf.

Das von WUDL und CHEN beschriebene System ist das erste selbstheilende DA System, das veröffentlicht wurde. Das System von PETERSON und PALMESE unterscheidet sich von den anderen Systemen, da der Vernetzer nicht Bestandteil der Matrix ist, sondern gelöst in DMF extern zugeführt wird. Dies hat den Vorteil, dass die Reaktion bereits bei Raumtemperatur abläuft, aber den Nachteil, dass das System eine externe Komponente benötigt, d.h., dass es sich um ein extrinsisches System handelt.

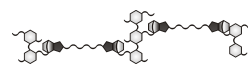


Betrachtung der DA Reaktion mittels DSC lieferte ebenfalls keine verwertbaren Daten, da die Reaktion für dieses Verfahren zu langsam abläuft. Kapillarviskosimetrie ist ebenso für die Analyse der cellulosischen Systeme nicht geeignet, da die Lösungen bei der erforderlichen Konzentration zu viskos sind und daher keine brauchbaren Daten liefern. Des Weiteren soll der Einfluss des Lösemittels auf die Reaktion eliminiert werden, so dass die Reaktionen in fester Phase statt in Lösung ablaufen sollen.^[53] Aus diesen Gründen wurden die Untersuchungen also mittels UV-Spektroskopie durchgeführt. Zudem wurden erstmals Rotations-Rheometrie und Nanoindentierung für diesen Zweck eingesetzt und ihre Tauglichkeit bewertet.

5.1 UV-Spektroskopie

Die UV-Spektroskopie ist ein bewährtes Verfahren zur Untersuchung der DA bzw. rDA Reaktion. Die Arbeitsgruppe von GANDINI hat gute Ergebnisse in der UV-spektroskopischen Untersuchung der DA Reaktion nicht polymerer Systeme, basierend auf Maleinimiden und Furanen, veröffentlicht.^[75, 82] Dabei wurde die Abnahme der UV-Bande des konjugierten π -Systems des Maleinimids bei 293 nm während der DA Reaktion, bzw. deren Zunahme während der rDA Reaktion beobachtet. Die Untersuchung der Vernetzung polymerer Diene bzw. Dienophile mittels UV-Spektroskopie findet sich nur selten in der Literatur. CHUJO *et al.* beschrieben im Jahr 2000 organisch-anorganische Hybridpolymere, deren Vernetzung sie mittels UV-Spektroskopie untersuchten. Dabei wurde ebenfalls die Abnahme der Maleinimid-Bande bei 300 nm beobachtet.^[59] HUGLIN *et al.* veröffentlichten 2004 UV-spektroskopische Untersuchungen der DA Reaktion ihres mit Furan funktionalisierten Copolymers mit 4,4'-Methylenbis(4,1-phenylen) bismaleinimid. Es konnte hier jedoch keine kinetische Beobachtung der DA Reaktion durchgeführt werden. Die Messungen fanden in Lösung statt und das unlösliche polymere DA Addukt wurde durch Filtration aus der Lösung entfernt. Verbleibendes Maleinimid in der Lösung wurde UV-spektroskopisch detektiert und so der Verlauf der Reaktion untersucht.^[56]

Die UV-Messungen finden üblicherweise in Lösung statt. Messungen in Küvetten konnten im Fall der vorliegenden Komponenten jedoch nicht durchgeführt werden, da die Diels-Alder Reaktion zwischen den eingesetzten Reaktionspartnern nicht bei der notwendigen Verdünnung abläuft. Um die Netzwerkbildung mittels UV-Spektroskopie zu verfolgen, wurden die Messungen in Substanz auf Quarzplatten durchgeführt, deren Abmessungen in Abbildung 27 erläutert werden. Die Platte musste mit der zu untersuchenden Probe beschichtet werden und anschließend nach dem in Abbildung 27 erläuterten Messprinzip untersucht werden. Bewährte Beschichtungsmethoden, wie Dipcoaten und Spincoaten lieferten keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Daher wurden viskose Lösungen der zu untersuchenden Systeme in leichtflüchtigen Lösemitteln hergestellt und die Quarzplatten durch



Rakeln mit den Reaktanden beschichtet. Alternativ kann die Lösung auch durch Pipettieren auf die Platte aufgetragen werden. Nach Verdunsten des Lösemittels können die Platten im UV-Gerät, in einem Ofen oder auf einer Heizplatte erhitzt werden, um die DA bzw. rDA Reaktion zu induzieren. Die Diels-Alder Reaktion zwischen Phenyl Furfuryl Cellulosecarbammat (**10**) und 1,6-Hexamethylenbismaleinimid, wie sie in Schema 21 dargestellt ist, wurde mittels UV-Spektroskopie untersucht. Hydroxyethylcellulose Furoat Acetat (**0**)^[92] wurde analog mit 1,6-Hexamethylenbismaleinimid umgesetzt.

Dazu wurden die Reaktanden äquimolar in Bezug auf die funktionellen Gruppen in Chloroform oder Dichlormethan gelöst und die Quarzplatte mit der viskosen Lösung beschichtet. Nach Verdunsten des Lösemittels wurden UV-Spektren an einem *Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 2* bzw. einem *Varian CARY 1 Bio UV-Visible Spektrometer* aufgezeichnet. Beide Spektrometer besitzen einen Schlitten, der für das Einspannen der Quarzplatten vorgesehen ist. Somit werden die Spektren reproduzierbar immer an der gleichen Stelle aufgezeichnet.

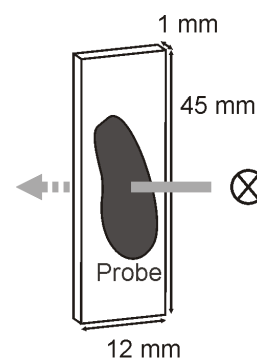
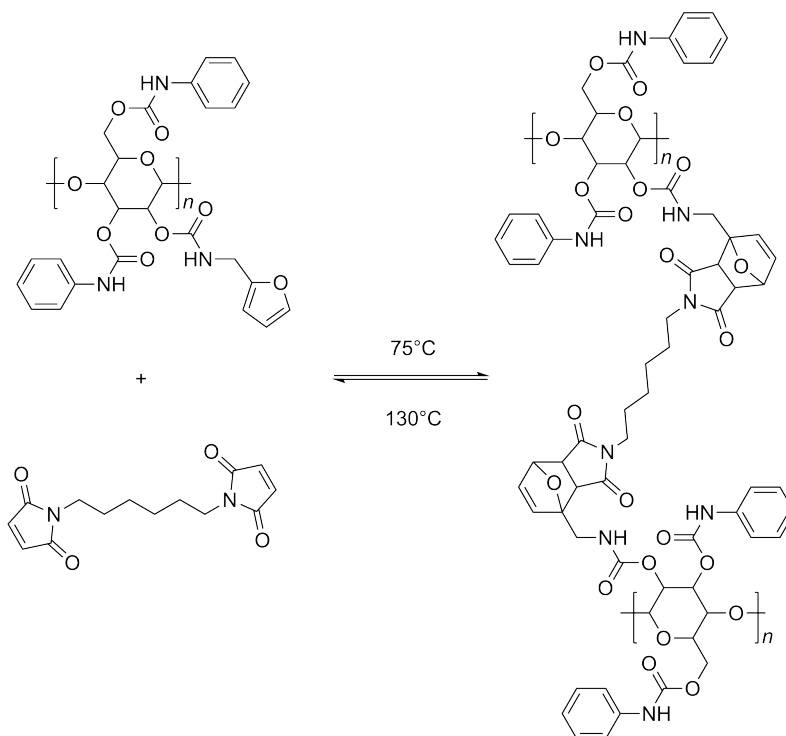
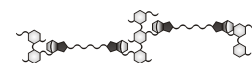


Abb. 27: Quarzplatte für UV-spektroskopische Messung.



Schema 21: Diels-Alder bzw. *retro* Diels-Alder Reaktion zwischen **10** und **HMBM**.



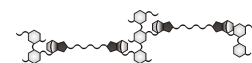
Es wurden zwei Messmodi angewandt:

1. Punktmessungen: Die Probe wird extern in einem Ofen oder auf einer Heizplatte auf DA-Temperatur erhitzt und danach ein Spektrum aufgezeichnet. Anschließend wird die Probe auf rDA-Temperatur erhitzt und erneut ein Spektrum aufgezeichnet. Danach kann dieser Zyklus beliebig oft wiederholt werden. Somit erhält man die Extrempunkte der Reaktion. DA und rDA Reaktion können anschaulich über mehrere Reaktionszyklen hinweg wiedergegeben werden. Eine solche Auftragung wird in Abbildung 28 dargestellt.
2. Kinetik: Die Probe wird innerhalb eines im UV-Gerät installierten Ofens erhitzt. Das UV-VIS-Spektrometer *Varian CARY 1 Bio UV-Visible Spektrometer* ist mit einer Heizeinheit ausgerüstet. Dies ermöglicht die Aufzeichnung von Kinetiken der DA bzw. rDA Reaktion und somit eine Auftragung des Reaktionsfortschritts in Abhängigkeit von der Zeit. Abbildung 29 stellt die Zeit-Umsatz-Kurve der DA Reaktion zwischen Hydroxyethylcellulose Furoat Acetat und Hexamethylen**is**maleinimid dar. Dafür wurde während der Reaktion alle 60 Minuten ein Spektrum aufgezeichnet und aus diesen Daten die Zeit-Umsatz-Kurve berechnet.

Diese Methode hat jedoch den Nachteil, dass der Wärmeübertrag auf die Probe innerhalb dieser Heizeinheit schlechter ist als im Ofen oder auf der Heizplatte. Daher laufen die Reaktionen langsamer ab und die Extrempunkte liegen dichter beisammen. Dies wird auch in Abbildung 28 verdeutlicht, da die Daten durch verschiedene Tempermethoden unterschiedliche Werte erreichen. Die erste und die letzte Messung wurde nach Erhitzen im Ofen aufgezeichnet, die anderen Zyklen wurden durch Tempern in der integrierten Heizeinheit durchlaufen und gemessen.

Für den ersten Messmodus wurde ein UV-Spektrum einer äquimolaren (bezogen auf die funktionellen Gruppen) Mischung von **10** und 1,6-Hexamethylen**is**maleinimid aufgezeichnet und die Quarzplatte anschließend auf 75°C erhitzt, um die DA Reaktion zu induzieren. Nach einer Reaktionszeit von 4 Tagen wurde ein UV-Spektrum des DA Adduktes aufgezeichnet. Für die rDA Reaktion wurde die Quarzplatte für 2 Tage bei 130°C getempert und erneut eine UV-Messung durchgeführt. Dieser Vorgang wurde mehrfach wiederholt.

Das konjugierte π -System des Maleinimids verursacht ein Signal bei 296 nm, welches von den Phenyl-Substituenten des Cellulosederivats überlagert wird. Dadurch handelt es sich um eine Schulter und keinen isolierter Peak. Dennoch kann die Abnahme der Intensität während der DA Reaktion bei 75°C beobachtet werden, da die Doppelbindung mit dem Dien reagiert und somit umgesetzt wird. Die Zunahme dieses Signals während der rDA Reaktion bei 130°C bestätigt die Rückbildung der konjugierten Doppelbindung und damit der Edukte. Somit konnte bewiesen werden, dass die Reaktion abläuft und zudem, dass sie reversibel ist.



Aus den erhaltenen Daten der UV-Spektren resultiert die in Abbildung 28 dargestellte Auftragung. Die nach Gleichung 5.4 aus den Intensitäten bei 296 nm berechneten prozentualen Maleinimidanteile der Probe wurden hierfür gegen die Heizzeiten aufgetragen. Die Probe wurde in der Heizeinheit des UV-Spektrometers und im Ofen erhitzt. Man erkennt, dass größere Umsätze erreicht werden, wenn im Ofen erhitzt wird, da, wie beschrieben, die Wärmeübertragung besser ist. Daher wurden für die Messpunkte bei ca. 100 h und 400 h bessere Umsätze erzielt als bei den übrigen Punkten. Der mit [*] gekennzeichnete Wert wurde mit dem vorhergehenden ersetzt, da die Messung an diesem Punkt fehlerhaft verlaufen war. Weitere Experimente bestätigten aber, dass immer Messwerte in diesem Wertebereich erhalten werden. Im Rahmen dieser Messungen konnten über viele Zyklen hinweg keine Beeinträchtigung des Systems festgestellt werden, d.h. dass das System zahlreiche DA und rDA Zyklen durchlaufen kann, ohne Beschädigungen oder Einschränkungen zu erleiden.

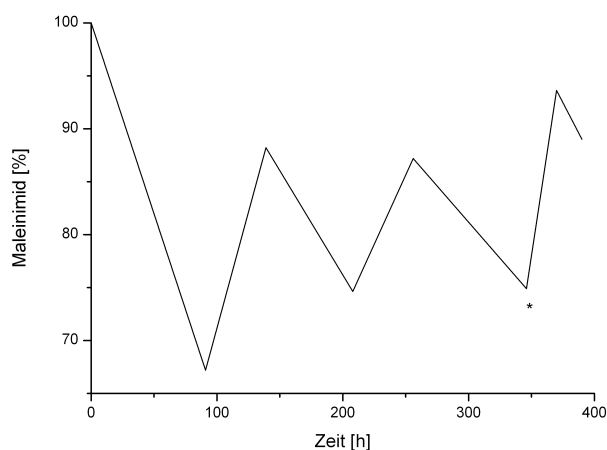
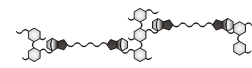


Abb. 28: Auftragung der zyklischen Abfolge von DA und rDA Reaktion von **10** mit 1,6-Hexamethylenbismaleinimid (molares Verhältnis der funktionellen Gruppen 1:1), Maleinimidanteil aus der Intensität des Signals des konjugierten π -Systems des Maleinimids bei 296 nm berechnet.

Während der DA Reaktion sinkt der Maleinimidanteil der Probe und während der rDA Reaktion steigt er wieder an. Zu Beginn der Reaktion wird der Anteil auf 100% festgesetzt und durch eine Referenzmessung der Cellulose ohne Vernetzer erhält man den Wert für 0% Maleinimid. Die Berechnung des Maleinimidanteils des Systems zum Zeitpunkt t wird durch folgende Gleichung angestellt:

$$\text{Maleinimidanteil} = \frac{E_t - E_C}{E_0 - E_C} \cdot 100\% \quad (5.4)$$

Hierbei ist E die Extinktion bei 296 nm (Absorption des konjugierten π -Systems des Maleinimids), der Index C steht für die Cellulose ohne Vernetzer (Maleinimidanteil=0%), der



Index 0 für das DA System zum Zeitpunkt 0 (Maleinimidanteil=100%) und der Index t für die Probe zum Zeitpunkt t .

Für den zweiten Messmodus wurde die Quarzplatte mit einer äquimolaren, bezogen auf die funktionellen Gruppen, Mischung von Hydroxypropylcellulose Furoat Acetat und 1,6-Hexamethylen**bismaleinimid** beschichtet und ein Spektrum aufgezeichnet. In der Heizeinheit des Spektrometers wurde die Probe für 28 Stunden auf 75°C erhitzt und alle 60 Minuten ein Spektrum aufgezeichnet. Das Dien verursacht ein Signal bei 251 nm, welches während der Reaktion an Intensität verliert, da diese umgesetzt wird. Nach Gleichung 5.4 wurde der Maleinimidverbrauch, welcher sich analog zum Umsatz verhält, berechnet und dieser gegen die Reaktionszeit aufgetragen (Abbildung 29).

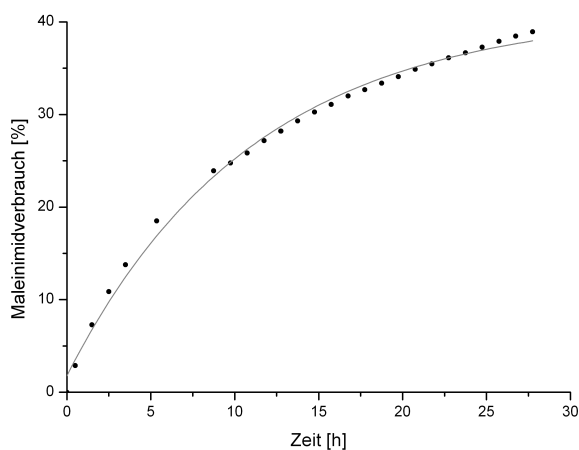


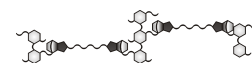
Abb. 29: Zeit-Umsatz-Kurve der Diels-Alder von Hydroxyethylcellulose Furoat Acetat mit 1,6-Hexamethylen**bismaleinimid** (molares Verhältnis der funktionellen Gruppen 1:1), Absorption des Diens bei 251 nm.

Der Verlauf der Kurve zeigt, dass die Reaktion am Anfang schnell abläuft und sich in Abhängigkeit von der Zeit einem konstanten Wert annähert. Dieses Verhalten ist so zu erwarten, da die Addition der Diene und Dienophile mit zunehmender Vernetzung erschwert wird. Dies hat folgende Gründe:

- Die Viskosität der Probe nimmt während der Netzwerkbildung zu, so dass die Mobilität eingeschränkt wird.
- Die Diene werden durch die zunehmende Vernetzung für die Dienophile schwerer zugänglich.

Um einen hohen Umsatz zu erhalten sind also lange Reaktionszeiten erforderlich.

Die rDA-Reaktion verläuft analog, jedoch doppelt so schnell ab. Das Signal der konjugierten Doppelbindung des Diens bei 251 nm nimmt während der Rückbildung der Edukte



wieder zu und die Zeit-Umsatz-Kurve verläuft umgekehrt.

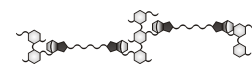
Wie bereits beschrieben sind lange Reaktionszeiten notwendig, obwohl ein reaktives Dien und auch ein flexibles reaktives Dienophil eingesetzt wurden. Dies lässt sich auf zwei Ursachen zurückführen.

1. Das cellulosische Rückgrat erschwert durch Knäulung den Zugang der Maleimide zu den Dienen. Dies führt ebenfalls zu längeren Reaktionszeiten gegenüber kleinen Molekülen.
2. Die Reaktionen finden in Substanz und nicht wie sonst in der Literatur üblich in Lösung statt. Dadurch sind die Komponenten weniger mobil und die Reaktion dauert somit länger.

Es ist vorteilhaft, schnelle Umsetzungen zu erzielen, was mit kleinen Molekülen auch problemlos erreicht werden kann.^[85] Dennoch sind lange Reaktionszeiten für die Diels-Alder Reaktion mit polymeren Dienen oder Dienophilen nicht ungewöhnlich.^[51, 59, 91] Weiterhin sind die schlechten Umsätze auffällig. Diese liegen in einem Bereich von lediglich 40%. Die Ursache für dieses Verhalten sind die selben Umstände, durch die auch die langen Reaktionszeiten bedingt werden. Die Immobilität und auch die Knäulung der Cellulose führen dazu, dass nicht alle funktionellen Gruppen miteinander reagieren können. Für die Netzwerkbildung und auch für die Selbstheilung des Werkstoffs ist dieser Umsatz jedoch ausreichend. Die Maleimide können in der Cellulosematrix kaum migrieren und da auf den Einsatz von Katalysatoren oder ähnlichen Zusätzen verzichtet wurde, kann der Werkstoff auch bei einem Umsatz von 40% oder weniger eingesetzt werden.

Zusammenfassung der UV-Spektroskopie

Die UV-Spektroskopie ist ein einfaches Verfahren zur Untersuchung von DA Reaktionen kleiner Moleküle. Sie eignet sich auch sehr gut zur Beobachtung der DA und rDA Reaktion der cellulosischen Diene. Es sind, wie beschrieben, kinetische Messungen möglich, oder die anschauliche Darstellung der DA-rDA-Zyklen über lange Zeiträume. Die Messmethode ist sehr empfindlich, so dass geringe Mengen an Substanz ausreichen. Es wird nicht in Lösung, sondern in Substanz gemessen. Bei der Beschichtung der Quarzplatten muss jedoch auf eine einheitliche definierte Schichtdicke geachtet werden, um brauchbare UV-Spektren zu gewährleisten. Diese Methode ist für die Beobachtung aller löslichen Cellulosederivate geeignet.



