

Interphaseneinfluss in Epoxid-Zeolith Nanokompositen

Impact of Interphases on Epoxy-Zeolite Nanocomposites

Dissertation
zur Erlangung des Grades des
Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes



vorgelegt von

M. Sc. Maren Christin Weidner

Saarbrücken, 2022

Tag des Kolloquiums: 25. November 2022

Dekan: Prof. Dr. Ludger Santen

Berichterstatter: Prof. Dr. Wulff Possart
Prof. Dr.-Ing. Hans-Georg Herrmann

Akad. Mitglied: Dr.-Ing. Frank Aubertin

Vorsitz: Prof. Dr. Ralf Busch

Danksagung

Die vorliegende Doktorarbeit entstand am Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren (LAIP) an der Universität des Saarlandes (Saarbrücken).

Mein aufrichtiger Dank gilt Herrn Univ.-Professor Dr. rer. nat. habil. Wulff Possart, für die Vergabe des Themas und die wissenschaftliche Betreuung meiner Doktorarbeit. Besondere Wertschätzung empfinde ich darüber, dass Herr Prof. Possart mich seit meiner Bachelorarbeit stets gefördert hat und auch für Gespräche immer Zeit fand. Nicht nur seine fachliche Unterstützung und Diskussionsbereitschaft trugen zum Gelingen dieser Arbeit bei, sondern auch das hohe Maß an Entscheidungsfreiheit und Verantwortung, das er mir gewährte. Ich habe während der Zeit am LAIP weitaus mehr gelernt als es sich in dieser Arbeit darstellen ließe. Für das in mich gesetzte Vertrauen, die gemeinsame Zeit auf Konferenzen und die persönlichen Gespräche danke ich Herrn Prof. Possart von ganzem Herzen.

Darüber hinaus danke ich Herrn Univ.-Professor Dr.-Ing. Hans Georg Herrmann (Professur für Leichtbausysteme, Universität des Saarlandes und Fraunhofer IZFP, Saarbrücken) vielmals für die Bereitschaft die Berichterstattung für meine Doktorarbeit zu übernehmen.

An dieser Stelle möchte ich mich zudem bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h.c. Jan Kristian Krüger (Gastprofessor, Universität des Saarlandes) für die fachlich wertvollen Diskussionen sowie den Einblick in die temperaturmodulierte optische Refraktometrie bedanken.

Auch meinen ehemaligen Kollegen Herrn Prof. Dr.-Ing. Jan Gaukler, Herrn Dr.-Ing. Ludovic Krogh, Herrn Dipl.-Chem. Christophe Nies, Herrn Dipl.-Chem. Frank Fug, Herrn Dipl.-Ing. Léo Depollier, Herrn M.Sc. Ernesto Huacuja-Sanchez und Frau Dr.-Ing. Ana Lucia Palencia Penagos möchte ich herzlich danken, da sie mir jederzeit zur fachlichen Unterstützung zur Verfügung standen. Die angenehme Zeit im Labor und in der Polymeria werde ich in guter Erinnerung behalten. Die gemeinsame Zeit auf Konferenzen, das Sommerfest und unsere Weihnachtsfeier fehlen mir!

Darüber hinaus haben Frau Elise Vetzels, Herr Sascha Verwaayen, Herr Loïc Gueny, Herr Corentin Laurent, Herr Kai Johann, Herr Andreas Keller, Herr Sébastien Weibel, Herr Cristo Paulo, Frau Zeyu Fu, Frau Valentine Mercier, Herr Mirko Meisberger und Herr Tobias Willian mit ihren Studien-, Bachelor- und Masterarbeiten sowie ihrer Arbeit als wissenschaftliche Hilfskräfte wertvolle Beiträge zu dieser Arbeit geleistet. Vielen Dank!

Für die herzliche Atmosphäre am LAIP und die Hilfsbereitschaft danke ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern. Dahingehend seien auch Herr Peter Kohl, Herr Werner Rauber und Herr Jürgen Klesen genannt, die mir bei technischen Fragen und ausgeklügelten Konstruktionen jederzeit weiterhalfen. Ein großer Dank gilt ebenfalls Alice Goldschmidt für ihre herzliche Art und die Unterstützung bei organisatorischen Angelegenheiten. Ihr seid einfach „ko(h)lossal“!

- Für die Unterstützung und den Zugang zu Mikrotom und Transmissionselektronenmikroskop des „Leibniz-Instituts für Neue Materialien“ (INM, Saarbrücken) danke ich Herrn Dr. Marcus Koch sowie Frau Aude Haettich.
- Ferner danke ich Herrn Dr.-Ing. Florian Schäfer vom Lehrstuhl für „Experimentelle Methodik der Werkstoffwissenschaften“ (Univ.-Prof. Dr. mont. Christian Motz, Universität des Saarlandes) für die Unterstützung bei den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.
- Auch Herrn Devid Hero und Herrn M.Sc. David Hafner vom Lehrstuhl „Organische Makromolekulare Chemie“ von Herrn Univ.-Professor Dr. rer. nat. Gerhard Wenz (Universität des Saarlandes) sei für die Unterstützung bei der Messung und Interpretation der ^1H -NMR-Spektren gedankt.
- Herrn Dr. Klaus Hollemeyer (Service Massenspektrometrie, Universität des Saarlandes) danke ich für die Durchführung der Versuche mittels ESI-MS.
- Für die Unterstützung und den Zugang zum DLS-Messgerät danke ich den Mitarbeitern des Lehrstuhls von Herrn Univ.-Prof. Dr. Guido Kickelbick (Professur für Anorganische Festkörperchemie, Universität des Saarlandes).
- Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Dr. Nicolas Jäckel vom „Leibniz-Instituts für Neue Materialien“ (INM, Saarbrücken) für die Unterstützung bei den N_2 -Gassorptionsexperimenten (Arbeitsgruppe von Herrn Univ.-Prof. Dr. Volker Presser, Professur für Energie-Materialien).
- Ich danke darüber hinaus Herrn Jörg Eiden und Herrn Hermann Altmeyer für den Zugang zu den Rohröfen des Lehrstuhles für „metallische Werkstoffe“ von Herrn Univ.-Professor Dr. rer. nat. Ralf Busch (Universität des Saarlandes).
- Bei Herrn Dr. Zach Evenson und Frau Dr. Michaela Zamponi bedanke ich mich herzlich für die Durchführung des gemeinsamen Projektes zur Neutronenstreuung am IN6 (Institut Laue-Langevin, Grenoble) sowie am TOFTOF und SPHERES (MLZ, Heinz Maier-Leibnitz Zentrum, München). Thank you very much!
- Der Firma „DOW Chemical“ spreche ich meinen Dank für die freundliche Bereitstellung der Epoxidharze D.E.R. 332 sowie D.E.R. 736 aus. Ebenso danke ich der Firma „Huntsman Corporation“ für die Bereitstellung des Härters „JEFFAMINE D-230“.

Enfin, je remercie de tout mon cœur, Ludo, pour sa patience et sa compréhension pendant des années. Merci également pour les nombreuses discussions scientifiques et les suggestions constructives. Ton support aimant et tes phrases réconfortantes ont été déterminants pour le succès de mon travail. C'est bien de pouvoir partager le temps de nos deux doctorats ensemble. Merci beaucoup !!!

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
[-]	dimensionslose Größe
a. u.	arbitrary unit (beliebige Einheit ohne Dimension)
AFM	atomic force microscopy (Rasterkraftmikroskop)
Al	Aluminium
Ar	Argon
ASTM	american society for testing and materials
ATR	attenuated total reflection (abgeschwächte Totalreflexion)
BET	Brunauer Emmett Teller(-Methode)
beta-BEA	charakteristische Struktur einer Zeolithklasse
BPA	Bisphenol A
Bulk-EP	ungefülltes, epoxidbasiertes Bulkpolymer
C	Kohlenstoff
CCD	charge-coupled device (ladungsgekoppeltes Bauteil)
CDCl ₃	Deuteriochloroform
CHCl ₂	Dichlormethan
Cl	Chlor
CNT(s)	carbon nanotube(s)
DES	dielektrische Spektroskopie
DGEBA	Diglycidylether des Bisphenols A
DGEPG	Diglycidylether des Dipropylenglycols
DIN	deutsches Institut für Normung
DLS	dynamic light scattering (dynamische Lichtstreuung)
DMA	dynamisch mechanische Analyse
DMSO d ₆	deutertes Dimethylsulfoxid
DMTA	dynamisch-mechanische Thermoanalyse
DPG	Dipropylenglycol
DSC	differential scanning calorimetry (dynamische Differenzkalorimetrie)
DTGS	Deutertes Triglycinsulfat
EI	Elektronenstoß-Ionisation
EISF	elastic incoherent structure factor (elastischer, inkohärenter Strukturfaktor)
EM	Elektronenmikroskopie bzw. elektronenmikroskopisch
EP	Epoxid
EPI	Epichlorhydrin
EP _{nano10}	Epoxidsystem, das 10 m% Nanozeolithpartikel enthält
ESI	Elektrosprayionisation
FCC	fluid catalytic cracking (flüssiges katalytisches Cracken)
FIR	fernes Infrarot ($\nu = 400-10 \text{ cm}^{-1}$)

FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
GG	Gleichgewicht
GÜ	Glasübergang
H	Wasserstoff
HN	Havriliak-Negami
HWHM	half width at half maximum (Halbwertsbreite bei halbem Maximum)
IR	Infrarot
IRS	Infrarotspektroskopie
IUPAC	international union of pure and applied chemistry (internationale Union für reine und angewandte Chemie)
LAIP	Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren
m%	Masse-%
MCT	mercury cadmium telluride (Quecksilber-Cadmium-Tellurid)
MDSC	temperature modulated differential scanning calorimetry (temperaturmodulierte dynamische Differenzkalorimetrie)
MFI	MFI-Zeolith-Strukturgruppe
MIR	mittleres Infrarot ($\nu = 4000-400 \text{ cm}^{-1}$)

MS	Massenspektroskopie
MSD	mean squared displacement (mittlerer quadratischer Versatz)
MWCNT(s)	multi-wall carbon nanotube(s)
MWS	Maxwell-Wagner-Sillars-Polarisation
N	Stickstoff
N ₂	molekularer Stickstoff
Na	Natrium
NGG	Nicht-Gleichgewicht
NH	sekundäres Amin
NH ₂	primäres Amin
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ ⁺	Ammonium-Ion
NIR	nahes Infrarot ($\nu = 12500-4000 \text{ cm}^{-1}$)
NMR	nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz(-Spektroskopie))
NV	Nachvernetzung
O	Sauerstoff
OH	Hydroxyl(-Gruppe)
O ₂	molekularer Sauerstoff
PA	Polyamid
PBE	primäre Baueinheit(en) (des Zeoliths)
PP	Polypropylen
p-pol.	parallel polarisiert
PTFE	Polytetrafluorethylen
PU	Polyurethan
PSD	pore size distribution (Porengrößenverteilung)
PVD	physical vapour deposition (physikalische Gasphasenabscheidung)
QENS	quasi elastic neutron scattering (quasi-elastische Neutronenstreuung)
QM	Quantenmechanik / quantenmechanisch
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RT	Raumtemperatur (25 °C)
RTV	Raumtemperaturvernetzung (bei 25 °C)
SBE	sekundäre Baueinheit(en) (des Zeoliths)
Si	Silizium
SPHERES	Neutronenrückstreuspektrometer
SSA	specific surface area (spezifische Oberfläche)
STP	standard temperature and pressure (Standardtemperatur und -druck)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
T _g	Glasübergangstemperatur
TBE	tertiäre Baueinheit(en) (des Zeoliths)
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran (C ₄ H ₈ O)
TMOR	temperaturmodulierte optische Refraktometrie

TOF	time of flight (Flugzeit)
TOFTOF	Neutronen-Flugzeitspektrometer (TOF = time of flight)
VFT	Vogel-Fulcher-Tamman(-Gleichung)
WW	Wechselwirkung(en)
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat
Zeo	Zeolith
Zeolith	hier: beta-BEA Zeolith
Zeolithe	allgemeine Stoffklasse der Zeolithe
Zeolithpartikel	Partikelkollektiv des beta-BEA Zeoliths
Zeolithpulver	Pulver aus Partikeln des beta-BEA Zeoliths

Abkürzungen und Bezeichnungen bei der Zuordnung von Infrarot-Absorptionsbanden:

Bezeichnung	Bedeutung
$\nu_{as} = \nu_{asym}$ bzw. $\delta_{as} = \delta_{asym}$	asymmetrische Streckschwingung bzw. Deformationsschwingung
$\nu_s = \nu_{sym}$ bzw. $\delta_s = \delta_{sym}$	symmetrische Streckschwingung bzw. Deformationsschwingung
δ_{ip}	Deformationsschwingung „in plane“, nur in 1 Ebene (zweidimensional)
δ_{oop}	Deformationsschwingung „out of plane“, aus der Ebene heraus
$r = \text{rocking } (\delta)$	Schaukelschwingung (in-plane Deformationsschwingungen)
scissoring (δ)	Scherenschwingung (in-plane Deformationsschwingungen)
twisting (δ)	Torsionsschwingung (out-of-plane Deformationsschwingungen)
wagging (δ)	Kippschwingung (out-of-plane Deformationsschwingungen)

Kurzzusammenfassung

Epoxidsysteme sind die Grundlage für viele duroplastische Polymerwerkstoffe und Klebstoffe mit unterschiedlichsten Eigenschaften und einer breiten industriellen Anwendung. Um den steigenden Erwartungen an technische Epoxidsysteme zu genügen und um Eigenschaften gezielt modifizieren zu können, werden vermehrt Nanokomposite eingesetzt. Durch den Einsatz von Nanopartikeln werden Bulk-Polymere zu Verbundwerkstoffen, deren Charakter durch Interphasen mit Eigenschaftsgradienten geprägt ist. Dieser Interphaseneinfluss, der aus Partikel-Matrix-Wechselwirkungen resultiert, muss für eine Beschreibung der Leistungsfähigkeit von Kompositen berücksichtigt werden. Diese Doktorarbeit stellt einen Leitfaden für die Charakterisierung polymerer Verbundwerkstoffe vor.

Um zu verstehen, wie die Eigenschaften eines kalthärtenden Basis-Epoxidsystems durch Nanozeolithpartikel modifiziert werden, wurde eine sequenzielle Vorgehensweise gewählt, um die verschiedenen Einflussfaktoren voneinander zu trennen. Es wurde deutlich, dass die chemischen und strukturellen Eigenschaften des gewählten Zeoliths für die Ausbildung von Wechselwirkungen von großer Bedeutung sind. Daher wurde eine thermische Konditionierung ermittelt, die eine reproduzierbare Aktivierung der funktionellen Gruppen des Zeoliths sicherstellt. Auch die progressive Optimierung der Partikeldispersierung im polymeren Komposit spielte eine wichtige Rolle. Durch die Gegenüberstellung der Eigenschaften von Monomer-Zeolith Nanosuspensionen mit denen der ungefüllten Monomere gelang es, den Zeolitheinfluss zu identifizieren. Außerdem wurde festgestellt, dass durch die konditionierten Zeolithpartikel sowohl die Vernetzung als auch der ausgehärtete Zustand des Polymers beeinflusst werden. Ferner wurden wesentliche Auswirkungen der Nanozeolithpartikel auf die mechanischen Eigenschaften und die Alterung des Epoxidsystems offengelegt. Diese veränderten Eigenschaften zeigen die Bedeutung der Interphasen in Verbundwerkstoffen.

Abstract

Epoxies are the basis for many thermoset polymers and adhesives with different properties and a wide range of industrial applications. In order to meet the increasing demands on technical epoxies and to be able to modify and select properties, nanocomposites are used more and more. By using nanoparticles, bulk-like polymers become composite materials whose character is widely determined by interphases with gradients in properties. This interphase influence, resulting from particle-matrix interactions, must be considered for a specification of the performance of composites. This PhD thesis presents a guide for the characterisation of polymeric composites.

To understand how the properties of a cold-curing basis epoxy are modified by nanozeolites, a sequential approach was chosen to separate the different influences. It is shown that the chemical and structural properties of the zeolites are of great effect for the formation of interactions. Therefore, a

thermal treatment was devised to ensure reproducible activation of the zeolites' functional groups. The progressive optimization of zeolite dispersion in the polymer composite also played a decisive role. By comparing the properties of monomer-zeolite nanosuspensions with those of the neat monomers, it became possible to identify the zeolite influence. It was also found that both the cross-linking and the cured state of the polymer are affected by the conditioned zeolites. Furthermore, significant effects of the nanozeolites on the mechanical properties and ageing of the epoxy system were revealed. These altered properties demonstrate the importance of interphases in composite materials.

Résumé

Les époxydes sont à la base de nombreux polymères et adhésifs thermodurcissables ayant des propriétés différentes et un large éventail d'applications industrielles. Afin de répondre aux attentes croissantes, de pouvoir modifier et sélectionner les propriétés, des nanocomposites sont de plus en plus utilisés dans les applications techniques. L'utilisation de nanoparticules transforme les polymères en matériaux composites dont le caractère est déterminé par des interphases qui se traduisent par des gradients de propriétés. Cette influence des interphases, résultant des interactions entre les particules et la matrice, doit être prise en compte pour la description de la performance des composites. Cette thèse de doctorat fournit un guide pour la caractérisation de tels composites polymériques.

Afin de comprendre comment les propriétés d'un système époxy réactif sont modifiées par les nanozéolites, une approche séquentielle a été adoptée pour séparer les différents facteurs d'influence. Les propriétés chimiques et structurelles des zéolithes se révèlent d'une grande importance pour la formation des interactions. Par conséquent, un conditionnement thermique est identifié pour assurer une activation reproductible des groupes fonctionnels des zéolithes. L'optimisation progressive de la dispersion des zéolithes dans le composite polymère joue également un rôle important. En comparant les propriétés des nanosuspensions de monomères-zéolites avec celles des monomères seuls, il est possible d'identifier l'influence des zéolites. La réticulation et l'état réticulé du polymère sont tous deux affectés par les zéolites conditionnées. De plus, les nanozéolites provoquent des effets notoires sur les propriétés mécaniques et le vieillissement du système époxy. Ces propriétés modifiées soulignent l'importance des interphases dans les composites.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Abkürzungsverzeichnis	III
Kurzzusammenfassung	VII
Inhaltsverzeichnis	IX
1 Einleitung: Epoxidbasierte Nanokomposite	1
1.1 Motivation	1
1.2 Organisch-anorganische Nanokomposite – ausgewählte Beispiele aus der Literatur	5
2 Zielsetzung und Vorgehensweise	12
2.1 Zielsetzung	12
2.2 Vorgehensweise	13
3 Methodik	18
3.1 Thermische Analyse	18
3.1.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)	18
3.1.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	23
3.2 Dichte und Oberflächenbestimmung	29
3.2.1 Pycnometrie	29
3.2.2 Gassorptionsanalyse	32
3.3 Spektroskopische Methoden	37
3.3.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	37
3.3.2 Elektrosprayionisations-Massenspektroskopie (ESI-MS)	41
3.3.3 Infrarotspektroskopie (IRS)	45
3.3.4 Dielektrische Spektroskopie (DES)	55
3.4 Elektronenmikroskopie (EM)	66
3.5 Streumethoden	69
3.5.1 Dynamische Lichtstreuung (DLS)	69
3.5.2 Quasielastische Neutronenstreuung (QENS)	71
4 Beta-BEA Zeolithpartikel als Nanofüllstoff	72
4.1 Wesentliche Eigenschaften von Zeolithen	72
4.1.1 Allgemeiner struktureller Aufbau	72
4.1.2 Polarität und Acidität	74
4.1.3 Postsynthetische Modifizierungen von Zeolithen	76
4.2 Eigenschaften der verwendeten beta-BEA Zeolithpartikel	78
4.2.1 Struktur von beta-BEA Zeolithpartikeln – Angaben aus der Literatur	78
4.2.2 Partikelgröße	80
4.2.3 Dichte und Oberfläche	85

4.3	Thermische Konditionierung der beta-BEA Zeolithpartikel.....	89
4.3.1	Präparative Vorgehensweise.....	90
4.3.2	Ergebnisse der thermischen Konditionierung.....	93
4.3.2.1	Thermische Stabilität und Desorption.....	93
4.3.2.2	Kalorische Eigenschaften.....	100
4.3.2.3	Chemische Struktur.....	102
4.3.2.4	Dielektrische Eigenschaften.....	105
4.3.3	Fazit: Auswirkungen der thermischen Konditionierung.....	113
5	Bestandteile des Reaktivsystems.....	114
5.1	Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA) und D.E.R. 332.....	115
5.2	D.E.R. 736: ein oligomerer Diglycidylether des Dipropylenglycols.....	134
5.3	JEFFAMINE D-230: ein aliphatisches Polyetheramin.....	149
5.4	Einfluss der Harzmischung auf den Glasübergang des vernetzten Polymers.....	157
6	Probenpräparation.....	159
6.1	Aufbau und Funktionsweise des Dreiwalzwerkes.....	159
6.2	Herstellung der Nanosuspensionen und Verteilung der Zeolithpartikel.....	162
6.3	Herstellung der Reaktivsysteme und Verteilung der Zeolithpartikel.....	169
6.3.1	Verteilung thermisch konditionierter Zeolithpartikel.....	171
6.3.2	Verteilung Amin-beladener Zeolithpartikel.....	179
6.3.3	Fazit zur Partikelverteilung im vernetzten Komposit.....	185
6.3.4	Probengeometrien für Alterungsexperimente und Zugversuche.....	186
7	Interaktionen zwischen Zeolithpartikeln und Monomeren.....	187
7.1	D.E.R. 332-Zeolith Nanosuspension.....	187
7.1.1	Voraussetzungen für D.E.R. 332-Zeolith Wechselwirkungen.....	187
7.1.2	Chemische und physikalische Wechselwirkungen.....	189
7.1.3	Thermische Beständigkeit.....	193
7.1.4	Kalorische Eigenschaften.....	203
7.1.5	Molekulare Beweglichkeit.....	207
7.1.5.1	Dielektrische Eigenschaften.....	207
7.1.5.2	Quasi-elastische Neutronenstreuung.....	209
7.2	D.E.R. 736-Zeolith Nanosuspension.....	224
7.2.1	Voraussetzungen für D.E.R. 736-Zeolith Wechselwirkungen:.....	224
7.2.2	Chemische und physikalische Wechselwirkungen.....	226
7.2.3	Thermische Beständigkeit.....	230
7.2.4	Molekulare Beweglichkeit.....	236
7.3	Jeffamine D-230-Zeolith Nanosuspension.....	238
7.3.1	Voraussetzungen für Jeffamine D-230-Zeolith Wechselwirkungen:.....	238
7.3.2	Chemische und physikalische Wechselwirkungen.....	240
7.3.3	Thermische Beständigkeit.....	244
7.3.4	Molekulare Beweglichkeit.....	249

7.4	Fazit zum Zeolith einfluss in den Nanosuspensionen	251
8	Einfluss der Nanozeolithpartikel auf die Vernetzung	255
8.1	Netzwerkgenese - Grundlagen	255
8.1.1	Grundreaktionen	255
8.1.2	Struktur und Homogenität des Netzwerks	258
8.1.3	Chemische Verglasung	269
8.2	Netzwerkbildung: Polymer versus Komposit (Raumtemperatur- und Nachvernetzung) ...	271
8.2.1	Chemische Vernetzung	271
8.2.2	Kalorische Eigenschaften	278
8.2.3	Molekulare Beweglichkeit	284
8.2.4	Fazit zur Vernetzung im Bulk-Polymer und im Komposit	297
9	Alterung des maximal vernetzten Polymers und Komposits	300
9.1	Klassifizierung der Alterungsprozesse	300
9.2	Thermische und thermo-oxidative Beständigkeit	305
9.3	H ₂ O-Aufnahme und H ₂ O-Desorption	308
9.3.1	Triebkraft für die Wasseraufnahme und Wasserdesorption	308
9.3.2	Messaufbau und Vorgehensweise	312
9.3.3	Desorption niedermolekularer Bestandteile an getrockneter Luft	315
9.3.4	Immersionsexperimente und Desorptionsprodukte in Dichlormethan	317
9.3.5	H ₂ O-Aufnahme in feuchter Luft und Immersion sowie Rücktrocknung	324
9.4	Auswirkungen der physikalischen Alterung des Bulkpolymers und Komposits	329
9.4.1	Lagerungsstabilität in getrockneter Luft bei Raumtemperatur	330
9.4.2	Gravimetrische Messungen	331
9.4.3	Chemische Netzwerkstruktur	335
9.4.4	Kalorische Eigenschaften	345
9.4.5	Mechanische Eigenschaften – uniaxialer Zugversuch	356
9.4.5.1	Thermomechanische Eigenschaften von Polymernetzwerken	356
9.4.5.2	Experimentelle Vorgehensweise und Messaufbau	359
9.4.5.3	Beschreibung des Deformationsverhaltens	365
9.4.5.4	Ergebnisse der uniaxialen Zugversuche	372
9.5	Fazit zum Zeolith- und Alterungseinfluss	394
10	Zusammenfassung	396
11	Ausblick	411
12	Anhang	413
13	Literaturverzeichnis	432

1 Einleitung: Epoxidbasierte Nanokomposite

1.1 Motivation

Epoxidharze bilden die Basis für duroplastische Polymere und Klebstoffe mit einer breiten industriellen Anwendung. Auf dem Markt ist eine Vielzahl an Epoxidsystemen mit unterschiedlichen Eigenschaften erhältlich. Schon in den 1960-er Jahren wurden im Automobilbau Epoxidharz-Klebstoffe für Metallklebungen verwendet. Epoxidbasierte Klebstoffe zeichnen sich dabei durch ein ausgezeichnetes Haftvermögen, sehr gute thermische, mechanische und elektrische Eigenschaften sowie eine exzellente Chemikalien- und Alterungsbeständigkeit aus [1-6]. Daher werden sie nicht nur als Klebstoffe in der Automobilindustrie und im Bauwesen, sondern auch in verschiedenen Bereichen der Luft- und Raumfahrt [7, 8], im Schiffbau [9, 10], der Elektroindustrie [11-13] und in der chemischen Prozessindustrie eingesetzt. Ein Arbeitsbereich, in dem sich Epoxide zu einem zentralen Bestandteil entwickelt haben, stellen Verbundwerkstoffe [6, 14-23] wie beispielsweise Leichtbau- und Hybridstrukturen dar, in denen reaktive Epoxidsysteme als Matrixmaterial fungieren.

Die steigenden Erwartungen an technische Epoxidsysteme stellen besondere Ansprüche an die Komponenten Harz und Härter (Vernetzer). Um höheren Werkstoffanforderungen gerecht zu werden und um Eigenschaften systematisch einzustellen, kommen nicht nur unterschiedliche Kombinationen verschiedener Harze und Härter, sondern auch vermehrt Faserverbundwerkstoffe und Nanokomposite¹ zum Einsatz. Dadurch ist die Entwicklung von Nanokompositen in den letzten Jahrzehnten zu einem interessanten Thema in der Materialwissenschaft geworden [14-16, 23]. Nanopartikel werden als Füllstoffe mit hohem Potenzial zur Leistungsverbesserung von Polymerwerkstoffen bezüglich ihrer thermischen, elektrischen, optischen und mechanischen Eigenschaften angesehen. Dies wird durch die hohe spezifische Oberfläche von Nanopartikeln erreicht, die zu einer großen Grenzfläche zwischen der Polymermatrix und den Füllstoffen führt. Zusätzlich bewirken Wechselwirkungen unvermeidlich die Ausbildung einer Interphase (vgl. rote Bereiche in Abbildung 1.1) mit einem Gradienten in den physikalischen und / oder chemischen Eigenschaften des Polymers. Die Eigenschaften dieser Interphasen können sich deutlich vom Verhalten des Bulk-Polymers (vgl. gelbe Bereiche in Abbildung 1.1) unterscheiden und hängen von der Kombination aus Matrixbestandteilen und Füllstoffeigenschaften ab. **Durch den Einsatz von Nanopartikeln werden Bulk-Polymere somit zu Kompositwerkstoffen, deren Eigenschaften wesentlich durch Interphaseneffekte gesteuert werden.**

¹ Meist wird von Nanokompositen gesprochen, wenn die Nanostrukturen in mindestens einer Raumrichtung kleiner als ein Mikrometer sind. G. Kickelbick [24] spricht von einem Nanokomposit, wenn eine organische oder anorganische Struktureinheit eine Größe im Bereich von 1–100 nm aufweist. In der hier vorliegenden Arbeit wird der Begriff Nanokomposit gewählt, wenn Agglomerate einen Durchmesser kleiner als ein Mikrometer besitzen.

Quantitative Messungen solcher Interphasen sind allerdings wegen der notwendigen Ortsauflösung experimentell schwer umzusetzen. Meiser et al. [5, 25] identifizierten mittels IR-Mikroskopie räumliche Variationen der chemischen Struktur in Epoxidklebstoffen am Kontakt zu Metallen (Al, Cu) sowie morphologische Interphasen im Mikrometerbereich. Als Resultat chemischer Interphasen sind im Vergleich zum Bulk-Polymer, Unterschiede im Vernetzungsgrad [26, 27] und im Glasübergang [28-30] zu beobachten. Auch die thermische und hygrothermale Alterung werden durch Interphasen beeinflusst [19, 26, 31, 32]. Da die chemische Struktur und die mechanischen Eigenschaften in direktem Zusammenhang stehen, unterscheidet sich ebenfalls das mechanische Verhalten der Interphasen von jenem des Bulks [5, 27, 33, 34]. Mittels Nanoindentation wurden im Mikrometerbereich steifere Interphasen in Epoxid-Aluminium-Klebungen nachgewiesen [5], während weichere Interphasen für denselben Epoxidklebstoff in Kontakt mit Kupfer gemessen wurden [5]. Ferner erzeugen Eigenspannungen durch Polymerisationsschrumpfung eine weitere Art von Interphasen. Krüger et al. [33] schließen mittels Brillouin-Spektroskopie auf Eigenspannungen im Klebstoff-Substrat Kontaktbereich (Reichweite bis zu 200 μm).²

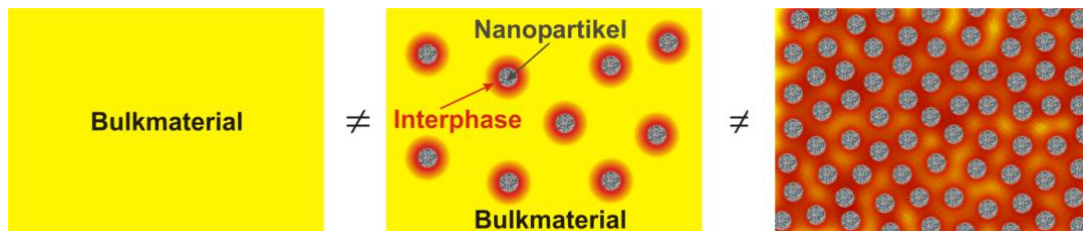


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Einflusses von Interphasen (rote Bereiche) in Verbundwerkstoffen im Vergleich zum Bulkpolymer (gelber Bereich) [35]

Einflussfaktoren auf Interphasen in polymeren Nanokompositen:

- Die **Bedeutung solcher Interphaseneffekte für die effektiven, makroskopischen Eigenschaften eines Komposits** ist nicht nur von der Art, Menge, Größenverteilung und Geometrie der Nanopartikel, sondern auch maßgeblich von deren Gleichverteilung in der Polymermatrix abhängig. Diese muss optimiert werden, um die spezifische Oberfläche von Nanopartikeln zu nutzen, damit die Wirkung der Interphase maximiert wird [17-22, 35, 36].
- Die gleichmäßige Verteilung von Nanopartikeln stellt eine der großen Herausforderungen bei der Herstellung von Nanokompositen dar. Aus diesem Grund spielen insbesondere die Eigenschaften der Partikeloberfläche, als Voraussetzung für die nanoskalige Verteilung, eine besondere Rolle. Mangelnde Wechselwirkungen zwischen der Polymermatrix und der Partikeloberfläche führen zu einer Agglomeration und / oder Aggregation³ der Nanoteilchen.

² Für jede chemische und physikalische Eigenschaft ist also mit einer individuellen Interphase zu rechnen, deren Eigenschaftsgradient und räumliche Ausdehnung sich von Interphasen anderer Eigenschaften unterscheiden.

³ Aggregate sind stark aneinander gebundene Partikel, wobei die Oberfläche eines Aggregats kleiner sein kann, als die Summe der Oberflächen der einzelnen Teilchen.

- Die spezifische Oberfläche der Nanofüllstoffe kann mit porösen Nanopartikeln, wie z. B. Zeolithen, gesteigert werden. Dadurch steigt der Anteil der für Wechselwirkungen prädestinierten Grenzfläche. Zudem besteht die Möglichkeit, dass die Monomere in die Poren bzw. das Kanalsystem des Partikels eindringen. Dies ist schematisch in Abbildung 1.2 gezeigt. Aus einer reduzierten Mobilität und Reaktivität der verankerten Moleküle können sich vielfältige Konsequenzen für die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes ergeben.

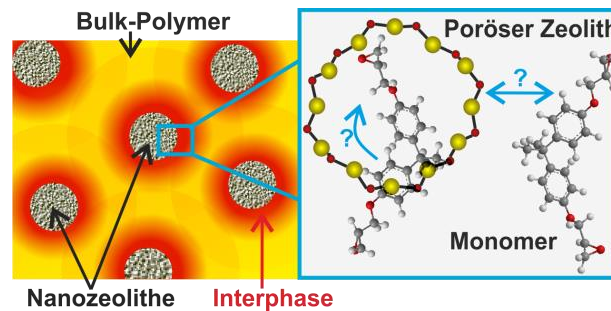


Abbildung 1.2: Wenn die Bestandteile des reaktiven Epoxidsystems mit der Zeolithoberfläche wechselwirken oder auch in deren Poren eindringen, wird sich eine Interphase mit einem Eigenschaftsgradienten einstellen.

- Aber nicht nur die Struktur und die Eigenschaften der Nanopartikel sind entscheidend für die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes, sondern auch die Prozesstechnik bei der Partikel-einarbeitung. Das gewählte Verfahren zur Partikeldispersierung muss in der Lage sein, bereits vorhandene Agglomerate und / oder Aggregate aufzubrechen sowie deren Neubildung zu verhindern, ohne dabei die Eigenschaften der Nanopartikel unerwünscht zu modifizieren.
- Auch thermische und / oder chemische Behandlungen der Teilchen (Partikelkonditionierung) spielen für die Ausbildung von Interphasen eine wichtige Rolle. Durch eine geeignete Konditionierung werden sorbierte Substanzen von den Partikeln entfernt und ggf. die chemische Struktur der Partikel modifiziert. Dies garantiert einerseits reproduzierbare Eigenschaften und steigert andererseits die Aktivität der Nanopartikel. Im Rahmen einer solchen Konditionierung gilt es unerwünschte Eigenschaftsänderungen der Nanopartikel, wie eine thermische Degradation oder mechanisch bedingte Strukturänderungen, auszuschließen.
- Die Bedeutung von Interphaseneffekten hängt auch vom Zustand der Matrix während der Einbettung der Nanopartikel ab. Reaktive Monomersysteme reagieren stärker auf Wechselwirkungen mit Partikeln als Thermoplaste, da Monomere eine höhere molekulare Beweglichkeit und schnellere intramolekulare Konformationsänderungen besitzen als Makromoleküle. So finden beispielsweise in Amin-härtenden Epoxiden eine Vielzahl von chemischen Prozessen und Transportmechanismen während der chemischen Vernetzung statt [37, 38]. Die endgültige Netzwerkstruktur in einem solchen Epoxidsystem ist das Ergebnis konkurrierender Prozesse während der Polyadditionsreaktionen. Aufgrund variierender inter- und intramolekularer Wechselwirkungen kann sich die Reaktionskinetik verändern, was zu

Zusammensetzungsgradienten (Entmischung) und zusätzlichen Veränderungen der molekularen Mobilität führen kann.

Somit ist das Verständnis der Prozesse und Mechanismen, welche die Eigenschaften des Nanopartikel-Polymer-Verbundwerkstoffes bestimmen, notwendig, um dessen Potenzial voll auszuschöpfen.

Dies erfordert eine grundlegende Charakterisierung der chemischen und physikalischen Partikel-Matrix-Wechselwirkungen. Das Vorhandensein von Interphasen, unabhängig von ihrer Art, beweist, dass das Zusammenspiel von Polymermatrix und Nanopartikeln nicht auf deren gemeinsame Grenzfläche beschränkt ist. Daher muss der Interphaseneinfluss für eine reale Beschreibung der technischen Leistungsfähigkeit des Komposits berücksichtigt werden. Der experimentelle Zugang zur Struktur und den Eigenschaften des gefüllten Verbundwerkstoffes eröffnet sich durch die Verknüpfung verschiedener chemischer und physikalischer Messmethoden.

Anmerkung:

Sowohl das untersuchte Bulk-Polymer, als auch das Zeolith-gefüllte Nanokomposit kommen auch als Klebstoff für Metalle in Frage - vgl. [39]. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt jedoch auf der Charakterisierung des Zeolitheinflusses auf das Bulkpolymer und nicht auf der Untersuchung von Metallklebungen. Letzteres ist Gegenstand anderer Projekte am Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren (Universität des Saarlandes, Saarbrücken) - vgl. [34, 39].

Die vorgestellten Überlegungen zur Ausbildung von Interphasen gelten in ähnlicher Weise für Klebungen, wie auch für Komposite. Im Falle von Klebungen bilden sich Interphasen zwischen dem Substrat (z. B. Metall) und dem Bulkmaterial (Klebstoff) aus - vgl. Abbildung 1.3. Der Einfluss der Interphasen (rote Bereiche) nimmt mit abnehmender Klebfugendicke zu, wohingegen bei dicken Klebfugen die Bulk-Eigenschaften (gelber Bereich) dominieren. Folglich hängt das Verhalten der Klebverbindung von der Klebschichtdicke ab [27, 34, 40, 41]. Mehrere Arbeiten haben sich mit der Bildung solcher Interphasen befasst und von Konzentrationsgradienten der chemischen Zusammensetzung im Klebstoff beim Kontakt mit verschiedenen Metallsubstraten berichtet [4, 5, 21, 27, 28].

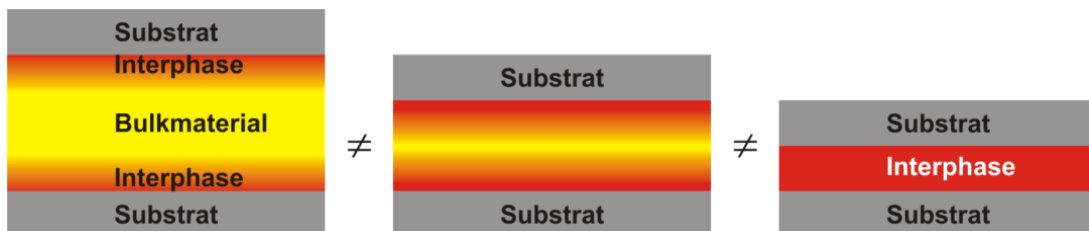


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung des Interphaseneinflusses (rote Bereiche) in Klebverbindungen in Abhängigkeit von der Klebschichtdicke [35]

1.2 Organisch-anorganische Nanokomposite – ausgewählte Beispiele aus der Literatur

Durch die Erforschung organisch-anorganischer Komposite sollen neue Materialien entdeckt werden, die das Eigenschaftsspektrum bereits existierender Werkstoffe – wie Metalle, Keramiken und Polymerwerkstoffe - ergänzen. Zu den organisch-anorganischen Kompositen zählen beispielsweise Glas- und Carbonfaser-verstärkte Polymere, welche für ihre hohe Festigkeit bei gleichzeitig geringem Gewicht bekannt sind. Zu den organisch-anorganischen Kompositen zählen aber nicht nur Faserverbundwerkstoffe, sondern auch polymere Komposite mit nadelförmigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNTs = carbon nanotubes), Schichtsilikat-Polymer-Nanokomposite sowie polymere Verbundwerkstoffe mit Nanopartikeln.

Dispergierung und Verteilung der Nanopartikel:

Toyota in Japan [42] erforschte in den 1990er Jahren viele Verbundwerkstoffe aus Schichtsilikaten wie Montmorillonit in Polyamid 6 (PA 6). Schichtsilikate zeigen einen hydrophilen Charakter, weil die einzelnen Schichten eine negative Ladung besitzen, die durch Kationen in der Zwischenschicht kompensiert wird. Dies erklärt die sehr gute Dispergierbarkeit von Schichtsilikaten in PA [42] sowie die schlechte Dispergierbarkeit in hydrophoben Polymeren wie Polypropylen (PP) [43]. Ebenso ergibt die Einbettung hydrophiler Schichtsilikate in unpolare Kautschuke (z. B. Naturkautschuk, Styrol-Butadien Kautschuk, Polybutadien Kautschuk, Ethylen-Propylen Kautschuk) keine zufriedenstellenden Ergebnisse bezüglich der Verteilung der Schichtsilikate. Die Dispergierung von Schichtsilikaten ist gleichmäßiger in polaren Elastomeren wie Acrylnitril-Butadien- oder Chloropren-Kautschuk, wobei sich eine höhere mechanische Steifigkeit einstellt [43].

Durch den Einsatz von CNTs in polymeren Nanokompositen werden Verbesserungen der mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften erwartet. CNTs tendieren allerdings wie alle Nanostrukturen zur Agglomeration wegen der Van-der-Waals Kräfte zwischen den Kohlenstoff-Nanoröhrchen. Für CNT-basierte Komposite ist dies ein besonders kritischer Aspekt, da Agglomerate als Störstellen im mechanischen Verhalten wirken. Nichtsdestotrotz kann vereinzelt ein positiver Einfluss der teils agglomerierten CNTs auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften polymerer Komposite verzeichnet werden [43, 44]. Es kann davon ausgegangen werden, dass die CNTs ihre Wirkung erst vollständig entfalten, wenn eine gleichmäßige Dispergierung vorliegt. Um dies zu erreichen, setzen Gojny et al. [45-48] ein Dreiwalzwerk der Firma EXAKT ein, um CNTs in einem Epoxidharz zu dispergieren (Walzenabstand: 5 µm). Es werden die Dispergierbarkeit und der Einfluss der CNTs auf die mechanischen Eigenschaften des Epoxidsystems (DGEBA-basiertes Harz und aminischer Härter) charakterisiert. Angesichts der Präsenz der CNTs werden die Bruchzähigkeit, die Steifigkeit sowie die interlaminare Scherfestigkeit erhöht. Durch die Scherkräfte des Walzwerkes werden die meisten CNT-Agglomerate fein verteilt, ohne sie zu beschädigen. Trotzdem werden auch Agglomerate im Mikrometerbereich beobachtet. Daraus schließen Gojny et al., dass sich das

Dreiwalzwerk für die Dispergierung eignet. Dennoch sei eine Parameterstudie notwendig, um die Verteilung zu optimieren. Ferner sei zu klären, inwiefern einzelne Agglomerate geduldet werden können, ohne dass die Kompositeigenschaften negativ beeinflusst werden.

Darüber hinaus werden in [23, 49-54] die Auswirkungen von Nanopartikeln wie Al_2O_3 , SiO_2 und ZrO_2 auf die Eigenschaften epoxidbasierter Komposite beschrieben. Dabei wird von einer Verbesserung diverser mechanischer Eigenschaften berichtet. In einigen Fällen werden Agglomerate mit einem Durchmesser größer als ein Mikrometer gefunden [49]. An anderen Stellen fehlt die Beschreibung der Kompositherstellung und des Dispergierzustandes der Nanopartikel jedoch [52, 54]. In solchen Fällen ist nicht klar, ob die diskutierten Eigenschaften für ein Mikro- oder Nanokomposit oder eine Zwischenform gelten. Carballeira Pol et al. [49] untersuchen die mechanischen Eigenschaften polymerer Komposite mit Al_2O_3 und TiO_2 . Die Nanopartikel werden gemeinsam in einer Tauchmühle (Dissolver) im Epoxidharz DGEBA verteilt. Anschließend wird zur Mischung ein aminischer Härter hinzugegeben. Es wird festgestellt, dass die Nanopartikel eine bessere mechanische Leistungsfähigkeit bewirken. TEM-Untersuchungen zeigen, dass sowohl einzelne Nanopartikel als auch Agglomerate im Mikrometerbereich vorliegen. Daher merken Carballeira Pol et al. [49] an, dass die Partikelverteilung noch zu verbessern ist. Zudem gilt es, den Einfluss der Nanopartikel hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Größe und spezifischen Oberfläche dedizierter zu analysieren. Wichmann et al. [55] sowie Battistella et al. [56] erreichen mit Hilfe eines Dreiwalzwerkes eine wirksame Dispergierung unbehandelter sowie Oxiran- bzw. Amino-modifizierter Silika-Nanopartikel in einem Epoxidsystem. TEM-Aufnahmen zeigen fein verteilte Primärpartikel ($\varnothing_{\text{mittel}} \approx 7 \text{ nm}$), unabhängig von ihrer Funktionalisierung (Agglomerate $< 1 \mu\text{m}$). Im Vergleich zum ungefüllten Epoxidsystem werden höhere Zähigkeit und Bruchdehnung gemessen. Auch die vorliegende Dissertation befasst sich mit dem Einfluss von Nanopartikeln auf die mechanischen Eigenschaften eines Epoxidsystems - Abschnitt 9.4.5.

Bactavatchalou beschäftigt sich in [57] mit der Entstehung und den Eigenschaften von Interphasen in epoxidbasierten Nanokompositen. Die Komposite bestehen dabei aus den Epoxidharzen D.E.R. 332 bzw. D.E.R. 331 (monomeres und oligomeres DGEBA) mit Al_2O_3 - bzw. SiO_2 -Nanopartikeln. Es wird diskutiert, dass die Existenz von Interphasen zwischen den Nanopartikeln und der Epoxidmatrix für die modifizierten Kompositeigenschaften verantwortlich sei. Aufgrund der Ergebnisse der dielektrischen und Infrarot-Spektroskopie wird gefolgert, dass die Al_2O_3 -Nanopartikel mit den Oxiranringen wechselwirken. Für das SiO_2 -gefüllte Epoxidharz werden keine Partikel-Matrix-Wechselwirkungen identifiziert. Die Charakterisierung der Partikelverteilung stellt keinen Schwerpunkt der Arbeit von Bactavatchalou dar. Daher wird die Hypothese, dass die Teilchenverteilung im D.E.R. 332 bzw. D.E.R. 331 die gleiche sei wie im vernetzten Epoxidsystem, nicht verifiziert. Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit wird der Aspekt der Partikelverteilung systematisch untersucht und es wird gezeigt, dass diese Hypothese nicht pauschal gilt, weil die Partikelverteilung von einer Vielzahl an Einflussfaktoren abhängt - vgl. Kapitel 6.

Feuchtigkeits- und Wasseraufnahme:

Diverse Untersuchungen [23, 58-62] zur Feuchtigkeits- bzw. Wasseraufnahme von epoxidbasierten Kompositen verdeutlichen, dass die Zugabe von Nanostrukturen einen Einfluss auf die Wassersorption nimmt. Je nach Eigenschaften der Nanostrukturen ergibt sich auch ein unterschiedliches Verhalten des Komposits. Starkova et al. [58] untersuchen die Feuchtigkeits- und Wasseraufnahme von Epoxid-MWCNT (multi-wall carbon nanotube) Verbundwerkstoffen bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten und Temperaturen. Ein DGEBA-basiertes L135i/H137i Epoxidsystem (Momentive Specialty Chemicals, Stuttgart, Deutschland) wird als Matrixpolymer und MWCNTs (Baytubes C150P, Bayer, Deutschland) werden als Füllstoffe (0,3-1 m%) verwendet. Die Nanoröhrchen werden in das Epoxidharz L135i gegeben und mit einem Dreiwalzwerk (Exakt 120E; EXAKT GmbH, Norderstedt, Deutschland) dispergiert. Anschließend wird der aminische Vernetzer (Härter: H137i) im Verhältnis 100:30 hinzugegeben. Die Zugabe der MWCNTs führt zu einer Verlangsamung der Wasserdiffusion, während die H₂O-Sättigungswerte unverändert bleiben. Die Verringerung des Diffusionskoeffizienten ist bei einer Temperaturerhöhung weniger stark ausgeprägt. Der niedrigere H₂O-Diffusionskoeffizient in den Nanokompositen wird von Starkova et al. durch das geringere freie Volumen und die verzögerte Relaxation der Polymerketten erklärt (Barriereeffekt der Nanoröhrchen).⁴ Die Wasseraufnahme führt zu einer Verschiebung und Verbreiterung des Glasübergangsbereichs. Die Abnahme der Glasübergangstemperatur T_g für die wassergesättigten Proben (ca. 2,5 % sorbiertes H₂O) bei Raumtemperatur beträgt etwa 20 K, sowohl für das gefüllte als auch für das ungefüllte Epoxidsystem. Zudem wird mittels dynamisch thermo-mechanischer Analyse eine progressive Abnahme des Speichermoduls im Glaszustand mit zunehmendem Wassergehalt beobachtet. Die Wasseraufnahme im Nanokomposit führt zu einer geringeren Abnahme des Speichermoduls als bei dem ungefüllten Epoxidsystem. Diese unterschiedlichen Eigenschaften werden von Starkova et al. durch die Existenz von zwei „Arten von Wasser“ und deren unterschiedliche Transporteigenschaften erklärt. "Freies" Wasser soll die Van-der-Waals- und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten aufbrechen, was zur Erhöhung der Kettensegmentbeweglichkeit und Weichmachung führt. "Gebundenes" Wasser wird mit H₂O-Molekülen assoziiert, die mehrfache Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Netzwerk bilden, und nicht wesentlich zur Weichmachung beitragen. Der verringerte Diffusionskoeffizient, der unveränderte Wassersättigungsgehalt sowie die geringere Abnahme des Speichermoduls in den Nanokompositen werden durch einen höheren Beitrag von "gebundenem" Wasser im Vergleich zum ungefüllten Polymer gedeutet.⁵ Eine Rücktrocknung (Wasserdesorption) beider Probentypen wird nicht untersucht. Daher ist nicht abzuschätzen, ob sich die Wassersorption beispielsweise mit der Desorption niedermolekularer Netzwerkbestandteile überlagert. Außerdem ist der Zustand der chemischen Netzwerkstruktur unbekannt.

⁴ Für diese Hypothese werden allerdings keine Beweise vorgelegt.

⁵ Auch für diese Interpretation werden keine Belege präsentiert.

Agwa et al. [59] untersuchen die Wasseraufnahme von drei verschiedenen epoxidbasierten Kompositen mit SiO₂-, Kohlenstoff- bzw. Al₂O₃-Nanopartikeln (0,5-3 m%). Als Epoxidsystem kommt Araldite LY 1092 mit dem Härter HY1092 von Ciba-Geigy zum Einsatz. Die Durchmesser der verschiedenen Nanopartikel von Sigma-Aldrich werden mit 20-50 nm angegeben. Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe von Nanopartikeln in allen drei Fällen die Wasseraufnahme der Kompositproben im Gegensatz zum ungefüllten Epoxidsystem senkt. Der höchste Diffusionskoeffizient wird für das Komposit mit 3 m % Al₂O₃ ermittelt. Die Kohlenstoff-Nanokomposite besitzen einen niedrigeren Wasserdiffusionskoeffizient als das ungefüllte Epoxidsystem, was auf die hydrophobe Natur der Partikel zurückgeführt wird.⁶ Zudem geben Agwa et al. an, dass die Kohlenstoff-Nanokomposite weniger Wasser sorbieren, als die Komposite mit SiO₂ bzw. Al₂O₃, da Silika und Aluminiumoxid hydrophile Eigenschaften besitzen. Dabei wird der von den Proben aufgenommene H₂O-Gehalt als prozentualer Massenzuwachs relativ zur Ausgangsmasse berechnet, ohne den Massenanteil an Partikeln abzuziehen, der kein Wasser aufnimmt. Auch in dieser Veröffentlichung ist der chemische Zustand des Epoxidnetzwerkes unbekannt. Die Wasserdesorption aus den unterschiedlichen Probentypen wird ebenfalls nicht untersucht.

In [60-62] wird die Wasseraufnahme eines Epoxidklebstoffs (Wasserimmersion bei 60 °C) in geklebten Verbundstrukturen (Verbund aus Epoxid-Klebefilmen und Prepreg-Carbonfasern) mittels dielektrischer Spektroskopie sowie dynamisch-mechanischer Thermoanalyse (DMTA) beurteilt. Dabei stellen Boinard et al. in [61] die Ergebnisse für den epoxidbasierten Strukturklebstoff vor. Der Epoxidklebstoff liegt dabei als eine Art doppelseitiges Klebeband auf einem stark hydrophilen, polymeren Trägermaterial vor.⁷ Die Proben bestehen aus sechs Schichten dieser Klebefilme zwischen zwei Metallplatten. Sie werden für eine Stunde bei einer Temperatur von 125 °C ausgehärtet. Ein Probensatz wird zudem für 8 h bei 145 °C nachvernetzt. Boinard et al. erwarten eine Wassersorption von 4-7 m % für das gewählte Epoxidsystem. Gemessen wird eine H₂O-Aufnahme von bis zu 26 m %, was auf mögliche Kapillareffekte an den sechs hydrophilen Trägerfolien zurückgeführt wird. Die dynamisch-mechanischen Eigenschaften des Klebstoffs im Glaszustand werden durch das sorbierte H₂O stark reduziert (Abnahme der Steifigkeit um bis zu 85 %). Boinard et al. bezeichnen das erreichte Sorptionsgleichgewicht als Pseudo-Gleichgewicht, weil nicht nur eine Wassersorption, sondern durch die anschließende Rücktrocknung auch Desorptionsprozesse neben H₂O festgestellt werden. Die Endmasse der Proben liegt also nach der Rücktrocknung niedriger als die Ausgangsmasse. Die Menge des „ausgewaschenen“ Materials (Differenz zwischen Sorptions- und Desorptionswerten) liegt nahezu konstant bei etwa 2,3 %. Daher wird diese Beobachtung extrahierbaren Materialien mit niedriger Molmasse zugeordnet und nicht als Folge einer Degradation interpretiert.⁸ Boinard et al. formulieren die Hypothese, dass die desorbierten niedermolekularen

⁶ Für diese Hypothese werden jedoch keine Beweise vorgelegt.

⁷ Der untersuchte Klebefilm wird von einer hydrophilen, polymeren Gewebefolie getragen und ist eine Mischung aus ca. 70 % Bis[2-Chlor-N,N-bis(2,3-Epoxypropyl)-4-aminophenyl]methan und 30 % Diglycidylether des Bisphenol A, die mit ca. 37,0 % Dicyandiamid und 0,5-1,5 % (N,N'-(Methyl-1,3-phenyl)bis(N,N'-Dimethylharnstoff)) gehärtet wird.

⁸ Für diese Theorie werden allerdings keine Belege präsentiert, da die Desorptionsprodukte nicht analysiert werden.