5.2 Rheometrie

Die Rheologie findet Anwendung in Forschung, Entwicklung und Qualitätssicherung. Sie ist eine gängige Methode zur Charakterisierung technischer Produkte, Lebensmitteln oder Kosmetika. Neben Alterungsprozessen und Stabilitätsbestimmungen, eignet sich die Rheologie zur Strukturaufklärung verschiedenster Systeme.^[143] Man unterscheidet in stationäre Scherrheologie, bei welcher die Probe einer kontinuierlichen Deformation ausgesetzt wird und oszillatorische Scherrheologie, bei welcher die Probe einer sinusförmig schwingenden Verformung ausgesetzt wird. Die oszillatorische Rheometrie ermöglicht rheologische Messungen an Festkörpern, die sich nur in einem begrenzten Umfang verformen lassen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen nur oszillatorische Messungen durchgeführt werden, da neben viskosen auch die elastischen Eigenschaften berücksichtigt werden, d.h. dass diese Methode für viskoelastische Materialien geeignet ist. Hierfür stehen unter anderem folgende Messmodi zur Verfügung:^[144]

- **Zeittest:** Das Verhalten der Viskosität und/oder des Speicher- und Verlustmoduls wird als Funktion der Zeit bestimmt. Somit sind durch Strukturänderungen Aussagen über das Ablaufen einer Reaktion möglich und es werden Informationen über die Stabilität einer Probe erhalten.
- **Amplitudentest:** Bei konstanter Frequenz wird die Amplitude der Schwingung erhöht, wodurch unter anderem die Grenzen des linear-viskoelastischen Bereichs (LVE) ermittelt werden können.
- **Frequenztest:** Bei konstanter Amplitude wird die Frequenz variiert, wobei die Messung stets im LVE-Bereich stattfinden muss. Dadurch ist beispielsweise das Vorhandensein von Vernetzungen und der Vernetzungsgrad einer Probe bestimmbar.

Um die Diels-Alder Reaktion von weichen Systemen mittels Rheometrie zu verfolgen, sollen Zeit- und Frequenztests durchgeführt werden. Die Rheologie findet zu diesem Zweck allerdings nur wenig Anwendung in der Literatur. ADZIMA *et al.* veröffentlichten 2008 eine Arbeit zur Untersuchung des Gelpunktes eines polymeren Diels-Alder Netzwerks. Hierbei wurde allerdings nicht die DA Reaktion beobachtet, sondern das Verflüssigen der Probe bei hohen Temperaturen. Im Rahmen dieser Arbeit soll der Verlauf der DA Reaktion bei konstanter Temperatur anhand der durch die Netzwerkbildung bedingten Zunahme der Viskosität untersucht werden.

Bei dem verwendeten Rheometer handelt es sich um ein *Physica MCR 301* von *Anton Paar* mit Platte/Platte-Messsystem (PP25), welches schematisch in Abbildung 30 dargestellt wird. Die Vorteile dieser Methode sind die Möglichkeit der Einstellung der Schergeschwindigkeiten durch die Änderung der Meßspalthöhe bzw. Rotationsgeschwindigkeit

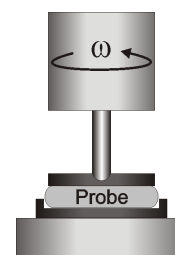
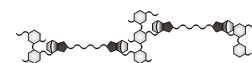


Abb. 30: Schematische Darstellung des Platte/Platte-Rheometers.



und die Möglichkeit der Messung dynamischer Größen. Allerdings ist die Deformationsgeschwindigkeit im Gegensatz zum Kegel-Platte-System nicht konstant, sondern steigt von der Mitte nach außen an, es liegt also eine inhomogene Schergeschwindigkeitsverteilung vor. Zur Untersuchung des Verlaufs der DA Reaktion kann dieser Nachteil jedoch vernachlässigt werden. Da es sowohl beim Platte/Platte-, wie auch beim Kegel/Platte-System während der Messung zum Austreten der Probe aus dem Messspalt kommt, wurde die in Abbildung 31 dargestellte Pfanne verwendet, um den Verlust an Messsubstanz zu minimieren.

Nicht alle Proben können rheologisch untersucht werden. Die Substanzen müssen weich und schmelzbar sein, um sinnvolle Messwerte zu erhalten. Spröde Proben, wie z.B. Phenyl Furfuryl Cellulose Carbamat (**10**) können daher mit dieser Methode nicht vermessen werden.

Die Hydroxypropylcellulose Furoate **2** und **3** sind weich und schmelzen bei erhöhter Temperatur, so dass diese Derivate zur Vermessung im Rheometer geeignet sind. Die Cellosederivate wurden für diese Messungen äquimolar¹ mit einem Maleinimid in einem leichtflüchtigen Lösemittel gelöst und anschließend getrocknet, um eine homogene Verteilung zu erreichen. Bei den Zeittests wurde die Änderung der Viskosität der Probe bei einer konstanten Temperatur von 70°C, der DA-Temperatur, aufgezeichnet. Um einen Vergleich der Reaktivität verschiedener Maleinimide anstellen zu können, wurde **3-a** jeweils mit 1,6-Hexamethylen**bismaleinimid** und 4,4'-Methylen**bis**(4,1-Phenylen)**bismaleinimid** umgesetzt.



Abb. 31: Pfanne zur Verminderung des Austretens der Probe aus dem Platte/Platte-Spalt während der rheologischen Messung.

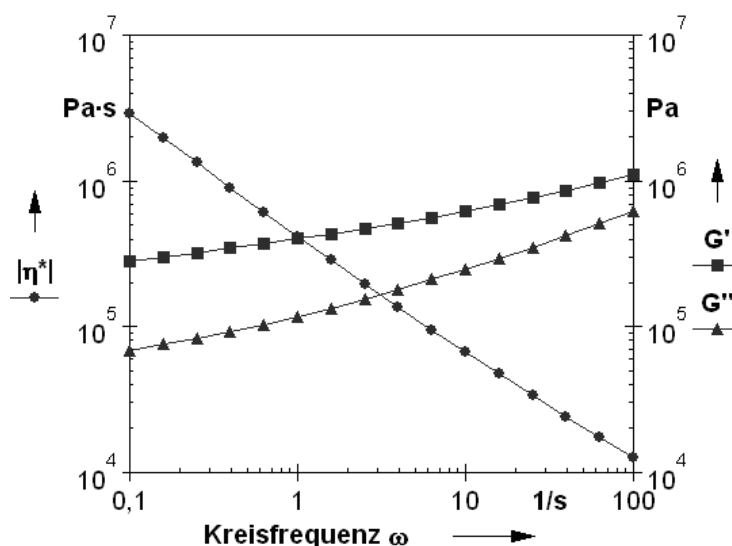
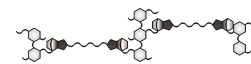


Abb. 32: Dynamische Eigenschaften von G' , G'' und $|\eta^*|$ als Funktion der Kreisfrequenz ω des Netzwerks aus **3-a** und **HMBM** (nach 20 h bei $T = 70^\circ\text{C}$).

¹bezogen auf die funktionellen Gruppen



Die Kurven des Frequenztests von **3-a** mit **HMBM**, dargestellt in Abbildung 32, ähneln in ihrem Verlauf einem verallgemeinerten Maxwell Modell.^[144] Beim Verlustmodul G'' handelt es sich um den Modul zur Beschreibung der viskosen Verformung und beim Speichermodul G' um den Modul zur Charakterisierung des elastischen Verformungsanteils. Die Edukte wurden 20 h bei 70°C getempert, so dass bereits das Netzwerk vorlag.

Der Frequenztest für **3-a** mit **MPhBM** wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt und lieferte Daten analog zu denen der Abbildung 32.

Aus dieser Messung lassen sich folgende Eigenschaften der Probe ablesen:

1. KULICKE^[143] beschrieb 1986, dass der Verlauf des Speichermoduls als Funktion der Kreisfrequenz Aussagen über die Netzwerkstruktur der Probe ermöglicht, wie Abbildung 33 zeigt.

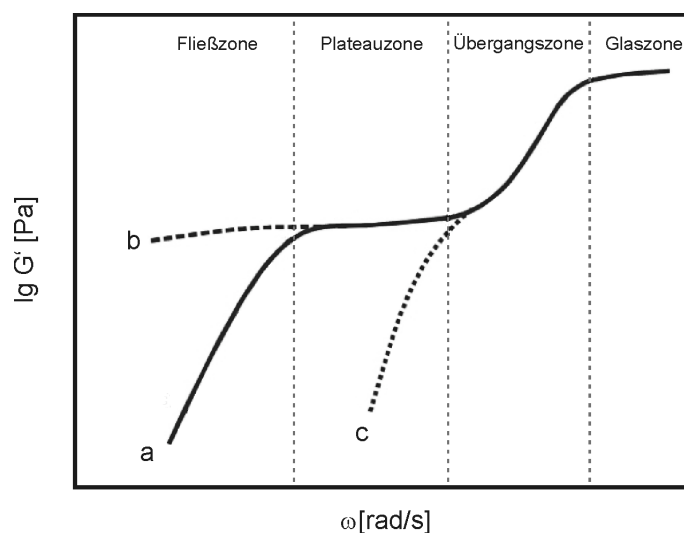
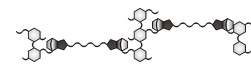


Abb. 33: Schematische Auftragung des Speichermoduls G' als Funktion der Kreisfrequenz ω für Polymere mit temporärem Netzwerk (a), permanentem Netzwerk (b) und Polymere ohne Netzwerkstruktur (c) nach KULICKE.^[143]

Die Probe wurde 20 h bei der DA-Temperatur getempert, so dass das Netzwerk vorliegen sollte. Dies wird durch den Vergleich des Speichermoduls in Abbildung 32 mit Abbildung 33 bestätigt. Die Kurve von G' des Frequenztests gleicht Kurve (b) in Abbildung 33, also der Kurve eines Polymers mit permanenter Netzwerkstruktur. Die Bereiche Übergangszone und Glaszone wurden bei der Messung nicht erreicht. Da die Probe zum Netzwerk umgesetzt wurde und die Temperatur nicht erhöht wurde, handelt es sich um ein permanentes Netzwerk.

2. Die Abnahme der Viskosität als Funktion der Kreisfrequenz zeigt, dass es sich um eine scherverdünnende Probe handelt.



Die Zeittests wurden bei einer Kreisfrequenz von $\omega=10$ Rad/s und einer Amplitude von $\gamma=0.1\%$ (0.046°) durchgeführt. Bei dieser Methode wird die Viskosität bei konstanter Temperatur, Frequenz und Deformation als Funktion der Zeit gemessen. Die Viskosität η ist hierbei der Quotient aus Scherstress τ und Scherrate $\dot{\gamma}$.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (5.5)$$

Die Abbildungen 35 und 36 zeigen die erhaltenen Spektren. Als Referenz wurde eine Messung der Cellulose ohne Vernetzer durchgeführt. Da bei konstanter Temperatur gemessen wurde, erwartet man keine Veränderung der Viskosität des Cellulosederivats ohne Vernetzer. Dies wird in Abbildung 34 auch bestätigt. Die Referenz wurde nur für eine Stunde geschert, da die DA Reaktion am Anfang am schnellsten abläuft.

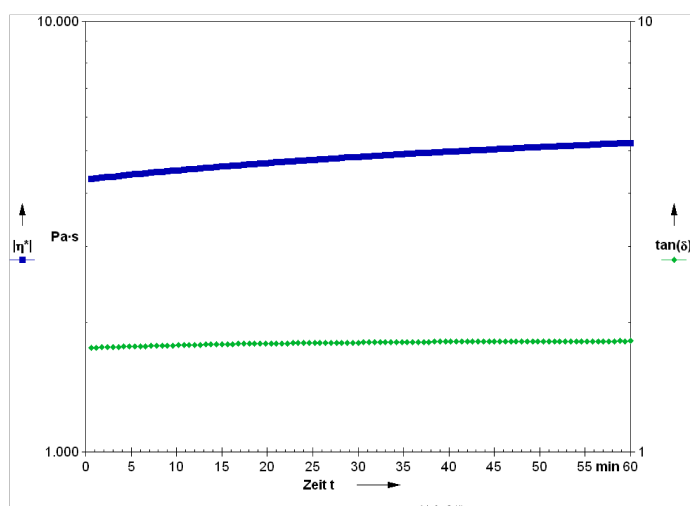
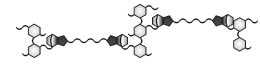


Abb. 34: Viskositätsverlauf von **3-a** ohne Vernetzer, bei 70°C ($\omega=10$ Rad/s, $\gamma=0.1\%$).

Die blaue Kurve, $|\eta^*|$, zeigt den Verlauf der Viskosität während des Temperns bei 70°C . Diese bleibt während der Messung annähernd konstant. Diese Messung stellt sicher, dass die Viskositätsänderungen der DA-Systeme allein auf die Vernetzung zurückzuführen sind und nicht auf Veränderungen innerhalb der Probe während des Erhitzens und Scherens. Der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ (grüne Kurve) ist der Quotient aus dem Verlustmodul G'' dem Speichermodul G' . Dieser gibt Rückschlüsse auf das Fließverhalten der gemessenen Substanz.² Da auch dieser Wert während des Temperns konstant bleibt, kann mit Sicherheit eine Veränderung des Cellulosederivats durch Erhitzen ausgeschlossen werden und Änderungen dieser Werte der DA-Systeme in den nachfolgenden Messungen allein der Vernetzung zugeschrieben werden.

²Je höher der Verlustfaktor liegt, desto mehr nähert sich das Verhalten einer Probe dem einer idealviskosen Flüssigkeit mit Newtonschem Fließverhalten an und je niedriger er ist, desto mehr entspricht das Verhalten einer Probe dem eines ideal-elastischen Festkörpers.



Die Viskosität von **3-a** beträgt $\eta_3 \approx 5 \cdot 10^3$ Pa·s. Dieser Wert liegt in dem Bereich für Polymerschmelzen, für die ein Wert von 10^3 Pa·s charakteristisch ist.

Wie in den Abbildungen 35 und 36 zu erkennen ist, nahmen die Viskositäten der Gemische von **3-a** mit **HMBM** bzw. **MPhBM** im Verlauf der Messung aufgrund der Vernetzung zu. Das Tempern bei 70°C induziert die DA Reaktion zwischen den Komponenten und das entstehende Netzwerk übt einen größeren Widerstand auf die Platten aus als die Edukte. Mittels der rheologischen Messung ist also der Verlauf der DA Reaktion bei konstanter Temperatur über die Zeit messbar.

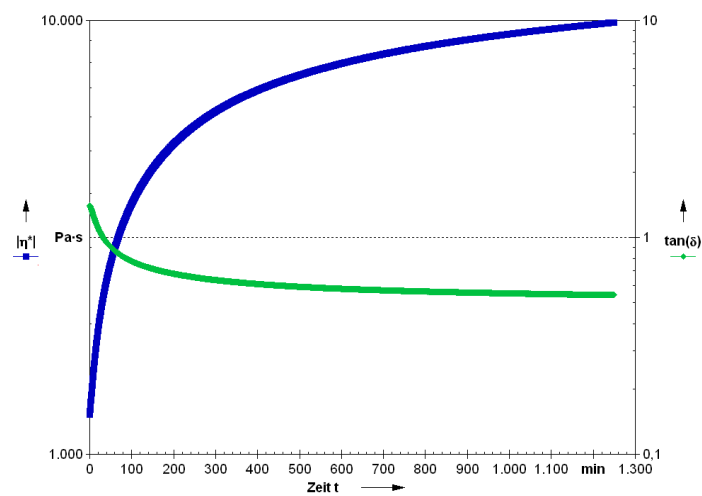


Abb. 35: Viskositätsverlauf von **3-a** mit **MPhBM** bei 70°C ($\omega=10$ Rad/s, $\gamma=0.1\%$).

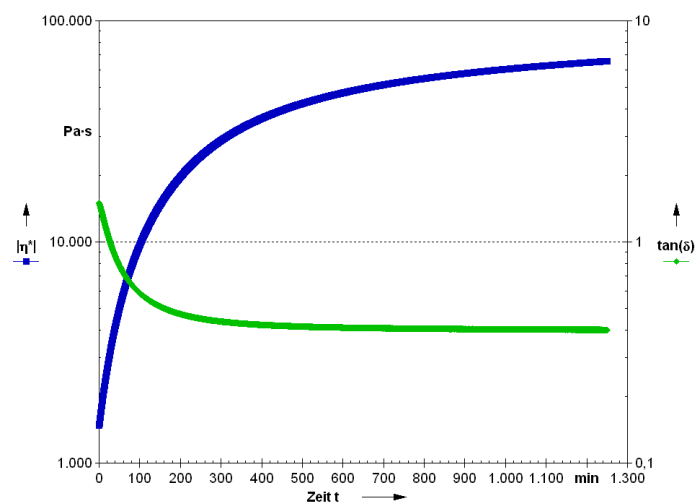
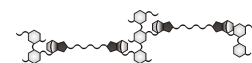


Abb. 36: Viskositätsverlauf von **3-a** mit **HMBM** bei 70°C ($\omega=10$ Rad/s, $\gamma=0.1\%$).



Auch die Kurve des Verlustfaktors zeigt, dass sich die Probe verfestigt, da der Faktor abnimmt. Wie bereits beschrieben bedeutet ein hoher Wert, dass die Probe sich ähnlich einer ideal-viskosen Flüssigkeit verhält und ein niedriger Wert, dass die Probe einem ideal-elastischen Festkörper ähnelt. Eine Abnahme des Verlustfaktors bedeutet demnach, dass das Verhalten anfangs eher dem einer Flüssigkeit ähnelt und durch die DA Reaktion die Probe das Verhalten eines Festkörpers annimmt. Sowohl Viskosität, als auch Verlustfaktor bestätigen damit die Bildung des DA Addukts während des Temperns.

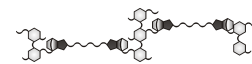
Darüber hinaus liefern die Kurven Informationen über den Ablauf der Reaktion. Es ist erkennbar, dass die Viskosität logarithmisch zunimmt und der Verlustfaktor umgekehrt proportional dazu abnimmt. Die Reaktion ist also anfangs sehr schnell und nähert sich über die Zeit einem konstanten Wert an. Diese Daten bestätigen die Ergebnisse der UV-spektroskopischen Messungen auf Seite 59, wo dieses Verhalten begründet wurde.

Aussagen über den Umsatz der Reaktion sind mit dieser Methode jedoch nicht machbar. Es lässt sich aber ein Maß der Vernetzung beim Vergleich mehrerer Proben anstellen. Die Viskosität des **MPhBM**-Gemischs nimmt während der Messzeit um den Faktor 10 zu, wie in Abbildung 35 zu erkennen ist, während man in Abbildung 36 ablesen kann, dass die Viskosität des **HMBM**-Gemischs um den Faktor 500 zunimmt, also das 50-fache gegenüber der ersten Probe. Da sich die Proben nur im Maleinimid unterscheiden, muss die erhöhte Vernetzungsdichte der zweiten Probe auf eine höhere Reaktivität des **HMBM** gegenüber des **MPhBM** zurückgehen. Ein Vergleich der Daten gibt Tabelle 9 wieder.

Tabelle 9: Rheologische Messdaten.

Probe	t^\dagger	η [Pa·s]	$\tan(\delta)$
Referenz (3-a)	t_0	4300	1,75
	$t = 1$ h	5200	1,81
3-a + MPhBM	t_0	1240	1,4
	$t = 1$ h	3000	0,87
	$t = 20$ h	9900	0,54
3-a + HMBM	t_0	1470	1,5
	$t = 1$ h	5900	0,72
	$t = 20$ h	65700	0,40

[†] Zeitpunkt der Messung



Aus der Tabelle wird deutlich, dass die Anfangsviskosität der Referenz deutlich höher liegt als die der DA-Systeme. Für diesen Umstand gibt es keine Erklärung, da die Maleimide als Feststoffe vorliegen und die Viskosität daher eher erhöhen sollten. Weiterhin zeigt sich, dass innerhalb der ersten Stunde eine große Viskositätssteigerung der DA-Systeme zu beobachten ist, wohingegen sich die Werte der Referenz wenig ändern. Zudem nahm der Verlustfaktor während der Vernetzung deutlich ab, während er bei der Referenz ein wenig zunimmt. Hier fanden definitiv keine Veränderungen in der Probe statt.

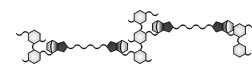
Wie bereits beschrieben, erzielte die Vernetzung mit **HMBM** eine höhere Viskosität als die Vernetzung mit **MPhBM**. Dies wird auf eine höhere Netzwerkdicke zurückgeführt und damit auf eine höhere Reaktivität von **HMBM**. Zudem zeigte sich, dass die Reaktion mit **HMBM** schneller abläuft als die mit **MPhBM**, d.h., dass das flexible Dienophil **HMBM** das Cellulosederivat schneller vernetzt als das aromatische Dienophil. Mit zunehmender Vernetzung wird dies deutlicher, da das flexiblere Molekül trotz zunehmender Netzwerkdicke die Dien-Substituenten erreichen kann, während **MPhBM** zunehmend langsamer vernetzt.

Die Rückreaktion dieser Proben konnte nicht mittels Rheologie vermessen werden. Vor rheologischen Messungen werden Amplitudentests durchgeführt, d.h. es wird bei konstanter Frequenz die Amplitude der Schwingung schrittweise erhöht, um die Grenzen des LVE-Bereich der Probe zu bestimmen. Speichermodul und Verlustmodul besitzen konstante Plateauwerte bis zu einem gewissen Grenzwert. Die Messungen müssen, unabhängig vom Messmodus, in diesem Bereich durchgeführt werden, da die Probe sonst beschädigt wird. Handelt es sich bei der Probe jedoch um ein Netzwerk, so besteht keine Möglichkeit nach Entlastung in den Ausgangszustand zurückzukehren, ohne dass das Netzwerk zerstört wird.^[145] Bei der Vermessung der Diels-Alder Reaktion liegen die unvernetzten Edukte vor, die während der Messung miteinander reagieren. Für die Untersuchung der *retro* Diels-Adler liegt jedoch das Netzwerk vor, welches bei der Messung zerstört wird. Die Daten sind daher nicht verwertbar. Aus diesem Grund ist die rDA Reaktion nicht mittels Rheometrie vermessenbar. UV-spektroskopische Untersuchungen der vermessenen Systeme belegten die Rückgewinnung der Edukte durch Tempern bei 130°C.