Spezies aus unausgehärteten Harzkomponenten, dem Abbau des Filmträgers und / oder polymeren Materialien, die das Epoxidnetzwerk bilden, stammen können. Eine chemische Analyse der desorbierten Stoffe erfolgt nicht. Die verwendete Formulierung enthält etwa 37,0 % Dicyandiamid. Die mögliche „Auswaschung“ von nicht umgesetztem Dicyandiamid-Härter wird bereits von Saunders et al. [63] beobachtet und wird auch für dieses System als mitwirkender Faktor eingestuft. Diese Studie demonstriert die Komplexität der Wassersorption in dem gewählten Epoxid-Strukturklebstoff. Der Wassersorption und -desorption in (un)gefüllten Epoxidsystemen sowie der Desorption niedermolekularer Netzwerkbestandteile wird auch in dieser Dissertation nachgegangen (vgl. Unterkapitel 9.3 und 9.4).

Einfluss der Partikelporosität:

Bislang sind kaum Epoxidsysteme mit porösen Nanozeolithen Gegenstand der Forschung, obwohl Zeolithe aufgrund ihres Aufbaus aus TO_4 -Tetraedern ($T = Al, Si$) und T-OH-Gruppen bestimmte Gemeinsamkeiten sowohl mit kompakten Al_2O_3 - als auch SiO_2 -Teilchen besitzen. Den Zeolithen kommt im Vergleich zu Silika- oder Aluminiumoxid-Nanopartikeln zusätzlich eine besondere Bedeutung aufgrund ihrer definierten Porenstruktur zu. Erdogan et al. [64] studieren die Vernetzungskinetik eines epoxidbasierten Komposits (DGEBA und Phthalsäureanhydrid) mit 10 m% natürlichen Zeolithpartikeln. Die Zeolithpartikel werden für 24 h bei 150 °C unter Vakuum dehydriert und dann in das Reaktivsystem gegeben. Es werden isotherme kalorische Messungen bei verschiedenen Temperaturen und DSC-Experimente mit einer Heizrate von 20 K/min durchgeführt, um die Aushärtung unter dem Einfluss der Zeolithpartikel zu charakterisieren. Dabei wird eine beschleunigte Vernetzung des Komposits im Vergleich zum ungefüllten System beobachtet. Diese Beschleunigung wird auf die OH-Gruppen an der Zeolithoberfläche zurückgeführt. Die Folgen für die Netzwerkstruktur werden nicht diskutiert. Die vorliegende Doktorarbeit befasst sich in Kapitel 8 mit dem Einfluss synthetischer beta-BEA Zeolithpartikel auf die Vernetzungskinetik des gewählten Epoxidsystems.

Ein Reaktivsystem aus DGEBA, 4,4'-Diaminodiphenylmethan (4,4'-MDA; aromatisches Diamin) sowie natürlichen Zeolithen wird von Lu et al. untersucht [65]. Dabei wird der Einfluss des Zeolithgehalts (10 m% bis 40 m%) in einem Temperaturbereich von 70-130 °C analysiert. Außerdem werden die Zeolithpartikel vor ihrer Verwendung thermisch konditioniert (5 h bei 120 °C unter Vakuum). Isotherme DSC-Messungen zeigen bei der niedrigsten untersuchten Temperatur (70 °C) keinen signifikanten Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Anwesenheit des Zeoliths. Für alle anderen Temperaturen (>70 °C) wird jedoch eine beschleunigte Vernetzung des Komposits beobachtet. Die Beschleunigung äußert sich dabei insbesondere zu Beginn der Reaktion. Es wird auch festgestellt, dass die Wirkung der Zeolithpartikel bei hohen Temperaturen stärker ausgeprägt ist und zudem mit steigendem Zeolithgehalt zunimmt. Im ausgehärteten System wird schließlich eine geringfügige Reduktion der Glasübergangstemperatur der Kompositproben verzeichnet [65].

Mi-Ja Shim et al. [66] untersuchen ebenfalls mittels kalorischer Messungen (verschiedene Heizraten) sowie anhand thermogravimetrischer Messungen den Einfluss von natürlichen Zeolithpartikeln auf ein System aus DGEBA und 4,4'-MDA (4,4'-Diaminodiphenylmethan). Es wird entdeckt, dass die Peaktemperatur des Reaktionspeaks durch einen zunehmenden Zeolithgehalt herabgesetzt wird, wobei gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit ansteigt. Ferner setzt gegenüber dem ungefüllten System die thermische Zersetzung durch die Zeolithzugabe bei niedrigeren Temperaturen ein [66] (vgl. Unterkapitel 9.2).

Sitnikov et al. [67] charakterisieren die mechanischen Eigenschaften eines Epoxidsystems mit 0,5-25 m% an natürlichen Alumosilikaten. Diese natürlichen Füllstoffe bestehen aus ca. 50 m % Schichtsilikat, 25 m % Zeolith und 20 m % Quarz. Es werden keine Informationen über die Einarbeitung oder die Verteilung der Alumosilikate gegeben. Es wird aber diskutiert, dass beim Erwärmen Wasser von den Schichtsilikaten sowie den Zeolithen desorbiert. Dieser Aspekt wird in der vorliegenden Arbeit für den verwendeten Zeolith in Unterkapitel 4.3 betrachtet. Die von Sitnikov et al. in [67] durchgeführten kalorischen Experimente geben keine Hinweise auf Wechselwirkungen zwischen den Alumosilikaten und dem Matrixmaterial. Allerdings wird die Biege- und Reißfestigkeit durch die Füllstoffe erhöht. Eine systematische Abhängigkeit vom Füllstoffanteil kann dabei nicht gefunden werden. Grundsätzlich ist festzuhalten, dass es für Verbundwerkstoffe mit natürlichen und/oder mit mehreren Füllstoffarten besonders schwierig ist, die beobachteten Effekte einer konkreten Ursache zuzuordnen.

In den Arbeiten von Gaukler et al. [6, 68, 69] sowie [70] werden zwei synthetische beta-BEA Zeolith-Typen in einem heißhärtenden (170 °C) Epoxidsystem (aromatisches Epoxidharz D.E.R. 332 und Härter Dicyandiamid) verwendet. Im Zentrum der Forschung stehen die Lagerfähigkeit und die Aushärtung des Epoxidsystems durch die mit Beschleuniger (1-Methylimidazol) beladenen Zeolithpartikel. Die Dispergierung der Partikel erfolgt mit einem Speedmixer der Hauschild & Co KG (Hamm, Deutschland). Die Partikelverteilung wird nicht untersucht. Mittels IR-Spektroskopie und Kalorik stellt sich heraus, dass die Beladung des Zeoliths mit dem Beschleuniger eine dreimal längere Lagerfähigkeit bewirkt, weil der Beschleuniger bei RT in den Zeolithporen immobilisiert ist. Darüber hinaus wird die Anfangstemperatur der Freisetzung der Reaktionswärme durch den Zeolith gesenkt. Obwohl die Aufmerksamkeit der Untersuchungen in [6] nicht primär dem Einfluss des unbehandelten beta-BEA Zeoliths gilt, werden einige Hypothesen zu dessen Wirkweise aufgestellt. So zeigen laut Gaukler [6] die Ergebnisse der isothermen DSC- und IR-ATR-Messungen keinen signifikanten Einfluss des unbehandelten Zeoliths auf die chemische Vernetzung. Es wird kein beschleunigter spektroskopischer Oxiransatz durch die Präsenz des unbehandelten Zeoliths nachgewiesen. Ebenfalls wird kein Zeolitheinfluss auf den maximal ausgehärteten Zustand des Epoxidnetzwerkes (chemische Struktur und molekulare Beweglichkeit) festgestellt. Diese Aussagen zum Einfluss des Nanozeoliths werden von Gaukler in [6] zeitgleich relativiert, da einige chargenbedingte Abweichungen nachgewiesen werden, die einen Zeolitheinfluss verdecken können. *Zusammenfassend kann somit festgehalten werden, dass die Ergebnisse in [6] nicht geeignet sind, um den Einfluss der unbehandelten und unbeladenen beta-BEA Zeolithpartikel auf das Epoxidsystem*

zu beurteilen. Daher können auch keine Aussagen getroffen werden, ob der Zeolith für das Epoxidsystem eigenschaftsbestimmend ist. Hierfür ist eine systematische Herangehensweise erforderlich, weshalb sich im Rahmen der vorliegenden Dissertation dieser Thematik gewidmet wird.

Fazit:

- Organisch-anorganische Nanokomposite stellen ein Forschungsgebiet von großem weltweitem Interesse dar. Dabei wird die Idee verfolgt mit Nanostrukturen neue Eigenschaften zu generieren. Diese Zielstellung steht jedoch in verschiedenen Forschungsprojekten im Widerspruch mit der gewählten Vorgehensweise, weil die Dispergierung der Nanostrukturen häufig nicht ausreichend verifiziert wird oder weil die Größenverteilung der Agglomerate doch deutlich im mehrstelligen μm -Bereich liegt.
- Zudem werden häufig nur die ingenieurstechnischen Eigenschaften wie die thermische Beständigkeit und mechanischen Eigenschaften des fertigen Komposits untersucht und nicht die Genese des Verbundwerkstoffes.
- In anderen Arbeiten liegt der Fokus ausschließlich auf der Fragestellung, ob Zeolithe die ablaufenden Reaktionen beschleunigen, und das Verhalten des Komposits in der Anwendung wird nicht betrachtet.

In der Regel wird also nicht das gesamte Bild gezeichnet, wie letztlich die Eigenschaften eines Verbundwerkstoffes zustandekommen. Hierzu müssten nicht nur die Eigenschaften aller verwendeten Bestandteile und deren Wechselwirkungen miteinander charakterisiert werden, sondern auch verschiedene Präparationsmöglichkeiten getestet werden, um eine optimierte Partikelverteilung zu erreichen. Ferner sollten neben der Netzwerkgenese auch die Endeigenschaften und die Alterung des gefüllten Netzwerkes im Vergleich zum ungefüllten System dediziert beschrieben werden.

2 Zielsetzung und Vorgehensweise

2.1 Zielsetzung

Die Prozesse, die während der Vernetzung ablaufen (Reaktionen, Diffusion, Entmischungen etc.) und somit die Eigenschaften des ausgehärteten Epoxidnetzwerkes bedingen, können auf verschiedene Arten beeinflusst werden. Dies geschieht nicht nur durch die Wahl der Reaktanden, sondern kann z. B. durch Beschleuniger [6, 71], Fügeoberflächen [4, 5, 72-74] und Füllstoffe geschehen [53, 64]. Wegen der Komplexität des Einflusses der chemischen, physikalischen und strukturellen Eigenschaften von Nanofüllstoffen, insbesondere durch deren spezifische Oberfläche, ist das Verständnis der Wirkweise von Füllstoffen in Nanokompositen bisher nur rudimentär vorhanden.

Die Zielsetzung dieser Dissertation ist die werkstoffwissenschaftlich gestützte Herstellung und Charakterisierung eines Epoxid-Zeolith Nanokomposits.

Die Entwicklung neuer Nanokomposite ist ein sehr facettenreiches Thema. Daher besteht das Ziel dieser Dissertation im Erkenntnisgewinn über Herstellung, Strukturbildung und Eigenschaften eines reaktiven Epoxidsystems mit Nanozeolithpartikeln. Auf welche Weise sich der Einfluss eines anorganischen Zeoliths äußert, ist bislang noch nicht bekannt und daher Gegenstand dieser Arbeit.

Insbesondere die Ausbildung von Matrix-Zeolith-Interphasen durch die Wechselwirkung von Matrix und Nanozeolithteilchen steht im Fokus der Untersuchungen. Durch das Verständnis dieser Interphasen könnte man zukünftig gezielt Einfluss auf die Eigenschaften des vernetzten Epoxids nehmen und dadurch neuartige Verbundwerkstoffe entwickeln.

Das schrittweise Vorgehen, sowohl bei der Probenpräparation als auch bei der Charakterisierung des Komposits, bildet den Kern dieser Arbeit. Nur auf diesem Weg können fundierte Erkenntnisse über die Polymer-Zeolith-Wechselwirkungen gewonnen werden.

Diese Dissertation soll daher einen Wegweiser entwickeln, wie neuartige Nanoverbundwerkstoffe aus einem reaktiven Epoxidsystem und Nanozeolithen hergestellt und grundlegend erforscht werden können. Darum werden auch die Grundlagen aller verwendeten experimentellen Methoden mit einer Mindesttiefe und Verweisen auf weiterführende Literatur vorgestellt.

2.2 Vorgehensweise

Es wird ein **kalthärtendes Epoxidreaktivsystem** aus den beiden Epoxidharzen **D.E.R. 332 (aromatisch)** und **D.E.R. 736 (aliphatisch)** sowie dem Vernetzer **Jeffamine D-230 (aliphatisches Polyetheramin)** mit und ohne **weitporige beta-BEA Nanozeolithpartikel** untersucht. Im Unterschied zu technischen Formulierungen wird in diesem Modellsystem auf den Einsatz weiterer Additive verzichtet. Die Vereinfachung der Rezeptur vermeidet, dass parasitäre physikalische und chemische Prozesse die Auswirkungen des Zeoliths auf das strukturbildende Duromer überdecken. Im Bulkpolymer kommen somit nur die Grundbestandteile Harz und Vernetzer zum Einsatz. Im Komposit wird zudem ein thermisch konditioniertes, hochporöses, alumosilikatisches Zeolithpulver verwendet, um dessen Einfluss auf das polymere Basissystem zu untersuchen. Es wird ein weitporiger beta-BEA Nanozeolith mit niedrigem $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis eingesetzt, weil dessen chemisch aktive Oberfläche durch thermische Vorbehandlungen aktiviert werden kann.

Um den Einfluss des Zeoliths auf die Vernetzung (vgl. Kapitel 8) sowie das Verhalten des maximal vernetzten Polymers (vgl. Kapitel 9) zu identifizieren, müssen die Eigenschaften aller Bestandteile bekannt sein. Daher werden nicht nur der verwendete beta-BEA Zeolith (vgl. Kapitel 4) sowie die Monomere des Reaktivsystems (vgl. Kapitel 5) ausführlich studiert, sondern auch die Interaktionen, welche sich in den Nanosuspensionen aus Zeolith und Monomer ergeben (vgl. Kapitel 7). Das untersuchte duromere Bulkpolymer wird in dieser Arbeit also als Referenz genutzt, um die erwarteten Besonderheiten des Epoxid-Zeolith Nanokomposits auszuarbeiten.

In dieser Arbeit wird eine thermische Konditionierung der Zeolithpartikel durchgeführt, um deren Aktivität zu steigern.⁹ Die Anwesenheit des Zeoliths macht den Vernetzungsprozess komplizierter und kann ebenso Einfluss auf die Eigenschaften des ausgehärteten Polymers nehmen. Da es sich bei den verwendeten Nanopartikeln um einen porösen, weitporigen Zeolith handelt, besteht für die Bestandteile des Reaktivsystems die Möglichkeit des Eindringens in die Zeolithporen.

Eigenschaften und thermische Konditionierung des beta-BEA Zeoliths¹⁰ (vgl. Kapitel 4):

Neben einer Literaturrecherche bezüglich der allgemeinen Eigenschaften von Zeolithen, wie dem strukturellen Aufbau (Abschnitt 4.1.1), der Polarität und Acidität (Abschnitt 4.1.2) sowie deren besonderen Attributen (Anhang: Kapitel 12), erfolgt eine grundlegende Charakterisierung des verwendeten beta-BEA Nanozeoliths. Da es sich um Nanoteilchen handelt, werden sie hinsichtlich ihrer Partikelgröße mittels Rasterelektronen-, Transmissionselektronenmikroskop und dynamischer Lichtstreuung untersucht (Abschnitt 4.2.2). Ebenso werden die Dichte und die spezifische Oberfläche

⁹ Auf weitere Modifizierungen des Zeoliths (z. B. chemische Oberflächenfunktionalisierung) wird verzichtet, weil dies die Identifizierung des reinen Zeolitheinflusses erschwert. Weiterführende Arbeiten können sich diesem Thema widmen.

¹⁰ Nachfolgend wird der Begriff „Zeolithe“ für die Stoffklasse der Zeolithe verwendet. Mit „Zeolith“ wird der verwendete beta-BEA Typ beschrieben und „Zeolithpartikel“ steht für das Partikelkollektiv des beta-BEA Zeoliths.

des porösen Zeoliths mittels Pyknometer und Gasadsorption bestimmt - Abschnitt 4.2.3. Ebenfalls ist von Interesse, ob eine postsynthetische, thermische Konditionierung (Unterkapitel 4.3) des Zeoliths sinnvoll ist, um dessen Aktivität zu erhöhen, bevor die Partikel in das Matrixmaterial eingearbeitet werden. In Abschnitt 4.3.1 wird die gewählte Vorgehensweise bei der thermischen Konditionierung beschrieben. Um die gasförmigen Stoffe zu analysieren, die bei der thermischen Behandlung vom Zeolith desorbieren, werden gekoppelte TGA-IR-Messungen durchgeführt - Abschnitt 4.3.2.1. Um die zur Desorption benötigte Energie zu beurteilen, werden kalorische Messungen am unbehandelten Zeolithpulver realisiert - Abschnitt 4.3.2.2. Ferner wird die FTIR-Transmissions-Spektroskopie angewandt, um die chemische Struktur des unbehandelten sowie konditionierten Zeoliths zu charakterisieren - Abschnitt 4.3.2.3. Dadurch sollen Änderungen der Oberflächenbelegung und mögliche Reaktionen des Zeoliths während der thermischen Behandlung aufgeklärt werden. Ebenso wird der Einfluss der thermischen Konditionierung *in situ* mittels dielektrischer Spektroskopie überprüft – Abschnitt 4.3.2.4. Mit diesen Untersuchungen kann schließlich die Struktur und Aktivität des beta-BEA Zeoliths beurteilt werden - Abschnitt 4.3.3.

Ungefüllte Monomere sowie Nanosuspensionen „Monomer + Zeolith“ (vgl. Kapitel 5 und 7):

Bei den verwendeten Monomeren (D.E.R. 332, D.E.R. 736 und Jeffamine D-230) handelt es sich um technische Produkte. Daher werden ihre chemische Struktur und mögliche Nebenprodukte / Verunreinigungen in dieser Arbeit mittels ^1H -NMR- und IR-Spektroskopie sowie der ESI-Massenspektrometrie untersucht - Kapitel 5. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind für das Verständnis der Netzwerkstruktur (Kapitel 8), für die Alterungsexperimente am maximal vernetzten Polymer / Komposit (Unterkapitel 9.4) sowie für die Desorption niedermolekularer Netzwerkbestandteile (vgl. Unterkapitel 9.3) unentbehrlich.

Damit eine Interpretation der Wechselwirkungen zwischen dem Nanozeolith und dem reaktiven bzw. ausgehärteten Epoxidnetzwerk erfolgen kann, werden schrittweise die Eigenschaften verschiedener Teilsysteme analysiert. Dabei handelt es sich um drei Nanosuspensionen (jeweils ein Monomer gefüllt mit Zeolithpartikeln), deren physikalische und chemische Eigenschaften mit jenen der ungefüllten Monomere verglichen werden, um den Zeolitheinfluss herauszuarbeiten (Kapitel 7). Sollten Zeolith-Monomer-Wechselwirkungen existieren, so können diese über Interphasen die Eigenschaften im ausgehärteten Nanoverbundwerkstoff modifizieren. Mittels geometrischer Betrachtungen wird überprüft, ob die drei Monomere in die Zeolithporen eindringen können - Abschnitte 7.1.1, 7.2.1 und 7.3.1. Dies ist ein wichtiger Aspekt, um später mögliche Zeolith-Monomer-Wechselwirkungen in den Nanosuspensionen zu deuten.

Die Monomere und die drei Nanosuspensionen werden mittels Infrarot- und Kernspinresonanzspektroskopie untersucht (Abschnitte 7.1.2, 7.2.2 und 7.3.2) um herauszufinden, ob chemische Reaktionen zwischen dem Zeolith und dem entsprechenden Monomer nachweisbar sind. Ferner wird die thermische Beständigkeit der Nanosuspensionen im Vergleich zum ungefüllten Monomer überprüft (Abschnitte 7.1.3, 7.2.3 sowie 7.3.3). Die Analyse der kalorischen Eigenschaften soll

Aufschluss über den Einfluss des Zeoliths auf die Morphologie der D.E.R. 332-Matrix liefern - Abschnitt 7.1.4.¹¹ Mittels dielektrischer Spektroskopie wird erfasst, ob sich die molekulare Beweglichkeit der Monomere auf makroskopischer Ebene durch die Zeolithpartikel ändert (Abschnitte 7.1.5.1, 7.2.4 und 7.3.4). Um einen Zugang zur Dynamik des D.E.R. 332 auf molekularer Ebene zu erhalten, wird die quasielastische Neutronenstreuung eingesetzt – Abschnitt 7.1.5.2. Aufgrund der schweren Zugänglichkeit der Messgeräte zur Neutronenstreuung und der langwierigen Messungen konnten diese Untersuchungen nur für D.E.R. 332 und die Nanosuspension aus D.E.R. 332 + Zeolith durchgeführt werden. Dieser Ansatz wäre ebenfalls für die beiden anderen Nanosuspensionen von Interesse. Das Gesamtbild, welches sich aus den vielseitigen Analysen ergibt, ermöglicht Rückschlüsse auf Zeolith-Monomer Interaktionen.

Probenpräparation und Zeolith-Partikelverteilung (vgl. Kapitel 6):

Für die Eigenschaften der drei Nanosuspensionen und des gefüllten Polymers spielt eine gleichmäßige Zeolithverteilung eine bedeutende Rolle, um den Interphasenanteil zwischen den Zeolithpartikeln und der Matrix zu maximieren. Daher sind geeignete Prozesse zur Verarbeitung aller Monomere mit und ohne Nanozeolithpartikel zu ermitteln - Unterkapitel 6.2. Ebenso werden eine optimierte Probenpräparation für das ungefüllte, reaktive Epoxidsystem (Bulk-EP) sowie das Komposit mit Nanozeolithpartikeln bestimmt, um eine gleichmäßige Partikelverteilung zu erhalten - Unterkapitel 6.3. In allen Fällen kommt ein Dreiwalzwerk für die Präparation der gefüllten und ungefüllten Proben zum Einsatz, wobei für jedes System die optimalen Walzparameter individuell identifiziert werden.

Für das Reaktivsystem mit Zeolith werden verschiedene Präparationsmethoden getestet, um jene Variante auszuwählen, die die gleichmäßigste Partikelverteilung liefert. Dieses Engagement ist notwendig, weil die Monomere unterschiedliche Eigenschaften besitzen und sich somit unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen dem Zeolith und den einzelnen Monomeren ausbilden. Es ist somit zu erwarten, dass die Partikelverteilung davon abhängt, in welchem Monomer bzw. Reaktivsystem der Zeolith dispergiert wird. Die Literaturrecherche (Kapitel 1) ergab, dass Nanopartikel für epoxidbasierte Komposite bisher vorzugsweise im Epoxidharz dispergiert werden.

Die Beurteilung der Partikelverteilung in der D.E.R. 332-Zeolith Nanosuspension und im maximal vernetzten Komposit erfolgt anhand transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen. Die Dispergierung in den Nanosuspensionen aus D.E.R. 736 und Jeffamine-D 230 kann nicht überprüft werden, da hierfür ein Cryo-TEM notwendig wäre, welches nicht zur Verfügung stand.

¹¹ Eine kalorische Charakterisierung der Nanosuspensionen aus D.E.R. 736 und Jeffamine D-230 ist nicht möglich, da deren Glasübergang unterhalb des messbaren Temperaturbereichs liegt.

Zeolitheinfluss auf die Netzwerkgenese (vgl. Kapitel 8):

Auf der Basis der gewählten Monomere gilt es zu überlegen, welche Strukturen sich im Epoxidnetzwerk ausbilden - vgl. Unterkapitel 8.1. Anschließend kann der Einfluss des beta-BEA Nanozeoliths auf die Reaktionskinetik und die chemische Verglasung mit verschiedenen chemischen und physikalischen Methoden ermittelt werden, damit ein möglichst vollständiges Bild der Netzwerkgenese erhalten wird - Unterkapitel 8.2. Die IR-Spektroskopie wird in diesem Kontext angewandt, um die spektroskopische Oxiran-Umwandlung in-situ während der siebentägigen Raumtemperaturvernetzung (RTV, 25°C) sowie nach zusätzlichen sieben Tagen Nachvernetzung (NV) bei 80 °C zu untersuchen (vgl. Abschnitt 8.2.1). Auch der Einfluss des Nanozeoliths auf die Oxiransatzrate wird mittels IR-Spektroskopie bestimmt. Darüber hinaus wird die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) zur Erfassung des Glasübergangs und der Reaktionsenthalpie des gefüllten und ungefüllten Reaktivsystems eingesetzt - vgl. Abschnitt 8.2.2. Der Einfluss des thermisch konditionierten beta-BEA Nanozeoliths auf die Stadien der Verbundbildung wird ebenso mittels dielektrischer Spektroskopie (DES) gemessen. Die DES wird während 14 Tagen (7 d RTV + 7 d NV) für in-situ Messungen genutzt, um die Entwicklung der molekularen Beweglichkeit sowie der Relaxationszeiten des ungefüllten Bulk-EP und des gefüllten Komposits zu überwachen (vgl. Abschnitt 8.2.3).

Eigenschaften des maximal vernetzten Bulk-Polymers und Komposits (vgl. Kapitel 9):

Nach der Vernetzung sind aus werkstoffwissenschaftlicher Sicht sowohl die thermische als auch die thermo-oxidative Beständigkeit eines Materials von Interesse (Unterkapitel 9.2). Ebenfalls wird die Lagerungsstabilität des ungefüllten Bulk-EP und des Komposits über einen Zeitraum von drei Monaten anhand der kalorischen Glasübergangstemperatur verifiziert - Abschnitt 9.4.1. Um den Einfluss des Zeoliths auf die physikalische Alterung des Bulkpolymers und Komposits beurteilen zu können, müssen die H₂O-Aufnahme und das H₂O-Desorptionsvermögen unter verschiedenen Umgebungsbedingungen untersucht werden - Unterkapitel 9.3. Hierfür werden zunächst die Desorption niedermolekularer Netzwerkbestandteile (getrocknete Luft, 60 °C) (Abschnitt 9.3.3) sowie die in Dichlormethan gelösten Komponenten des ungefüllten Bulk-EP und des Komposits (Abschnitt 9.3.4) charakterisiert. Anschließend können die H₂O-Aufnahme in feuchter Luft (50 % r. F., 60 °C) und in H₂O-Immersion (60 °C) sowie die Rücktrocknung (getrocknete Luft, 60 °C) beider Proben typen herausgearbeitet werden - Abschnitt 9.3.5. Insbesondere die Untersuchung der Rücktrocknung ist dabei erforderlich, um beurteilen zu können, ob sich Wassersorption und -desorption mit der Desorption niedermolekularer Netzwerkbestandteile überlagern.

Die Auswirkungen der physikalischen Alterung (Luft, 100 % r. F. bei 35 °C bzw. 70 °C) auf das gefüllte und ungefüllte Epoxidsystem werden in Unterkapitel 9.4 erfasst. Dabei wird der Einfluss des sorbierten Wassers auf die chemische Netzwerkstruktur mittels IR-Spektroskopie überprüft - Abschnitt 9.4.3. Es soll auch herausgefunden werden, ob unter den gewählten Bedingungen eine chemische Alterung abläuft, oder ob die Alterungsprozesse umkehrbar sind. In Abschnitt 9.4.4

werden zudem der Einfluss der Wasseraufnahme und der anschließenden Rücktrocknung auf den kalorischen Glasübergang des Bulkpolymers und des Komposits vorgestellt.

Der Einfluss der Zeolithpartikel auf die mechanischen Eigenschaften und die Alterung des Epoxidsystems ist für den Ingenieur besonders interessant - Abschnitt 9.4.5. Um die mechanische Charakterisierung wassergesättigter und rückgetrockneter Proben durchzuführen, wird ein spezieller Messaufbau entworfen - Abschnitt 9.4.5.2. Die thermomechanischen Eigenschaften des Bulk-EP und des Komposits werden im uniaxialen Zugversuch bestimmt - Abschnitt 9.4.5.4. Anhand dieser Ergebnisse wird sich herausstellen, ob und welchen Einfluss die Zeolithpartikel auf Festigkeit, Steifigkeit und Bruchparameter nehmen. Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren sowie Polymer-Nanokompositen ist ein vielschichtiges Thema. An dieser Stelle kann wegen des zeitlichen Umfangs nur ein erster Einblick in dieses Gebiet erfolgen.

Die vielseitige Vorgehensweise und die facettenreichen Ergebnisse sollen zum grundlegenden Verständnis der Struktur- und Eigenschaftsbildung von partikelgefüllten epoxidbasierten Nanokompositen beitragen. Wechselwirkungen zwischen dem Zeolith und dem Netzwerk lassen Rückschlüsse auf die Existenz und Natur von Interphasen im Nanoverbundwerkstoff zu.

3 Methodik

Die zur Durchführung und Auswertung der Experimente notwendigen Methoden und Vorgehensweisen sind in diesem Kapitel zusammengefasst. Dabei wird nicht nur auf Literaturangaben verwiesen, sondern es werden auch die *spezifisch* ermittelten Messparameter und die gewählten Auswertepraktiken erläutert, da über deren gezielte Selektion eine Identifizierung des Zeolithinflusses erst ermöglicht wird. Die jeweiligen Experimente werden mindestens dreimal durchgeführt, um ihre Reproduzierbarkeit zu bewerten.

3.1 Thermische Analyse

Die Existenz von chemischen Reaktionen, Zersetzungsprozessen sowie von physikalischen Übergängen, welche durch die Zeolithpartikel verursacht werden, soll überprüft und beurteilt werden. Diese Vorgänge sind in bestimmten Temperaturintervallen zu beobachten. Nachfolgend werden sachdienliche Aspekte zu Thermogravimetrie und dynamischer Wärmestrom-Differenzkalorimetrie zusammengefasst. Weitere Details zu diesen Methoden sind in [75] zu finden.

3.1.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Um thermisch bedingte Massenänderungen der verwendeten Materialien unter verschiedenen Gasatmosphären zu charakterisieren, wird die Thermogravimetrie eingesetzt. Zunächst soll geklärt werden, ob eine thermische Konditionierung des Zeoliths notwendig ist, d. h. es wird untersucht, ob dieser niedermolekulare Stoffe sorbiert. Diesbezüglich wurden in [35] verschiedene Konditionierungsbedingungen getestet. Diese Dissertation beschränkt sich auf eine einheitliche Temperaturbehandlung der Zeolithpartikel. Die Desorption niedermolekularer Stoffe wird über die Massenänderung der TGA-Kurve detektiert. Mit den korrelierenden Infrarotspektren werden die desorbierten Moleküle in der Gasphase identifiziert. Anhand dieser Ergebnisse werden schließlich die Lagerungsbedingungen für die thermisch behandelten Zeolithpartikel festgelegt, und es können Rückschlüsse auf die Aktivität des beta-BEA Zeoliths gezogen werden. Des Weiteren wird die TGA genutzt, um die thermische Stabilität der Monomere und Monomer-Zeolith-Nanosuspensionen zu ermitteln. Somit kann eine Temperaturobergrenze für andere Experimente festgelegt werden, um das Verdampfen bzw. die Zersetzung der Materialien zu vermeiden. Ebenso werden das Bulkpolymer und das polymere Komposit hinsichtlich ihrer thermischen / thermo-oxidativen Stabilität untersucht. Es wird auch getestet, ob die Zeolithpartikel durch Pyrolyse aus den Nanosuspensionen zurückgewonnen werden können. Dadurch lässt sich der Gehalt an Partikeln im Probenvolumen herausarbeiten, wodurch indirekt die Information erhalten wird, ob eine makroskopisch gleichmäßige Mischung vorliegt.

Mit Hilfe der Thermogravimetrie wird also die Massenänderung Δm einer Probe (z. B. durch Verdampfung, Zersetzung oder chemische Reaktionen) während eines definierten Temperatur-Zeit-Programmes in einer bestimmten Atmosphäre verfolgt [75]. Somit spielen die Wahl des Spülgases (inertes Spülgas wie N_2 oder ein oxidierendes Gasgemisch wie getrocknete Luft) und der Spülgasstrom eine entscheidende Rolle. Außerdem muss die Waage mit dem verwendeten Tiegel tariert werden, um die Ausgangsmasse m_0 der Probe zu ermitteln. Die Thermowaage misst während des ablaufenden Programms die Probenmasse m , die dazugehörige Temperatur T und die Zeit t :

$$\Delta m = m(T, t) - m_0 \quad (3.1)$$

Die Proben werden je nach Messprogramm von 30-40 °C mit einer Heizrate β (dT/dt) von z. B. 10 K/min bis auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Zur Identifikation jener Stoffe, die einem bestimmten Massenverlust zuzuordnen sind, kommt die TGA-FTIR-Kopplung zum Einsatz. Die entstehenden gasförmigen Substanzen werden über den konstanten N_2 -Strom von 240 ml/min in die IR-Gas-Messzelle¹² geleitet und die Transmission wird im Wellenlängenbereich von 400-4000 cm^{-1} gemessen. Dabei werden die Transferleitung aus PTFE und die IR-Messzelle auf ca. 200 °C geheizt, um die Bildung von Kondensat zu unterdrücken. Die Interpretation der Messergebnisse wird stark davon beeinflusst, ob mehrere Stoffe gleichzeitig freigesetzt werden. Zudem muss die Menge der gasförmigen Produkte ausreichen, um sie mittels Gasphasen-Infrarotspektroskopie zu detektieren¹³.

Auswertung von TGA Messkurven:

Die Darstellung und Auswertung der Ergebnisse ist in Abbildung 3.1 am Beispiel einer Messung von flüssigem D.E.R. 332 im Temperaturbereich von 30-400 °C (N_2 -Fluss 240 ml/min, $\beta = 10$ K/min) gezeigt. Anhand der roten und blauen durchgezogenen Linie soll einmalig der Einfluss der Einwaage (Blau: 5 mg versus Rot: 15 mg) verdeutlicht werden. Die rote Kurve ist wegen der höheren Probenmasse nicht nur zu höheren Temperaturen verschoben sondern besitzt auch eine leicht veränderte Kurvenform, was gut an den zugehörigen, gestrichelten Ableitungskurven (DTG-Kurve, dm/dT) zu erkennen ist. Durch die größere Masse entsteht ein höherer Temperaturgradient in der Probe, welcher durch Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität der Probe bedingt ist. Die Stabilität wird mithilfe der in Abbildung 3.1 gezeigten Stufe (vgl. durchgezogene Kurven) identifiziert. Zur Charakterisierung werden die Anfangs- und Endtemperaturen T_A und T_E ausgewertet. Hierzu werden horizontale Basislinien (vgl. grau gestrichelte Linien) an die Plateauwerte konstruiert. Sollten vor und nach dem Ereignis keine Plateauwerte erreicht werden, so werden T_A und T_E über die Abweichung vom konstanten Steigungswert gefolgert. Eine weitere Größe ist die Temperatur des Peakminimums bzw. -maximums der DTG-Kurve. Diese Extremstellen repräsentieren jene Temperatur, bei welcher

¹² Es wird ein N_2 gekühlter MCT-Detektor verwendet.

¹³ Der Transfer vom Ofen zur IR-Messzelle verursacht einen leichten Zeitversatz zwischen TG-Kurve und zugehörigem IR-Spektrum. Zudem können der Transferschlauch und die IR-Messzelle maximal auf 200 °C geheizt werden, sodass bei höheren Ofentemperaturen teilweise Gase kondensieren können und somit das IR-Spektrometer nicht mehr erreichen.

der größte Massenverlust auftritt (314 °C bzw. 330 °C). Auch die Anzahl an Stufen sowie deren Form, Breite und Höhe sind von Bedeutung.

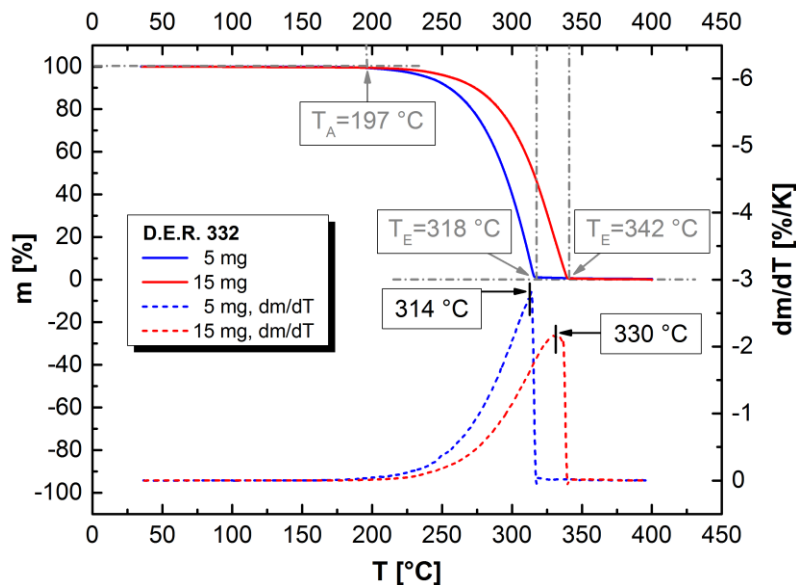


Abbildung 3.1: Schema zur Auswertung der TG- und DTG-Kurven

Messsystem, Probenpräparation und Messprogramme:

Eine detaillierte Beschreibung der Probenpräparation kann im Anhang (Kapitel 12) nachgelesen werden. Die Daten zum Messaufbau für die TGA-FTIR-Untersuchungen sind in Tabelle 3.1 zusammengetragen. Die Proben Tiegel für Messungen bis 500 °C setzen sich aus einem goldbedampften Aluminiumtiegel in einem Platintiegel zusammen – Abbildung 3.2. Für Messungen bis 800 °C kommt wegen der Schmelztemperatur des Al ($T_m \approx 660$ °C) nur der Platintiegel zum Einsatz. Sowohl die Goldschicht als auch der Platintiegel sind inert und verhindern chemische Reaktionen der Proben mit einer nativen Metalloberfläche. Die Bedampfung der Al-Tiegel mit reinstem Gold (99,999 %) aus einer Wolfram-Glühwendel erfolgt mittels Physical Vapour Deposition (PVD, Emitech K975) unter Hochvakuum ($5 \cdot 10^{-4}$ mbar) aus der Gasphase¹⁴.

Tabelle 3.1: Messaufbau für die TGA-FTIR-Experimente

TGA-Serie, Hersteller	TGA Q5000, TA Instruments
Durchflussrate des Spülgases	240 [ml·min ⁻¹]
Tiegeltyp Al	Perkin Elmer, B 700-1014, 50 µl
Tiegeltyp Pt	TA Instruments, 100 µl
IR-Spektrometer, Hersteller	Tensor 27 (Transmission), Bruker

¹⁴ Als Spülgas wird Argon verwendet. Die Dicke der Au-Schicht beträgt ca. 100 nm [4].



Abbildung 3.2: Verwendete Tiegel: links: Platinkorb, rechts: goldbedampfter Al-Tiegel mit Probe

Zur Probenpräparation wird entweder ein leerer, goldbedampfter Aluminiumtiegel in das Platinkörbchen gestellt und im TGA-Ofen tariert, oder es wird nur der Platinkorb tariert. Dies geschieht unter N_2 -Atmosphäre mit einem konstanten Gasdurchfluss von 240 ml/min. Die Waage wird dauerhaft mit einem N_2 -Strom von 10 ml/min gespült. Vor Start der „Leermessung“ (Referenz) mit dem IR-Spektrometer wird 15 min gewartet, damit zuvor eingedrungene Luft eliminiert wird und sich die Ofenatmosphäre stabilisiert. Dies wird auch vor der Probenmessung so gehandhabt. Das IR-Referenzspektrum (Aufnahme bei 30 °C) sollte eine ähnliche Kontaminationsbelastung wie die späteren Gasphasenspektren aufweisen, sodass verbliebene Verunreinigungen durch eine Spektrendivision herausgerechnet werden. Das IR-Spektrometer nimmt während der TGA-Messung alle vier Sekunden ein Transmissionsspektrum auf. Die Einwaage an Zeolith beträgt für TGA-Messungen ($4 \pm 0,7$) mg und für TGA-IR Messungen ($15 \pm 0,5$) mg, um die Moleküle in der Gasphase nachweisen zu können. Für TGA-IR Messungen an D.E.R. 332 mit und ohne Zeolith werden ($15 \pm 0,5$) mg eingewogen. Für D.E.R. 736 und Jeffamine D-230 (mit und ohne Zeolith) werden ($30 \pm 0,5$) mg benötigt, um IR-Spektren mit ausreichender Intensität zu erhalten. Die vernetzten Proben (Bulk-EP und Komposit) werden mit ($10 \pm 0,5$) mg eingewogen.

TGA-IR Messprogramm für Monomere (D.E.R. 332, D.E.R. 736, Jeffamine D-230):

- *Spülung mit N_2 : 240 ml/min*
 1. Stabilisieren der Temperatur für 5 min
 2. Einschalten der Datenspeicherung und des externen Ereignisses (IR-Spektrometer)
 3. Aufheizen auf 400 °C mit 10 K/min
 4. Ausschalten der Datenspeicherung und des externen Ereignisses

TGA-IR Messprogramm für Suspensionen (Monomer mit 20 m% Zeolithpartikeln):

- *Spülung mit N_2 : 240 ml/min*
 1. Stabilisieren der Temperatur für 5 min
 2. Einschalten der Datenspeicherung und des externen Ereignisses (IR-Spektrometer)
 3. Aufheizen auf 800 °C mit 10 K/min
 4. Stabilisieren der Temperatur für 5 min
 5. **Spülgas umschalten auf getrocknete Luft (240 ml/min)**
 6. Isothermes Halten bei 800 °C für 15 min
 7. Spülgas umschalten auf N_2
 8. Ausschalten der Datenspeicherung und des externen Ereignisses

TGA-IR Messprogramme des Bulkpolymers und Komposits (enthält 10 m% an Partikeln):

- *Spülung mit getrockneter Luft: 240 ml/min*
 1. Stabilisieren der Temperatur für 5 min
 2. Einschalten der Datenspeicherung und des externen Ereignisses (IR-Spektrometer)
 3. Aufheizen auf 800 °C mit 10 K/min
 4. Stabilisieren der Temperatur für 15 min
 5. Ausschalten der Datenspeicherung und des externen Ereignisses

- *Spülung mit N₂: 240 ml/min*
 1. Stabilisieren der Temperatur für 5 min
 2. Einschalten der Datenspeicherung und des externen Ereignisses (IR-Spektrometer)
 3. Aufheizen auf 800 °C mit 10 K/min
 4. Stabilisieren der Temperatur für 5 min
 5. **Spülgas umschalten auf getrocknete Luft (240 ml/min)**
 6. Isothermes Halten bei 800 °C für 15 min
 7. Spülgas umschalten auf Stickstoff
 8. Ausschalten der Datenspeicherung und des externen Ereignisses

Die Messprogramme für den Zeolith werden in Abschnitt 4.3.2.1 diskutiert.

3.1.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry) wird eingesetzt, um thermische Ereignisse wie Sorptionsprozesse und die zugehörigen Enthalpieänderungen des Zeoliths zu untersuchen. Außerdem soll der Zeolitheinfluss auf die kalorischen Eigenschaften des D.E.R. 332 charakterisiert werden, indem der Partikelgehalt im Harz variiert wird. Auch der Einfluss der Dispergiermethode (Walzprozess) auf den Zustand des D.E.R. 332 wird mittels DSC erforscht (s. auch [35]). Die Auswirkungen der Zeolithpartikel auf D.E.R. 736 und Jeffamine D-230 können nicht mittels DSC analysiert werden, da beide Komponenten nicht kristallisieren und ihr Glasübergang unterhalb des Messbereichs liegt. Ferner werden der kalorische GÜ und die Reaktionsenthalpie des (un)gefüllten Reaktivsystems analysiert. Zudem wird der Einfluss der Wasseraufnahme auf den kalorischen Glasübergang des Bulkpolymers und des Komposits vorgestellt.

Gegenstand der Kalorimetrie ist die Messung einer Wärmemenge ΔQ , die bei einer physikalischen oder chemischen Umwandlung einer Substanz erzeugt oder verbraucht wird. Demnach ändert sich bei konstantem Druck p die Enthalpie H der Probe. Um ΔH für solche Änderungen zu bestimmen, wird in dieser Arbeit die dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie angewandt. Hierbei durchlaufen die Probe (Tiegel + Probenmaterial) und eine Referenz (dem Probentiegel gleicher, leerer Tiegel) das gleiche Temperatur-Zeit-Programm im Kalorimeter. Dies erfolgt in Form einer zeitlich konstanten Heiz- oder Kühlrate¹⁵. Die Umgebungstemperatur T im Ofen ändert sich also linear mit der Zeit t , entsprechend der gewählten Temperaturrate β . Aufgrund der in der Probe ablaufenden, exothermen oder endothermen Ereignisse sowie der Änderung der isobaren Wärmekapazität C_p , insbesondere beim Glasübergang, haben Probe und Referenz einen unterschiedlichen Wärmebedarf. Dieser führt bei Änderung der Umgebungstemperatur zu einer messbaren Temperaturdifferenz ΔT zwischen Probe und Referenz, wobei sich der entstehende Wärmestrom φ proportional dazu verhält. Die Messzelle eines Wärmestrom-Kalorimeters besteht im Wesentlichen aus einem Ofen, in dem Referenz- und Probentiegel möglichst symmetrisch auf einer Konstantanschiene stehen. Diese Schiene enthält Thermolemente zur Messung der Proben- und Referenztemperatur. Die Wärmemenge ΔQ lässt sich schließlich wie folgt bestimmen [75]:

$$\Delta Q = \frac{\lambda \cdot t \cdot A \cdot \Delta T}{l} \quad (3.2)$$

mit	ΔQ	von der Probe aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge [J] = [W·s]
	λ	Wärmeleitfähigkeit der Konstantanschiene [W·(m·K) ⁻¹]
	t	Zeit [s]
	A	Querschnittsfläche der Schiene [m ²]
	ΔT	Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz [K]
	l	Länge der Schiene [m]

¹⁵ Es können auch isotherme Messungen durchgeführt werden, um z. B. Reaktionswärmen aufzuzeichnen.

Der Wärmestrom φ entspricht der zeitlichen Änderung der Wärmemenge ΔQ , die von der Probe aufgenommen oder abgegeben wird. Für gemäßigte Heiz- und Kühlraten verhält sich φ proportional zur isobaren Wärmekapazität der Probe¹⁶. Gleichung (3.3) beschreibt den temperaturabhängigen Verlauf der Wärmekapazität der Probe, d.h. jene Bereiche, in denen keine Enthalpieänderung stattfindet.

$$d\varphi = \left(\frac{\delta Q}{dt} \right)_p = \left(\frac{dH}{dt} \right)_p = C_p \cdot \beta = m \cdot c_p \cdot \beta \quad (3.3)$$

mit	φ	Wärmestrom zwischen Probe und Referenz [W] = [kg·m ² ·s ⁻³]
	H	Enthalpie [J] = [kg·m ² ·s ⁻²]
	C_p	isobare Wärmekapazität [J·K ⁻¹]
	β	Temperaturrate [K·min ⁻¹]
	m	Probenmasse [g]
	c_p	spezifische isobare Wärmekapazität [J·(g·K) ⁻¹]

Es sei angemerkt, dass bei der Bestimmung der *spezifischen* Enthalpieänderung

$$\Delta H_{\text{spez}} = \Delta H / m \quad (3.4)$$

nur die Masse jener Phase betrachtet wird, die an der Umwandlung beteiligt ist.¹⁷ Dies bedeutet beispielsweise für das Schmelzereignis der Nanosuspension „D.E.R. 332 + Zeolith“, dass nur die Masse des D.E.R. 332 berücksichtigt wird, da nur der Monomeranteil einen Beitrag zum Schmelzereignis leisten kann. Ebenso wird für die Bestimmung von ΔH_{spez} der Vernetzungsreaktion nur die Masse des Reaktivsystems berücksichtigt und nicht die Masse der Nanopartikel.

Nachfolgend werden alle endothermen Ereignisse ($\Delta H > 0$) in positive y-Richtung und exotherme Ereignisse ($\Delta H < 0$) in negative y-Richtung aufgetragen. Der Fokus der DSC-Messungen liegt in dieser Arbeit auf dem *qualitativen* Verlauf der Messkurven sowie auf der Auswertung der Glasübergänge und Reaktionsenthalpien¹⁸. Die Phänomenologie des Glasübergangs wird in Abschnitt 8.1.3 erläutert.

¹⁶ Voraussetzung: inneres thermisches Gleichgewicht der Probe

¹⁷ Diese Anmerkung gilt ebenso für den *spezifischen* Wärmestrom $\varphi_{\text{spez}} = \varphi/m$.

¹⁸ Präzise quantitative Messwerte für die spezifische isobare Wärmekapazität c_p sind aufgrund der beschränkten Empfindlichkeit des Messgerätes, wegen Einbaueffekten und leicht variierender Tiegelmassen prekär. Auch die Kalibriervorschrift des Messgerätes ist für Routinemessungen, aber nicht für genaue c_p -Bestimmungen, ausgelegt. Aus den genannten Gründen wird hier auf die Auswertung von c_p verzichtet.

Auswertung von Glasübergängen:

Zur Charakterisierung des Glasüberganges (GÜ) können verschiedene physikalische Größen herangezogen werden, wie die Viskosität, die Wärmekapazität, elastische Konstanten oder die dielektrischen Eigenschaften. Das Messergebnis unterscheidet sich je nach betrachteter Größe und hängt zudem von der Messmethode, den Messparametern sowie der Auswertung und Darstellung der Ergebnisse ab. An dieser Stelle wird der kalorische Glasübergang betrachtet. Der GÜ wird anhand der in Abbildung 3.3 gezeigten Stufe im Wärmestromsignal (vgl. schwarze Kurve) identifiziert. Es handelt sich um eine beispielhafte Messung von teilkristallinem D.E.R. 332, die hier verwendet wird, um die Auswertung des GÜ zu erklären. Es werden die Glasübergangstemperatur T_g sowie die Anfangs- und Endtemperatur ($T_{GÜ,A}$ und $T_{GÜ,E}$) herangezogen. In manchen Fällen können aber auch die Form und die Höhe der GÜ-Stufe eine wichtige Rolle spielen. Die Differenz $\Delta T_{GÜ} = T_{GÜ,E} - T_{GÜ,A}$ charakterisiert die Breite des Glasübergangs. T_g wird hier als die Temperatur des Wendepunktes definiert. Es wird die Ableitung des spezifischen Wärmestromes φ_{spez} nach der Temperatur gebildet und das lokale Maximum dieser Kurve im Glasübergangsbereich bestimmt (vgl. blaue Kurve in Abbildung 3.3). Das Peak-Maximum ist mathematisch präzise bestimmt und somit für die Diskussion der Ergebnisse gut geeignet.

$T_{GÜ,A}$ und $T_{GÜ,E}$ können bei einer nahezu geraden Basislinie aus der Abweichung vom konstanten Steigungswert gefolgert werden. Hierzu werden die Schnittpunkte der rot gestrichelten, verlängerten Basislinien mit der Ableitungskurve ermittelt - vgl. Abbildung 3.3. Die Bestimmung von $T_{GÜ,A}$ und $T_{GÜ,E}$ ist aufgrund dieser subjektiv beeinflussten Festlegung stärker fehlerbehaftet als die Auswertung von T_g . Daher liegt der Fokus in dieser Arbeit auf T_g .

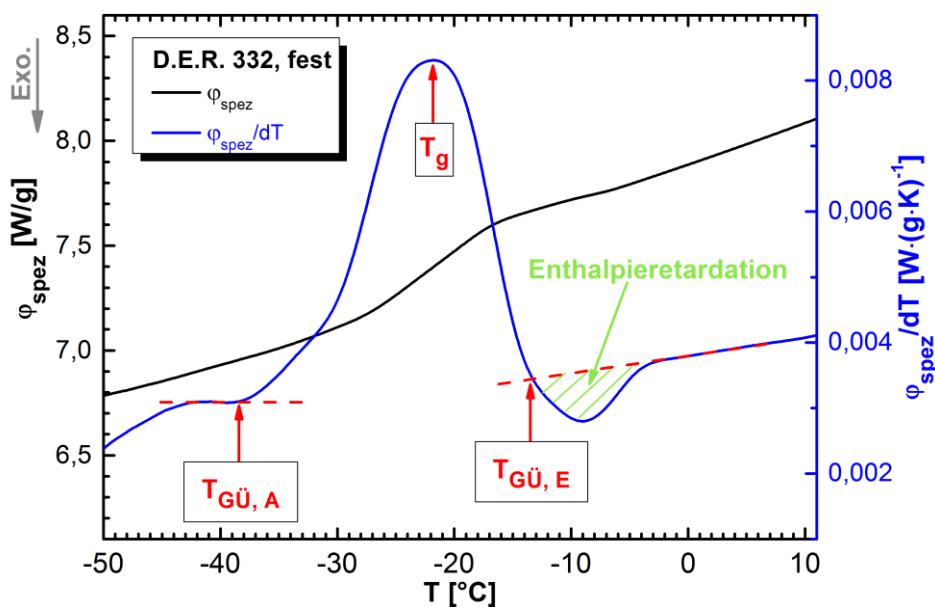


Abbildung 3.3: Schema zur Auswertung des kalorischen Glasübergangs (GÜ)

Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass die Heiz- und Kühlkurven prinzipiell etwas unterschiedliche Ergebnisse liefern. Die Heizläufe, insbesondere der erste Heizlauf, hängen von in der Vorgeschichte eingepprägten Nichtgleichgewichtszuständen ab. Hier zeigen sich Effekte, die aus den Lagerungsbedingungen (z. B. Temperatur und Luftfeuchte) sowie der mechanischen Vorgeschichte der Probe resultieren. Gerade in dem Bereich des GÜ führt dies zu parasitären Effekten wie der Enthalpieretardation. Dabei handelt es sich um einen endothermen Peak, der sich mit dem GÜ überlagert und somit dessen Auswertung erschwert - Abbildung 3.3. Dieser Peak resultiert aus der retardierten Antwort der Struktur auf die Wärmezufuhr, also aus dem verzögerten Auflösen von Nichtgleichgewichtszuständen. Um diesen störenden Effekt auszuschließen, können die Kühlläufe ausgewertet werden. Allerdings ist dies in der vorliegenden Arbeit häufig nicht ausreichend, da die Informationen über den GÜ und Enthalpieänderungen aus dem ersten Heizlauf von Interesse sind. Alle nachfolgenden Heiz- und Kühlläufe werden durch das erste Aufheizen nachhaltig verändert und spiegeln daher nicht den initialen Probenzustand wider. Dies spielt für die Reaktivproben während der Vernetzung (Abschnitt 8.2.2) und für die wassergealterten Proben (Abschnitt 9.4.4) eine wichtige Rolle.