Ein Vergleich der vorliegenden Daten mit Literaturwerten war nicht möglich, da meines Wissens nach bis dato keine vergleichbaren Messungen veröffentlicht wurden.

Zusammenfassung der Ergebnisse der rheologischen Messungen

Die Untersuchung der Netzwerkbildung mittels Rheometrie ist ein nur wenig erforschtes Feld. Lediglich die Viskosimetrie wurde zu diesem Zweck eingesetzt.^[60] Die erstmalige



Verwendung der Rotations-Rheometrie für diese Methode zeigte, dass sie sich sehr gut zur Erstellung kinetische Messungen der DA Reaktion weicher Proben eignet. Vergleiche der Netzwerkdichte verschiedener Systeme sind möglich, doch ohne Referenz sind keine Aussagen über den Umsatz der Vernetzung möglich.

Die Präparation der Proben bereitet keine Schwierigkeiten, aber die Methode erfordert eine relativ große Substanzmenge von ca. 1 g, da sonst keine sinnvollen Messungen durchführbar sind.

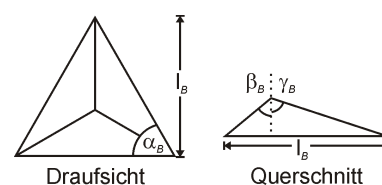
Messungen der rDA Reaktion sind nicht möglich, da Netzwerke keinen LVE-Bereich aufweisen und somit nicht zerstörungsfrei vermessen werden können.

Die Methode kann also nur sehr limitiert eingesetzt werden.

5.3 Nanoindentierung

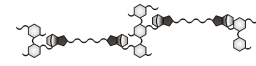
Mit Hilfe der Nanoindentierung ist es möglich die Härte und die elastischen Anteile einer Probe im submikroskopischen Bereich zu bestimmen.^[63, 146] Somit kann man die mechanischen Eigenschaften von Proben bestimmen, für die dies mit herkömmlichen Methoden, wie beispielsweise DMA, nicht möglich wäre. Für diese Methode reichen schon geringe Substanzmengen aus. Die Probenoberfläche wird gescannt und an Stellen mit geringer Rauigkeit gemessen. Verallgemeinert verläuft das Messverfahren so, dass eine Spitze mit definierter Kraft, welche zuvor probenspezifisch bestimmt wurde, hineingedrückt wird. Die Spitze verweilt über einen definierten Zeitraum in der Probe und wird dann wieder entfernt. Das Gerät bestimmt dabei die Eindringtiefe in die Probe, aus der dann schließlich die Härte des Materials bestimmt werden kann. Neben der Härte kann auch der elastische Anteil, der Elastizitätsmodul, der Probe bestimmt werden.

Die eingesetzten Spitzen in der Nanoindentierung sind den Geometrien der konventionellen Härteprüfverfahren nachempfunden. Als beste Geometrie ergab sich eine pyramidale Form der Indenter.^[146] Die Untersuchung der Diels-Alder Reaktion mittels Nanoindentierung wurde mit einer BERKOVICH-Spitze durchgeführt. Dabei handelt es sich um eine Diamantspitze in Form einer dreiseitigen Pyramide. Der Winkel zwischen der Symmetrieachse und den drei Flächen (β_B) beträgt 65.3° und der Winkel zwischen der Symmetrieachse und den drei Kanten (γ_B) beträgt 77° . Es ergibt sich also ein Gesamtwinkel von 142.3° . Durch diese Abmessungen wird mit der BERKOVICH-Spitze das gleiche Fläche-zu-Tiefe-Verhältnis erreicht wie mit einer VICKERS-Spitze. Ein Vorteil der BERKOVICH-Spitze ist die vereinfachte Herstellung im Vergleich zur vierseitigen Pyra-



α_B	β_B	γ_B
60°	65.3°	77°

Tabelle 10: Winkel der Berkovich-Spitze.^[147]



vide oder konischen Indentern.^[148] Somit kann die definierte Geometrie der Spitze genau eingehalten werden und es kommt nicht zur Verfälschung der Daten durch Mängel bedingt durch den Herstellungsprozess.

Abbildung 37 zeigt eine schematische Darstellung einer Probenoberfläche vor, während und nach dem Eindringen der BERKOVICH-Spitze. Der elastische Anteil der Probe bewirkt, dass diese nach dem Indentieren um einen charakteristischen Wert nachgibt, sobald die Spitze entfernt wird. Dies wird durch h_{el} wiedergegeben. Die Messkurve, die sich aus einer solchen Messung ergibt, wird beispielhaft in Abbildung 38 dargestellt und die grafische Interpretation einer solchen Messkurve und die Bestimmung der Probenparameter aus ihr erklärt.

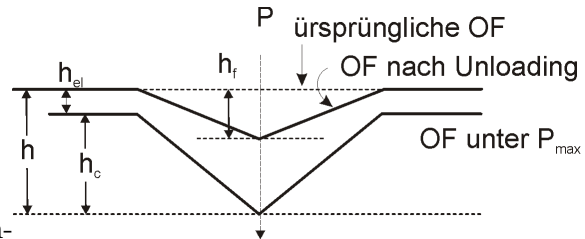


Abb. 37: Schematische Darstellung einer Probenoberfläche bei Indentierung, mit P_{max} : maximale Kraft, h : maximale Eindringtiefe, h_f : Eindringtiefe nach Unloading, h_{el} : Elastische Eindringtiefe und h_c : Kontakttiefe.^[146]

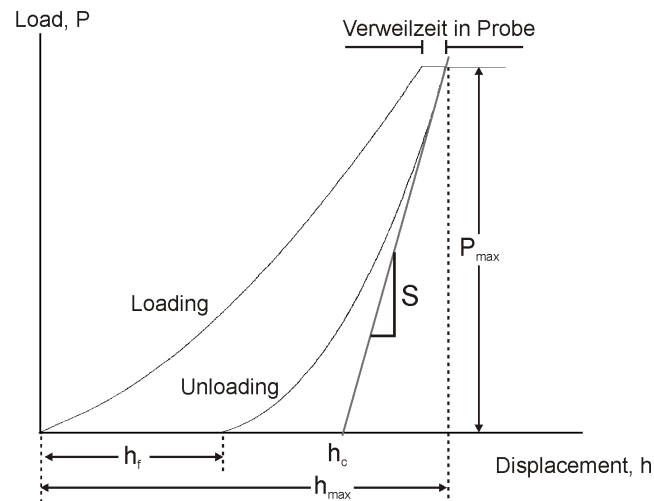
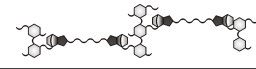


Abb. 38: Schematische Darstellung einer Messkurve mit P_{max} : Kraft (Load), h_{max} : Eindringtiefe während P_{max} und h_f : Eindringtiefe nach Herausziehen der Spitze (Unloading), h_c : Kontakttiefe und S : Kontaktsteifigkeit ($S = \frac{\partial P}{\partial h}$) nach OLIVER und PHARR.^[146]

Da sowohl die Geometrie der Spitze als auch die Messparameter (Eindringtiefe und Eindringkraft) bekannt sind, kann die Kontaktfläche A und daraus die Härte H der Probe mit

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (5.6)$$

bestimmt werden.



OLIVER und PHARR haben diese Methode überarbeitet und die Bestimmung der Härte und des elastischen Anteils unter Berücksichtigung von u.a. der Indentergeometrie vorgenommen. Dazu haben sie zuerst die maximale Eindringtiefe h_{max} als Produkt der Kontakttiefe h_c und der elastischen Eindringtiefe h_{el} angegeben.^[146]

$$h_c = h_{max} - h_{el} \quad (5.7)$$

Für einen konischen Indenter gilt:

$$h_{el} = \frac{\pi - 2}{\pi} \cdot (h - h_f) = \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (5.8)$$

Bei ε handelt es sich um einen Geometriefaktor. Für pyramidale Indenter nimmt dieser einen Wert von $\varepsilon=0.75$ an. Die Kontaktsteifigkeit S berechnet sich aus der Ableitung der gefitteten Funktion nach der Eindringtiefe mit $S = \frac{\partial P}{\partial h}$. Die Berechnung der Kontaktfläche A_c hängt von den Parametern des Indenters ab. Dazu müssen Gleichung 5.8 und das Polynom der Spitzenfunktion:

$$A(h_c) = \varpi h_c^2 + p_1 h_c + p_2 h_c^{1/2} + p_3 h_c^{1/4} + \dots + p_8 h_c^{1/128} \quad (5.9)$$

berücksichtigt werden. ϖ ist eine Indenterkonstante, p_1 bis p_8 sind Fitparameter. Es ergibt sich somit für die Kontaktfläche:

$$A_c = \varpi h_c^2 \quad (5.10)$$

Für eine BERKOVICH-Spitze ergibt sich ein Wert von $\varpi=24.5$. Die Bestimmung der Härte erfolgt somit nach Gleichung 5.6:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (5.11)$$

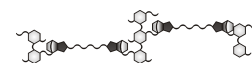
Zusätzlich kann mit A_c auch das reduzierte Elastizitätsmodul bzw. Kontaktmodul E_r aus der Kontaktsteifigkeit eines elastisch verformbaren Indenters berechnet werden. E_r berücksichtigt die elastische Verformung der Spitze während des Eindringvorgangs.

$$S = 2E_r \sqrt{\frac{A_c}{\pi}} \quad (5.12)$$

Für E_r ergibt sich daraus

$$E_r = \frac{1}{2} S \left(\frac{A_c}{\pi} \right)^{-1/2} \quad (5.13)$$

Der Zusammenhang zwischen dem reduzierten E-Modul und dem E-Modul wird durch



folgende Gleichung beschrieben:^[149, 150]

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_1^2)}{E - 1} + \frac{(1 - \nu_2^2)}{E - 2} \quad (5.14)$$

ν steht hierbei für die Poissonzahl, der Index 1 für Indenterkonstanten und der Index 2 für probenspezifische Konstanten. Für einen Diamantindenter nimmt E_1 einen Wert von 1140 GPa an und für ν_1 ergibt sich ein Wert von 0,07. Für die meisten Materialien liegt der Wert der Poissonzahl zwischen 0 und 0,5.

Ein weiterer Parameter, der mithilfe der Nanoindentierung ermittelt werden kann ist das Kriechen, d.h. der zeitabhängige Verformungszuwachs $\varepsilon_k(t)$. Diese Eigenschaft ist üblicherweise bei allen viskoelastischen Polymeren zu beobachten. Sie gibt die zeitabhängige plastische Verformung der Probe unter Belastung wieder. Die Kriechverformung setzt sich aus zwei Teilen zusammen: dem reversiblen Kriechverformungsanteil $\varepsilon_{k,r}(t)$ und dem irreversiblen Kriechverformungsanteil $\varepsilon_{k,irr}(t)$. Der reversible Anteil geht nach Entlastung zurück und der irreversible Anteil entspricht der plastischen Verformung.

$$\varepsilon_k(t) = \varepsilon_{k,r}(t) + \varepsilon_{k,irr}(t) \quad (5.15)$$

Für die Untersuchung der DA Reaktion wurde die Härte vor und nach der Reaktion bestimmt, da diese im Laufe der Vernetzung zunimmt und daher ein Maß für das Voranschreiten der Reaktion darstellt.

Zur Nanoindentierung eignen sich eher feste Proben als weiche oder klebrige. Daher wird die Methode anhand von Phenyl Furfuryl Cellulose Carbamat diskutiert. **10** ist gut für diese Methode geeignet, da es fest und spröde ist. Die Cellulose wurde zusammen mit dem Vernetzer 1,6-Hexamethylen-bismaleinimid äquimolar bezogen auf die funktionellen Gruppen in einem leichtflüchtigen Lösemittel, wie Chloroform, gelöst und auf ein Siliciumwafer mit der viskosen Lösung beschichtet. Die Probe wurde anschließend getrocknet und die Schichtdicke zu

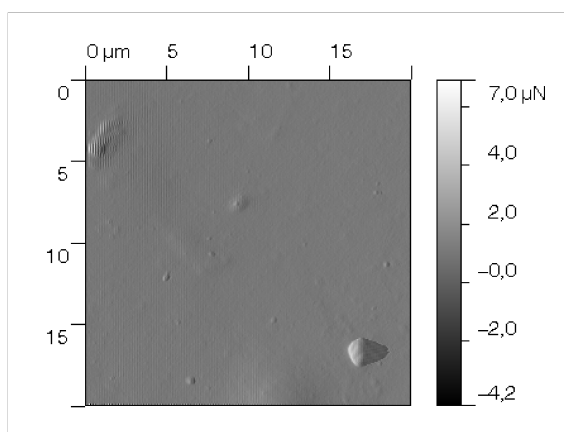
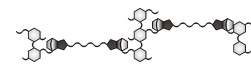


Abb. 39: Probenoberfläche von **10** mit **HMBM** nach Tempern bei 120°C.

20 μm bestimmt. Abbildung 39 zeigt eine mikroskopische Aufnahme eines Ausschnitts der Probenoberfläche. Um sinnvolle Ergebnisse zu erzielen, muss auf eine glatte und saubere Oberfläche geachtet werden. Daher müssen die Proben sehr sorgfältig hergestellt werden.



Zusätzlich wurde eine $40\ \mu\text{m}$ dicke Schicht von **10** ohne Vernetzer als Referenz auf den gleichen Wafer aufgetragen, um die Härteänderung bedingt durch die DA Reaktion von der durch die Hitzebehandlungen bedingten Härteänderung zu differenzieren. Durch diese Vorgehensweise wird gewährleistet, dass alle Temperaturbehandlungen für DA-Probe und Referenz gleich sind.

Bei dem verwendeten Nanoindenter handelt es sich um einen *Hysitron TI950 TriboIndenter*. Die Proben werden zur Induzierung der DA bzw. rDA Reaktion auf einer Heizplatte erhitzt, da das Gerät nicht mit einer Heizeinheit ausgestattet ist. Vor den eigentlichen Messungen werden die optimalen Parameter für das Verfahren ermittelt. Die Kraft, mit der die Spitze in die Probe gedrückt wird, die Geschwindigkeit der Indentierung sowie die Dauer der Verweilzeit der Spitze in der Probe wurden hierbei variiert. Für die Untersuchungen haben sich ein optimaler Load von $500\ \mu\text{N}$, eine Geschwindigkeit von $100\ \mu\text{N/s}$ und eine Verweilzeit von 2 s ergeben. Die Verweilzeit ermöglicht die Untersuchung des Kriechverhaltens der Probe unter Maximallast. Die Messungen wurden ausschließlich bei RT durchgeführt. Abbildung 40 gibt dieses Profil als Funktion der Zeit wieder.

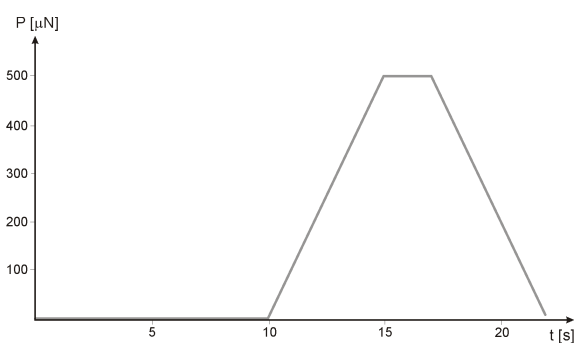


Abb. 40: Belastungsrampe der Nanoindentierungen.

Mit dieser Methode sind keine automatisierten kinetischen Messungen möglich. Es wurden jeweils Messungen der Proben wie folgt durchgeführt:

1. Die Oberfläche wurde mikroskopisch gescannt und an geeigneten Stellen jeweils 30 Indentierungen durchgeführt. Man erhält so einen statistischen Mittelwert über mehrere Messungen.
2. Die Probe wurde zur Vernetzung 96 h bei 75°C erhitzt und anschließend wieder analog zu 1. vermessen.
3. Für die rDA Reaktion wurde 48 h bei 130°C erhitzt und die Messungen analog zu 1. durchgeführt.
4. Die Schritte 2 und 3 wurden wiederholt.

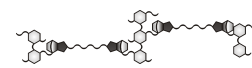
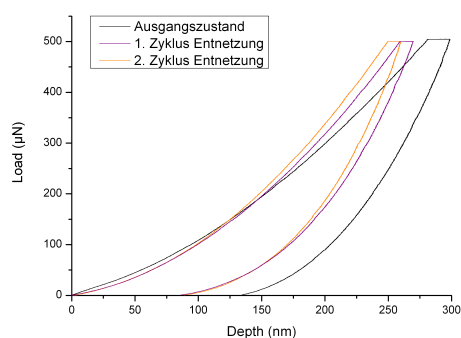
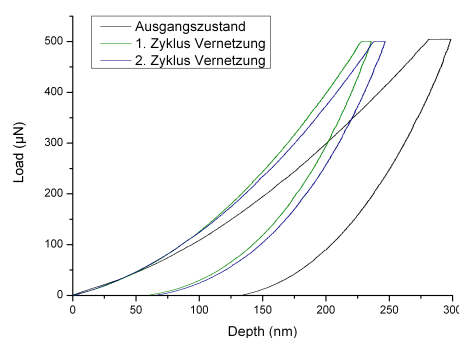


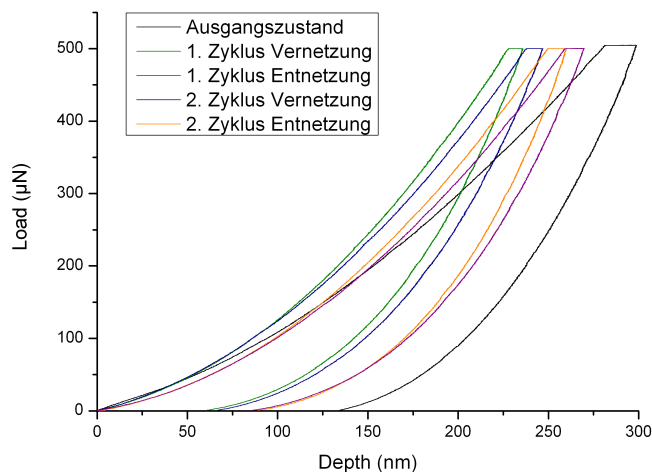
Abbildung 41 zeigt die erhaltenen Kurven des DA Systems. Wie Gleichung (5.6) bzw. (5.11) zeigen, verhält sich die Härte reziprok zur Kontaktfläche. Das heißt, dass sich die Härte somit reziprok zur Eindringtiefe verhält, da sich die Kontaktfläche aus ihr berechnet. Dieses Verhältnis lässt sich logisch nachvollziehen. Da eine weiche Probe der Spitze einen geringeren Widerstand entgegenbringt als es eine harte Probe tun würde, kann der Indenter bei gleicher Kraft weiter in die weiche Probe eindrücken als in die harte Probe. Durch die Vernetzung, und die damit verbundene Zunahme der Härte der Probe, muss sich die Kurve also zu geringeren Eindringtiefen (nach links) verschieben.



(a) Edukte und Probe nach der 1. und 2. rDA.



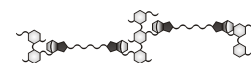
(b) Edukte und Probe nach der 1. und 2. DA.



(c) alle Messkurven der zwei DA Zyklen.

Abb. 41: Nanoindentierung von **10** mit **HMBM** (molares Verhältnis der funktionellen Gruppen 1:1): Messkurven der Edukte und der Probe nach der rDA Reaktion, jeweils nach Tempern bei 130°C für 48 h (a), der Edukte und der Probe nach der DA Reaktion, jeweils nach Tempern bei 75°C für 96 h (b) und aller Proben zum Vergleich der Messkurven (c).

Die schwarze Kurve hat sich aus der Indentierung der Edukte ergeben. Nach der DA Reaktion wurde die grüne Kurve erhalten. Es ist also zu erkennen, dass die Härte durch die



Vernetzung zugenommen hat, da die Eindringtiefe bei gleicher Kraft abgenommen hat. Nach der rDA wurde die violette Kurve aufgezeichnet. Durch die Entnetzung wurde die Eindringtiefe bei gleicher Kraft erhöht, da die Härte abgenommen hat. Der Ausgangszustand wurde allerdings nicht mehr erreicht. Dies lässt sich auf das Aushärten der Probe während des Temperns zurückführen. Lösemittelreste verdunsten und das Ausheilen von Fehlstellen im Feststoff beim Erhitzen führten zu einem härteren Feststoff. Dies wurde durch die Indentierung der Referenz bestätigt. Auch hier nahm die Härte nach dem ersten Tempern zu, blieb danach aber annähernd konstant.