Auswertung von Enthalpieänderungen:

Bei Enthalpieänderungen ΔH , wie bei einer exothermen Reaktion (vgl. Abbildung 3.4: Vernetzung des Komposits) oder einem endothermen Verdampfen, überlagert sich das entsprechende Ereignis mit dem c_p -Verlauf der Probe. Wegen der Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Temperatur, Struktur und Zusammensetzung der Probe ändert sich c_p während dieser Ereignisse, aber auch infolge des jeweiligen thermischen Ereignisses. Um ΔH_{spez} [J/g] zu ermitteln, wird die Peakfläche im Bezug zur Basislinie bestimmt. Die einfachste und reproduzierbarste Variante zur Konstruktion der benötigten Basislinie ist die *lineare* Interpolation zwischen Anfangs- und Endtemperatur des Ereignisses - vgl. rot gestrichelte Linie in Abbildung 3.4. Die beiden Grenztemperaturen ($T_{reakt,A}$ und $T_{reakt,E}$) werden manuell in der Software TA Universal Analysis festgelegt.

Die ermittelten Werte für ΔH_{spez} können leicht fehlerbehaftet sein, da die maximale Messtemperatur begrenzt ist, um eine thermische Zersetzung oder das Verdampfen der Probe zu vermeiden.¹⁹

Eine weitere Größe, die Informationen über die Probe bereitstellt, ist die Temperatur des Peakminimums bzw. -maximums. Dieses Extremum repräsentiert z. B. den Punkt der höchsten Reaktionsgeschwindigkeit für die gegebenen Messbedingungen. Grundsätzlich gilt, dass absolute Aussagen zu ΔH_{spez} nicht das Ziel dieser Arbeit sind. Die angegebenen Werte dienen vergleichenden Zwecken sowie der Untermauerung der beobachteten T_g -Verläufe.

¹⁹ Außerdem vernachlässigt die lineare Basislinie per se die kaum zu quantifizierende Änderung von c_p während des thermischen Ereignisses, das in der Probe abläuft.

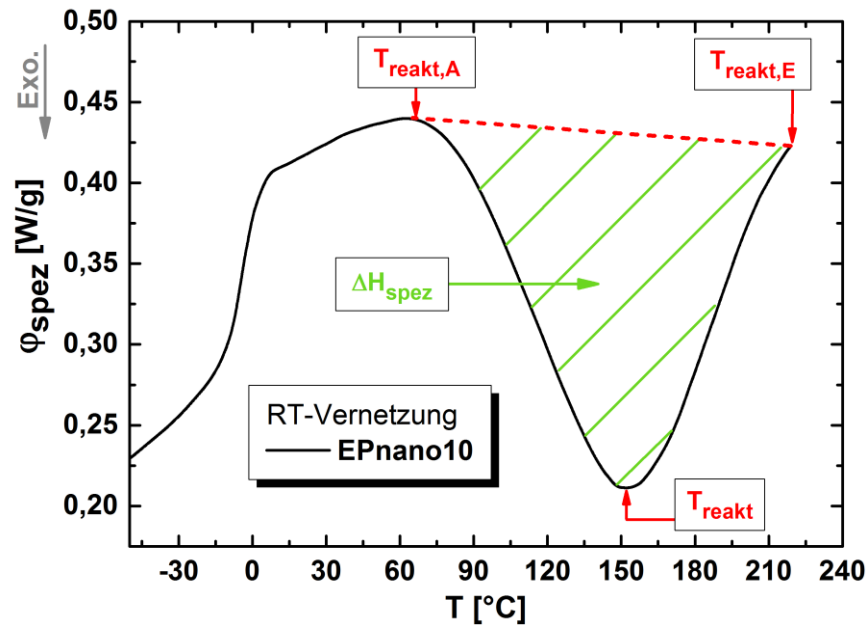


Abbildung 3.4: Auswertung von Enthalpieänderungen und den zugehörigen Temperaturen (hier: Vernetzung)

Messsystem und Probenpräparation:

Eine detaillierte Darstellung der Präparation findet sich im Anhang – Kapitel 12. Die Gerätedaten und das Messsystem für die DSC-Experimente sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Proben- sowie Referenztiegel setzen sich aus einem Aluminiumpfännchen (Füllvolumen: 50 μl) und dem dazugehörigen mittig perforierten Aluminiumdeckel zusammen - Abbildung 3.5. Das Loch ($\varnothing = 5 \mu\text{m}$) im Tiegeldeckel gewährleistet, dass entstehende Gase entweichen können. Außerdem kann so die während der Präparation eingeschlossene Luft durch das inerte Spülgas Stickstoff ersetzt werden. Somit werden Reaktionen mit der Luftatmosphäre ausgeschlossen.

Tabelle 3.2: Gerätedaten und Messsystem für die DSC-Experimente

Gerätetyp, Serie, Hersteller	Wärmestrom-DSC, Q100, TA Instruments
Kühleinheit	RCS 90, $T_{\min} \approx -90 \text{ }^\circ\text{C}$
Messatmosphäre im Ofen (Spülgas)	N_2
Durchflussrate des Spülgases	20 [$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$]
Tiegelhersteller	Perkin Elmer
Tiegelmaterial	Aluminium (Innenseite mit Au bedampft)
Tiegeltyp	Deckel: BO 14-3017 Pfännchen: B 700-1014
Kniehebelpresse	Perkin Elmer ID-Nr. 139005
Präzisionsbalkenwaage	Perkin Elmer AD-4 Autobalance

Die Innenseiten des Tiegeldeckels und -bodens sind mit einer PVD-Goldschicht bedampft, um chemische Reaktionen der Proben mit der nativen Oxidschicht des Aluminiums auszuschließen. Die Einwaage der flüssigen sowie der festen Proben erfolgt mit einer Präzisionsbalkenwaage und der Verschluss der Tiegel mit einer Kniehebelpresse. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, werden für D.E.R 332, das Bulkpolymer (Bulk-EP) und das Komposit ($5 \pm 0,5$) mg eingewogen. Für das Zeolithpulver beträgt die Einwaage ($4 \pm 0,5$) mg.

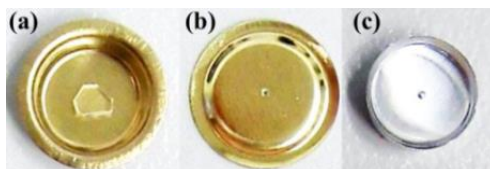


Abbildung 3.5: (a) Tiegel mit Probe (b) Unterseite des Deckels (c) verschlossener Tiegel

Messprogramme:

Zur Charakterisierung des Temperaturverhaltens durchlaufen Probe und Referenz unter Stickstoffatmosphäre die nachstehenden Temperatur-Zeit-Programme (Datensammelrate 0,2 s/Punkt) mit Heiz- und Kühlraten von $\beta = \pm 10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

D.E.R. 332 mit und ohne Zeolithpartikel:

1. Abkühlen auf -80 °C mit -10 K/min
2. Stabilisieren der Temperatur während 15 min
3. Aufheizen auf 130 °C mit 10 K/min (1. Heizlauf)
4. Stabilisieren der Temperatur während 5 min
5. Abkühlen auf -80 °C mit -10 K/min (1. Kühllauf)
6. Zweimalige Wiederholung der Schritte 2 bis 5 für einen 2. und 3. Heiz- bzw. Kühllauf

Reaktivsystem während der Vernetzung (RTV & NV), Bulkpolymer sowie Komposit:

1. Abkühlen auf -80 °C mit -10 K/min
2. Stabilisieren der Temperatur während 10 min
3. Aufheizen auf 220 °C mit 10 K/min (1 Heizlauf)
4. Stabilisieren der Temperatur während 1 min

Maximal vernetztes Bulkpolymer sowie Komposit (= trockene Referenz für Alterung), ebenso wassergesättigtes und rückgetrocknetes Polymer und Komposit:

1. Abkühlen auf -90 °C mit -10 K/min
2. Stabilisieren der Temperatur während 10 min
3. Aufheizen auf 200 °C mit 10 K/min
4. Stabilisieren der Temperatur während 10 min
5. Abkühlen auf -90 °C mit -10 K/min (1. Kühllauf)
6. Zweimalige Wiederholung der Schritte 2 bis 5 für einen 2. und 3. Heiz- bzw. Kühllauf

3.2 Dichte und Oberflächenbestimmung

In dieser Arbeit spielen die Ermittlung der Dichte sowie der Oberfläche für die Charakterisierung des verwendeten beta-BEA Zeoliths eine wichtige Rolle. Die Synthese von Zeolithen wird vorrangig in der Patentliteratur beschrieben, wobei zur weiteren Charakterisierung oft nur Elementaranalysen und Röntgendiffraktometrie zum Einsatz kommen. Eine präzise Strukturaufklärung ist für viele Zeolithe aufwändig, da die Teilchengrößen im nm- μ m Bereich liegen und die Porenstruktur in der Regel sehr komplex und verwachsen ist. An dieser Stelle sollen die Methoden vorgestellt werden, mit denen die begrenzten Herstellerangaben über den ausgewählten beta-BEA Zeolith erweitert werden.

Mittels N_2 -Adsorption werden die Zugänglichkeit und das Volumen der Zeolithporen geprüft. Dies ist ein wichtiger Aspekt, um abschätzen zu können, ob es für andere Stoffe geometrisch möglich ist, in die Poren und Kanäle der Zeolithstruktur einzudringen. Das Porensystem könnte zudem mittels konkurrierender Adsorption und anschließender temperaturprogrammierter Desorption einer Kohlenwasserstoffmischung ausführlicher untersucht werden. Darauf wird hier jedoch verzichtet, da der Fokus dieser Dissertation *nicht nur* auf der Charakterisierung der Nanopartikel liegt. Da die ermittelte Porosität das Verhältnis von Hohlraum- zu Gesamtvolumen des Stoffes darstellt, hat sie einen großen Einfluss auf die Dichte des Materials. Aus diesem Grund wird auch die Massendichte des verwendeten Zeoliths mittels Pyknometrie festgestellt.

3.2.1 Pyknometrie

Ein Pyknometer (vgl. Abbildung 3.6) ermöglicht die Bestimmung der Dichte von Festkörpern und Flüssigkeiten durch Wägung. Das Volumen des Glaskolbens ist geeicht und wird über einen Schliffstopfen mit Kapillare verschlossen. Dadurch wird ein präzises, reproduzierbares Flüssigkeitsvolumen eingestellt. Über die Verdrängung von bidestilliertem Wasser durch das Zeolithpulver wird auf dessen Dichte ρ_{Zeo} geschlossen. Die H_2O -Moleküle sind dabei klein genug, um in die hydrophile Zeolithstruktur einzudringen. Es werden aber nur zugängliche Poren und Kanäle penetriert, weshalb geschlossene Hohlräume zu nicht vermeidbaren Fehlern bei der Dichtebestimmung führen.



Abbildung 3.6: Pyknometer nach Gay-Lussac [76]

Vorgehensweise:

Das Pyknometer wird vor seiner Verwendung gründlich gesäubert und getrocknet. Dann wird die Leermasse m_{Pykno} des Pyknometers bestimmt. Anschließend wird der Kolben mit destilliertem Wasser so hoch gefüllt, dass beim festen Einsetzen des Glasstopfens ein Teil der Flüssigkeit durch die Kapillare austritt. Wenn die Außenseite abgetrocknet ist und der Kolben sowie die Kapillare blasenfrei gefüllt sind, kann das H₂O-gefüllte Pyknometer gewogen werden ($m_{Pykno+H_2O}$).²⁰ Anschließend wird der Glaskolben geleert, getrocknet und m_{Pykno} wieder überprüft. Dann wird das unbehandelte Zeolithpulver (Lieferzustand) ins Pyknometer gegeben und $m_{Pykno+Zeo}$ wird bestimmt. Danach wird das übrige Kolbenvolumen mit bidestilliertem Wasser gefüllt. Die Zeolith-Wasser-Suspension wird für 15 min in ein Ultraschallbad gegeben, um Agglomerate zu verkleinern und dem Wasser Gelegenheit zu geben, in die Poren vorzudringen. Für alle Messungen wird wegen der Temperaturabhängigkeit der Dichte die Temperatur des destillierten Wassers in einem Referenzkolben, welcher auch im Ultraschallbad stand, notiert ($T_{Wasser} = (25 \pm 0,3) \text{ }^\circ\text{C}$). Schließlich kann $m_{Pykno+Zeo+Wasser}$ bestimmt werden. Mit der Dichte des Wassers ρ_{Wasser} bei gegebener Temperatur kann schließlich auch bei unbekanntem Pyknometervolumen über die Verdrängung des bidestillierten Wassers durch das Zeolithpulver die Dichte des Zeoliths ρ_{Zeo} berechnet werden:

$$\rho_{Zeo} = \frac{(m_{Pykno+Zeo} - m_{Pykno})}{(m_{Pykno+Wasser} - m_{Pykno}) - (m_{Pykno+Zeo+Wasser} - m_{Pykno+Zeo})} \cdot \rho_{Wasser} \quad (3.5)$$

Das Volumen eines Pyknometers bei Standardbedingungen wird oft durch den Hersteller bestimmt und ist in das Pyknometer eingeschliffen. Hier wird die Zeolithdichte mit Gleichung (3.5) berechnet und das geeichte Pyknometervolumen nur zu Kontrollzwecken verwendet. Zudem befinden sich Markierungen am Hals des Glaskolbens sowie am Stopfen, damit zur reproduzierbaren Dichtebestimmung dieselbe Position wie bei der herstellerseitigen Volumenbestimmung genutzt wird.

Gaspyknometer:

Die Dichtemessungen mittels Gaspyknometer werden durchgeführt, um die Ergebnisse, die das klassische Gay-Lussac-Pyknometer liefert, zu verifizieren. Die Dichtebestimmung des unbehandelten Zeolithpulvers (Lieferzustand) erfolgt über die Verdrängung von Gasvolumen durch den Festkörper in der Messkammer. Hierbei wird der Volumenunterschied des Prüfgases im Vergleich zu einer leeren Referenzkammer gemessen. Es werden Inertgase (hier: He) verwendet, deren Durchmesser klein genug ist, um auch in poröse Materialien eindringen zu können. Die Untersuchungen erfolgen an dem Gerät AccuPyc II 1340 von Micromeritics.²¹ Durch die Automatisierung des Messgerätes ist es möglich, eine Messreihe so lange laufen zu lassen, bis sich ein konstanter Gleichgewichtsdruck p_{GG} einstellt. In Abbildung 3.7 ist der schematische Aufbau des Gaspyknometers gezeigt. Es besitzt eine Proben- und eine Expansionskammer (Referenzvolumen), deren Volumina (V_{Kammer} , V_{Ref}) durch Kalibrierung bekannt sind. Nach Einbringen des Zeolithpulvers

²⁰ Es empfiehlt sich etwas abzuwarten und zu prüfen, ob der Wasserpegel am Ende der Kapillare stabil ist.

²¹ An dieser Stelle sei Herrn Ludovic Krogh für die Umsetzung der Messungen gedankt.

der Masse m_{Zeo} wird die Apparatur für zwölf Stunden evakuiert (Feinvakuum), damit vorhandene niedermolekulare Substanzen desorbieren. Zur Messung muss die Probenkammer einen höheren Druck aufweisen, als die Referenzkammer. Daher wird nach der Evakuierung das Zwischenventil zwischen beiden Kammern geschlossen, bevor das Ventil für den Gaseinlass geöffnet wird und Helium in die Probenkammer strömt. Durch das eingeleitete Gas erhöht sich der Druck in der Probenkammer und bei Erreichen des konstanten Messdrucks p_{Mess} wird der Gaseinlass geschlossen. Die Öffnung des Zwischenventils bewirkt eine Gasexpansion in das Referenzvolumen. Der damit einhergehende Druckabfall in der Probenkammer wird erfasst, bis sich in beiden Kammern ein konstanter Gleichgewichtsdruck p_{GG} einstellt. Nach der Messung wird der Gasauslass geöffnet bis in der Apparatur Umgebungsdruck herrscht. In Tabelle 3.3 sind alle Messparameter zusammengestellt.

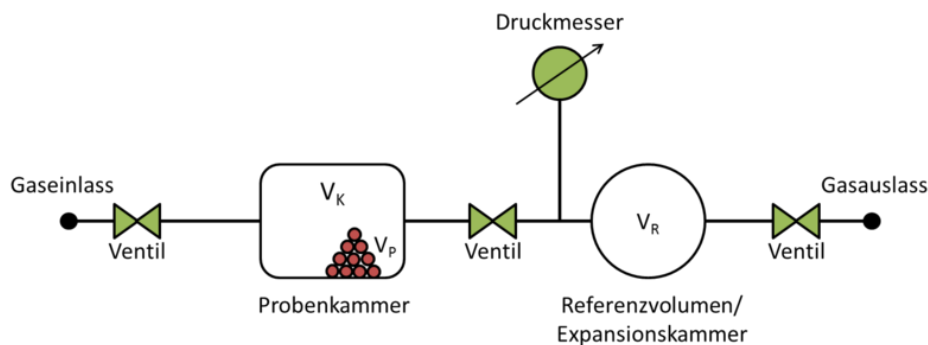


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau eines Gaspyknometers zur Volumen- und Dichtebestimmung [77]

Das Feststoffvolumen des Zeoliths V_{Zeo} ergibt sich schließlich über die geräteinterne Berechnung zu:

$$V_{Zeo} = V_{Kammer} - \frac{p_{GG}}{p_{Mess} - p_{GG}} \cdot V_{Ref} \quad (3.6)$$

Die Zeolithdichte ρ_{Zeo} folgt somit aus:

$$\rho_{Zeo} = \frac{m_{Zeo}}{V_{Zeo}} \quad (3.7)$$

Tabelle 3.3: Gerätedaten und Messparameter für die Dichtebestimmung mittels Gaspyknometer

Messgerät, Hersteller	AccuPyc II 1340, Micromeritics
Analysegas	He
Messtemperaturen	27,2-27,4 [°C] und 28,2-30,1 [°C]
Anzahl an Messzyklen	10 bzw. 100
p_{Mess}	2,39 [bar]
p_{GG}	1,27 [bar]
m_{Zeo}	(1,3 ± 0,05) [g]

3.2.2 Gassorptionsanalyse

Unter Verwendung der Gassorptionsanalyse können die spezifische Oberfläche (specific surface area, SSA) und die Porengrößenverteilung (pore size distribution, PSD) von porösen sowie nichtporösen Materialien gemessen werden, weshalb sich die Methode insbesondere zur Charakterisierung von Schaumstoffen und Pulvern [78] etabliert hat.

Für die verwendeten hochporösen Zeolithpartikel (= Adsorbens) werden die Adsorptions- bzw. Desorptionsisothermen von Stickstoff (= Adsorbat) bei einer Temperatur von 77 K und über einen Relativdruckbereich von 10^{-7} bis 1 (p/p_0 , mit p_0 = Sättigungsdampfdruck) gemessen. Hierzu kommt als Analyseverfahren die BET-Methode zum Einsatz.²² Der gasförmige Stickstoff wird über die Zeolithpartikel geleitet. Ein nachfolgendes Absenken des Drucks in der Apparatur bewirkt eine teilweise Desorption des an der Oberfläche adsorbierten N_2 . Mit diesen Informationen kann die Adsorptions-Desorptions-Isotherme bestimmt werden. Die Adsorptions- und Desorptionszweige sind aufgrund einer Hysterese in vielen Fällen nicht identisch. Solange der Sättigungsdampfdruck nicht erreicht wird, findet keine Kondensation des N_2 statt. Diese würde das Messergebnis korrumpieren.

Experimente zur CO_2 - bzw. Ar-Sorption werden in dieser Arbeit nicht durchgeführt, da es lediglich darum geht, die begrenzten Herstellerangaben über den verwendeten beta-BEA Zeolith zu erweitern. Details zu den Parametern sowie den Vor- und Nachteilen der Gassorptionsanalyse mit verschiedenen Adsorbaten können in [78-81] nachgelesen werden.²³ Die gemessene Isotherme kann nach der Definition der IUPAC (internationale Union für pure und angewandte Chemie) in sechs Hauptgruppen mit zwei Untergruppen gemäß dem Porenvolumen und der Wechselwirkung zwischen Gas und Feststoff unterteilt werden. Es werden dabei drei Porenkategorien unterschieden [78]:

- Mikroporen: Porenweite < 2 nm
- Mesoporen: Porenweite 2-50 nm
- Makroporen: Porenweite > 50 nm

²² BET steht für die Nachnamen der Entwickler des BET-Modells: S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller

²³ Es sei angemerkt, dass N_2 trotz seines Quadrupolmoments verwendet wird. Es können also N_2 -Moleküle in unterschiedlichen Orientierungen, entsprechend dem energetischen Minimum zwischen dem Quadrupolmoment des N_2 und den Oberflächenatomen des Zeoliths, adsorbieren. Dadurch kann die Berechnung der spezifischen Oberfläche σ_m , basierend auf der bedeckten Zeolith-Querschnittsfläche durch die gemessene Adsorbatmenge zu ungenauen Werten führen. Außerdem müssen, insbesondere bei niedrigem Druck, lange Ausgleichzeiten für die Stickstoffsorptionsmessungen berücksichtigt werden. Eine zu kurze Ausgleichszeit kann bei einem bestimmten Druck zu einer falschen Quantifizierung der Adsorptionsaufnahme führen, was schließlich zu falschen SSA- und PSD-Werten führt [81, 82].

Abbildung 3.8 zeigt, wie die Form von Isothermen und die korrelierenden Hauptporengrößen nach der IUPAC beschrieben werden. Nichtporöse oder makroporöse Materialien können eine Isotherme vom Typ II oder III aufweisen. Der Punkt B (vgl. Typ II) charakterisiert die Adsorption einer vollständigen monomolekularen Adsorbatschicht. Typ III und V treten selten auf und beschreiben schwache Adsorbat-Adsorbens Wechselwirkungen, sodass sich keine geschlossene Monolage ausbildet (kein Punkt B). Typ VI zeigt eine stufenweise Adsorption mehrerer Monolagen [78].

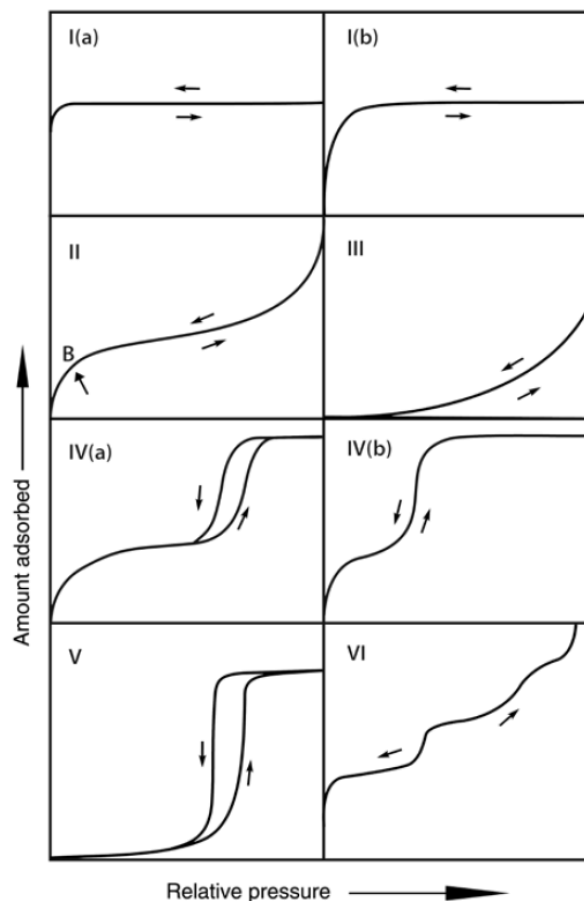


Abbildung 3.8: Einstufung von Adsorptions- und Desorptionsisothermen nach der IUPAC-Deklaration [78]

In dieser Arbeit spielen die Isothermen I (b) und IV (a) eine wichtige Rolle. Die Typ I Isotherme wird von mikroporösen Substanzen wie Aktivkohle oder Molekularsiebzeolithen hervorgerufen. Wenn sich die adsorbierte Menge nach Füllung der Mikroporen einem Grenzwert nähert, zeigt die Isotherme ein nahezu horizontales Plateau. Die Mikroporen mit molekularen Abmessungen ($\varnothing < 0,7$ nm) werden bereits bei kleinem p/p_0 -Verhältnis gefüllt, wodurch sich die scharfe Krümmung der I (a) Isotherme ergibt. Typ I (a) repräsentiert Materialien mit hauptsächlich engen Mikroporen ($\varnothing < 1$ nm). Typ I (b) Isothermen treten bei Materialien mit breiterer Porengrößenverteilung auf. Reicht die Verteilung der Porenradien in den Mesoporenbereich

(\varnothing 2-50 nm) hinein, wird die Kapillarkondensation²⁴ und somit eine Hysterese begünstigt (vgl. Typ IV (a), V). Das Adsorptionsverhalten in den Mesoporen wird durch adsorptive Wechselwirkungen zwischen Adsorbat (N_2) und Adsorbens (Zeolith) sowie durch die Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen im kondensierten Zustand bestimmt. Auf die Mono- und Multischicht-Adsorption an den Porenwänden folgt die Kondensation. Die Isotherme vom Typ IV zeigt daher zunächst einen steilen Anstieg und bei höherem p/p_0 -Verhältnis, also vor dem Erreichen der Kondensation, ein Plateau (ähnlich wie Typ I). Im Gegensatz zu Typ I ergibt sich im weiteren Verlauf (vgl. IV (a)) durch die Präsenz von Porendurchmessern bis 4 nm eine schmale H1 Hysterese (vgl. Abbildung 3.9). Die IUPAC identifiziert fünf Hauptformen der Hysterese, die in Abbildung 3.9 dargestellt sind. Diese Formen liefern weitere Informationen über die Porengröße und -geometrie. H1 ist typisch für mesoporöse Materialien mit enger Porengrößenverteilung und gleichmäßiger Porengeometrie, wie dem verwendeten Zeolithtyp - Abschnitt 4.2.1. Die schmale, steile Schleife mit fast parallel verlaufendem Adsorptions- und Desorptionsast resultiert aus einer verzögerten Kondensation bei der Adsorption. Die Metastabilität der adsorbierten Mehrfachsicht von Gasatomen in zylindrischen Poren besteht zwischen dem Anfangspunkt der Hysterese und dem weiter rechts liegenden steilen Anstieg des Adsorptionszweigs. Zwischen Anfangs- und Endpunkt der Hysterese befinden sich Adsorbatschicht und Gas in einem metastabilen Gleichgewicht [78].

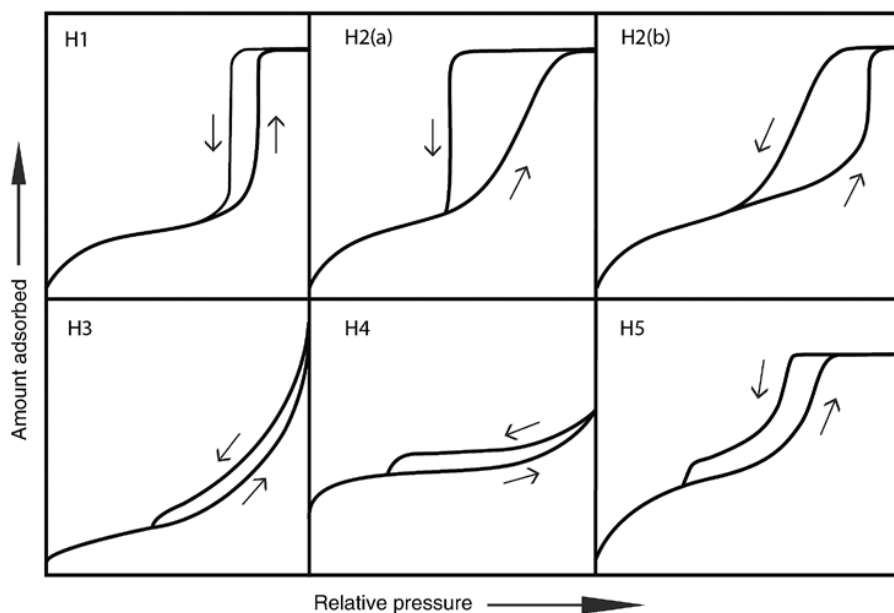


Abbildung 3.9: Klassifizierung der Hysterese-Typen gemäß IUPAC [78]

²⁴ Das Gas kondensiert in der Pore unterhalb des Gassättigungsdrucks p_0 zu einer flüssigkeitsähnlichen Phase. Eine solche Kapillarkondensation führt zu reproduzierbaren Hysteresen. In einer offenen Pore ist die verzögerte Kondensation das Ergebnis der Metastabilität der adsorbierten Mehrfachsicht. Der Adsorptionszweig der Hysterese ist also nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Da die Verdampfung keine Keimbildung beinhaltet, entspricht der Desorptionszweig einem reversiblen Flüssigkeit-Dampf-Übergang. Wenn die Poren also mit flüssigkeitsartigem Kondensat gefüllt sind, stellt sich am Desorptionszweig ein thermodynamisches GG ein. Bei komplexeren Porenstrukturen hängt die Desorption von Netzwerkeffekten und Porenblockierung durch enge Porenhälse ab.

Die Hysterese H2 (a) resultiert aus komplexeren Porenstrukturen und hat einen ausgeprägt steilen Desorptionszweig, der beispielsweise aus einer Porenblockade durch enge Porenhälse resultiert. Dies ist ebenfalls bei H2 (b) der Fall, aber hier ist die Größenverteilung der Porenhälse viel größer. Hysteresen vom Typ H3 charakterisieren nicht-starre Aggregate plattenartiger Partikel oder auch Porennetzwerke aus Makroporen, die nicht vollständig mit Kondensat gefüllt sind. Mikro- und gleichzeitig mesoporöse Materialien können auch eine H4 Hysterese aufweisen. Sie werden bei aggregierten Kristallen von Zeolithpartikeln, einigen mesoporösen Zeolithen und mikro- bis mesoporösen Kohlenstoffen gefunden. Die Hysterese H5 ist mit bestimmten Porenstrukturen verbunden, die sowohl offene als auch teilweise blockierte Mesoporen enthalten (z. B. verstopfte Kieselsäuren).

An dieser Stelle sollte nur ein Einblick in die Thematik gegeben werden und insbesondere die relevanten Isothermen und Hysteresen vorgestellt werden. Weitere Details zur Analyse von Porenstrukturen sowie Porenfüllmechanismen sind in [78, 79, 83, 84] zu finden.

Einen mathematischen Ansatz zur Berechnung der spezifischen Oberfläche (SSA) aus einer Isotherme liefert die Theorie der BET-SSA [82]. Brunauer, Emmett und Teller zeigten [82], dass sich die Isotherme zunächst einem Grenzwert nähert, um danach erneut anzusteigen. Der erneute Anstieg beruht auf einer Mehrschichtadsorption. Dabei bildet jedes adsorbierte Molekül die Grundlage für die Adsorption eines weiteren Moleküls. Es wird schließlich der sogenannte Bedeckungsgrad Θ definiert. Er beschreibt die Beziehung eines Volumens $V_{Adsorbat}$ an adsorbierten Gasmolekülen dividiert durch das Volumen V_{mono} des adsorbierten Gases, wenn die gesamte Adsorbensfläche (Zeolithoberfläche) mit einer vollständigen Monolage an Gasmolekülen bedeckt ist:

$$\Theta = \frac{V_{Adsorbat}}{V_{mono}} = \frac{C_{BET}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left(1 + \frac{p}{p_0} \cdot (C_{BET} - 1)\right)} \quad (3.8)$$

Mit	Θ	Bedeckungsgrad [-]
	$V_{Adsorbat}$	Volumen an adsorbierten Gasmolekülen [ml]
	V_{mono}	Volumen einer vollständigen Monolage an Gasmolekülen [ml]
	C_{BET}	spezifische Kondensationswärme (Konstante) des Adsorbats [-]
	p	Partialdampfdruck des Gases im GG bei 77,4 K [Pa]
	p_0	Sättigungsdampfdruck des adsorbierten Gases [Pa]

Gleichung (3.8) beschreibt eine S-förmige Isotherme (vgl. auch Langmuir-Isotherme in [85]). Sie wird üblicherweise für die Analyse umgeordnet:

$$\frac{1}{V_{Adsorbat} \left(\frac{p_0}{p} - 1\right)} = \frac{C_{BET} - 1}{C_{BET} \cdot V_{mono}} \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{1}{C_{BET} \cdot V_{mono}} \quad (3.9)$$

Gleichung (3.9) kann als Gerade aufgetragen werden mit $\left[V_{\text{Adsorbat}} \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right) \right]^{-1}$ auf der y-Achse und p/p_0 auf der x-Achse gemäß den experimentellen Ergebnissen. Diese Auftragung wird als BET-Darstellung bezeichnet. Die lineare Beziehung zwischen linker und rechter Seite von Gleichung (3.9) wird im BET-Diagramm für p/p_0 -Werte zwischen etwa 0,05 bis 0,35 eingehalten. Der y-Achsenabschnitt beträgt $1/(C_{\text{BET}} \cdot V_{\text{mono}})$ und die Steigung der Geraden $(C_{\text{BET}} - 1)/(C_{\text{BET}} \cdot V_{\text{mono}})$. Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt können also die beiden Konstanten V_{mono} und C_{BET} bestimmt werden. Nach der BET-Theorie hängt der Parameter C_{BET} exponentiell mit der Adsorptionsenergie der Monoschicht zusammen und sollte im Bereich von etwa 2 bis 150 liegen [78]. Die spezifische BET-Oberfläche $O_{\text{spez,BET}}$ kann mittels Gleichung (3.10) berechnet werden.²⁵

$$O_{\text{spez,BET}} = \frac{V_{\text{mono}} \cdot N_A \cdot A_{\text{Molekül}}}{m_{\text{Probe}} \cdot V_{\text{molar,Adsorbat}}} \quad (3.10)$$

Mit	$O_{\text{spez,BET}}$	gesamte spezifische Oberfläche des Adsorbens [m ² /g]
	V_{mono}	Volumen des Adsorbats bei einer Monoschichtbedeckung [m ³]
	N_A	Avogadro-Konstante [1/mol]
	$A_{\text{Molekül}}$	Fläche, die ein Gasmolekül auf der Oberfläche des Adsorbens einnimmt [m ²]
	m_{Probe}	Masse des Probenmaterials [g]
	$V_{\text{molar,Adsorbat}}$	molares Volumen des Adsorbats, $V_{\text{molar,Adsorbat}} = M_{\text{Adsorbat}}/\rho_{\text{Adsorbat}}$ [m ³ /mol]
	ρ_{Adsorbat}	Dichte des Adsorbats [g/m ³]
	M_{Adsorbat}	Molmasse des Adsorbats [g/mol]

Die Anwendung der BET-Theorie ist allerdings fehlerbehaftet, wenn das untersuchte Material vorwiegend Mikroporen aufweist, weil bei sehr engen Poren kein unabhängiges Monoschichtwachstum möglich ist. Die resultierende BET-SSA wird dann überschätzt. Daher wird eine ergänzende Datenanalyse mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (density functional theory, DFT) durchgeführt [86]. Welche verschiedenen Annahmen und Parameter den einzelnen DFT-Modellen zu Grunde liegen, kann in [79, 86, 87] nachgelesen werden.

In dieser Arbeit wird auf die Erfahrung der Mitarbeiter des Bereichs Energiematerialien des Leibniz-Instituts für Neue Materialien in Saarbrücken (Leitung Prof. Dr. V. Presser) gesetzt. Herrn Jäckel sei für die Durchführung der Messungen gedankt. Die BET-SSA wird mit der Software ASiQwin mittels Mehrpunkt-Anpassung im relativen Druckbereich von 0,005-0,08 mit sieben aufeinanderfolgenden Punkten mit Korrelationskoeffizienten zwischen 0,999993 und 1 bestimmt. Für die DFT-basierte Oberfläche (DFT-SSA) wurde ein Kernel für Zeolithe unter der Annahme von zylindrisch geformten Poren benutzt.

²⁵ Um den Platzbedarf $A_{\text{Molekül}}$ eines Moleküls (A_{N_2}) zu bestimmen, wird beispielsweise die Annahme einer hexagonal dichtesten Packung der adsorbierten Teilchen unter Berücksichtigung ihres Van-der-Waals-Radius getroffen.

3.3 Spektroskopische Methoden

In diesem Unterkapitel werden ausgewählte Informationen zu den verwendeten spektroskopischen Methoden gegeben. Die NMR- und IR-Spektroskopie kommen vorwiegend zur Aufklärung der chemischen Strukturen (Zeolithpartikel, Monomere, Vernetzungsreaktionen) zum Einsatz. Die ESI-Massenspektroskopie spielt eine Rolle bei der Identifikation von Nebenprodukten in den Monomeren und deren Einfluss auf die Desorption aus dem ausgehärteten Polymer / Komposit. Die dielektrische Spektroskopie dient insbesondere der Beurteilung der thermischen Konditionierung des Zeoliths sowie der Bewertung des Reaktionsfortschrittes.

3.3.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die Kernspinresonanz (NMR, nuclear magnetic resonance) ist eine spektroskopische Methode zur Untersuchung der elektronischen Umgebung von Atomen und deren Wechselwirkungen mit benachbarten Atomen. Die Methode ist somit prädestiniert für eine Strukturaufklärung mit atomarer Auflösung. Die Grundlage bildet die magnetische Kernresonanz. Die Probe befindet sich hierbei in einem starken, statischen Hauptmagnetfeld. Zudem wird ein hochfrequentes elektromagnetisches Feld angelegt, um eine resonante Wechselwirkung mit bestimmten Atomkernen zu erzeugen. Der Messaufbau ist schematisch in der linken Abbildung 3.10 gezeigt. Wenn ein Resonanzfall vorliegt, verändert sich messbar die Stromstärke, die zum Aufbau des Wechselfeldes nötig ist, da die Probe Energie aus dem elektromagnetischen Wechselfeld aufnimmt. Die Resonanzfrequenzen liegen im Radiowellen-Bereich, typischerweise zwischen 300 MHz und 1000 MHz [88]. In dieser Arbeit wird die flüssig-NMR verwendet, wobei die Proben in Deuteriochloroform (CDCl_3) gelöst werden.

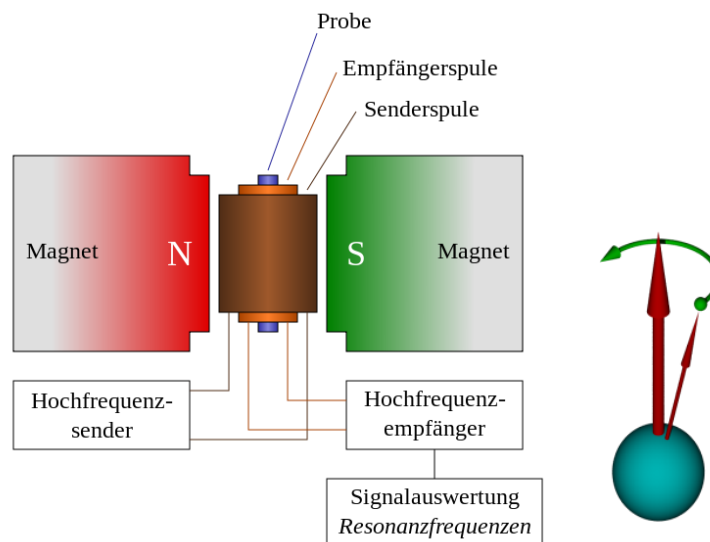


Abbildung 3.10: Links: Schematische Darstellung des Aufbaus eines NMR-Spektrometers [89]
 Rechts: Schema zur Präzession eines Atomspins um ein externes Magnetfeld [89]

Atomkerne, die über einen Kernspin verfügen (Kernspinquantenzahl $I \neq 0$), haben als rotierende Ladungsträger wegen ihres Drehimpulses P ein magnetisches Moment μ . Dieses magnetische Moment kann in einem äußeren Magnetfeld nur bestimmte Orientierungen einnehmen (vgl. Quantenmechanik). Zu jeder Kernspinquantenzahl I existiert eine Anzahl von $2I+1$ Orientierungen. Jeder dieser Orientierungen ist eine magnetische Kernspinquantenzahl m zugeordnet. Für den ^1H -Kern mit einer Kernspinquantenzahl $I = 1/2$ ergeben sich somit zwei Orientierungen mit $m = +1/2$ und $m = -1/2$. Sofern kein externes Magnetfeld B_0 angelegt wird, sind die beiden Orientierungszustände „ m “ energetisch gleich. Erst in Gegenwart eines äußeren Magnetfeldes entstehen die notwendigen Energiedifferenzen (Zeeman-Niveaus). Zum Kernspin-Übergang vom energieärmeren in den energiereicheren Zustand muss exakt jene Energie aufgebracht werden, die der Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen entspricht. Die Höhe des benötigten Energiebetrages ist dabei von der Stärke des Magnetfeldes und dem gyromagnetischen Verhältnis γ des Atomkerns abhängig. Der Atomkern muss also innerhalb des statischen Magnetfeldes mit einer elektromagnetischen Welle einer ganz bestimmten Frequenz (Larmor-Frequenz ω) bestrahlt werden, damit es zur Resonanzabsorption kommt. Die Basis der NMR-Messungen bildet schließlich die resultierende Präzessionsbewegung (vgl. rechte Abbildung 3.10), die der Kernspin um die Richtung des äußeren hochfrequenten Magnetfeldes mit der charakteristischen Larmor-Frequenz ω durchführt.

Es wurde bereits angemerkt, dass nur Isotope untersucht werden können, die im Grundzustand einen von Null verschiedenen Kernspin, also ein magnetisches Moment besitzen (z. B. ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O). Dabei ist vorteilhaft, dass das ^1H -Wasserstoffisotop mit 99,98 % eine sehr hohe natürliche Häufigkeit besitzt. Im Gegensatz dazu hat z. B. das Isotop ^{13}C nur eine Häufigkeit von ca. 1,11 % [88].

Einflüsse auf das Resonanzverhalten:

Würden alle ^1H -Atome die gleiche Larmor-Frequenz besitzen, so wäre die ^1H -NMR-Spektroskopie für die Strukturaufklärung nicht von Interesse. Es ist daher entscheidend, dass das Hauptmagnetfeld durch die Induktionswirkung der Elektronen und durch die elektromagnetischen Felder der benachbarten Atomkerne lokal abgeschwächt oder verstärkt wird. Die gemessenen Resonanzfrequenzen hängen also von den individuellen, lokalen Magnetfeldern ab. Wird beispielsweise das Magnetfeld am untersuchten Atomkern durch die ihn umgebende Elektronenverteilung abgeschwächt, so besitzt dieser Kern eine gute „magnetische Abschirmung“. Die auf dieser Abschirmung basierte Verschiebung der Resonanzlinie - gegenüber der Resonanzlinie des isolierten Atomkerns - wird chemische Verschiebung genannt. Sie ist charakteristisch für die chemische Umgebung des betrachteten Atomkerns. Zudem ist die Intensität einer Resonanzlinie in der Regel proportional zur Anzahl der verursachenden Atomkerne. Die Atomkerne können auch über ihre chemischen Bindungen miteinander wechselwirken. Diese Kopplung verursacht die Aufspaltung einer Resonanzlinie in sogenannte „Multipletts“. Nachfolgend werden einige ausgewählte Phänomene beschrieben, die einen Einfluss auf das am Atomkern anliegende Magnetfeld nehmen. Umfassendere Erklärungen und Beispiele können in [88] nachgelesen werden.

Ringstromeffekt: vgl. Abbildung 3.11

Der Ringstromeffekt in aromatischen Strukturen (wie dem verwendeten D.E.R. 332) zählt zu den Anisotropie-Effekten. Das extern angelegte Magnetfeld B_0 induziert in der π -Elektronenwolke einen Ringstrom und somit ein zusätzliches Magnetfeld B^* . Innerhalb des Ringes ist das induzierte Magnetfeld B^* entgegen B_0 gerichtet, wodurch eine stärkere Abschirmung vorliegt. Außerhalb des Ringes verläuft das induzierte Magnetfeld B^* parallel zu B_0 und verstärkt dieses lokal. Die Abschirmung ist folglich schwächer, weshalb die Aromaten-Protonen hohe chemische Verschiebungen (ca. 6,5-8,5 ppm) aufweisen.

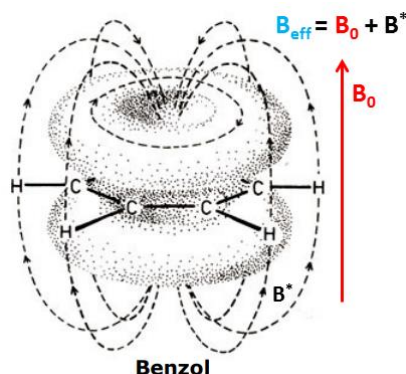


Abbildung 3.11: Ringstromeffekt in Aromaten, nach [90]

B_{eff} = effektives Magnetfeld, B_0 = extern angelegtes Magnetfeld, B^* = induziertes Magnetfeld

Induktiver Effekt:

Der in der linken Abbildung 3.12 gezeigte Molekülausschnitt zeigt ein Wasserstoffatom, das an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, welches wiederum mit einem Sauerstoffatom verbunden ist.²⁶ Das O-Atom ist elektronegativer als das C-Atom (-I-Effekt), wodurch die Bindung zum O-Atom hin polarisiert wird. Die dadurch am C-Atom erniedrigte Elektronendichte hat auch Auswirkungen auf das H-Atom, welches dann von einer weniger dichten Elektronenhülle umgeben ist. Somit ist das H-Atom wegen der Präsenz des Sauerstoffatoms weniger stark gegen das äußere Magnetfeld B_0 abgeschirmt. Das externe Magnetfeld B_0 wird zwar weiterhin geschwächt, aber weniger stark als wenn kein O-Atom in der Nachbarschaft wäre. Somit wird ein niedrigeres Magnetfeld benötigt, um den Resonanzfall zu erreichen, als wenn statt des O-Atoms ein C-Atom vorliegen würde. Die chemische Verschiebung des H-Atoms steigt dadurch.

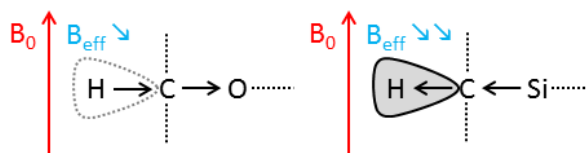


Abbildung 3.12: Induktive Effekte: links: Der -I-Effekt des O-Atoms erniedrigt die Elektronendichte am H-Atom
rechts: Der +I-Effekt des Si-Atoms erhöht die Elektronendichte am H-Atom

²⁶ Ein solcher Molekülausschnitt liegt auch in den drei verwendeten Monomeren vor.

In der rechten Abbildung 3.12 ist der umgekehrte Fall gezeigt. Das Si-Atom ist elektropositiver als das C-Atom (+I-Effekt). Daher steigt die Elektronendichte am C- und am H-Atom, und das H-Atom ist gegenüber dem äußeren Magnetfeld B_0 stärker abgeschirmt. Es wird also im Vergleich zum zuvor diskutierten Fall mehr Energie benötigt, um den Resonanzfall zu erhalten. Die chemische Verschiebung des H-Atoms fällt deswegen niedriger aus.

Messparameter:

Für die flüssige ^1H -NMR (Magnet System 400 MHz Ultra shield plus, 400 MHz, Bruker BioSpin mit Fourier-Transformations-Technik) wird in dieser Arbeit mit dem deuterierten Lösungsmittel CDCl_3 gearbeitet. Die Monomere mit und ohne Zeolithpartikel werden direkt in das Lösungsmittel gegeben. Die ausgehärteten Polymer- und Kompositproben werden zunächst in CH_2Cl_2 gegeben und nach 24 h über Filterpapier abgegossen. Das Dichlormethan wird anschließend mittels Rotationsverdampfer entfernt, und die verbleibenden Moleküle des Effusats werden in CDCl_3 wieder aufgelöst. Grundsätzlich stehen für NMR-Analysen verschiedene Lösungsmittel zur Auswahl. Dabei besitzt jedes Lösungsmittel individuelle Vor- und Nachteile. Die chemische Verschiebung von CDCl_3 kann beispielsweise mit der Verschiebung von aromatischem Wasserstoff zusammenfallen. Das Lösungsmittel DMSO d_6 zeigt hingegen eine chemische Verschiebung, die sich nicht mit den aromatischen Wasserstoffatomen überlagert, dafür ist dieses Lösungsmittel sehr hygroskopisch. Somit finden sich häufig Wasserspuren im DMSO d_6 , welche die NMR-Linien von Funktionalitäten verfälschen, die gerne Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Da in dieser Arbeit gerade die H-Brückenbindungen eine wichtige Rolle spielen, wird CDCl_3 als Lösungsmittel bevorzugt. Alle NMR-Spektren werden bei Raumtemperatur aufgenommen. In diesem Zusammenhang gilt Herrn Devid Hero und Herrn David Hafner vom Lehrstuhl für organische Chemie von Herrn Professor Dr. Wenz (Universität des Saarlandes, Saarbrücken) ein großer Dank für die Durchführung der Experimente und die Unterstützung bei der Auswertung der Ergebnisse.²⁷

²⁷ Es wurde auch versucht, mit Hilfe der ^{15}N -NMR das Monomer Jeffamine D-230 zu untersuchen, allerdings war die Konzentration des ^{15}N -Isotops (natürliche Häufigkeit: 0,337-0,422 %) zu gering, um verwertbare Spektren zu erhalten.

3.3.2 Elektrosprayionisations-Massenspektroskopie (ESI-MS)

Die Elektrosprayionisation stellt eine Technik zur Erzeugung von Ionen dar, deren Masse mit der MS bestimmt wird. Bei der ESI handelt es sich um eine sogenannte "weiche" Ionisierungstechnik, die in der biologischen Massenspektrometrie weit verbreitet ist. Solche weichen / sanften Ionisierungstechniken ermöglichen die Ionisierung großer biologischer Moleküle (z. B. Proteine), ohne diese zu fragmentieren, sodass sie intakt analysiert werden. Dies ist auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Molekülen von großem Interesse. Zunächst sollen die Zusammensetzung und die Molmasse der verwendeten Monomere überprüft werden, da es sich bei diesen um technische Produkte handelt, die Nebenprodukte enthalten können. Derartige Nebenprodukte können nicht unbedingt in das Polymernetzwerk eingebaut werden, weshalb sie unter Verdacht stehen, eine besondere Rolle bei der hydrothermalen Alterung zu spielen. Somit nimmt die ESI-MS ebenfalls eine Schlüsselposition ein, um zur Aufklärung der während der Alterung ablaufenden Prozesse beizutragen. Zu diesem Zweck werden die Stoffe, die nicht in das Netzwerk des Bulkpolymers und des Komposits eingebunden sind, mit Dichlormethan ausgewaschen und anschließend mittels ESI-MS analysiert. Nachfolgend werden kurz die Funktionsprinzipien der Elektrosprayionisation und des Massenspektrometers erläutert. Für detailliertere Informationen können [91-100] hinzugezogen werden.

Elektrosprayionisation:

Abbildung 3.13 zeigt das Funktionsschema der Elektrosprayionisierung mit Massenspektrometrie. Sie basiert auf der Ionisierung der Analytmoleküle und deren Übergang aus der flüssigen Phase in die Gasphase [94-97, 101]. Die Vernebelung der flüssigen Probe erfolgt mit Hilfe von N_2 in ein Hochspannungsfeld. Die an der Kapillarspitze (ESI-Quelle) und der Gegenelektrode angelegte Spannung ist verantwortlich für die feine Zerstäubung des aus der Kapillare austretenden Sprühstrahls und für die effektive Ionisierung der Analytmoleküle. Die dabei entstehende kegelförmige Deformation der Flüssigkeitsoberfläche im elektrischen Feld ist auch als Taylor-Kegel bekannt. Die Deformation ist das Resultat des Kräftegleichgewichts zwischen Gravitation, Oberflächenspannung, innerem hydrostatischen Druck, äußerem Gasdruck und der elektrischen Kraft. Wird eine bestimmte kritische Feldstärke überschritten, so wird der Taylor-Kegel instabil, und es bildet sich an der Kegelspitze ein Flüssigkeitsfaden (Jet), der unmittelbar nach der Emission in ein Aerosol aus feinen, monodispersen, stark unipolar aufgeladenen Tropfen zerfällt (Elektrospray). Die Tröpfchen sind dabei positiv oder negativ geladen, je nach gewähltem Messmodus. In dieser Arbeit wurde im positiven Modus gemessen, wodurch die Tröpfchen protoniert sind. Während sich diese Aerosole ausbreiten, verdampft das Lösungsmittel und der Tropfenradius verkleinert sich bis zum kritischen „Rayleigh-Limit“. Dann zwingt die elektrostatische Abstoßung zwischen den gleich geladenen Ionen die Moleküle auseinander (Coulomb-Explosion). Nach vollständigem Verdampfen und Absaugen des Lösungsmittels liegen die geladenen Teilchen schließlich gasförmig in der Ionenquelle vor. Bei Molekülen mit großer Molekülmasse (Proteine, Peptide, Oligomere) entstehen nicht nur einfach (Ladung $z = 1$), sondern auch mehrfach (z. B. $z = 2-100$) geladene Molekülionen, die anschließend durch ein elektrisches Feld beschleunigt und dann mit konventionellen Massenanalytoren detektiert werden [92-95, 97]. In dieser Arbeit geschieht dies über einen

Quadrupol; es sind aber auch andere Methoden wie Ionenfallen, TOF (time of flight) sowie Fourier-Transformations-Instrumente in Gebrauch.