Es wurde anschließend ein zweiter Zyklus vermessen. Die Indentierung der Probe nach der zweiten DA Reaktion lieferte die blaue Kurve. Diese ist durch die Härtezunahme zu niedrigeren Eindringtiefen verschoben, doch wird der Wert der grünen Kurve nicht erreicht. Auch nach der zweiten rDA Reaktion (gelbe Kurve) kommt es zwar zur Zunahme der Eindringtiefe, doch wird auch hier nicht mehr der Wert der violetten Kurve erreicht. Der zweite Zyklus sollte analog dem Ersten verlaufen. Jedoch werden dessen Extrema nicht erreicht.

Aus den vorliegenden Daten wurde mithilfe von Gleichung (5.11) die Härte der Probe und der Referenz berechnet. In Abbildung 42 ist der Härteverlauf gegen die Temperzeit aufgetragen.

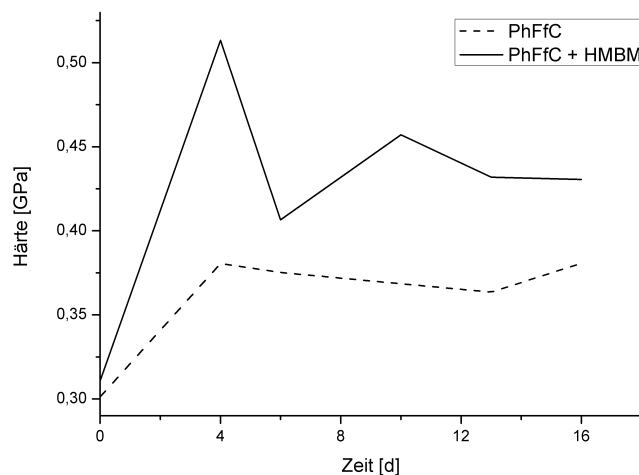
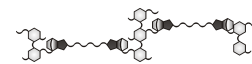


Abb. 42: Auftragung der Härte von **10** mit **HMBM** (molares Verhältnis der funktionellen Gruppen 1:1) und der Referenz (**10** ohne Vernetzer) gegen die Zeit.

Die Härte der Referenz-Cellulose nahm, wie bereits beschrieben, während des ersten Temperns ebenfalls zu, veränderte sich danach jedoch nicht mehr signifikant. Das Diels-Alder System zeigte, wie zu erwarten, einen Zickzack-Verlauf, da die Härte mit dem Vernetzen zu- und mit dem Entnetzen abnimmt. Dennoch wurden die Extrema immer weiter abge-



schwächt. In UV-Untersuchungen konnte bereits gezeigt werden, dass viele Diels Alder-Zyklen möglich sind, und dass das System nicht nach wenigen Zyklen verbraucht oder gar unbrauchbar ist.

Der Grund für dieses Verhalten könnte in der zunehmenden Oberflächenrauigkeit der Probe durch die Temperaturbehandlungen liegen. Da es sich um ein Nano-Verfahren handelt, haben Veränderungen im Nanometer-Bereich bereits großen Einfluss auf die Messergebnisse. Bei der Vermessung von Probekörpern anstatt Schichten haben sich ähnliche Probleme ergeben. Durch die Veränderungen in der Substanz während DA bzw. rDA Reaktion sind mit dieser Methode keine beliebig vielen Zyklen messbar. Die Ergebnisse belegen jedoch, dass die DA bzw. rDA Reaktion mittels Nanoindentierung untersucht werden kann. Auch wenn keine Messung mehrerer Zyklen möglich ist, so bietet diese Methode dennoch die Option ein oder zwei Zyklen zu vermessen, da dadurch auch wichtige Informationen über die Eigenschaften der Systeme gewonnen werden. Sowohl Härte als auch Elastizitätsmodul der Proben lassen sich aus den Messdaten berechnen. Tabelle 11 listet die erhaltenen Daten von **10** und des DA-Systems auf.

Tabelle 11: Physikalische Eigenschaften erhalten aus den Nanoindentierungen.

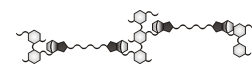
Probe		E_r [GPa] [†]	H [GPa] [*]	Kriechen [nm/s] [★]
Referenz (10)	Ausgangszustand	2.56 ± 0.05	0.30 ± 0.01	7.69 ± 0.82
	nach Tempern	3.56 ± 0.6	0.36 ± 0.03	5.62 ± 0.26
DA-System	Ausgangszustand	$4.23 \pm 0,07$	0.31 ± 0.01	8.24 ± 0.30
	1. DA	5.72 ± 0.12	0.51 ± 0.01	3.92 ± 0.12
	1. rDA	4.87 ± 0.18	0.41 ± 0.03	4.77 ± 0.16
	2. DA	5.08 ± 0.10	0.46 ± 0.02	4.77 ± 0.30
	2. rDA	5.44 ± 0.25	0.43 ± 0.02	4.98 ± 0.14

[†] reduziertes Elastizitätsmodul, Daten gemittelt über alle Messpunkte

^{*} Härte, Daten gemittelt über alle Messpunkte

[★] unter $P_{max} = 500 \mu\text{N}$ bei RT

Die erhaltenen Angaben zur Härte decken sich mit üblichen Werten für Polymere, die meist in diesem Bereich angesiedelt sind. Die Härte von Polycarbonat (PC) beträgt beispielsweise 0.16 GPa und die für Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polystyrol (PS) 0.19 GPa.^[151] Die Werte der E-Moduln des DA Systems sind jedoch etwas höher als die vergleichbarer Polymere, wie zum Beispiel 2.22 GPa für PS, 3.34 GPa für PMMA oder 3.90 GPa für PS.^[151] Ein hoher E-Modul bedeutet, dass das Material steifer ist, ein geringer E-Modul, dass das Material elastischer ist. Wie aus Tabelle 11 ersichtlich, steigt der Modul mit der Vernetzung an und nimmt durch die Entnetzung wieder ab. Diese Daten sind konform mit



den Härtewerten und bestätigen diese somit. Es wurde auch das zeitabhängige Kriechverhalten der Proben unter einer Belastung von $500 \mu\text{N}$ untersucht. Alle Messungen wurden bei RT durchgeführt. Vergleiche mit veröffentlichten Werten sind schlecht durchführbar, da diese Werte von der Temperatur, der Zeit, der Last und der Eindringtiefe abhängen. Dennoch ist ein interner Vergleich möglich. Die Werte der Ausgangssubstanzen sind recht hoch, sinken aber nach dem ersten Tempern ab. Dies bedeutet, dass die Probe nach dem Tempern weniger kriecht, d.h weniger plastische Verformungen durchläuft. In der Tabelle werden auch die Standardabweichungen angegeben. Diese zeigen, wie zuverlässig diese Methode ist, da bei 30 Messungen die Abweichung jeweils nur bei ca. 5% liegt.

Zusammenfassung der Nanoindentierung

Die Nanoindentierung bietet die Möglichkeit einer schnellen Untersuchung der Auswirkungen von DA bzw. rDA auf eine Probe. Die Messungen werden statistisch über die Probe verteilt durchgeführt, wodurch Fehlerquellen vermieden werden. Die Methode kommt mit geringen Substanzmengen von wenigen Milligramm aus, doch muss auf eine sorgfältige Probenpräparation geachtet werden. Die Oberfläche muss glatt und sauber sein, da ansonsten keine verwertbaren Daten ermittelt werden können. Die Methode versagt bei der Messung multipler Zyklen, da die Oberfläche der Probe durch die Temperaturbehandlungen vermutlich im Nanometerbereich aufgeraut wird. Die Messungen lassen keine Aussagen zum Umsatz zu, dafür aber über die physikalischen Eigenschaften der Edukte und des Netzwerks, wie Härte und Elastizitätsmodul. Diese Eigenschaften sind wichtige Parameter für mögliche Anwendungen des Werkstoffs. Daher ermöglicht die Nanoindentierung die Ermittlung vieler Parameter mit einer einzigen Methode.

5.4 Zusammenfassung und Vergleich der Methoden

UV-Spektroskopie, Rheologie und Nanoindentierung wurden erfolgreich zur Untersuchung der Netzwerkbildung bzw. -auflösung angewendet. Nicht alle Cellulosederivate lassen sich mit allen Methoden vermessen. Die Rheologie eignet sich nur für form- oder schmelzbare Derivate, während die Nanoindentierung nur für harte, spröde Proben angewendet werden kann. Liegen nur geringe Mengen Substanz vor, so ist die Rheologie ungeeignet, da hierfür genügend Probenmaterial zur Verfügung stehen muss. Die beiden anderen Methoden kommen mit geringer Substanzmenge aus. Die Messungen finden alle am Festkörper statt, doch bei der Probenbereitung werden Dien und Dienophil in Lösung gemischt und anschließend getrocknet. Die Proben müssen daher alle löslich sein, um eine homogene Verteilung von Dien und Dienophil zu gewährleisten. Tabelle 12 fasst die angewendeten Verfahren übersichtlich zusammen.

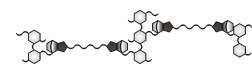


Tabelle 12: Übersicht über die angewandten Methoden zur Untersuchung der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten DA Systeme.

Methode	Möglichkeit der Messung von				Cellulose- derivate [◇]	erforderliche Substanzmenge
	DA	rDA	Kinetik	Zyklen		
UV- Spektroskopie	+	+	+	+	alle Derivate [†] (0 , 2 , 3 , 10 , 12)	ca. 50 mg
Rheologie	+	-	+	-	weiche Derivate [†] (2 , 3 , 12)	ca. 1 g
Nanoindentierung	+	+	-	o*	harte Derivate [†] (0 , 10)	ca. 50 mg

[◇] Cellulosederivate, die mit dieser Methode untersucht werden können.

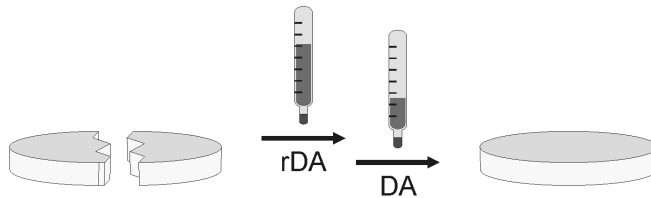
[†] Nur lösliche Derivate, da diese in Lösung mit den Maleimiden gemischt werden.

* Es sind nur wenige Zyklen möglich, danach wird die Probe unbrauchbar.

Die UV-Spektroskopie hat sich bereits als häufig angewandte Methode zur Untersuchung der DA bzw. rDA Reaktion durchgesetzt.^[59, 75, 82] Wie aus Tabelle 12 ersichtlich, zeigt diese Methode die wenigsten Einschränkungen. Rheometrie und Nanoindentierung sind sowohl was Probenbeschaffenheit, als auch in den Messmöglichkeiten beschränkt. Dennoch haben diese beiden Verfahren den Vorteil, dass neben der Untersuchung der DA Reaktion auch Informationen über die physikalischen Eigenschaften der Materialien gewonnen werden. Die Rheometrie klärt über das Verhalten der Probe unter Scherbelastung auf, über den Netzwerkcharakter, die Viskosität des Materials und deren Verhalten bei Temperatur- und Belastungswechsel. Mit Hilfe der Nanoindentierung kann die Härte eines Materials und der reduzierte Elastizitätsmodul bestimmt werden, sowie das Kriechverhalten einer Probe unter Belastung untersucht werden. Rheometrie und Nanoindentierung sind somit zwar in der Anwendung zur Untersuchung der DA und rDA Reaktion beschränkt, liefern jedoch wichtige weitere Daten zur Charakterisierung der verwendeten Materialien.

Je nach gewünschten Informationen und Messmodi, bzw. je nach dem zu vermessenden System haben sich die Methoden als mehr oder weniger vorteilhaft herausgestellt. Das vorliegende System und die zu untersuchenden Parameter schreiben also die am besten geeignete Methode zur Untersuchung der Reaktion vor.

6 Selbstheilung



Das Ziel der Arbeit war es, einen selbstheilenden Werkstoff aus Cellulose zu synthetisieren. Zu Untersuchungen verschiedener DA-Systeme auf deren Selbstheilungsfähigkeit wurden in der Literatur bereits verschiedene Methoden veröffentlicht. Dabei wurde überwiegend die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt. Die Oberfläche des Materials wird mit einem Skalpell eingeritzt und die Heilung der Beschädigung unter dem Mikroskop beobachtet.^[62, 90, 91] Der Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, dass lediglich die Oberfläche betrachtet wird und Informationen über den Prozess im Innern der Probe nicht gewonnen werden können.

WUDL und CHEN ermittelten die Effizienz der Selbstheilung durch Testen der Bruchfestigkeit des Ausgangsmaterials und des ausgeheilten Materials.^[46] Dazu wird ein Probekörper, wie in Abbildung 43 schematisch dargestellt, an den Bohrungen in eine Vorrichtung eingespannt und mit definierter Kraft an beiden Enden gezogen. Dabei wird die Kraft gegen die Auslenkung (Displacement) aufgetragen. Dieser Vorgang wird nach Ausheilen des beschädigten Formkörpers wiederholt und der Vergleich der beiden Kurven ermöglicht eine Aussage über die prozentuale Heilungsfähigkeit des Werkstoffs.

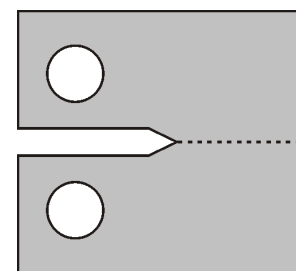


Abb. 43: Schematische Darstellung eines Probekörpers zur Bestimmung der Bruchfestigkeit.



Für die Untersuchung der Selbstheilung im Rahmen dieser Arbeit stand kein Bruchfestigkeitssystem zur Verfügung. Die Experimente wurden stattdessen auf eine technisch simple, aber dennoch effektive Art und Weise durchgeführt:

1. Die Komponentenmischung wurde mithilfe einer Heizpresse zu einem Formkörper gepresst.
2. Der Formkörper wurde zerbrochen.
3. Der Formkörper wurde thermisch ausgeheilt.

Durch diese Methode wird nicht nur die Oberfläche der Probe betrachtet, sondern der Formkörper wurde im Ganzen zerstört und anschließend ausgeheilt. Die Effizienz der Selbstheilung konnte nicht getestet werden, da entsprechende Vorrichtungen an der dynamisch mechanischen Analyseeinheit (DMA) nicht fertiggestellt werden konnten. Dennoch zeigen die Aufnahmen in Abbildung 44, dass die Selbstheilung vollzogen und dokumentiert werden konnte.

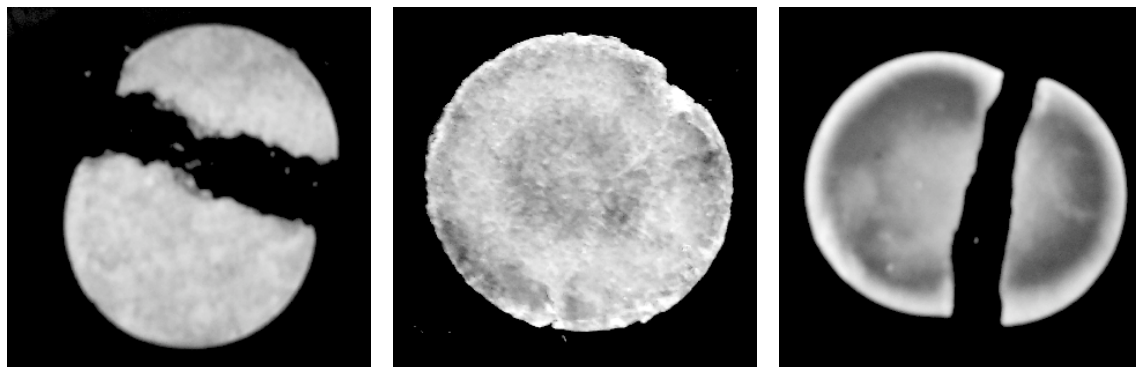
Um die Fähigkeit der Selbstheilung zu testen, wurden das reaktivste celluloseische Dien, **10** und das reaktivste Dienophil, 1,6-Hexamethylen**bismaleinimid** eingesetzt. Um eine homogene Verteilung der Komponenten zu erreichen wurden sie in Chloroform gelöst. Zur Herstellung eines Formkörpers wurde die Probe anschließend getrocknet und mit 2 bar Druck bei einer Temperatur von 120°C für 24 h zu einem Probekörper gepresst. Anschließend wurde der Formkörper für 72 Stunden auf 75°C erhitzt, um die Diels-Alder Reaktion zu induzieren. Der spätere Werkstoff soll als Addukt vorliegen, so dass es nicht zur Migration der Maleinimide kommen kann. Der Probekörper entspricht also dem zu erzielenden Werkstoff.

Der Formkörper wurde zerbrochen, wie in Abbildung 44 a) gezeigt, um ihn auf seine Selbstheilungseigenschaft hin zu untersuchen.

Die beiden Teile des Presslings wurden für 24 h auf 120°C erhitzt, um durch die *retro* Diels-Alder Reaktion die Edukte zu erhalten. Anschließend wurden die beiden Hälften in Kontakt gebracht und für 72 h mit einem Druck von 2 bar auf 75°C erhitzt, um durch die Diels Alder Reaktion ein erneutes Vernetzen einzuleiten. Abbildung 44 b) zeigt, dass die beiden Bruchstücke wieder zu einem Formkörper ausgeheilt wurden, und somit ein selbstheilendes System vorliegt. An der Oberfläche sind noch die Spuren der Bruchstelle zu sehen, dennoch konnte der Bruch des Probekörper annähernd vollständig geheilt werden. Da es sich nicht um einen sauberen Schnitt, sondern um einen Bruch handelt, bei dem sogar Teile des Materials verloren gingen, ist diese Ausheilung umso beeindruckender. Weiterhin wurden die Bruchstücke des Formkörpers nicht zusammengepresst, sondern lediglich in leichten Kontakt gebracht.



Im Vergleich dazu wurde ein analoger Pressling ohne Vernetzer hergestellt und beschädigt. Ohne Vernetzter bleibt der Pressling durch die Temperaturbehandlung unverändert zerbrochen. Ein Ausheilen ist, wie erwartet, nicht möglich. Der Referenzkörper ist in Abbildung 44 c) dargestellt.



(a) Zerbrochener Formkörper.

(b) geheilter Formkörper nach 24 h bei 120°C und 72 h bei 75°C unter 2 bar Druck.

(c) Referenzkörper nach analoger Behandlung.

Abb. 44: Selbstheilungsstudie eines Formkörpers bestehend aus **10** und **HMBM** (molares Verhältnis bezogen auf die funktionellen Gruppen 1:1) (a), (b) im Vergleich zu einem Referenzkörper bestehend aus **10** ohne Vernetzer (c).

Somit wurde bewiesen, dass ein selbstheilendes System auf Cellulosebasis dargestellt werden konnte, dessen Fähigkeit zur Heilung von Rissen oder Brüchen durch die thermische Diels-Alder Reaktion ermöglicht wird.



7 Ausblick

Die flüssigkristallinen Eigenschaften der Cellulosederivate eröffnen neue Anwendungen für selbstheilende Werkstoffe, vor allem die thermotropen Derivate. Diese Eigenschaften müssen studiert und die Auswirkungen auf die Netzwerke getestet werden. Es müssen weitere und detailliertere Untersuchungen zur Selbstheilung und eingehende Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften der Proben angestellt werden. Die Belastbarkeit ausgeheilter Probenkörper muss mittels DMA untersucht werden um die Effizienz der Selbstheilung besser beurteilen zu können. Die Fähigkeit der Selbstheilung von cellulosischen Werkstoffen ein neues Feld eröffnet, das viele mögliche Anwendungen beinhaltet. So könnten beispielsweise Kunststoffteile, die starker Belastung ausgesetzt sind, wie z.B. Stoßstangen, aus diesen Materialien gefertigt werden, um Wertstoffressourcen zu schonen und Kosten zu vermeiden. Oder es könnten Klebstoffe entwickelt werden, die durch Temperatur gelöst werden könnten. Es bestehen sehr viele Möglichkeiten, diesen einzigartigen Werkstoff einzusetzen. Des Weiteren wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals cellulosische Maleinimide dargestellt. Diese neue Stoffgruppe könnte neuartige Möglichkeiten bieten, die flüssigkristallinen Zustände der selbstheilenden Systeme effektiv zu nutzen und die Vorteile dieser Eigenschaft gewinnbringend zu nutzen. Hierzu müssen die Derivate und deren Synthese weiter modifiziert werden, um besser prozessierbare Produkte zu erhalten.



8 Materialien, Methoden und Geräte

8.1 Materialien

Hydroxyethylcellulose ($M_W = 90.000$, $MS = 2,5$) und Hydroxypropylcellulose wurden bei der Firma *Sigma Aldrich*, die mikrokristalline Cellulose ($M_W = 36.000$), sowie 1-Methylpyrrolidon bei der Firma *Fluka* gekauft und wie erhalten verwendet. 2-Furoylchlorid wurde von der Firma *Alfa Aesar*, Phenylisocyanat von *Acros Organics* und Furfurylisocyanat von *Sigma Aldrich* bezogen und ohne Aufreinigung verwendet.