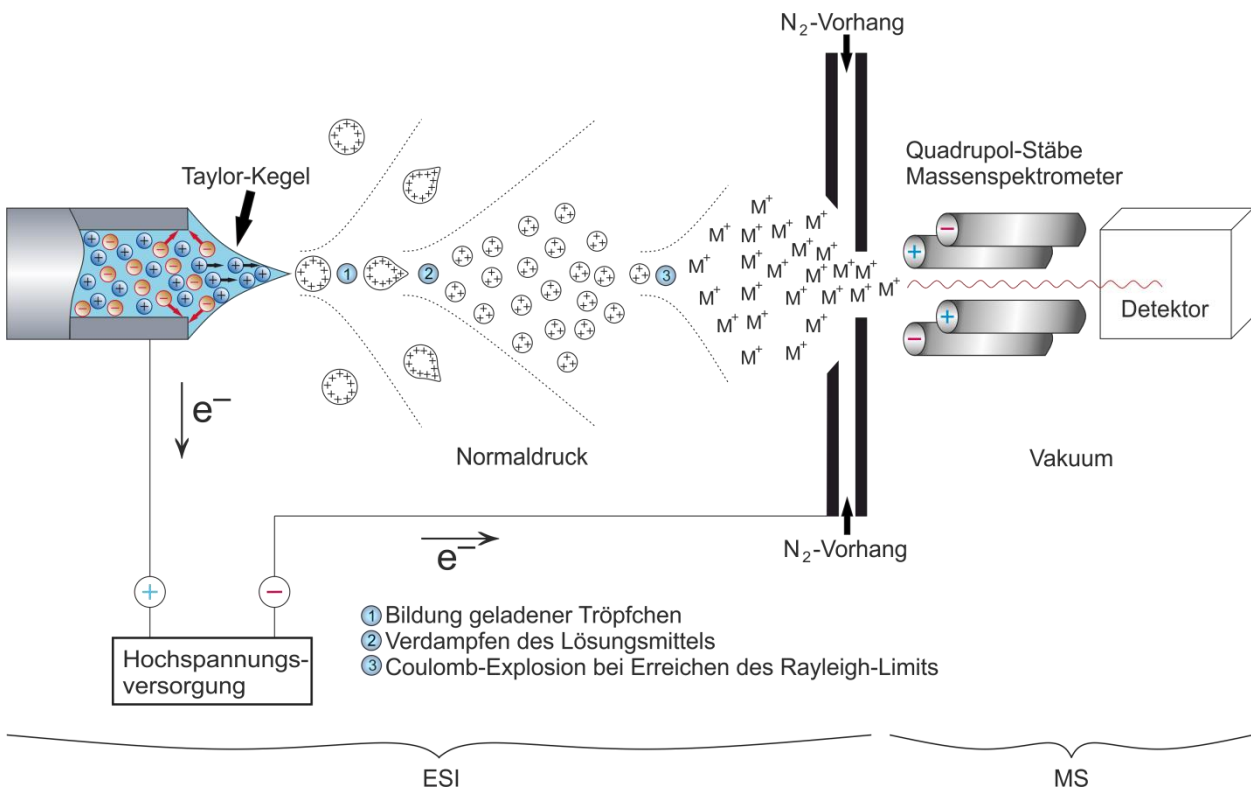


Abbildung 3.13: Schematische Funktionsweise eines Elektroionisations-Massenspektrometers (nach [91, 94-98, 101])

Massenspektroskopie:

Die Massenspektrometrie basiert auf der Ionisierung der Analytmoleküle bzw. Atome, die sich anschließend durch ein magnetisches oder elektrisches Feld bewegen. Sie werden anhand ihrer darin gewonnenen Geschwindigkeit, welche durch ihr Masse/Ladungsverhältnis (m/z) bestimmt ist, aufgetrennt und analysiert [99, 100]. Dieses Grundprinzip haben alle Massenspektrometer gemeinsam, wobei es dennoch Unterschiede im Aufbau und der Umsetzung der Messungen sowie in der Auswertung gibt. Die grundsätzlich notwendigen Bausteine sind jedoch gleich und bestehen aus Einlasssystem, Ionenquelle, Trennsystem und Detektor.

Das hier verwendete Quadrupol-Massenspektrometer [91-94, 97, 98] besteht aus vier Stabelektroden (vgl. Abbildung 3.13), wobei die einander gegenüberliegenden Elektroden des Quadrupols jeweils auf dem gleichem Potential liegen. Zwischen den benachbarten Elektroden herrscht eine Spannung, die sich aus einem Gleichspannungs- (U) und einem hochfrequenten Wechselspannungsanteil ($A \cdot \cos(\omega \cdot t)$) zusammensetzt. Somit ergibt sich mit der Kreisfrequenz ω , der Spannungsamplitude A und der Zeit t folgender Zusammenhang für die Spannung $u(t)$ [98]:

$$u(t) = U + A \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (3.11)$$

Die Ionen werden durch das anliegende elektrische Wechselfeld auf eine oszillierende Bahn gezwungen und fliegen entlang der Achse zwischen den parallelen Stabelektroden bis zum Detektor, der den Ionenstrom misst. Sowohl Ionenmasse und Ionenladung, als auch Radius und Abstand der Quadrupol-Stäbe haben ebenso wie die angelegte Gleichspannung U , die Frequenz ω und die Spannungsamplitude A einen Einfluss auf die Flugbahn der Ionen im elektrischen Feld. Dadurch können nur Ionen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis den Quadrupol passieren. Auf die mathematische Berechnung der Flugbahn wird hier verzichtet. Spezifische Details zum Einfluss der genannten Parameter können in [92, 92-94] nachgelesen werden.

Anmerkungen zur Interpretation der ESI-Massenspektren:

- Es muss bedacht werden, dass die Moleküle der Probe **mehrfach ionisiert** ($z \geq 1$) vorliegen können. Da der Quadrupol nach dem Verhältnis von m/z trennt, kann ein einfach geladenes Ion mit einer bestimmten Masse nicht von einem doppelt geladenen Ion mit der doppelten Masse unterschieden werden: $m/z = 2m/2z$.
- In vielen Fällen werden auch die **Addukte der Analytione**n identifiziert: Ammonium NH_4^+ und Natriumionen Na^+ im positiven (protonierenden) Modus bzw. Chlorid-Ionen Cl^- im negativen (deprotonierenden) Modus.
- Es können nicht gleichzeitig mehrere Ionenmassen bestimmt werden. Deswegen wird über die Variation der Messparameter des Quadrupols ein bestimmter Massenbereich kontinuierlich abgefahren (Scanning-Methode). Daraus ergeben sich mehrere Peaks, wobei deren **Intensität mit der Konzentration** der entsprechenden Spezies korreliert.
- **Isotope bewirken verschiedene Peaks** in den Massenspektren, auch wenn nur eine chemische Struktur vorliegt. Die Intensitäten unterscheiden sich gemäß der Isotophäufigkeit.
- Es muss bedacht werden, dass die **ESI eine Selektion vornimmt**. Lässt sich ein Molekül mittels ESI schlecht ionisieren, so ist es auch kaum oder gar nicht im MS nachweisbar. Zu solch schwierig zu ionisierenden Stoffen gehören aufgrund ihrer nur schwach polaren Atombindungen die verwendeten Epoxidharze (DGEBA und DGEPEG). Jeffamine D-230 lässt sich wegen der endständigen primären Aminogruppen erheblich besser ionisieren.

Vorgehensweise und Messparameter:

Die Epoxidmonomere D.E.R. 332 und D.E.R. 736 werden 10.000-fach in einer 50 % Acetonitrillösung ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) mit 5 mM Ammoniumacetat ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$) und destilliertem Wasser verdünnt. Die Desorptionsprodukte aus den Epoxidnetzwerken sind in Dichlormethan gelöst, wobei zusätzlich Acetonitril, Ammoniumacetat und destilliertes Wasser hinzugegeben werden. Die Strukturformeln für Acetonitril und Ammoniumacetat sind in Abbildung 3.14 gezeigt. Ammoniumacetat wird zugegeben, um die Ionisierbarkeit der Desorptionsprodukte sowie der schwer zu ionisierenden Epoxidharze DGEBA und DGEPEG zu erhöhen. Dichlormethan und Acetonitril verdampfen frühzeitig und sind daher nicht im Massenspektrum zu beobachten. **Das Ammoniumion NH_4^+ ist im „positiven“ Messmodus als Kation im Spektrum nachweisbar.** Dies ist auch gewollt, da es die Ionisierbarkeit der Moleküle erhöhen soll. Das NH_4^+ trägt also auch zur detektierten Masse bei, was bei der Interpretation der Massenspektren zu berücksichtigen ist. Das Acetat-Anion ist

aufgrund des gewählten Messmodus hingegen nicht nachzuweisen. Zur Untersuchung des Vernetzers Jeffamine D-230 ist die Zugabe von Ammoniumacetat nicht notwendig, da sich die Struktur aufgrund der primären Aminogruppen gut protonieren lässt. Es wird lediglich in Acetonitril und destilliertem Wasser verdünnt.

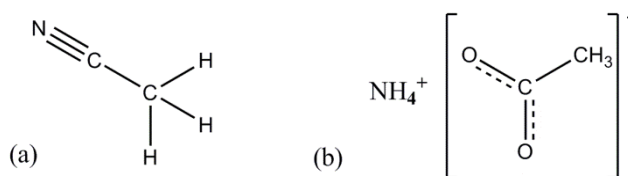


Abbildung 3.14: Strukturformeln für Acetonitril (a) und Ammoniumacetat (b)

An dieser Stelle sei Herrn Dr. Klaus Hollemeyer von der Servicestelle MS für die Durchführung der Experimente gedankt. Die Servicestelle MS der Universität des Saarlandes (Saarbrücken) ist ebenfalls die Quelle der nachstehenden Messparameter. Alle Proben werden mittels ESI-MS im positiven Modus auf einem AB Sciex (Darmstadt) QTRAP 5500 mit automatischer Spritzenaufgabe (7 $\mu\text{l}/\text{min}$) im Bereich von 200-600 Da und einer Scan-Rate von 200 Da/s mit 90 Zyklen (Multi-Channel Analysis-MCA) am Quadrupol Nr. 1 gemessen. Das N₂ Curtain-Gas ist auf 20 ml/min eingestellt und die Spannung am Ionenspray (Düse) beträgt 5500 V. Das Ion Source Gas (N₂) ist auf 16 ml/min eingestellt. Das Declustering Potential liegt bei 120 V, das Entrance Potential bei 10 V; mit 1460 V am Detektor. Das Gerät ist in der Lage Isotope (v. a. Halogene) voneinander zu unterscheiden.

3.3.3 Infrarotspektroskopie (IRS)

Die FTIR-Spektroskopie (Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie) ist eine Standardmethode zur Strukturaufklärung und Identifikation von organischen und anorganisch-nichtmetallischen Materialien [102-106]. In dieser Arbeit kommt ausschließlich mittleres Infrarot (MIR) zum Einsatz ($\nu \approx 4000-400 \text{ cm}^{-1}$), wobei aber verschiedene messtechnische Konfigurationen, je nach Beschaffenheit der Proben, genutzt werden.

Zeolithpulver:

Die IR-Transmissionsspektroskopie wird zur Charakterisierung des Zeolithpulvers verwendet, um einen Überblick über die chemische Struktur des Zeoliths im Lieferzustand und nach der thermischen Konditionierung zu erhalten. Außerdem soll die Möglichkeit einer Beladung des Zeoliths mit Jeffamine D-230 überprüft werden.

Monomere mit und ohne Zeolithpartikel:

Die Strukturaufklärung der technischen Produkte D.E.R. 332, D.E.R. 736 und Jeffamine D-230, welche als Monomere eingesetzt werden, ist ein weiterer wichtiger Aspekt. Die flüssigen Proben werden mit der ATR-IR-Spektroskopie²⁸ charakterisiert. Die Monomerspektren sind die Vergleichsbasis für die Untersuchungen zu möglichen physikalischen Wechselwirkungen oder chemischen Reaktionen in den Suspensionen aus Zeolith und Monomer. Des Weiteren werden die Monomerspektren benötigt, um die chemisch-strukturellen Änderungen während der Netzwerkbildung zu beurteilen.

Bulkpolymer und Komposit:

Die Polymersynthese bei 25 °C wird für Bulkpolymer und Komposit in situ mittels ATR-IR-Spektroskopie überwacht. Auch der chemische Zustand bei maximaler Vernetzung, also nach der siebentägigen Nachvernetzung bei 80 °C, wird mit ATR-IRS gemessen. Dieser Zustand fungiert zugleich als Referenz für die Alterungsexperimente. Während der hygrothermalen Alterung und nach der Rücktrocknung wird die ATR-IRS genutzt, um den Einfluss von Wasser hinsichtlich physikalischer bzw. chemischer Alterung des Bulkpolymers und des Komposits zu erläutern.

TGA-IR Kopplung:

Die bei der thermischen Zeolithkonditionierung desorbierenden Stoffe werden mittels TGA-IR Kopplung identifiziert. Um die Auswirkungen des Zeoliths auf die thermische Beständigkeit der Monomere abzuschätzen, wird die Thermogravimetrie mit der Transmissions-IRS gekoppelt. Dabei werden Gasphasenspektren der entsprechenden Produkte aufgenommen.

²⁸ ATR: abgeschwächte Totalreflexion

Messprinzip:

Die IRS ist eine physikalische Messmethode zur Charakterisierung der chemischen Struktur und der Bindungszustände von Molekülen. Sie beruht auf der selektiven Absorption elektromagnetischer Strahlung durch die Eigenschwingungen in der Probe. Durch thermische Anregung eines SiC-Globars wird MIR-Strahlung emittiert und über ein Michelson-Interferometer durch (für Transmission) bzw. auf (für ATR) die Probe gestrahlt. Die Moleküle im Probenmaterial schwingen zwar bereits ohne Einfluss des IR-Strahls, aber durch die Absorption von Energie des IR-Lichts wird die Amplitude der Schwingungen erhöht. Auf diese Weise lassen sich mit einem geeigneten Detektor charakteristische Banden im Absorptionsspektrum identifizieren.²⁹ Diese Banden lassen sich den Eigenfrequenzen der Moleküle (angegeben in Wellenzahlen ν) zuordnen.³⁰ Im Bereich des MIR werden Grundschiebungen der Moleküle anregt, die Streck- und Deformationsschwingungen. Grundsätzlich lässt sich festhalten, dass „Gerüstschiebungen“, die durch die Anregung größerer Bereiche des Moleküls verursacht werden, im sogenannten „fingerprint“-Bereich ($\nu \approx 2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) zu Banden führen. Diese Banden können nur als Gesamtbild (ähnlich einem Fingerabdruck) betrachtet zur Identifikation eines Stoffes dienen. Werden hingegen kleinere Molekülgruppen (wenige Atome) in ihrer Schwingung verstärkt, dann lässt sich eine Bande oft einer ganz bestimmten (funktionellen) Gruppe zuweisen.³¹ Anhand der Wellenzahl, der Bandenintensität und -breite ist es somit möglich, die chemische Struktur sowie intra- und intermolekulare Wechselwirkungen der Materialien zu charakterisieren. Die Bandenzuordnung erfolgt mit Hilfe von Bandenkatalogen [105, 107-109]. Details zu den physikalischen Grundlagen der IRS sowie zur Funktionsweise eines FTIR-Spektrometers können in [4, 110] nachgelesen werden. Welche IR-Technik im Einzelnen gewählt wird, hängt von der jeweiligen Probenart ab. Die verschiedenen Techniken erlauben die Untersuchung von Flüssigkeiten, festen Bulkmaterialien, dünnen Filmen, Pulvern und gasförmigen Stoffen. Die hier verwendeten Techniken werden nachfolgend kurz vorgestellt.

Transmission:

Mit der IR-Transmissionsspektroskopie können dünne Polymerfolien und gasförmige Produkte (z. B. aus der TGA) analysiert werden. Auch die Charakterisierung des Zeolithpulvers ist mit der Kaliumbromid-Technik möglich. Der unpolarisierte IR-Strahl fällt senkrecht auf die als homogen und isotrop angenommene Probe und durchstrahlt sie. Wegen der Absorption in der Probe nimmt die Strahlungsintensität I vom Ausgangswert I_0 exponentiell mit dem durchstrahlten Weg d und dem Absorptionskoeffizienten α ab. Zur quantitativen Analyse von IR-Transmissionsspektren, also zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten α , wird meist mit Gleichung (3.12) gearbeitet [4, 5, 111].

²⁹ Bei den Schwingungsübergängen muss sich aber das Dipolmoment des Moleküls ändern. In Molekülen mit Schwingungen symmetrisch zum Symmetriezentrum treten keine Änderungen des Dipolmoments auf (IR-inaktiv).

³⁰ $\nu = \frac{f}{c_0} = \frac{E}{h \cdot c_0}$, mit f = Frequenz des absorbierten Lichts, E = Energie des absorbierten Lichts, h = Planck-Konstante,

c_0 = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

³¹ Sogenannte „charakteristische“ Schwingungen geben Aufschluss über die Präsenz typischer Atomgruppierungen in organischen Molekülen.

Dabei hängt α neben der Wellenzahl ν auch von der Konzentration c der absorbierenden Spezies und deren Extinktionskoeffizienten ε ab [111].³²

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-\alpha(\nu, c, \varepsilon) \cdot d} \quad (3.12)$$

Das zu untersuchende Material muss in der Regel wegen der hohen Absorptionskoeffizienten im MIR verdünnt werden, damit eine vollständige Absorption des IR-Strahls vermieden wird. Dies kann über ein Lösemittel in einer IR-transparenten Küvette geschehen. Für die Zeolithpartikel stellt jedoch die KBr-Pressstechnik die einfachste Präparationsmethode dar. Hierfür wird eine Spatelspitze an Zeolithpartikeln in MIR-transparentem KBr zu einer Tablette gepresst. Die Präparation mit Hilfe des Salzes hat sich bewährt, da Alkalihalogenide bei Drücken von ca. $7 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4$ bar sintern, wodurch eine optisch transparente Tablette entsteht. Es wird ein für die IR-Spektroskopie hergestelltes, weißes KBr-Pulver verwendet, das im relevanten Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} durchlässig ist [103].³³ Die Präparation der Presslinge ist in [35] beschrieben. Abbildung 3.15 zeigt ein KBr-Zeolith-Plättchen, wobei durch den kalten Fluss des KBr eine transparente Tablette entsteht, in der sich das weiße Zeolithpulver gut abzeichnet.



Abbildung 3.15: Pressling aus transparentem KBr und beta-BEA Zeolithpartikeln (weiß) [35]

Wenn die KBr-Pressstechnik angewandt wird, gibt es auch einige Aspekte zu berücksichtigen: Wegen der ungenauen Menge an Zeolithpulver in der KBr-Tablette eignet sich die Technik eher für eine qualitative als für eine quantitative Auswertung der IR-Spektren. Zudem ist der tatsächliche Strahlengang im Transmissionsexperiment aufgrund der zahlreichen Grenzflächen viel komplizierter als die angenommene Lichtausbreitung im homogenen Medium. Gleichung (3.12) stellt somit nur eine grobe Näherung dar. Dies zeigt sich auch anhand diverser Störeffekte im IR-Spektrum, die sich unter Verwendung von KBr als Einbettmittel äußern. Dabei kommt es häufig zu einer durch Streueffekte verursachten Verkippung der Basislinie. Dieser sogenannte Christiansen-Effekt wird bei Strukturen beobachtet, deren Größe im Bereich der eingesetzten Wellenlänge (für MIR: $2,5-25 \mu\text{m}$) liegt [103]. Aber auch OH-Banden im Spektrum, die aus der hygroskopischen Eigenschaft der Alkalihalogenide resultieren, können die Auswertung erschweren. Der Einfluss dieser Faktoren wird dadurch minimiert, dass eine Referenzmessung mit einem reinen KBr-Plättchen erfolgt. Die genaue Verfahrensweise zur Bearbeitung der IR-Spektren wird am Ende dieses Abschnitts erklärt. In Tabelle 3.4 sind das Messsystem und die Messbedingungen für die Transmissions-IRS an den Zeolith + KBr-Presslingen sowie die Parameter für die TGA-IR Versuche zusammengestellt.

³² Der Extinktionskoeffizient spiegelt das Absorptionsvermögen einer Substanz wider.

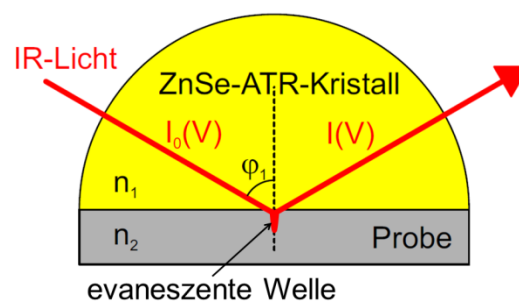
³³ Das KBr-Pulver stammt von Sigma Aldrich (CAS-Nr.: 7758-02-3) und hat einen Reinheitsgrad von $\geq 99 \%$.

Tabelle 3.4: Messeinstellungen für die TGA-IR-Spektroskopie und die Transmissions-IRS

Messgerät, Hersteller	TGA-IR: TGA Q4000, TA Instruments IR-Spektrometer: Tensor 27, Bruker	Presslinge: IR-Spektrometer: Tensor 27, Bruker
MIR-Quelle	Globar aus SiC	
Einfallswinkel des IR-Strahls	90 °	
Wellenzahlbereich	4000 bis 400 cm ⁻¹	
Auflösung	4 Wellenzahlen	
Scananzahl	20 Scans	100 Scans
MIR-Detektor	MCT-Detektor	DTGS-Detektor
Probenumgebung	N ₂	getrocknete, CO ₂ -reduzierte Luft (Taupunkt -60 °C)

Technik der abgeschwächten Totalreflexion (ATR):

Die IR-ATR-Spektroskopie ist eine innere Reflexionsmethode, die es gestattet, feste und flüssige Proben zu analysieren.³⁴ Hierfür muss zu jedem Messzeitpunkt der optische Kontakt zwischen dem ATR-Kristall und der Probe sichergestellt sein. In dieser Arbeit kommt ein halbkugelförmiger ATR-Kristall aus IR-transparentem Zinkselenid (ZnSe) zum Einsatz. In Abbildung 3.16 ist der Strahlengang skizziert. Wenn der IR-Strahl von einem Medium mit hohem Brechungsindex n_1 ($n_{\text{ZnSe}} = 2,4$) ab einem bestimmten Grenzwinkel φ_{Grenz} auf das optisch dünnere Probenmedium (Brechungsindex $n_2 < n_{\text{ZnSe}}$) trifft, dann wird der Strahl in das optisch dichtere Medium totalreflektiert.

**Abbildung 3.16:** Schematische Darstellung des Strahlengangs der IR-ATR-Spektroskopie (nach [112])

³⁴ Sie eignet sich für Proben, deren Durchstrahlung wegen eines hohen Absorptionskoeffizienten im MIR schwierig ist.

Dieses Phänomen der Totalreflexion tritt aber nur auf, wenn der Einfallswinkel φ_1 mindestens so groß ist wie der Grenzwinkel φ_{Grenz} . Letzterer ist von den Brechungsindizes beider Medien abhängig und ergibt sich zu:

$$\varphi_1 \geq \varphi_{Grenz} = \arcsin\left(\frac{n_1}{n_2}\right) \quad \text{mit } n_1 > n_2 \quad (3.13)$$

Ist diese Bedingung erfüllt, findet keine Transmission statt. Dennoch dringt ein Teil des IR-Strahls in die Probe ein - vgl. Abbildung 3.16. Die Absorption der Strahlung in der Probe führt zur Abschwächung des IR-Lichts, woraus sich die Bezeichnung abgeschwächte Totalreflexion ergibt. Die Eindringtiefe der Strahlung liegt in der Größenordnung der MIR-Wellenlänge (2,5-25 μm), wobei sie immer geringer ist, je stärker das Licht absorbiert wird. Die laterale Auflösung wird von der Apertur bestimmt, die den Strahldurchmesser auf 2 mm festlegt. Damit wird über einen ausreichend großen Bereich der Proben integriert.

Probenpräparation, Messaufbau:

Die (zäh)flüssigen Proben (Monomere, Suspensionen (Monomer + Zeolith) sowie alle Reaktivansätze) werden in eine PTFE-Wanne pipettiert und über eine Schraube gegen den ATR-Kristall gedrückt. Die Probenmenge ist so groß, dass die Unterseite des ATR-Kristalls flächendeckend kontaktiert wird. Somit hat das spektroskopierte Volumen einen guten optischen Kontakt zum ATR-Kristall und ist zudem von der umgebenden Atmosphäre (getrocknete, CO_2 -reduzierte Luft, Taupunkt $\approx -40^\circ\text{C}$) abgeschirmt. Der Aufbau für die ATR-Messungen ist in Abbildung 3.17 gezeigt.

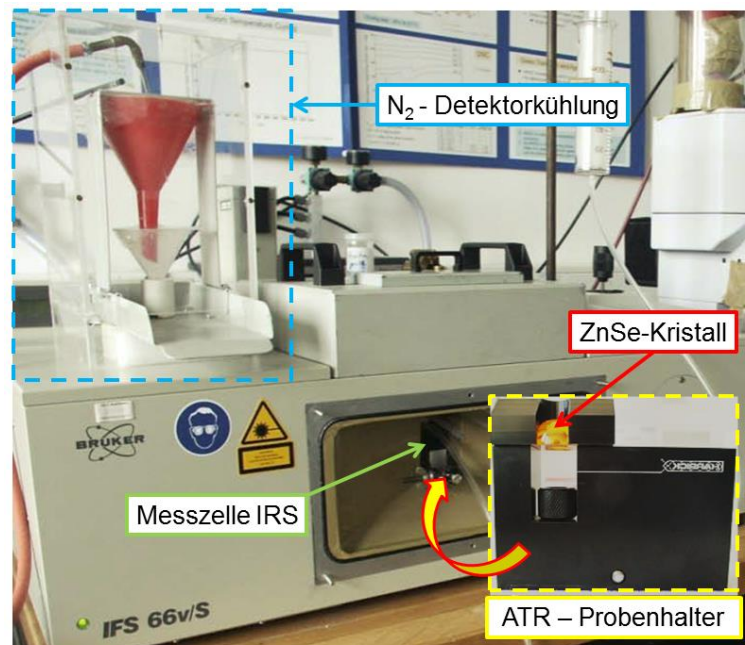


Abbildung 3.17: FTIR-Spektrometer und ATR-Probenhalter mit ZnSe-Kristall

Aufgrund dieses Messaufbaus ist es möglich, die 7-tägige Raumtemperaturvernetzung (RTV) des Polymers und des Komposits bei konstanten Messbedingungen ($T = 25\text{ °C}$) und unter Ausschluss von Nebenreaktionen in situ zu verfolgen. Eine solche in situ Beobachtung der anschließenden 7-tägigen Nachvernetzung (NV) bei 80 °C ist leider nicht möglich, da das verwendete Reaktivsystem bei dieser Temperatur die Oberfläche des ZnSe-Kristalls beschädigt. Zur Untersuchung der nachvernetzten, der wassergesättigten sowie der rückgetrockneten Proben (Polymer und Nanokomposit) werden die reaktiven Ansätze nach ihrer Präparation zunächst in PTFE-Formen gegossen und im Handschuhkasten maximal vernetzt. Hierfür erfolgt die RTV während sieben Tagen bei $21\text{-}27\text{ °C}$ unter getrockneter Luft (Taupunkt $\approx -62\text{ °C} \pm 7\text{ K}$). Die anschließende siebentägige NV bei $79\text{-}81\text{ °C}$ Ofentemperatur findet ebenfalls im Handschuhkasten statt (gleicher Taupunkt). Somit werden alle Proben unter den gleichen Bedingungen maximal vernetzt und können anschließend direkt spektroskopiert oder unter den entsprechend definierten Bedingungen gelagert und dann gemessen werden. Um die IR-ATR-Spektroskopie an diesen festen Proben durchführen zu können, müssen sie gemeinsam mit dem Probenhalter und dem ZnSe-Kristall im Ofen bei 80 °C ($T > T_{g, \text{kalor}}$) für ca. 10 min erwärmt und dann mit der Gewindeschraube an den Kristall gepresst werden. Ansonsten ist es nicht möglich, einen ausreichenden optischen Kontakt zwischen Probe und Kristall herzustellen. In Tabelle 3.5 sind die Messeinstellungen der FTIR-ATR Spektroskopie zusammengestellt.