Weitere Chemikalien, wie Maleinsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Propionylchlorid, Hexamethyldiamin und *m*-Phenylendiamin wurden bei den Firmen *Fluka*, *Sigma Aldrich*, *Acros Organics* und *Alfa Aesar* erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die meisten Lösemittel und Grundchemikalien, wie z.B. Natriumazid, wurden vom *Zentralen Chemikalienlager der Universität des Saarlandes* bezogen und in gelieferter Qualität verwendet.

8.2 Methoden und Geräte

Die Charakterisierung der Produkte erfolgte mittels Elementaranalyse, IR- und ^1H -NMR Spektroskopie. Die Diels-Alder bzw. *retro* Diels-Alder Reaktion wurde mithilfe von UV-Spektroskopie, Rheologie und Nanoindentierung verfolgt.

8.2.1 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem FT-IR-Spektrometer *Tensor 27* der Firma *Bruker Optik GmbH* als Reflexionsspektren der *Golden Gate-Micro-ATR-Technik* aufgenommen und mit Hilfe der Software *OPUS* der selben Firma ausgewertet. Die Wellenzahlen charakteristischer Banden sind als ν (Gruppe) in cm^{-1} angegeben.

8.2.2 ^1H NMR-Spektroskopie

Die ^1H -Spektren wurden an einem Spektrometer des Typs *Magnet System 400 MHz Ultra shield plus*, 400 MHz mit 64 Pulsen, der Firma *Bruker BioSpin* bei Raumtemperatur aufgenommen. Dazu wurden ca. 20 mg der Substanz eingewogen und in 550 μl deuteriertem Lösemittel gelöst. Je nach Verbindung wurden dazu D_2O , DMSO-d_6 oder CDCl_3 eingesetzt. Die Referenzen der nicht vollständig deuterierten Lösemittel zählten als interner Standard ($\delta(\text{DMSO-d}_6)=2.50$ ppm, $\delta(\text{CDCl}_3)=7.25$ ppm) bzw. 2,2-Dimethyl-2-silapentan-5-sulfonsäure (DSS, $\delta(\text{DSS})=0.00$ ppm) bei D_2O . Die Auswertung der NMR-Spektren wurde mit dem Modul *SpecManager* der Software *ACDLABS 10.0* der Firma *Advanced Chemistry Development inc.* angefertigt. Die chemischen Verschiebungen δ , relativ zu TMS, sind immer in ppm (parts per million) angegeben. Die Multiplizitäten wurden mit *s* für Singulett, *d* für Dublett, *t* für Triplett, *q* für Quartett, *bs* für breites Signal, *dd* für Dublett eines Dubletts und *m* für Multiplett angegeben. Die Protonen der Glcp-Einheiten der Cellulosen sind mit H-1, H-2, H-3, etc. bezeichnet, Protonen der Substituenten werden mit H-1', H-2', H-3', etc., bzw. H-1'', H-2'', H-3'', etc. je nach Substituent bezeichnet. Die äquivalenten Wasserstoffatome symmetrischer Moleküle wurden jeweils einmal nummeriert.

8.2.3 Elementaranalyse

Die CHN-Elementaranalysen (EA) wurden an der Universität des Saarlandes gemessen. Die erhaltenen und berechneten Daten sind auf die monomere Wiederholungseinheit des Cellulosemoleküls bezogen.

8.2.4 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrischen Analysen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Guido Kickelbick der UdS an einem *Netzsch Iris TG 209 C* durchgeführt. Die Proben wurden hierzu über Nacht bei 100°C im Vakuum getrocknet und in Aluminiumschälchen eingewogen. Die Messung erfolgte im Sauerstoffstrom und es wurde auf 600°C geheizt. Die Auswertung

erfolgte mittels der Software *Netzsch Proteus Version 5.2.0*.

8.2.5 UV-Spektroskopie

Die UV-Spektren wurden an einem *Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 2* aufgezeichnet und mit dem Programm *UV WinLab* bearbeitet. Die Proben wurden hierzu in Dichlormethan oder Chloroform gelöst und durch Rakeln auf Quarzplatten aufgetragen. Nach Verdunsten des Lösemittels wurden die UV-Spektren an dünnen Filmen fester Proben gemessen. Die Quarzplatten wurden auf einem Heizrührer oder in einem Ofen bei ca. 75°C bzw. 130°C erhitzt und nach bestimmten Reaktionszeiten UV-Spektren aufgezeichnet.

Weitere Spektren wurden an einem *CARY 1 Bio UV-Visible Spectrometer* der Firma *Varian* mit integriertem Temperaturregler aufgezeichnet. Die Messungen wurden ebenfalls an den mit dem Reaktionsgemisch beschichteten Quarzplatten durchgeführt. Es wurde eine konstante Temperatur von 75°C bzw 130°C eingestellt und automatisch alle 30 Minuten ein Spektrum aufgenommen.

8.2.6 Rheologie

Die rheologischen Untersuchungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Guido Kickelbick der UdS an einem Rheometer der Firma *Anton Paar Model Physica MCR 301* mit CTD 450 Konvektionsofen durchgeführt. Es handelte sich um ein Platte/Platte-Messsystem PP25. Die Viskosität wurde hierbei mit einer Kreisfrequenz von $\omega=10$ Rad/s und einer Amplitude von $\gamma=0.1\%$ (0.046°) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen. Der Messspalt zwischen den beiden Platten mit einem Durchmesser von 25 mm betrug 0.1 mm und dieser wird während der Messung nicht geändert. Die Temperatur wird während der Messung konstant auf 70°C gehalten (DA-Temperatur). Die Auswertung erfolgte mithilfe der Software *Rheopuls/32-Version 3.21*.

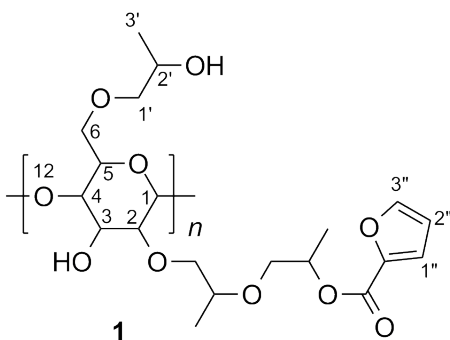
8.2.7 Nanoindentierung

Die Bestimmung der Härte erfolgte mittels Nanoindenter im *Leibniz-Institut für Neue Materialien* im Arbeitskreis von Prof. Dr. Roland Bennewitz. Die Probe wurde hierzu in Chloroform gelöst und ein Siliciumwafer durch Rakeln mit einer dünnen Folie beschichtet. Die Messungen wurden von Robert Gralla an einem *Hysitron TI950 TriboIndenter* durchgeführt und die Auswertung erfolgte mittels der Software *TriboScan*.

9 Präparativer Teil

Die molaren Massen der Cellulosederivate sind immer auf die Glukoseeinheiten bezogen. Zur Berechnung der Ausbeuten wurden die molaren Massen der Produkte mit denen der Edukte ins Verhältnis gesetzt. Die Darstellung der Struktur der funktionalisierten Cellulosederivate stellt eine beispielhafte Anordnung der Substituenten dar. Die Verteilung der Substituenten wurde für die Abbildungen anhand der Reaktivität der Hydroxylgruppen der Cellulose lediglich abgeschätzt. Eine genaue Einhaltung des DS wurde bei gebrochenen Zahlen ebenfalls vernachlässigt und der DS auf- oder abgerundet.

9.1 Hydroxypropylcellulose Furoat (1)

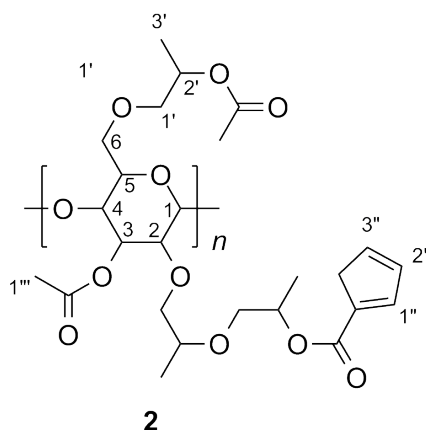


Hydroxypropylcellulose (7.52 g, 0.018 mol, $DS_{HP}=4.5$) wird in einem Zweihalskolben vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre in 150 ml NMP gelöst. In die Lösung wird Stickstoff eingeleitet und 3 Äquivalente 2-Furoylchlorid (8.11 g, 0.062 mol) hinzugeben. Nach Rühren

für 72 Stunden bei Raumtemperatur und unter Stickstoff wird die Reaktionsmischung in 1 L Diethylether gefällt und gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum bei Raumtemperatur für 48 Stunden erhält man das Produkt als weißen Feststoff.

Ausbeute:	7.5 g (0.016 mmol, 89%) weißer Feststoff.
Summenformel:	$C_{22}H_{38}O_{10.5}$ ($DS_F = 0.5$, $M_{GLCP} = 470$ g/mol).
1H-NMR:	δ ($CDCl_3$, 400 MHz) = 7.81 (s, 0.5H, H-3''); 7.20 (s, 0.5H, H-1''); 6.62 (s, 0.5H, H-2''); 5.00 bis 2.55 (m, 20.5H, H-1 bis H-6, H-1', H-2'); 1.02 (m, 13.5H, H-3')
FT-IR (ATR):	3433 $\nu(OH)$, 2874 (CH), 1717 $\nu(C=O)$, 1582, 1475, 1375, 1300, 1051, 881, 845, 767, 664 cm^{-1} .
Elementaranalyse:	berechnet: C 56.1%; H 8.1% gefunden: C 52.8%; H 8.2%

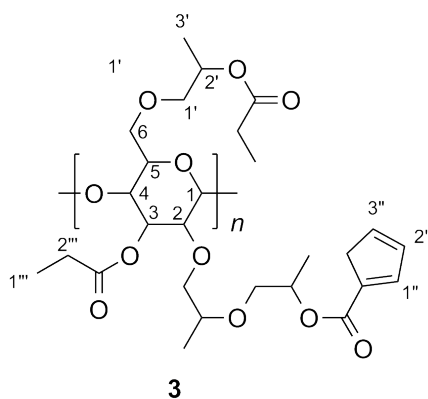
9.2 Hydroxypropylcellulose Furoat Acetat (2)



Hydroxypropylcellulose Furoat **1** (3.05 g, 6.49 mmol, $DS_F=0.5$) wird in einem 2-Hals-Kolben unter Stickstoffatmosphäre in 10 ml Pyridin gelöst. Über ein Septum wird mit einer Spritze Acetanhydrid (11.88 g, 0.116 mol) zu der Lösung getropft und bei Raumtemperatur für 18 Stunden gerührt. Anschließend wird eine Stunde unter Rückfluss gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur in 900 ml destilliertem Wasser gefällt, der weiße klebrige Feststoff mit Wasser gewaschen und in Aceton gelöst. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Nach Trocknen im Hochvakuum bei Raumtemperatur für 48 Stunden erhält man das Produkt als weißen Feststoff.

- Ausbeute:** 3.2 g (5.6 mmol, 86%) weißer Feststoff.
- Summenformel:** $C_{27}H_{43}O_{13}$ ($DS_F = 0.5$, $DS_{Ac} = 2.5$, $M_{GLCP} = 575$ g/mol).
- 1H -NMR:** δ ($CDCl_3$, 400 MHz) = 7.58 (s, 0.5H, H-3''); 7.16 (s, 0.5H, H-1''); 6.50 (s, 0.5H, H-2''); 5.25 bis 2.55 (m, 20.5H, H-1 bis H-6, H-1', H-2'); 2.03 (s, 7.5H, H-1''); 1.33 bis 1.12 (m, 13.5H, H-3')
- FT-IR (ATR):** 2874 (CH), 1733 $\nu(C=O)$, 1575, 1373, 1292, 1238, 1055, 1019, 959, 829, 764 cm^{-1} .

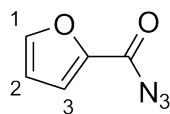
9.3 Hydroxypropylcellulose Furoat Propionat (3)



Hydroxypropylcellulose Furoat **1** (4.07 g, 8.66 mmol, $DS_F=0.5$) wird in einem Zweihalskolben vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre in 50 ml Aceton gelöst. Propionylchlorid (10.6 g, 0.114 mol) wird zu der Lösung getropft und für 1 Stunde bei Raumtemperatur und eine weitere Stunde unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird in 800 ml destilliertem Wasser gefällt, der weiße klebrige Feststoff mit Wasser gewaschen und erneut in Aceton gelöst. Nach wiederholtem Lösen und Ausfällen, sowie Trocknen im Hochvakuum erhält man das Produkt als weißen Feststoff.

- Ausbeute:** 3.8 g (6.3 mmol, 73%) weißer Feststoff.
- Summenformel:** $C_{29.5}H_{48}O_{13}$ ($DS_F = 0.5$, $DS_{Pr} = 2.5$, $M_{GLCP} = 608$ g/mol).
- 1H -NMR:** δ ($CDCl_3$, 400 MHz) = 7.57 (s, 0.5H, H-3''); 7.16 (s, 0.5H, H-1''); 6.50 (s, 0.5H, H-2''); 5.25 bis 2.55 (m, 20.5H, H-1 bis H-6, H-1', H-2'); 2.29 (s, 5H, H-2''); 1.32 bis 1.12 (m, 21H, H-3', H-1'') ppm.
- FT-IR (ATR):** 2874 (CH), 1730 $\nu(C=O)$, 1579, 1462, 1373, 1295, 1186, 1079, 933, 886 cm^{-1} .

9.4 2-Furoylazid (4)



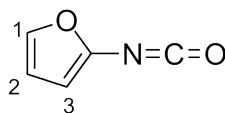
4

2-Furoylchlorid (26.01 g, 199 mmol) wird in 75 ml Diethylether gelöst und auf 0°C gekühlt. Natriumazid (13.01 g, 200 mmol) wird in 50 ml Wasser gelöst und diese Lösung langsam zu der 2-Furoylchlorid-Lösung getropft. Nach 15 Minuten Rühren bei 0°C wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Die wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Ethers wird der farblose kristalline Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute:	26.58 g (194 mmol, 97%) kristalliner Feststoff.
Summenformel:	C ₅ H ₅ N ₃ O ₂ .
¹H-NMR:	δ (DMSO-d ₆ , 400 MHz) = 8.10 (m, 1H, H-3); 7.45 (m, 1H, H-1); 6.76 (m, 1H, H-2) ppm.
FT-IR (ATR):	3134 ν(C-H), 2144 ν(N ₃), 1678 ν(C=O), 1560 ν(Aromat), 1459, 1397, 1288, 1233, 1190 ν(O-H), 1033, 786, 728, 589 cm ⁻¹ .
Elementaranalyse:	berechnet: C 43.8%; N 30.7%; H 2.2% gefunden: C 44.3%; N 30.7%; H 2.3%

9.5 2-Furylisocyanat (5)



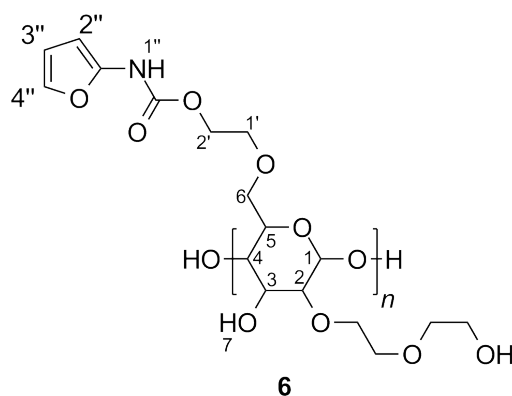
5

Furoylazid 4 (20.8 g, 0.15 mol) wird in getrocknetem 1,2-Dichlorbenzol (50 ml) gelöst und unter Stickstoffatmosphäre langsam in einen trockenen, 90°C heißen Dreihalskolben mit

Rückflusskühler getropft. Die Tropfgeschwindigkeit wird nach der Menge des bei der Reaktion entweichenden Stickstoffs reguliert. Nachdem die gesamte Lösung umgesetzt wurde, wird das Produkt bei Normaldruck unter Stickstoffatmosphäre destilliert.

- Ausbeute:** 8.2 g (75 mmol, 50%) farblose Flüssigkeit.
- Summenformel:** C₅H₃NO₂.
- ¹H-NMR:** δ (DMSO-d₆, 400 MHz) = 7.14 bis 7.13 (m, 1H, H-1); 6.35 bis 6.33 (m, 1H, H-2); 5.86 bis 5.85 (m, 1H, H-3) ppm.
- FT-IR (ATR):** 2248 ν(NCO), 1637 ν(C=C-N), 1520 ν(Aromat), 1426, 1370, 1229, 1173 ν(O-H), 1064, 797 cm⁻¹.
- Elementaranalyse:** berechnet: C 55.1%; N 12.8%; H 2.8%
gefunden: C 55.5%; N 13.4%; H 2.7%

9.6 Furyl Hydroxyethylcellulose Carbamat (6)

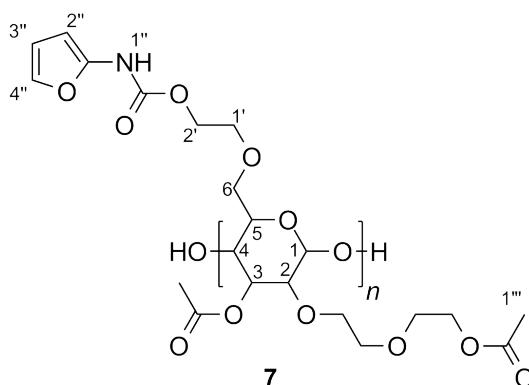


Getrocknete Hydroxyethylcellulose (5 g, 0,018 mol) wird in einem ausgeheizten 250 ml Zweihalskolben vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre in 100 ml absolutem 1-Methylpyrrolidon (NMP) gelöst. Zu der Lösung werden katalytische Mengen Diisopropylethylamin (DIPEA) und 5 ml Furylisocyanat langsam eingetropft. Die Lösung färbt sich dabei orange. Es wird bei 70°C für 5 Tage gerührt, wobei sich die Lösung erst rot und dann sehr dunkel färbt. Zur Aufreinigung fällt man in 2-Propanol/Wasser (90/10) und wäscht mit Wasser/2-Propanol (90/10). Der beigefarbene Feststoff wird gefriergetrocknet.

Ausbeute: 6.31 g beigefarbener Feststoff.

- Summenformel:** n.b.³
- FT-IR (ATR):** 3430 $\nu(\text{OH})$, 3266 $\nu(\text{NH})$, 2877 $\nu(\text{C-H})$, 1719 $\nu(\text{C=O})$, 1614, 1547, 1256, 1060 $\nu(\text{C-O})$, 719, 593 cm^{-1} .
- Elementaranalyse:** gefunden: C 46.7%; N 4.5%; H 5.9%

9.7 Furyl Hydroxyethylcellulose Carbamat Acetat (7)



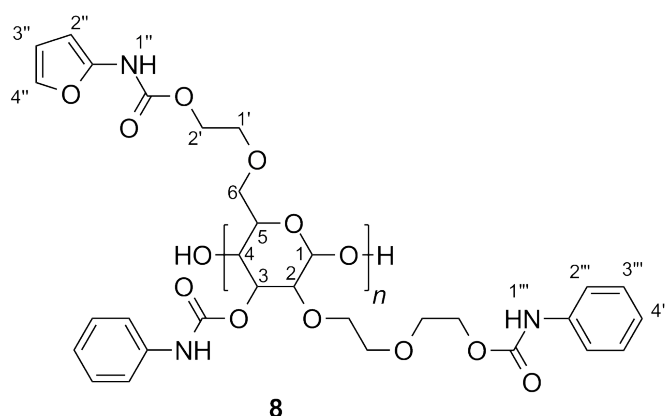
Getrocknete Hydroxyethylcellulose (5 g, 0.018 mol) wird in einem ausgeheizten 250 ml Zweihalskolben vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre in 100 ml absolutem 1-Methylpyrrolidon gelöst. Zu der Lösung werden katalytische Mengen Diisopropylethylamin und 5 ml Furylsocyanat langsam eingetropf. Die Lösung färbt sich dabei orange. Es wird bei 70°C für 5 Tage gerührt, wobei sich die Lösung erst rot und dann fast schwarz färbt. Zu dieser gibt man 100 ml Pyridin und tropft langsam 24 ml Acetanhydrid hinzu.

Zur Aufreinigung fällt man in Wasser/2-Propanol (90/10), wäscht mit Wasser und trocknet den leuchtend gelb-orangefarbenen Feststoff an der Gefriertrocknung.

- Ausbeute:** 8.48 g beigefarbener Feststoff.
- Summenformel:** n.b.³
- FT-IR (ATR):** 3279 $\nu(\text{NH})$, 2877 $\nu(\text{C-H})$, 1732 $\nu(\text{C=O})$, 1617, 1547, 1372, 1217, 1040 $\nu(\text{C-O})$, 740, 600 cm^{-1} .
- Elementaranalyse:** gefunden: C 51.0%; N 4.4%; H 5.5%

³Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte keine NMR-Spektroskopie durchgeführt werden, dadurch war keine Bestimmung des DS möglich und somit keine Angabe der Summenformel.

9.8 Phenyl Furyl Hydroxyethylcellulose Carbamat (8)



Getrocknete Hydroxyethylcellulose (5 g, 0.018 mol) wird in einem ausgeheizten 250 ml Zweihalskolben vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre in 100 ml absolutem 1-Methylpyrrolidon gelöst. Zu der Lösung werden katalytische Mengen Diisopropylethylamin und 5 ml Furylisocyanat langsam eingetroppt. Die Lösung färbt sich dabei orange. Es wird bei 70°C für 5 Tage gerührt, wobei sich die Lösung erst rot und dann fast schwarz färbt. Zu dieser gibt man 100 ml Pyridin und tropft langsam 20 ml Phenylisocyanat hinzu. Zur Aufreinigung fällt man in Methanol und trocknet den braunen Feststoff an der Gefriertrocknung.

Ausbeute: 2,56 g beigefarbener Feststoff.

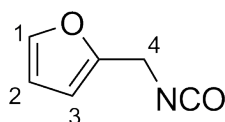
Summenformel: n.b. ¹

FT-IR (ATR): 3264 ν (NH), 2875 ν (C-H), 1729 ν (C=O), 1658, 1602, 1535, 1506, 1305, 1217, 1117, 1061, 753, 693 cm^{-1} .

Elementaranalyse: gefunden: C 57.3%; N 8.4%; H 5.5%

9.9 2-Furfurylisocyanat (9)

nach^[131]



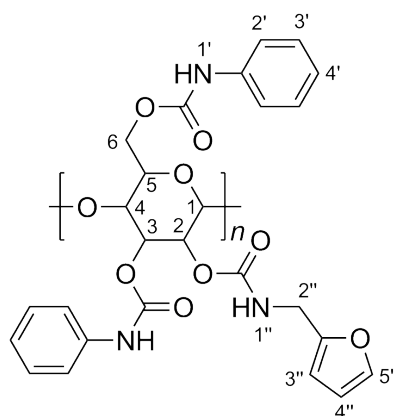
¹Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte keine NMR-Spektroskopie durchgeführt werden, dadurch war keine Bestimmung des DS möglich und daher keine Angabe der Summenformel.

Furfurylamin und Triethylamin werden über festem Kaliumhydroxid getrocknet und anschließend destilliert. In einem silanisiertem Kolben wird unter Stickstoff Triphosgen (10 g, 34 mmol) in 100 ml absolutem Dichlormethan vorgelegt. In 80 ml Dichlormethan gelöstes Furfurylamin (9.5 g, 98 mmol) und Triethylamin (9.9 g, 98 mmol) werden sehr langsam zum Phosgen getropft. Das Lösemittel wird abdestilliert und anschließend das Produkt bei 51 mbar und 76°C destilliert.

Ausbeute: 4,40 g (32 mmol, 33%) farblose Flüssigkeit (Sdp. 157°C).

¹H-NMR: δ (CDCl₃, 400 MHz) = 7.41 bis 7.39 (m, 1H, H-1); 6.36 bis 6.35 (m, 1H, H-2); 6.31 bis 6.28 (m, 1H, H-3); 4.40 (s, 2H, H-4) ppm.

9.10 Phenyl Furfuryl Cellulosecarbammat (10)

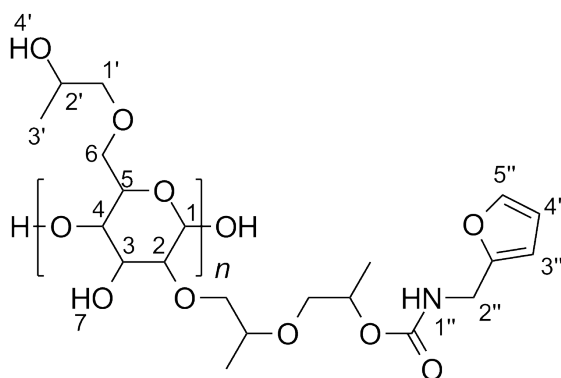


10

Getrocknete Avicel (3.30 g, 0.020 mol) wird in einem 250 ml Schlenkkolben vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre in 100 ml trockenem Pyridin suspendiert und für 30 Minuten bei 80°C gerührt. Über ein Septum wird Furfurylisocyanat (3.13 g, 0.025 mol) langsam zugetropft und die Suspension bei 80°C gerührt. Nach 18 Stunden wird Phenylisocyanat (16.44 g, 0.138 mol) über das Septum langsam zugetropft und für weitere 17 Stunden bei 80°C gerührt. Die entstandene homogene Lösung wird in 1 Liter Methanol gefällt und der erhaltene weiße Feststoff zur weiteren Aufreinigung in Aceton gelöst. Nach erneutem Fällern in 1 Liter Methanol wird der weiße Feststoff bei Raumtemperatur für 48 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute:	8.83 g (0.017 mmol, 85%) weißer Feststoff.
Summenformel:	$C_{26.8}H_{25}N_3O_{8.2}$ ($DS_{Ff} = 0.2, DS_{Ph} = 2.8, M_{GLCP} = 520$ g/mol).
1H-NMR:	δ (DMSO- d_6 , 400 MHz) = 9.75 bis 8.75 (m, 3H, H-1', H-1''); 8.00 bis 6.55 (m, 14.2H, H-2', H-3', H-4', H-5''); 6.31 (s, 0.2H, H-4''); 6.17 (s, 0.2H, H-3''); 5.50 bis 3.10 (m, 7.4H, H-1 bis H-6, H-2'') ppm.
FT-IR (ATR):	3308 ν (NH), 2876, 1717 ν (Urethan), 1602, 1525, 1502, 1444, 1314, 1210, 1062, 1028, 750, 690 cm^{-1} .
Elementaranalyse:	berechnet: C 61.9%; N 8.1%; H 4.8% gefunden: C 59.3%; N 7.8%; H 4.8%

9.11 Hydroxypropylcellulose Furfurylcarbammat (11)



11

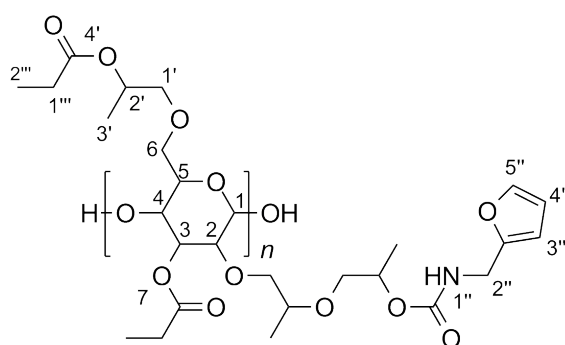
Hydroxypropylcellulose (5.02 g, 11.87 mmol) wird in einem Zweihalskolben unter Stickstoffatmosphäre in 100 ml Pyridin über Nacht gelöst. Über ein Septum wird Furfurylisocyanat (2.41 g, 0.020 mmol) zu der Lösung getropft und bei 80°C für 48 Stunden gerührt. Das Produkt wird in 800 ml destilliertem Wasser gefällt und in Aceton gelöst. Dieser Vorgang wird wiederholt bis das Produkt sauber ist. Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man das Produkt als weißen Feststoff.

Ausbeute:	3.82 g weißer Feststoff.
Summenformel:	$C_{22.5}H_{39.5}N_{0.5}O_{10.5}$ ($DS_{Ff} = 0.5, M_{GLCP} = 485$ g/mol).

$^1\text{H-NMR}$: δ (DMSO, 400 MHz) = 7.53 (s, 0.5H, H-5''); 6.36 (s, 0.5H, H-4''); 6.18 (s, 0.5H, H-3''); 4.75 bis 3.22 (m, 21.5H, H-1 bis H-6, H-1', H-2', H-2''); 1.02 (s, 13.5H, H-3') ppm.

FT-IR (ATR): 3440 $\nu(\text{OH})$, 3334 $\nu(\text{NH})$, 2874 (CH), 1704 $\nu(\text{Urethan})$, 1529, 1451, 1377, 1247, 1066, 738 cm^{-1} .

9.12 Hydroxypropylcellulose Furfurylcarbamat Propionat (12)



12

Hydroxypropylcellulose Furfurylcarbamat **11** (3.49 g, 7.20 mmol) wird in 120 ml Aceton gelöst. Nach Zugabe von Propionylchlorid (11.6 g, 0.126 mmol) wird 1 Stunde bei Raumtemperatur und 1 Stunde unter Rückfluss gerührt. Das Produkt wird nach Abkühlen in 800 ml destilliertem Wasser gefällt und in Ethanol gelöst. Dieser Vorgang wird wiederholt bis das Produkt sauber ist. Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man das Produkt als bräunlichen Feststoff.

Alternativ wird Hydroxypropylcellulose Furfurylcarbamate in Pyridin gelöst und Propionsäureanhydrid im Überschuss und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Katalysator zugegeben. Bei 80°C wird für 45 Stunden gerührt und danach das Produkt in Wasser gefällt, gewaschen und getrocknet. Man erhält das Produkt als bräunlichen Feststoff.

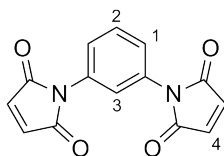
Ausbeute: 3.87 g bräunlicher Feststoff.

Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{49.5}\text{N}_{0.5}\text{O}_{13}$ ($DS_{Ff} = 0.5$, $DS_{Pr} = 2.5$, $M_{GLCP} = 625$ g/mol).

FT-IR (ATR): 3340 $\nu(\text{NH})$, 2874 (CH) 1730 $\nu(\text{C=O})$, 1529, 1451, 1370, 1270, 1247, 1192, 1066 cm^{-1} .

9.13 *m*-Phenylen**bismaleinimid** (13)

nach [138]



13

1 Äquivalent *m*-Phenylendiamin (1.132 g, 10.47 mmol) und 3 Äquivalente Maleinsäureanhydrid (3.100 g, 31.62 mmol) werden in 96 ml Chloroform gelöst und bei Rückfluss für 20 Stunden gerührt. Das Lösemittel wird abfiltriert und der erhaltene gelbe Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

3 Äquivalente des trockenen Zwischenprodukts Phenylen-*bis*-4-amino-4-oxobut-2-ensäure (3.17 g, 10.42 mmol) werden zusammen mit 1 Äquivalent Natriumacetat (0.282 g, 3.43 mmol) in 80 ml Acetanhydrid suspendiert und auf 100°C erhitzt, wobei eine gelblich braune Lösung entsteht. Nach 1.5 Stunden Reaktionszeit wird die Lösung auf Eis gegossen und ca. 220 ml destilliertes Wasser zugegeben. Es wird für 1 Stunde heftig gerührt und der entstandene ockerfarbene Niederschlag abfiltriert, mit kaltem destilliertem Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.09 g (7.8 mmol, 75%) gelber Feststoff.

Summenformel: C₁₄H₈O₄N₂.

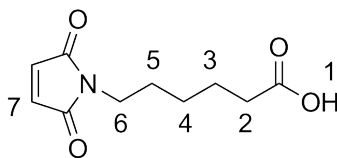
¹H-NMR: δ (DMSO-d₆, 400 MHz) = 7.63 bis 7.59 (m, 1H, H-4); 7.41 bis 7.38 (m, 2H, H-1); 7.36 bis 7.35 (m, 1H, H-2); 7.20 (s, 4H, H-4) ppm.

Elementaranalyse: berechnet: C 62.69%; N 10.45%; H 3.01%
gefunden: C 62.59%; N 10.13%; H 2.97%

UV: Absorptionsmaximum der konjugierten Doppelbindung
λ_{max}=304 nm.
Extinktionskoeffizient ε = 864 L · mol⁻¹ · cm⁻¹.

9.14 6-Maleimidocaprone (14)

nach [139]



14

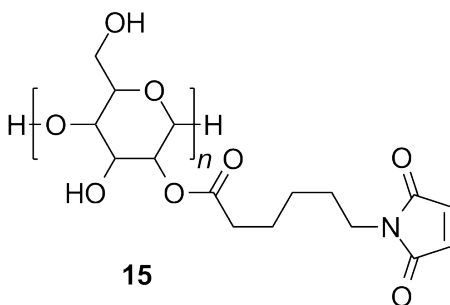
6-Aminohexansäure (30.0 g, 228.71 mmol) werden mit Maleinsäureanhydrid (40.2 g, 409.95 mmol) und 200 ml Eisessig 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in ca. 200 ml Wasser aufgenommen und filtriert. Der Rückstand wird zweimal aus Wasser umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 13.91 g (65.9 mmol, 29%) blassgelber Feststoff.

¹H-NMR: δ (DMSO- d_6 , 400 MHz) = 11.97 (s, 1H, H-1); 7.00 (s, 2H, H-7); 3.37 (t, 2H, H-6); 2.17 (t, 2H, H-2); 1.48 (m, 4H, H-3 und H-5); 1.20 (m, 2H, H-4) ppm.

FT-IR (ATR): 3091, 2950, 1687 ν (C=O), 1443, 1404, 1337, 1266, 1220, 1175, 1140, 1065, 945, 834, 694 cm^{-1} .

9.15 Maleimido Cellulose (15)



15

Avicel (1.01 g, 6.2 mmol) wird in ca. 25 g der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid gelöst. 3 Äquivalente wasserfreies Natriumacetat (1.53 g, 18.7 mmol) werden zugegeben und mit einem KPG-Rührer für 3 Tage bei RT gerührt. In einem separaten Kolben wird 1 Äquivalent Maleimidocaprone **14** (1.31 g, 6.2 mmol) in 25 ml Furan gelöst und die Lösung 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Furan wird anschließend abdestilliert

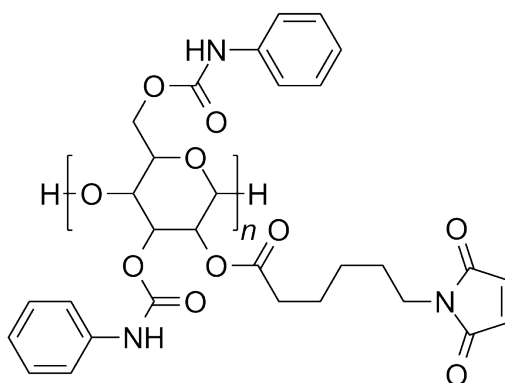
und der gelbe Rückstand bei 0°C in 20 ml Dichlormethan gelöst. 1.1 Äquivalente Oxalylchlorid (0.87 g, 6.9 mmol) und 0.1 ml *N,N*-Dimethylformamid werden langsam zu der kalten Lösung getropft und 60 min bei 0°C und weitere 60 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird abdestilliert und der bräunlich grüne Rückstand in 3 ml Dichlormethan gelöst und zur Celluloselösung getropft. Nach 72 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Produkt in 2-Propanol gefällt, gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 2.1 g beigefarbener Feststoff.

Summenformel: n.b. ³

FT-IR (ATR): 3300 $\nu(\text{OH})$, 2874 (CH), 1696 $\nu(\text{C=O})$, 1569, 1408, 1371, 1313, 1243, 1153, 1022 cm^{-1} .

9.16 Maleimido Cellulose Phenylcarbammat (16)



16

Zu 1.00 g Maleimido Cellulose (**15**) in 50 ml trockenem Pyridin wird bei 80°C unter Stickstoffatmosphäre Phenylisocyanat (6.58 g, 55.3 mmol) getropft. Nach 120 h wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Produkt in Methanol gefällt, gewaschen und getrocknet.

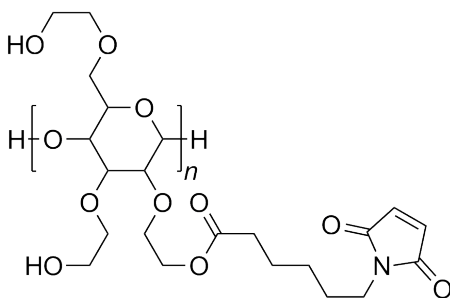
Ausbeute: 1.39 g brauner Feststoff.

Summenformel: n.b. ³

³Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte keine NMR-Spektroskopie durchgeführt werden, dadurch war keine Bestimmung des DS möglich und daher keine Angabe der Summenformel.

FT-IR (ATR): 3313 $\nu(\text{NH})$, 2925 (CH), 1713 $\nu(\text{Urethan})$, 1602, 1528, 1500, 1444, 1312, 1213, 1058, 754, 692 cm^{-1} .

9.17 Maleimido Hydroxyethylcellulose (17)



17

Maleimidocapronsäure **14** (1.89 g, 9.0 mmol) wird in 30 ml Furan gelöst und die Lösung 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Furan wird anschließend abdestilliert und der Rückstand bei 0°C in 20 ml Dichlormethan gelöst. Oxalylchlorid (1.25 g, 9.8 mmol) und 0.1 ml *N,N*-Dimethylformamid werden langsam zu der kalten Lösung getropft und 75 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird abdestilliert und der ockerfarbene Rückstand in 1-Methylpyrrolidon gelöst und zu HEC (2.50 g, 9.2 mmol) gelöst in 50 ml 1-Methylpyrrolidon getropft. Durch ein Glasrohr wird Stickstoff in die Lösung geleitet, um den entstehenden Chlorwasserstoff auszugasen. Nach 48 Rühren bei Raumtemperatur wird das Produkt in 2-Propanol gefällt und gewaschen. Der Feststoff wird in Wasser gelöst, erneut in 2-Propanol gefällt und getrocknet.

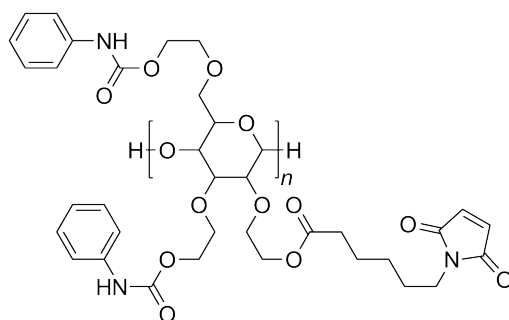
Ausbeute: 1.91 g farbloser Feststoff.

Summenformel: n.b. ³

FT-IR (ATR): 3395 $\nu(\text{NH})$, 2872 (CH), 1705 $\nu(\text{Urethan})$, 1450, 1408, 1351, 1298, 1250, 1047, 877 cm^{-1} .

³Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte keine NMR-Spektroskopie durchgeführt werden, dadurch war keine Bestimmung des DS möglich und daher keine Angabe der Summenformel.

9.18 Maleimido Hydroxyethylcellulose Phenylcarbammat (18)



18

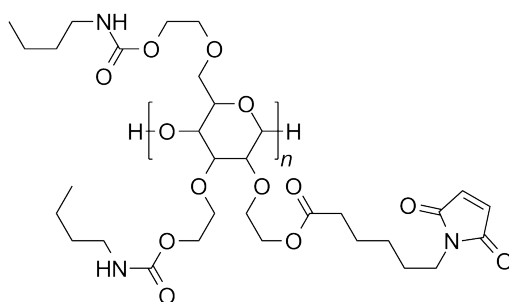
0.73 g Maleimido Hydroxyethylcellulose (**17**) werden in 30 ml trockenem Pyridin bei RT gelöst. Die Lösung wird unter Stickstoffatmosphäre auf 80°C erhitzt und Phenylisocyanat (3.29 g, 27.6 mmol) zugetropft. Nach 24 h wird das Produkt in ca. 500 ml Methanol gefällt, der Feststoff in Aceton gelöst und erneut in Methanol gefällt.

Ausbeute: 1.39 g beigefarbener Feststoff.

Summenformel: n.b. ³

FT-IR (ATR): 3300 ν (NH), 2868 (CH), 1700 ν (Urethan), 1599, 1528, 1500, 1443, 1312, 1213, 1057, 754, 694 cm^{-1} .

9.19 Maleimido Hydroxyethylcellulose Butylcarbammat (19)



19

0.50 g Maleimido Hydroxyethylcellulose (**17**) werden in 30 ml trockenem Pyridin bei RT gelöst. Die Lösung wird unter Stickstoffatmosphäre auf 80°C erhitzt und Butylisocyanat

³Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte keine NMR-Spektroskopie durchgeführt werden, dadurch war keine Bestimmung des DS möglich und daher keine Angabe der Summenformel.

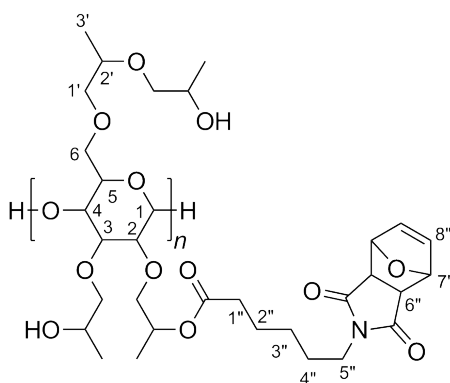
(2.64 g, 26.7 mmol) tropfenweise dazu gegeben. Nach 24 h wird das Produkt in ca. 500 ml Methanol gefällt, der Feststoff in 1-Methylpyrrolidon in der Hitze gelöst und in Wasser gefällt.

Ausbeute: 0.61 g gelblich beigefarbener Feststoff.

Summenformel: n.b.³

FT-IR (ATR): 3314 $\nu(\text{NH})$, 2869 (CH), 1695 $\nu(\text{Urethan})$, 1531, 1457, 1245, 1104, 1054, 664 cm^{-1} .

9.20 Maleimido Hydroxypropylcellulose (20)



20

Maleimidocapronsäure **14** (1.90 g, 9.0 mmol) wird in 30 ml Furan gelöst und die Lösung 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Furan wird anschließend im Vakuum abdestilliert und der Rückstand bei 0°C in 20 ml Dichlormethan gelöst. Oxalylchlorid (1.20 g, 9.5 mmol) und 0.1 ml *N,N*-Dimethylformamid werden langsam zu der kalten Lösung getropft und 75 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird abdestilliert und der ockerfarbene Rückstand in 1-Methylpyrrolidon gelöst und zu HPC (3.08 g, 8.7 mmol) gelöst in 60 ml 1-Methylpyrrolidon getropft. Durch ein Glasrohr wird Stickstoff in die Lösung geleitet, um den entstehenden Chlorwasserstoff auszugasen. Nach 96 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Produkt in Diethylether gefällt und gewaschen.

Ausbeute: 2.83 g (6.0 mmol, 67%) farbloser Feststoff.

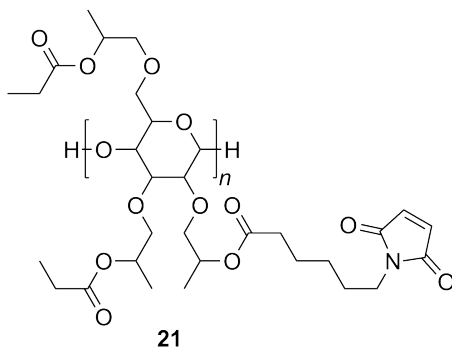
Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{39.75}\text{N}_{0.25}\text{O}_{10.25}$ ($DS_{\text{Mal}} = 0.25$, $M_{\text{GLCP}} = 472$ g/mol).

³Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte keine NMR-Spektroskopie durchgeführt werden, dadurch war keine Bestimmung des DS möglich und daher keine Angabe der Summenformel.

¹H-NMR: δ (CDCl₃, 400 MHz) = 6.70 (s, 0.125H, Doppelbindung des ungeschützten Maleimids); 6.51 (s, 0.188H, H-8" (*exo*)); 6.40 (s, 0.188H, H-8" (*endo*)); 5.33 (bs, 0.25H, H-7" (*endo*)); 5.26 (s, 0.25H, H-8" (*exo*)); 4.40 bis 3.00 (m, 21.5H, H-1 bis H-6, H-1', H-2', H-5'', H-6''); 2.27 (m, 0.5H, H-1''); 1.60 (m, 1H, H-2'', H-4''); 1.27 (m, 0.5H, H-3''); 1.12 (s, 13.5H, H-3')

FT-IR (ATR): 3434 ν (OH), 2875 (CH), 1702 ν (Urethan), 1460, 1400, 1369, 1273, 1054, 839 cm⁻¹.

9.21 Maleimido Hydroxypropylcellulose Propionat (21)



Maleimido Hydroxypropylcellulose **20** (1.00 g, 2.12 mmol) werden in Pyridin gelöst. Zu der gelben Lösung werden 15 ml Propionsäureanhydrid und katalytische Mengen 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) gegeben und für 72 h bei RT gerührt. Die braune Lösung wird in Wasser gefällt und gewaschen.

Ausbeute: 0.83 g (1.3 mmol, 61%) brauner Feststoff.

Summenformel: C_{30.25}H_{50.75}N_{0.25}O₁₃ ($DS_{\text{Mal}} = 0.25$, $DS_{\text{Pr}} = 2.75$, $M_{\text{GLCP}} = 625$ g/mol).

FT-IR (ATR): 2878 (CH), 1730 ν (Urethan, C=O), 1461, 1373, 1273, 1189, 1078, 931 cm⁻¹.

Herleitung der verwendeten Formeln

Die Berechnung der Substitutionsgrade an funktionellen Gruppen der Cellulosederivate erfolgte anhand der ^1H -NMR Spektren der jeweiligen Derivate. Im Folgenden werden die Herleitungen der verwendeten Formeln erläutert.

Allgemein gilt:

$\int \mathbf{X}$ bezeichnet den Integralwert einer Gruppe X im NMR-Spektrum.

$n_{\mathbf{X}}$ gibt die Protonenzahl der Gruppe wider.

N ist ein Normierungsfaktor, da die Spektren nicht immer auf eine Glukoseeinheit normiert sind.

\mathbf{Y}, \mathbf{Z} sind Variablen.

Herleitung der Formel (3.1)

zur Bestimmung der DS-Werte an Furoylgruppen und Acetylgruppen des Cellulosederivat **2** auf Seite 24.

$$DS_F = \frac{\int F}{N} \quad \text{und} \quad DS_{Ac} = \frac{\int Pr}{N}$$

$$\begin{aligned} DS_F + DS_{Pr} &= 3 \\ \frac{\int F}{N} + \frac{\int Ac}{N} &= 3 \\ \leftrightarrow \frac{n_F}{N} + \frac{n_{Ac}}{N} &= 3 \end{aligned}$$

$$\leftrightarrow N = \frac{\frac{\int F}{n_F} + \frac{\int Ac}{n_{Ac}}}{3}$$

$$DS_F = \frac{\frac{\int F}{n_F}}{\frac{\int F}{n_F} + \frac{\int Ac}{n_{Ac}}} \cdot 3$$

Herleitung der Formel (3.2)

Die Bestimmung der DS-Werte an Furoylgruppen und Propionylgruppen des Cellulosederivat von **3** auf Seite 27 erfolgt analog der Berechnung der DS-Werte nach 3.1.

$$DS_F = \frac{\frac{\int F}{n_F}}{N} \quad \text{und} \quad DS_{Pr} = \frac{\frac{\int Pr}{n_{Pr}}}{N}$$

$$DS_F + DS_{Pr} = 3$$

$$\leftrightarrow \frac{\frac{\int F}{n_F}}{N} + \frac{\frac{\int Pr}{n_{Pr}}}{N} = 3$$

$$\leftrightarrow N = \frac{\frac{\int F}{n_F} + \frac{\int Pr}{n_{Pr}}}{3}$$

$$DS_F = \frac{\frac{\int F}{n(F)}}{\frac{\int F}{n(F)} + \frac{\int Pr}{n(Pr)}} \cdot 3$$

Herleitung der Formel (3.3)

zur Bestimmung der DS-Werte an Furfurylgruppen und Phenylgruppen des Cellulosederivat von **10** auf Seite 35.

$$DS_{Ph} + DS_{Ff} = 3$$

$$\int A = N \cdot (5 \cdot DS_{Ph} + 1 \cdot DS_{Ff})$$

da $\int A$ von 5 Protonen des Phenyls und 1 Proton des Furfurys erzeugt wird

$$\int B = N \cdot (2 \cdot DS_{Ff})$$

da $\int B$ von den beiden restlichen Protonen der Furfurylgruppe erzeugt wird

$$Z = \frac{\int A}{\int B} = \frac{5 \cdot DS_{Ph} + 1 \cdot DS_{Ff}}{2 \cdot DS_{Ff}}$$

$$\begin{aligned} Z \cdot DS_{Ff} &= \frac{5}{2} \cdot DS_{Ph} + \frac{1}{2} \cdot DS_{Ff} \\ &= \frac{5}{2} \cdot (3 - DS_{Ff}) + \frac{1}{2} \cdot DS_{Ff} \\ &= 7.5 - 2 \cdot DS_{Ff} \end{aligned}$$

$$DS_{Ff} = \frac{7.5}{\frac{\int A}{\int B} + 2}$$

Verzeichnisse

Abkürzungsverzeichnis

α_B (NI)	Winkel α der Berkovich-Spitze (Nanoindentierung)
β_B (NI)	Winkel β der Berkovich-Spitze (Nanoindentierung)
γ_B (NI)	Winkel γ der Berkovich-Spitze (Nanoindentierung)
δ (NMR)	Chemische Verschiebung [ppm] (NMR-Spektroskopie)
ε (UV)	Extinktionskoeffizient [$l \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$] (UV-Spektroskopie)
ε (NI)	Geometriefaktor (Nanoindentierung)
$\varepsilon_k(t)$ (NI)	zeitabhängige Kriechverformung (Nanoindentierung)
$\varepsilon_{k,irr}(t)$ (NI)	irreversible Kriechverformungsanteil (Nanoindentierung)
$\varepsilon_{k,r}(t)$ (NI)	reversible Kriechverformungsanteil (Nanoindentierung)
η	Viskosität [Pa·s]
λ (UV)	Wellenlänge [nm] (UV-Spektroskopie)
μ	Präfix "Mikro" (10^{-6})
ϖ (NI)	Indenterkonstante (Nanoindentierung)
ω	Kreisfrequenz [rad/s]
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celcius
A (NI)	Kontaktfläche [nm ²] (Nanoindentierung)
A_c (NI)	Kontaktfläche nach OLIVER und PHARR [nm ²] (Nanoindentierung)
Ac	Acetyl
äq	Äquivalent(e)
BMIC	1-Butyl-3-methyl-imidazolium-chlorid (IL)
Bu	Butyl

bs (NMR)	breites Signal (NMR-Spektroskopie)
c	Stoffmengenkonzentration [mol/l]
d (NMR)	Dublett (NMR-Spektroskopie)
d	Tag(e)
DA	Diels-Alder
DCM	Dichlormethan
dd (NMR)	Dublett von Dublett (NMR-Spektroskopie)
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DS	Substitutionsgrad
DS_{Ac}	Substitutionsgrad an Acetyl-Gruppen
DS_{Bu}	Substitutionsgrad an Butyl-Gruppen
DS_F	Substitutionsgrad an Furoyl-Gruppen
DS_{Ff}	Substitutionsgrad an Furfuryl-Gruppen
DS_{Fu}	Substitutionsgrad an Furyl-Gruppen
DS_{Ph}	Substitutionsgrad an Phenyl-Gruppen
DS_{Pr}	Substitutionsgrad an Propionyl-Gruppen
E-Modul	Elastizitätsmodul [GPa]
E_r (NI)	reduzierter E-Modul [GPa] (Nanoindentierung)
EE	Essigsäureethylester
F	Furoyl
FC	Furoylchlorid
Ff	Furfuryl
Fu	Furyl
g	Gramm
G	Präfix "Giga"(10 ⁹)
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
Glcp	D-Glucopyranose-Einheiten
H (NI)	Härte [GPa] (Nanoindentierung)

h	Stunde(n)
h (NI)	Displacement [nm] bei der Nanoindentierung
h_c (NI)	Kontakttiefe [nm] (Nanoindentierung)
h_{el} (NI)	Elastische Eindringtiefe [nm] (Nanoindentierung)
h_f (NI)	Eindrucktiefe nach Unloading [nm] (Nanoindentierung)
h_{max} (NI)	Maximale Eindrucktiefe [nm] (Nanoindentierung)
HCl	Salzsäure
HEC	Hydroxyethylcellulose
HMBM	1,6-Hexamethylen <i>bismaleinimid</i>
HPC	Hydroxypropylcellulose
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital, höchstes (energiereichstes) besetztes Orbital eines Moleküls
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz [s ⁻¹]
IL	Ionische Flüssigkeit
K	Kelvin
kat	Katalysator
l_B (NI)	Querschnittslänge <i>l</i> der Berkovich-Spitze (Nanoindentierung)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital, niedrigstes unbesetztes Orbital eines Moleküls
M	molare Masse [g/mol]
M	Präfix "Mega"(10 ⁶)
m (NMR)	Multiplett (NMR-Spektroskopie)
m	Masse [g]
min	Minute(n)
m	Präfix "Milli"(10 ⁻³)
MMA	Methylmethacrylat
mol	Mol
MPhBM	4,4'-Methylen <i>bis</i> (4,1-phenylen) <i>bismaleinimid</i>
MS	molarer Substitutionsgrad
MS_{HE}	molarer Substitutionsgrad an Hydroxyethyl-Gruppe
N	Newton [1N = 1 kg·m·s ⁻²]
N	Stöchiometrischer Faktor
n	Stoffmenge [mol]

n	Präfix "Nano"(10^{-9})
NI	Nanoindenter bzw. Nanoindentierung
NMP	1-Methylpyrrolidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OF	Oberfläche
P (NI)	Load (Eindringdruck) bei der Nanoindentierung [μN]
p_i (NI)	Fitparameter (Nanoindentierung)
Pa	Pascal [$1\text{Pa} = 1\text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2} = 1\text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$]
Ph	Phenyl
ppm	Parts per Million
Pr	Propionyl
PTDA	4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion
rDA	<i>retro</i> Diels-Alder
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
s (NMR)	Singulett (NMR-Spektroskopie)
s	Sekunde(n)
S (NI)	Kontaktsteifigkeit (Nanoindentierung)
T	Temperatur
t	Zeit
t (NMR)	Triplett (NMR-Spektroskopie)
tan(δ)	Verlustfaktor in der Rheologie
THF	Tetrahydrofuran
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TMS	Tetramethylsilan
UV	Ultraviolett
UV/Vis	Ultraviolett- und optische Spektroskopie
V	Volumen [l]
v/v	Volumenverhältnis [l/l]

Verzeichnis der Verbindungen

0	Hydroxyethylcellulose Furoat Acetat	18
1	Hydroxypropylcellulose Furoat	19, 85
2	Hydroxypropylcellulose Furoat Acetat	22, 86
3	Hydroxypropylcellulose Furoat Propionat	25, 87
4	Furylazid	88
5	Furylisocyanat	88
6	Hydroxyethylcellulose Furylcarbamat	30, 89
7	Hydroxyethylcellulose Furylcarbamat Acetat	31, 90
8	Phenyl FurylHydroxyethylcellulose Carbamat	32, 91
9	Furfurylisocyanat	91
10	Phenyl Furfuryl Cellulose Carbamat	34, 92
11	Hydroxypropylcellulose Furfurylcarbamat	37, 93
12	Hydroxypropylcellulose Furfurylcarbamat Propionat	38, 94
13	1,3-Phenylen <i>bismaleinimid</i>	43, 95
14	Maleimidocapronsäure	96
15	Maleimido Cellulose	45, 96
16	Maleimido Cellulose Phenylcarbamat	46, 97
17	Maleimido Hydroxyethylcellulose	45, 98
18	Maleimido Hydroxyethylcellulose Phenylcarbamat	50, 99
19	Maleimido Hydroxyethylcellulose Butylcarbamat	50, 99
20	Maleimido Hydroxypropylcellulose	45, 100
21	Maleimido Hydroxypropylcellulose Propionat	50, 101
HMBM	1,6-Hexamethylen <i>bismaleinimid</i>	44
MPhBM	4,4'-Methylen <i>bis</i> (4,1-phenylen) <i>bismaleinimid</i>	43

Abbildungsverzeichnis

1	Extrinsische und Intrinsische Selbstheilung. [103]	9
2	Autonomes Selbstheilungskonzept nach WHITE: Das Heilungsagens ist in Mikrokapseln in die Komposit-Matrix eingebettet, welche einen Katalysator enthält, der die Polymerisation des Heilungsagens katalysiert. [104]	10
3	Prinzip der Selbstheilung von Kappilar-basierten Systemen nach[105]	10
4	Selbstheilungskonzept der molekularen Interdiffusion. [111]	10
5	Prinzip der Selbstheilung durch reversible Verknüpfung. [105]	11
6	Bestimmung der Zersetzungstemperatur von 0	18

7	IR-Spektren der Reaktion von HEC mit 2-Furoylchlorid.	20
8	DS_F in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und der Reagenzien.	21
9	1H -NMR Spektrum von 2 in $CDCl_3$ bei RT.	23
10	IR Spektren von HPC und 2	23
11	1H -NMR Spektrum von 3 in $CDCl_3$ bei RT.	26
12	Farbänderung von 3-a ($DS_F=0.1$) in Abhängigkeit von der Temperatur. . .	28
13	TG-Kurven von 3 und HPC.	28
14	IR Spektren von HEC und 6	30
15	IR Spektren von HEC, 6 und 7	31
16	IR Spektren von HEC, 6 und 8	33
17	1H -NMR Spektrum von 10 in $DMSO-d_6$ bei RT.	35
18	TG-Kurve von 10 im Vergleich zu Cellulose.	36
19	1H -NMR Spektrum von 11 in $DMSO-d_6$ bei RT.	37
20	IR Spektren von HPC, 11 und 12	39
21	Struktur von 4,4'-Methylen bis (4,1-phenylen) bismaleinimid	43
22	Struktur von 1,6-Hexamethylen bismaleinimid	44
23	IR-Spektren von Avicel, 15 und 16	46
24	IR-Spektren von HEC, 17 und 18	48
25	1H -NMR-Spektrum von 20 in $CDCl_3$ bei RT.	49
26	IR-Spektren von HPC, 20 und 21	50
27	Quarzplatte für UV-spektroskopische Messung.	56
28	Auftragung der zyklischen Abfolge von DA und rDA Reaktion von 10 mit HMBM	58
29	Zeit-Umsatz-Kurve der Diels-Alder von 0 mit HMBM	59
30	Schematische Darstellung des Platte/Platte-Rheometers.	61
31	Pfanne zur Verminderung des Austretens der Probe aus dem Platte/Platte-Spalt während der rheologischen Messung.	62
32	Dynamische Eigenschaften von G' , G'' und $ \eta^* $ als Funktion der Kreisfrequenz ω des Netzwerks aus 3-a und HMBM (nach 20 h bei $T = 70^\circ C$). . .	62
33	Schematische Auftragung des Speichermoduls G' als Funktion der Kreisfrequenz ω	63
34	Viskositätsverlauf von 3-a ohne Vernetzer, bei $70^\circ C$ ($\omega=10$ Rad/s, $\gamma=0.1\%$). .	64
35	Viskositätsverlauf von 3-a mit MPhBM bei $70^\circ C$ ($\omega=10$ Rad/s, $\gamma=0.1\%$). .	65
36	Viskositätsverlauf von 3-a mit HMBM bei $70^\circ C$ ($\omega=10$ Rad/s, $\gamma=0.1\%$). .	65

37	Schematische Darstellung einer Probenoberfläche bei der Nanoindentierung	69
38	Schematische Darstellung einer Messkurve erhalten durch Nanoindentierung	69
39	Probenoberfläche von 10 mit HMBM nach Tempern bei 120°C.	71
40	Belastungsrampe der Nanoindentierungen.	72
41	Messkurven der Nanoindentierung von 10 mit HMBM	73
42	Auftragung der Härte von 10 mit HMBM	74
43	Schematische Darstellung eines Probekörpers zur Bestimmung der Bruchfestigkeit.	78
44	Selbsteilungsstudie eines Formkörpers bestehend aus 10 und HMBM . . .	80

Verzeichnis der Schemata

1	Schematische Darstellung der helikalen Struktur eines cholesterischen Flüssigkristalls.	2
2	Schematische Darstellung der DA Reaktion zwischen Furan und Maleinimid.	3
3	Prinzip der Selbstheilung durch Disulfidbrücken. [113]	11
4	Erstes selbstheilendes DA-System von WUDL <i>et al.</i> [88]	12
5	Darstellung von Hydroxypropylcellulose Furoat.	19
6	Veresterung von Cellulose unter Anwesenheit von Pyridin.	20
7	Darstellung von Hydroxypropylcellulose Furoat Acetat.	22
8	Darstellung von Hydroxypropylcellulose Furoat Propionat.	25
9	Schematische Darstellung der Trimerbildung von aromatischen Isocyanaten.	29
10	Darstellung von Hydroxyethylcellulose Furylcarbammat.	30
11	Darstellung von Hydroxyethylcellulose Furylcarbammat Acetat.	31
12	Darstellung von Phenyl Furyl Hydroxyethylcellulosecarbammat.	32
13	Darstellung von Phenyl Furfuryl Cellulosecarbammat.	34
14	Darstellung von Hydroxypropylcellulose Furfurylcarbammat.	37
15	Darstellung von Hydroxypropylcellulose Furfurylcarbammat Propionat.	38
16	Darstellung von 1,3-Phenylen bismaleinimid	43
17	Darstellung der cellulosischen Maleinimide.	45
18	Darstellung von Maleinimido Cellulose Phenylcarbammat.	46
19	Darstellung von Maleimido Hydroxyethylcellulose Phenylcarbammat 18 und Maleimido Hydroxyethylcellulose <i>n</i> -Butylcarbammat 19	47
20	Darstellung von Maleinimido Hydroxypropylcellulose Propionat 21	50

21	Diels-Alder bzw. <i>retro</i> Diels-Alder Reaktion zwischen 10 und HMBM	56
----	---	----

Tabellenverzeichnis

1	Arten der DA-Netzwerke, mit m: (makro)molekular, p: polymer, DP: Dienophil	5
2	Beispiele bekannter DA-Systeme für die verschiedenen Reaktionstypen	7
3	Abhängigkeit des DS von Reaktionsbedingungen	21
4	Thermotrope Flüssigkristallinität (LC_{th}) in Abhängigkeit des DS_F	27
5	Übersicht über die Cellulosederivate.	41
6	Übersicht über die <i>Bismaleinimide</i>	51
7	Übersicht über die cellulosischen Maleinimide.	52
8	Übersicht bekannter Furan- und Maleinimid-basierter Systeme, ihre Reaktionszeiten, DA- und rDA-Temperaturen.	54
9	Rheologische Messdaten.	66
10	Winkel der Berkovich-Spitze	68
11	Physikalische Eigenschaften erhalten aus den Nanoindentierungen.	75
12	Übersicht über die Methoden	77

Literatur

- [1] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 3422–3458.
- [2] M. Takai, *Bacterial Cellulose Composites*, Carl Hanser Verlag, **1994**.
- [3] H. P. Schmauder, H. P. Greyer, L. Einfeldt, D. Klemm, S. Marsch, *Meded. Fac. Landbouwkd. Toegepaste Biol. Wet.* **1994**, *59*, 2411–2419.
- [4] D. Klemm, D. Schuhmann, D. Udhardt, S. Marsch, *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 1561–1603.
- [5] R. Jonas, L. F. Farah, *Polymer Degradation and Stability* **1998**, *59*, 101–106.
- [6] D. Klemm, U. Erler, W. Wagenknecht, I. Nehls, B. Philipp, *Cellulosics Materials for Selective Separation and Other Technologies*, J. F. Kennedy, **1993**.
- [7] E. Gruber, *Cellulose und Polyosen als Chemierohstoffe*, Vorlesung "Makromolekulare Chemie, Ökologie und Ökonomie der Nachwachsenden Rohstoffe", **1999**.
- [8] D. Fengel, G. Wegener, *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, **1983**.
- [9] R. H. Atalla, *The structures of cellulose: Characterization of the Solid State*, Vol. *340*, American Chemical Society, **1987**.
- [10] M. E. Calahorra, M. Cortazar, J. I. Eguiazabal, G. M. Guzman, *Journal of Applied Polymer Science* **1989**, *37*, 3305–3314.
- [11] L. B. Genung, R. C. Mallatt, *Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition* **1941**, *13*, 369–374.
- [12] R. D. Gilbert, H. Xuechao, R. E. Fornes, *Journal of Applied Polymer Science* **1995**, *58*, 1365–1370.
- [13] T. Heinze, U. Erler, I. Nehls, D. Klemm, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1994**, *215*, 93–106.
- [14] Hans A. Krässig, *Cellulose Structure, Accessibility and Reactivity*, Gordon and Breach Science Publishers, **1993**.
- [15] T. P. Nevell, S. H. Zeronian, *Cellulose Chemistry and its Applications*, Ellis Horwood Ltd., **1985**.
- [16] D. Klemm, T. Heinze, B. Philipp, W. Wagenknecht, *Acta Polymerica* **1997**, *48*, 277–297.

- [17] R. Dönges, *Papier* **1997**, *12*, 653–660.
- [18] D. Fenn, T. Heinze, *Cellulose* **2009**, *16*, 853–861.
- [19] S. Gremos, D. Zarafeta, D. Kekos, F. Kolisis, *Bioresource technology* **2011**, *102*, 1378–1382.
- [20] V. Sereti, H. Stamatis, C. Pappas, M. Polissiou, F. N. Kolisis, *Biotechnology and bioengineering* **2001**, *72*, 495–500.
- [21] G. Samaranyake, W. G. Glasser, *Carbohydrate polymers* **1993**, *22*, 1–7.
- [22] O. A. E. Seoud, G. A. Marson, G. T. Ciacco, E. Frollini, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, *201*, 882–889.
- [23] S. Barthel, T. Heinze, *Green Chemistry* **2006**, *8*, 301–306.
- [24] E. Janus, W. Stefaniak, *Catalysis Letters* **2008**, *124*, 105–110.
- [25] S. Köhler, T. Heinze, *Cellulose* **2007**, *14*, 489–495.
- [26] W. Mohrmann, M. Wezstein, *Macromolecular Bioscience* **2009**, *9*, 369–375.
- [27] K. Schluffer, H.-P. Schmauder, S. Dorn, T. Heinze, *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 1670–1676.
- [28] P. D. de Maria, *Analyst* **2009**, *134*, 493–496.
- [29] P.-G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford: Clarendon Press, **1993**.
- [30] *Physical Properties of Liquid Crystals*, (Eds.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VHC, **1999**.
- [31] M. Müller, R. Zentel, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, *201*, 2055–2063.
- [32] R. S. Werbowyj, D. G. Gray, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1976**, *34*, 97–103.
- [33] R. S. Werbowyj, D. G. Gray, *Macromolecules* **1983**, *17*, 1512–1520.
- [34] Y. Onogi, J. L. White, J. F. Fellers, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1980**, *18*, 663–682.
- [35] S. M. Aharoni, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1980**, *56*, 237–241.
- [36] J. Teng, B. Scallet, M. Stubits, *on the preparation of highly acetylated (hydroxypropyl)cellulose*, U.S. Patent 3732205, **1973**.

- [37] S.-L. Tseng, A. Valente, D. G. Gray, *Macromolecules* **1981**, *14*, 715–719.
- [38] M. Siekmeyer, P. Zugenmaier, *Makromolekulare Chemie* **1990**, *191*, 1177–1196.
- [39] M. Müller, R. Zentel, H. Keller, *Advanced Materials* **1997**, *9*, 159–162.
- [40] O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1928**, *460*, 98–122.
- [41] B. J. Adzima, H. A. Aguirre, C. J. Kloxin, T. F. Scott, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9112–9117.
- [42] S. D. Bergman, F. Wudl, *Self Healing Materials, Vol. 100*, Springer Netherlands, **2007**.
- [43] R. D. Brown, *Journal of the Chemical Society* **1950**, 691–697.
- [44] S. M. Budy, D. W. Smith in *Thermally Reversible Diels-Alder (DA) Crosslinked Polymers: Functionalized Polystyrene (PS) Spheres, Vol. 95*, American Chemical Society, **2006**, pp. 794–795.
- [45] J. Canadell, H. Fischer, G. de With Rolf A. T. M. van Benthem, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 3456–3467.
- [46] X. Chen, F. Wudl, A. K. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1802–1807.
- [47] P. J. Costanzo, F. L. Beyer, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 6168–6173.
- [48] M. J. Cook, S. J. Cracknell, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 12125–12132.
- [49] C. Corminboeuf, T. Heine, J. Weber, *Organic Letters* **2003**, *5*, 1127–1130.
- [50] J. M. Craven, *Crosslinked thermally reversible polymers from condensation polymers with pendant furan groups crosslinked with maleimides*, U.S. Patent, **1969**.
- [51] L. P. Engle, K. B. Wagener, *Journal of Macromolecular Science Part C: Polymer Reviews* **1993**, *33*, 239–257.
- [52] F. Fringuelli, A. Taticchi, *Dienes in the Diels-Alder Reaction*, Wiley, **1990**.
- [53] F. Fringuelli, A. Taticchi, *The Diels-Alder Reaction: Selected Practical Methods*, John Wiley And Sons, **2002**.
- [54] V. Gaina, O. Ursache, C. Gaina, E. Buruiana, *Designed Monomers and Polymers* **2012**, *15*, 63–73.
- [55] C. Gaina, O. Ursache, V. Gaina, E. Buruiana, D. Ionita, *Express Polymer Letters* **2012**, *6*, 129–141.

- [56] E. Goiti, F. Heatley, M. B. Huglin, J. M. Rego, *European Polymer Journal* **2004**, *40*, 1451–1460.
- [57] R. A.-H. nad A. A. Broekhuis, F. Picchioni, *European Polymer Journal* **2014**, *50*, 127–134.
- [58] A. Hosomi, T. Masunari, Y. Tominaga, M. Hojo, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1991**, *64*, 1051–1053.
- [59] Y. Imai, H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4343–4346.
- [60] J. R. Jones, C. L. Liotta, D. M. Collard, D. A. Schiraldi, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5786–5792.
- [61] A. A. Kavitha, N. K. Singha, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 4441–4449.
- [62] A. A. Kavitha, N. K. Singha, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2009**, *1*, 1427–1436.
- [63] J. Kötteritzsch, S. Stumpf, S. Hoepfner, J. Vitz, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, *214*, 1636–1649.
- [64] P. Kovacic, R. W. Hein, *Journal of the American Chemical Society* **1959**, *81*, 1187–1190.
- [65] H. Laita, S. Boufi, A. Gandini, *European Polymer Journal* **1997**, *33*, 1203–1211.
- [66] A. M. Peterson, R. E. Jensen, G. R. Palmese, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2010**, *2*, 1141–1149.
- [67] R. Tona, R. Häner, *Molecular BioSystems* **2005**, *1*, 93–98.
- [68] Céline Trione, L. M. Toledo, S. D. Kuduk, F. W. Fowler, D. S. Gierson, *Journal of Organic Chemistry* **1993**, *58*, 2075–2080.
- [69] M. Lotfi, R. M. G. Roberts, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 2131–2136.
- [70] R. M. G. Roberts, F. Yavari, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2657–2662.
- [71] N. A. Valley, O. Wiest, *Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 559–566.
- [72] M. E. Jung, *Synlett* **1990**, *1990*, 186–190.
- [73] M. Lotfi, R. M. G. Roberts, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 2137–2141.
- [74] Nguyễn Trong Anh (Übersetzt von H.-J. Hansen, H. Heimgartner), *Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1972**.

- [75] A. Gandini, D. Coelho, A. J. D. Silvestre, *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 4029–4036.
- [76] F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo, L. Vaccaro, *European Journal of Organic Chemistry* **2001**, *2001*, 439–455.
- [77] J. Lee, J. K. Snyder, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 1522–1524.
- [78] B. Garrigues, R. Laurent, C. Laporte, A. Laporterie, J. Dubac, *Liebigs Annalen* **1996**, *1996*, 743–744.
- [79] D. Sun, S. M. Hubig, J. K. Kochi, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **199**, *122*, 87–94.
- [80] L. Minuti, A. Taticchi, E. Gacs-Baitzb, A. Marrocchia, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8953–8958.
- [81] S. Sakai, T. Okumura, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **2004**, *685*, 89–95.
- [82] A. Gandini, D. Coelho, M. Gomes, B. Reis, A. Silvestre, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 8656–8664.
- [83] A. Gandini, *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 245–251.
- [84] A. Gandini, A. J. Silvestre, D. Coelho, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 2053–2056.
- [85] A. Gandini, *Progress in Polymer Science* **2013**, *38*, 1–29.
- [86] N. Kuramoto, K. Hayashi, K. Nagai, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1994**, *32*, 2501–2504.
- [87] J. Zhang, Y. Niu, C. Huang, L. Xiao, Z. Chen, K. Yang, Y. Wang, *Polymer Chemistry* **2012**, *3*, 1390–1393.
- [88] X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science* **2002**, *295*, 1698–1702.
- [89] C. Gousse, A. Gandini, *Polymer International* **1999**, *48*, 723–731.
- [90] E. B. Murphy, E. Bolanos, C. Schaffner-Hamann, F. Wudl, S. R. Nutt, M. L. Auad, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5203–5209.
- [91] Y.-L. Liu, Y.-W. Chen, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208*, 224–232.
- [92] J. Ax, G. Wenz, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2012**, *213*, 182–186.

- [93] A. A. Kavitha, N. K. Singha, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3193–3205.
- [94] C. M. Nimmo, S. C. Owen, M. S. Shoichet, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 824–830.
- [95] R. C. Cookson, S. S. H. Gilani, I. D. R. Stevens, *Tetrahedron Letters* **1962**, *3*, 615–618.
- [96] T. C. Celius, *Journal of Chemical Education* **2010**, *87*, 1236–1237.
- [97] C. B. Bucknall, I. C. Drinkwater, G. R. Smith, *Polymer Engineering and Science* **1980**, *20*, 432–440.
- [98] C. M. Dry, *Ceramic Transactions* **1991**, *16*, 729–168.
- [99] K. Jud, H. H. Kausch, J. G. Williams, *Journal of Materials Science* **1981**, *16*, 204–210.
- [100] C. B. Lin, S. Lee, K. S. Liu, *Polymer Engineering and Science* **1990**, *30*, 1399–1406.
- [101] P. Wang, S. Lee, J. P. Harmon, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **1994**, *32*, 1217–1227.
- [102] J. Raghavan, R. P. Wool, *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *71*, 775–785.
- [103] S. Billiet, X. K. D. Hillewaere, R. F. A. Teixeira, F. E. D. Prez, *Macromolecular Rapid Communications* **2013**, *34*, 290–309.
- [104] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan, *Nature* **2001**, *409*, 794–817.
- [105] B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, N. R. Sottos, R. S. White, *Annual Review of Materials Research* **2010**, *40*, 179–211.
- [106] C. M. Dry, *Composite Structures* **1996**, *35*, 263–269.
- [107] C. M. Dry, N. R. Sottos, *Passive smart self-repair in polymer matrix composite materials*, **1993**.
- [108] S. S. Bang, J. K. Galinat, V. Ramakrishnan, *Enzyme and microbial technology* **2001**, *28*, 404–409.
- [109] S. J. Kalista, *Self-healing of thermoplastic poly (ethylene-co-methacrylic acid) copolymers following projectile puncture*, M.Sc. Theses Virginia, **2003**.
- [110] K. Jud, H. H. Kausch, *Polymer Bulletin* **1979**, *1*, 697–707.
- [111] D.-Y. Wu, S. Meure, D. Solomon, *Progress in Polymer Science* **2008**, *33*, 479–522.

- [112] C. M. Chung, Y. S. Roh, S. Y. Cho, J. G. Kim, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 3982–3984.
- [113] J. Canadell, H. Goossens, B. Klumperman, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2536–2541.
- [114] J. Ax, *Thermoreversible Netzwerke aus Cellulosederivaten*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2009**.
- [115] T. G. Rials, W. G. Glasser, *Journal of Applied Polymer Science* **1988**, *36*, 749–758.
- [116] E. M. Andresen, G. R. Mitchell, *Europhysics Letters* **1998**, *43*, 296–301.
- [117] P. Navard, A. E. Zachariades, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **1987**, *25*, 1089–1098.
- [118] M. H. Godinho, D. Filip, I. Costa, A.-L. Carvalho, J. L. Figueirinhas, E. M. Terentjev, *Cellulose* **2009**, *16*, 199–205.
- [119] K. A. Kobe, R. E. Montonna, *Journal of the American Chemical Society* **1931**, *53*, 1889–1891.
- [120] P. K. Chatterjee, D. J. Stanonis, *Journal of Polymer Science* **1966**, *4*, 434–437.
- [121] D. N.-S. Hon, H. Yan, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *81*, 2649–2655.
- [122] D. N.-S. Hon, H. Yan, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *82*, 243–252.
- [123] D. N.-S. Hon, H. Yan, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *82*, 253–257.
- [124] A.-A. Nada, S. Kamel, M. El-Sakhawy, *Polymer Degradation and Stability* **2000**, *70*, 347–355.
- [125] C. V. Horie, *Materials for Conservation*, Taylor and Francis, **2010**.
- [126] S.-L. Tseng, G. V. Laivins, D. G. Gray, *Macromolecules* **1982**, *15*, 1262–12264.
- [127] W. Mormann, U. Michel, *2002 Carbohydrate Polymers*, *50*, 201–208.
- [128] A. F. A. Wallis, R. H. Wearne, *European Polymer Journal* **1990**, *26*, 1217–1220.
- [129] H. Zuen, A. Gandini, *Polymer Bulletin* **1991**, *26*, 383–390.
- [130] H. M. Singleton, J. W. R. Edwards, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 540–544.
- [131] J. Quillerou, M. N. Belgacem, A. Gandini, J. Rivero, G. Roux, *Polymer Bulletin* **1989**, *21*, 555–562.

- [132] M. A. Masson, A. Bouchy, J. R. Dormoy, G. Roussy, *Journal of Molecular Structure* **1981**, *74*, 11–17.
- [133] W. Marckwald, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1890**, *23*, 3207–3208.
- [134] P. O. Tawney, R. H. Snyder, C. E. Bryan, R. P. Conger, F. S. Dovell, R. J. Kelly, C. H. Stiteler, *The Journal of Organic Chemistry* **1960**, *25*, 56–60.
- [135] S. Edward, *Synthesis of nu-aryl-maleimides*, **1948**, US Patent 2,444,536.
- [136] J. Kalil, *Method of making n,n'-arylenebismaleimides*, **1970**, US Patent 3,522,271.
- [137] M. Lancaster, *Synthesis of bisimides*, **1989**, EP Patent App. EP19,890,304,517.
- [138] J. Guy, K. Caron, S. Dufresne, S. W. Michnick, W. Skene, J. W. Keillor, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 11969–11977.
- [139] R. B. Frings, G. F. Grahe, *Method for the preparation of N-(carboxyalkyl) imides*, Patent EP0847991 (A1), **1998**.
- [140] Y.-L. Liu, C.-Y. Hsieh, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 905–913.
- [141] N. Teramoto, Y. Arai, M. Shibata, *Carbohydrate polymers* **2006**, *64*, 78–84.
- [142] L. Zedler, M. D. Hager, U. S. Schubert, M. J. Harrington, M. Schmitt, J. Popp, B. Dietzek, *Materials Today* **2014**, *17*, 57–69.
- [143] W. M. Kulicke, *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*, Basel, Heidelberg, New York: Hüthig und Wepf, **1986**.
- [144] M. Wloka, *Dissertation Universität Dortmund* **2006**.
- [145] J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*, Wiley, New York, **1980**.
- [146] W. C. Oliver, G. M. Pharr, *Journal of Materials Research* **1992**, *7*, 1564–1583.
- [147] A. C. Fisher-Cripps, *Nanoindentation*, Springer New York, **2011**.
- [148] T. Weber, *Entwicklung und Optimierung von gradierten Wolfram/EUROFER97-Verbindungen fuer Divertorkomponenten (Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien, Karlsruher Institut für Technologie)*, KIT Scientific Publishing, **2013**.
- [149] K. Herrmann, *Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen: Grundlagen und Überblick zu modernen Verfahren*, expert verlag, **2007**.

- [150] H. Czichos, K.-H. Habig, *Tribologie-Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*, Vieweg+Teubner Verlag, **2010**.
- [151] P.-E. Mazeran, M. Beyaoui, M. Bigerelle, M. Guigon, *Journal of Materials Research* **2012**, *103*, 715–722.



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich jedem danken, der zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Gerhard Wenz für die interessante Themenstellung der Doktorarbeit, die gute Betreuung und die hilfreichen Ratschläge.

Ich möchte zudem Professor Dr. Guido Kickelbick für sein Interesse an meiner Arbeit danken und das Übernehmen der Aufgabe des Zweitgutachters.

Ich danke auch Annegret Engelke und Devid Hero, für die Unterstützung bei Synthese und Analytik. Außerdem danke ich Tom Engel vom Lehrstuhl für *Anorganische Festkörperchemie* unter der Leitung von Professor Dr. Guido Kickelbick für die Unterstützung bei der Verwendung von DSC, TGA, Rheologie und Heizpresse, sowie für die Hilfe bei der Auswertung der Daten. Für die Untersuchungen mittels Nanoindentierungen danke ich Robert Gralla aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Roland Bennewitz, INM, für die Durchführung der Messungen und die Einführung in die Thematik.

Ich danke dem Arbeitskreis und meinen ehemaligen Kollegen, namentlich Andreas Lippach, Dr. Carolin Thiele, Dr. Christian Teuchert, Daniela Hausen, David Hafner, Gerti Radünz, Dr. Haiming Wang, Jan Wichter, Jutta Ganz, Lisa Becker, Lisa Markenstein, Manuel Keil, Dr. Marcel Albrecht, Dr. Masayuki Hirose, Dr. Melanie Schnabel, Michael Hahn, Petra Thinnes, Dr. Sebastian Witt, Dr. Thomas Stauner und Yan Nan Zang, für das angenehme Betriebsklima, die gute Zusammenarbeit und die Hilfsbereitschaft, die mir jeder einzelne entgegengebracht hat.

Mein Dank gilt natürlich auch Joachim Kriesamer, der geschickt Bauteile und Konstruktio-

nen entworfen hat, ohne die meine Messungen nicht möglich gewesen wären. Auch Thomas Scherer möchte ich danken für all die Reparaturen und technischen Beratungen.

Besonderer Dank gilt meinen Laborkollegen David Hafner und Dr. Marcel Albrecht, die mir bei jeglichen experimentellen wie auch theoretischen Problemen hilfreich zur Seite standen, auch beim Anfertigen dieser Arbeit. Den gleichen Dank möchte ich auch meinen Laborkollegen Dr. Christian Teuchert und Dr. Sebastian Wittl entgegenbringen, für alle Hilfestellungen im Laboralltag, Beratung bei der Anfertigung dieser Arbeit und v.a. die langjährige Freundschaft.

Abschließend bedanke ich mich bei meiner gesamten Familie, die mich während meines Studiums und der Dissertation in jeder Form geduldig unterstützt haben.

Ganz besonderen Dank möchte ich meinem langjährigen Partner Kevin Cornelius aussprechen, für das Korrigieren dieser Arbeit und v.a. seinen Rückhalt auch in stressigen Zeiten.