Tabelle 3.5: Messeinstellungen der FTIR-ATR Spektroskopie

Messgerät, Typ, Hersteller	IFS 66v/s, FTIR-Spektrometer, Bruker
Polarisation	p-polarisiertes Licht
Einfallswinkel des IR-Strahls	60 °
Wellenzahlbereich	4000 bis 400 cm^{-1}
Auflösung	4 cm^{-1}
Apertur	2 mm
Strahlteiler	KBr
Scananzahl	500
Spiegelgeschwindigkeit	40 kHz
MIR-Detektor	MCT
MIR-Quelle	Globar aus SiC
Apodisation	Blackman-Harris 3-Term
Zero Filling Faktor	8
Probenumgebung	Gespült mit getrockneter, CO_2 - reduzierter Luft, Taupunkt $\approx -40\text{ °C}$

Bearbeitung von IR-Spektren:

Das vom Detektor aufgenommene Interferogramm wird über eine Fourier-Transformation in das sogenannte Einkanalpektrum der Probe umgewandelt - vgl. rotes Spektrum in Abbildung 3.18. Dieses Spektrum beruht jedoch nicht nur auf der Absorption in der Probe, sondern es wird auch durch die Messparameter (z. B. Einfallswinkel, Polarisation) und den Aufbau des Messgerätes (z. B. Spiegel, Fenster im Strahlengang) beeinflusst. Auch die IR-Strahlungsquelle, der Detektor, die

Zusammensetzung der Atmosphäre im Messgerät (z. B. gasförmiges H_2O , CO_2) und kohlenstoffbasierte Kontaminationen nehmen Einfluss auf das erhaltene Spektrum. Die Konzentration von Kohlenwasserstoffen ist i. d. R. zeitlich konstant, da sie z. B. am Detektorfenster oder den Interferometerspiegeln adsorbiert sind. Folglich liefern Leer- und Probenmessung für die Banden dieser Fremdstoffe sehr ähnliche Werte. Außerdem liegt wegen der Strahlcharakteristik der MIR-Quellen und der wellenlängenabhängigen Empfindlichkeit der Detektoren an den Messrändern (nahe 4000 cm^{-1} und 400 cm^{-1}) eine niedrigere Grundintensität vor. Um diese Faktoren zu minimieren, wird vor jeder Probenmessung eine Referenzmessung ohne Probe unter den gleichen Messbedingungen aufgenommen. Für die TGA-IR Messungen dient ein Gasphasenspektrum, während die TGA-IR-Einheit mit N_2 gespült wird, als Referenz. Für ATR-Messungen handelt es sich bei der Referenz um getrocknete, CO_2 -reduzierte Luft (grünes Spektrum, Abbildung 3.18). Als Referenz für die Transmissionsmessungen an den KBr-Zeolith-Plättchen dient das Spektrum einer reinen KBr-Tablette.

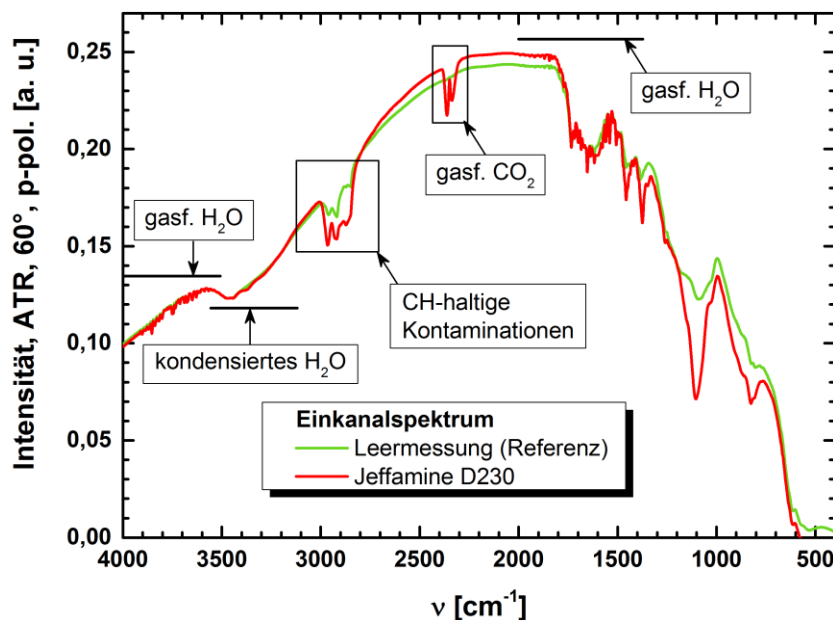


Abbildung 3.18: MIR-ATR-Einkanalspektren mit diversen Kontaminationsbanden für eine Leermessung (Referenz) und eine beispielhafte Probe (hier: Jeffamine D-230)

Durch Division des Einkanalspektrums der Probe $I_{\text{Einkanal, Probe}}(\nu)$ durch das Einkanalspektrum der Referenz $I_{\text{Einkanal, Referenz}}(\nu)$ wird das finale Probenspektrum $I_{\text{Probe}}(\nu)$ erhalten:

$$I_{\text{Probe}}(\nu) = \frac{I_{\text{Einkanal, Probe}}(\nu)}{I_{\text{Einkanal, Referenz}}(\nu)} \quad (3.14)$$

Das Resultat ist folglich das Verhältnis von transmittierter bzw. reflektierter Intensität zur eingestrahnten Intensität und liegt im Wertebereich 0-1 - vgl. Abbildung 3.19. Das Probenspektrum hängt dann nicht mehr vom Messgerät ab und enthält im Wesentlichen nur noch Informationen über die Probe und die gewählte Spektroskopiemethode [4-6]. Durch die Division des Einkanalspektrums

der Probe durch jenes der Referenz werden störende Einflüsse wie z. B. Banden von CH-Kontaminationen eliminiert. Dabei werden auch atmosphärische Störeffekte im Spektrum, die z. B. durch gasförmiges Wasser oder CO₂ hervorgerufen werden, minimiert.

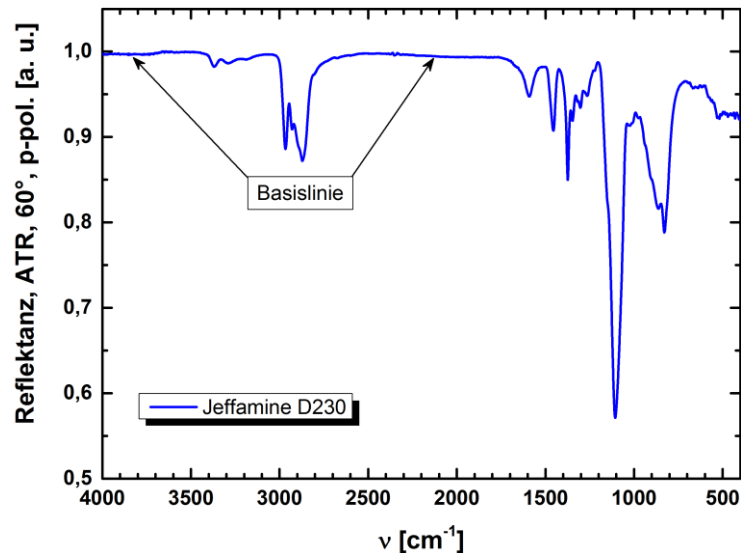


Abbildung 3.19: Zu Abbildung 3.18 zugehöriges Reflektanzspektrum von Jeffamine D-230

Da jedoch die gasförmigen Fremdstoffe (CO₂ und H₂O) in der Probenkammer zeitlichen Konzentrationsschwankungen unterliegen, kann es passieren, dass Referenz- und Probenspektrum unterschiedliche Bandenintensitäten bzgl. dieser Stoffe aufweisen.³⁵ Die oben beschriebene Quotientenbildung (vgl. Formel (3.14)) führt dann im finalen Probenspektrum zu CO₂- bzw. H₂O-Banden mit negativem oder positivem Ausschlag, die sich zudem mit Absorptionsbanden der Probe überlagern können. Dies erschwert einerseits eine präzise Bandenzuordnung und stört andererseits auch die Ermittlung von Peakflächen und -höhen. Auf die Bestimmung solcher Peak-Kenngrößen wird nachfolgend detaillierter eingegangen (s. spektroskopischer Umsatz). Um den Einfluss der Atmosphäre auf das Probenspektrum zu minimieren, wird bei Bedarf eine „atmosphärische Kompensation“ durchgeführt. Dazu werden die Spektren (Reflektanz bzw. Transmittanz) von gasförmigem CO₂ bzw. H₂O mit einem individuellen Gewichtungsfaktor vom Probenspektrum subtrahiert bzw. addiert. Die zur Korrektur verwendeten ATR-Spektren sind in Abbildung 3.20 dargestellt. Für jeden IR-Messaufbau werden eigene H₂O und CO₂ Korrekturspektren aufgenommen. Für TGA-IR-Messungen und die Transmissionsmessungen am Zeolithpulver werden zur Anpassung die jeweiligen H₂O- und CO₂-Transmittanzspektren bei 25 °C verwendet.

³⁵ Der Strahlengang außerhalb der Probenkammer ist evakuiert.

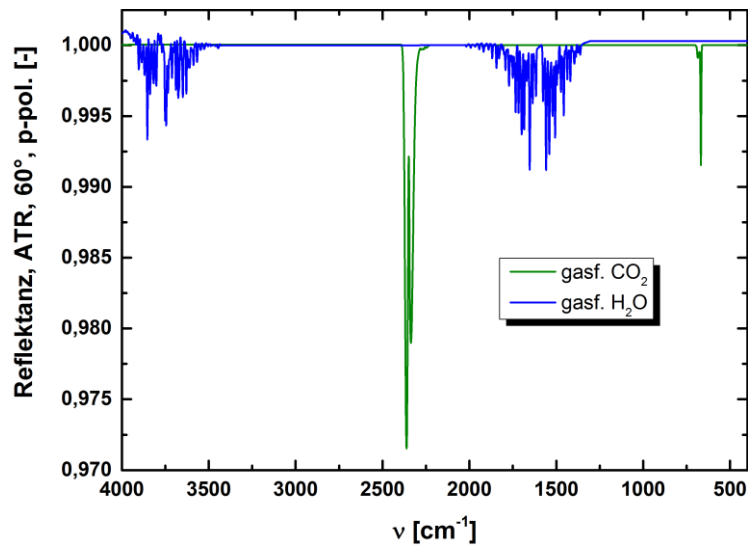


Abbildung 3.20: Reflektanzspektren von gasförmigem CO₂ und H₂O zur atmosphärischen Korrektur

Anmerkung:

Zur besseren Vergleichbarkeit der Spektren werden diese manchmal in einem absorptionsfreien Bereich bei einer bestimmten Wellenzahl auf den Wert 1 verschoben. Dies ist insbesondere dann vonnöten, wenn die Grundintensitäten der Proben- und Referenzmessungen nicht exakt gleich sind und die Basislinie verkippt.³⁶ In dieser Arbeit können wegen der großen Probenvielfalt, und damit unterschiedlichen absorptionsfreien Bereichen, nicht alle Spektren bei der gleichen Wellenzahl auf den Wert 1 verschoben werden. Dies ist bei den jeweiligen Spektren zu berücksichtigen.

Bestimmung von Bandenintensitäten und dem spektroskopischen Umsatz:

In dieser Arbeit werden die ATR-Spektren, welche während der RT-Vernetzung aufgenommen werden, quantitativ ausgewertet. D. h. es wird eine quantitative Bewertung von Bandenintensitäten durchgeführt, indem auf einen inneren Standard normiert wird. Es wird darauf verzichtet, die Spektren zur Bestimmung von Bandenintensitäten anzufitten, da hierfür exakte Kenntnisse aller überlagernden Banden und der absorbierenden Spezies vorliegen müssen. Dies ist hier nicht der Fall, da aufgrund des verwendeten Zeoliths und durch die Alterungsexperimente unbekannte Spezies auftreten können. Die Bandenänderungen werden mit der Spektrometersoftware OPUS 6.0 quantitativ analysiert. Dabei werden die Peakhöhen der Phenylenring-Bande bei 1509 cm⁻¹ (aus dem D.E.R. 332) und der Oxiranring-Bande bei 915 cm⁻¹ (D.E.R. 332 und 736) ermittelt. Es handelt sich hierbei um Intensitätsänderungen, die sich in Spektralbereichen bekannter bzw. konstanter Banden abspielen. Zur Bestimmung der Bandenhöhen muss lokal eine sinnvolle Basislinie definiert werden, die nicht durch die Veränderung der Nachbarbanden beeinflusst wird.

³⁶ Dies kann durch Einbaueffekte der Messzelle (leicht unterschiedliche Position) und Intensitätsschwankungen durch die MIR-Quelle bzw. am MIR-Detektor (z .B. durch Kühlung mit flüssigem N₂) hervorgerufen werden.

In OPUS 6.0 stehen verschiedene Peakdefinitionstypen zur Auswahl. Die beiden hier verwendeten Typen sind in Abbildung 3.21 schematisch dargestellt. Zur Festlegung der Basislinie werden beim Typ Q die Intensitäten zwischen vier verschiedenen Grundlinienpunkten interpoliert (vgl. blaue Striche in Abbildung 3.21). Darüber hinaus werden die Wellenzahlen des ersten und vierten Grundlinienpunktes genutzt, um die lineare Basislinie (blau) zu konstruieren. Zwischen den beiden rot markierten Wellenzahlen wird dann das Peakmaximum gesucht und von diesem wird die relative Intensität zur Basislinie (Peakhöhe, vgl. grüner Strich) bestimmt. Für Typ M wird nur ein Grundlinienpunkt gewählt, welcher eine horizontale Basislinie definiert. Von dieser Basislinie aus wird die Peakhöhe (grün) am Maximum zwischen den definierten Grenzen (rot) ermittelt.

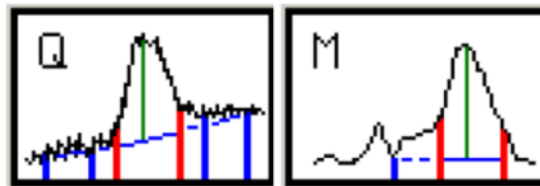


Abbildung 3.21: Verwendete Peakdefinitionstypen aus OPUS zur Bandenauswertung im MIR

Die verwendeten Peakdefinitionen für alle ausgewerteten MIR-Banden sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Alle vorgestellten Bandenintensitäten der spektroskopischen EP-Umsätze (Oxiranring) und der MIR-Alterungsspektren werden auf die Phenylenbande bei 1509 cm^{-1} normiert.

Tabelle 3.6: Peakdefinitionen für die quantitative Auswertung von MIR-Bandenintensitäten

Name	Typ	Peakgrenzen [cm^{-1}]		Grundlinienpunkte [cm^{-1}]			
		links	rechts	1.	2.	3.	4.
Phenylen 1509	M	1515	1503	1821	/	/	/
Oxiran 915	Q	920	910	929	926	897	894

3.3.4 Dielektrische Spektroskopie (DES)

Die dielektrische Spektroskopie ermöglicht die in situ Untersuchung der molekularen Dynamik der strukturellen Zustände während der isothermen Vernetzungsreaktion des Bulk-Polymers und des Komposits. Eine Voraussetzung hierfür ist, dass die Messkinetik schneller verläuft als die Reaktionskinetik, damit jedes dielektrische Spektrum eine Momentaufnahme der aktuellen Situation zeigt. Diese Annahme ist für die in dieser Arbeit untersuchten Reaktivsysteme aufgrund der niedrigen Umsatzgeschwindigkeit legitim. Im Hinblick auf die Beschreibung des Zeolithinflusses während der Polyadditionsreaktion werden auch die Monomere D.E.R. 332, D.E.R. 736 sowie Jeffamine D-230 mit und ohne Zeolithpartikel mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie charakterisiert. Zudem wird die DES verwendet, um die Bedeutung der thermischen Konditionierung des Zeoliths zu veranschaulichen.

Nachfolgend werden ausgewählte Aspekte der DES erläutert. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf Polarisations- und Leitfähigkeitseffekten und deren Erscheinungsbild in den dielektrischen Spektren. Weitere Informationen zur dielektrischen Spektroskopie sind in [113] zu finden.

Physikalische Grundlagen:

Die dielektrische Spektroskopie ist eine physikalische Messmethode, die auf den temperatur- und frequenzabhängigen Wechselwirkungen eines elektrischen Wechselfeldes mit den Ladungsträgern und Dipolen des Probenmaterials beruht. Der messbare Frequenzbereich (10^{-6} - 10^{11} Hz) erstreckt sich über die Zeitskalen der molekularen Beweglichkeit in Polymeren, wodurch die Spektren Auskunft über die Dynamik von Polymerstrukturen geben. Unter dem Einfluss eines elektrischen Wechselfeldes kommt es in der Probe zu einer Ausrichtung der Ladungsträger und Dipole. Dieser physikalische Prozess ist von der Stärke des elektrischen Feldes \vec{E} [V/m] abhängig. In der Probe wird durch die Ladungsumverteilung ein Gegenfeld aufgebaut, das durch die dielektrische Verschiebung \vec{D} [C/m²] beschrieben wird. Wenn $|\vec{E}|$ hinreichend klein ist, gilt:

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \vec{E}(\omega) \quad (3.15)$$

Mit ε_r = (relative) Permittivität der Probe [-]
 ε_0 = Permittivität des Vakuums, $8,854 \cdot 10^{-12}$ [As/Vm]
 ω = Kreisfrequenz [1/s]

Gleichung (3.15) gilt speziell für den Fall isotroper Proben.

Bei Anregung mit einem elektrischen Wechselfeld macht sich eine Zeitabhängigkeit der Ausrichtung der Ladungsträger und Dipole bemerkbar. Diese Zeitabhängigkeit wird durch eine Phasen-

verschiebung zwischen dem elektrischen Feld \vec{E}^* und der dielektrischen Verschiebung \vec{D}^* deutlich, weshalb Gleichung (3.15) durch einen komplexen Zusammenhang ersetzt wird:

$$\vec{D}^* = \varepsilon^* \cdot \varepsilon_0 \cdot \vec{E}^* \quad \text{mit} \quad \vec{E}^* = \vec{E}' \cdot \exp(i\omega t) \quad (3.16)$$

Mit \vec{D}^* = komplexe dielektrische Verschiebung [C/m²]
 ε^* = komplexe dielektrische Funktion [-]
 \vec{E}^* = komplexes elektrisches Wechselfeld [V/m]
 \vec{E}' = Amplitude des elektrischen Wechselfeldes [V/m]
 i = imaginäre Einheit [-]
 ω = Kreisfrequenz des anliegenden elektrischen Feldes [1/s]
 t = Zeit [a]

Somit besteht auch die komplexe dielektrische Funktion wegen der Zeitabhängigkeit aus einem Realteil ε' (Speicheranteil) und einem Imaginärteil ε'' (Verlustanteil) - vgl. Gleichung (3.17). Der Speicheranteil determiniert dabei die pro Periode reversibel gespeicherte und wieder abgegebene Energie und der Verlustanteil entsprechend die dabei dissipierte Energie.

$$\varepsilon^*(\omega, T) = \varepsilon'(\omega, T) - i \cdot \varepsilon''(\omega, T) \quad (3.17)$$

Mit T = Temperatur [K]

Die dielektrische Funktion beschreibt die temperatur- und frequenzabhängige Energieabsorption aus dem elektrischen Wechselfeld $\vec{E}(\omega)$ durch *Hopping-Prozesse* quasi-freier Ladungsträger (Elektronen und Ionen) sowie durch *Polarisationsmechanismen*. Die Ursache dieser verschiedenen Mechanismen wird nachfolgend erläutert. Es ist zu beachten, dass sich die einzelnen Mechanismen im gemessenen dielektrischen Spektrum *nicht* unterscheiden lassen.

Hopping-Prozesse quasi-freier Ladungsträger:

In den untersuchten Monomeren, Nanosuspensionen (Monomer + Zeolithpartikel) sowie im Bulk-Polymer und im Komposit (Polymer mit Zeolithpartikeln) können elektronische (Elektronen / Löcher) sowie ionische Ladungsträger vorliegen.³⁷ Die Existenz beweglicher elektronischer Ladungsträger ist auf die Bandstruktur von Polymeren zurückzuführen - vgl. Schema in Abbildung 3.22. Wegen der großen Bandlücke ($\approx 4-8$ eV) ist die Konzentration elektronischer Ladungsträger für eine Eigenleitung vernachlässigbar. Nichtsdestotrotz existieren sogenannte Haftstellen (lokalisierte

³⁷ Die ionischen Ladungsträger können z. B. aus Verunreinigungen, Füllstoffen, dissoziierten Stoffen sowie aus Protonentransferprozessen stammen. In dieser Arbeit kann es sich beispielsweise um Ca²⁺, CO₃²⁻, Na⁺, Cl⁻, H⁺ und OH⁻ [114] handeln, da die Monomere herstellungsbedingt ionische Verunreinigungen enthalten - Kapitel 5. Im Komposit bzw. den Nanosuspensionen können durch den Zeolith zudem NH₄⁺, H⁺ und OH⁻ enthalten sein.

Energieniveaus) für Elektronen (H_E) und Löcher (H_L). Diese Haftstellen ragen so weit in die Bandlücke hinein, dass eine thermische Anregung vom Valenz- in das Leitungsband mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit stattfindet. Die Haftstellen für Löcher H_L können Elektronen in das Leitungsband abgeben und die Haftstellen für Elektronen H_E können dementsprechend Elektronen aus dem Valenzband aufnehmen – vgl. Abbildung 3.22. Solche lokalisierten Energieniveaus sind auf die chemische Struktur und die Morphologie des Polymers zurückzuführen und können beispielsweise durch Verunreinigungen / Fremdmoleküle, funktionelle Gruppen, Kettenbrüche und Phasengrenzen verursacht werden [115, 116].

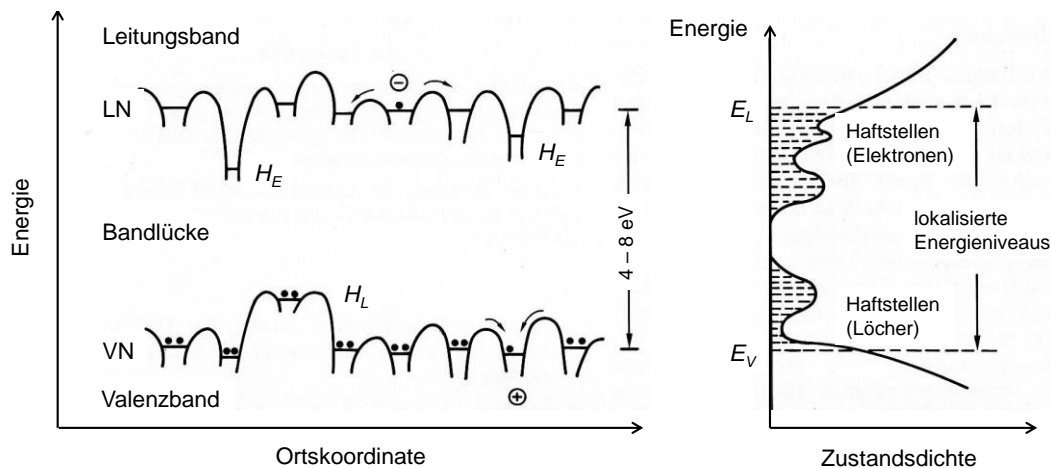


Abbildung 3.22: links: Energieschema eines Polymers mit Valenz- und Leitungsband (nach [110, 115])
rechts: Zustandsdichte lokalisierter Energieniveaus eines Polymers (nach [110, 115])

In Polymeren kommt der Ladungstransport im Wesentlichen durch Hopping-Prozesse zustande [113, 116]. Es handelt sich hierbei um plötzliche Ortswechsel der Ladungsträger durch ein „Überspringen“ der Potentialbarrieren zwischen den lokalisierten Energieniveaus. Zur Überwindung dieser Potentialbarrieren benötigen Hopping-Prozesse eine bestimmte Aktivierungsenergie und zeigen daher eine Temperaturabhängigkeit. Die Polymerstruktur und deren molekulare Beweglichkeit beeinflussen dabei maßgeblich die Höhe und Breite der Potentialbarrieren und damit auch die Zeit zwischen den Sprungbewegungen. Weil die elektrische / ionische Ladung ihre Umgebung polarisiert, ist der Sprung zu einem anderen Energieniveau nur dann erfolgreich, wenn auch die Polarisationswolke der Ladung folgen kann. Die gegenseitige Bewegung von Ladungs- und Polarisationswolke bedingt somit eine bestimmte elektrische Relaxationszeit bzw. -frequenz. Die elektrische Leitfähigkeit ist also aufgrund der Zeitabhängigkeit der Hopping-Mechanismen von der Anregungsfrequenz abhängig.

Neben diesen Hopping-Prozessen quasi-freier Ladungsträger spielen die Polarisationsmechanismen eine maßgebliche Rolle für die dielektrischen Eigenschaften von Polymeren.

Polarisationsmechanismen:

Die Polarisationsmechanismen finden auf atomarer bzw. molekularer Ebene statt und tragen in Summe zum effektiven Dipolmoment bei. Da die Dipole Teil der Materialstruktur sind, besteht ein Zusammenhang zwischen der makroskopisch gemessenen Polarisation und der molekularen Beweglichkeit der Probe. Insbesondere die Orientierungspolarisation zeigt ein temperatur-, frequenz- und druckabhängiges Verhalten.³⁸ Die Polarisation stellt sich jedoch nicht unverzüglich ein, sondern zeitlich retardiert. Die Polarisation wird von vier Mechanismen verursacht:

- 1 Die **Elektronenpolarisation** beschreibt die Verschiebung der Elektronenhülle gegenüber dem positiv geladenen Atomkern durch das Anlegen eines externen, elektrischen Feldes. Dadurch wird auch in unpolaren Stoffen ein Dipolmoment induziert. Da dieser Vorgang im Vergleich zum Frequenzbereich der DES sehr schnell abläuft ($\approx 10^{-15}$ s), führt er zu einem konstanten, temperaturunabhängigen Beitrag im Spektrum.
- 2 Die **Ionenpolarisation** kennzeichnet die Verschiebung geladener, gebundener Ionen gegeneinander durch Einwirken eines lokalen E-Feldes. Bei der **atomaren Polarisation** ist dies sehr ähnlich, nur, dass Atome / Molekülteile mit Partialladungen verschoben werden. Dieser Effekt lässt sich z. B. in IR-Spektren beobachten. Für die Deutung der dielektrischen Spektren sind diese Prozesse nicht relevant, da sie zu schnell ($\approx 10^{-13}$ s) erfolgen. Trotzdem können Ionen in der Probe einen Beitrag zu Hopping-Prozessen und zur „ohmschen Leitfähigkeit“ liefern sowie Grenzflächeneffekte forcieren (vgl. Punkt 3).
- 3 Die **Polarisation an Grenzflächen** bedingt die Existenz quasi-frei beweglicher Ladungsträger. Das angelegte E-Feld bewirkt eine Drift der Ladungsträger, wobei sich diese an undurchlässigen Grenzflächen aufstauen und diese damit polarisieren. Zudem tragen auch ϵ_r -Unterschiede zur Grenzflächenpolarisation bei (z. B. Flächenladung an der Phasengrenze zweier Dielektrika). Je nach Art der Grenzfläche können verschiedene Typen unterschieden werden. Bei inneren dielektrischen Grenzflächen, wie zwischen den Zeolithpartikeln und der Polymermatrix, wird von der **Maxwell-Wagner-Sillers-Polarisation** (MWS-Polarisation) gesprochen. Kommt es an den Elektroden des Kondensators zur Polarisation, handelt es sich um die sogenannte „**Elektrodenpolarisation**“.
- 4 Der relevanteste Mechanismus für die dielektrische Spektroskopie von Polymerwerkstoffen ist die **Orientierungspolarisation**. Es handelt sich dabei um die Ausrichtung permanenter Dipole in Richtung des angelegten elektrischen Wechselfeldes.³⁹ Die temperaturabhängigen molekularen Umorientierungen laufen auf einer Zeitskala von ca. 10^{-10} - 10^7 s ab und erlauben Rückschlüsse auf die Relaxationen der Polymerstruktur.

Bei der DES sollte bedacht werden, dass eine *Überlagerung aller ablaufenden Prozesse* gemessen wird. D. h. alle angesprochenen Effekte sind bei der Interpretation zu berücksichtigen.

³⁸ Die Druckabhängigkeit kann hier wegen eines möglichst spannungsfreien Probeneinbaus vernachlässigt werden.

³⁹ Ohne äußeres E-Feld sind die Orientierungszustände der Dipole im thermodynamischen GG statistisch verteilt.

Grenzfälle für hohe bzw. niedrige Anregungsfrequenzen:

- Für den Grenzwert $\omega \rightarrow \omega_{\text{optisch}}$ ($\omega_{\text{optisch}} \geq 10^{11}$ Hz) können die permanenten Dipole der Anregungsfrequenz nicht mehr folgen und leisten somit keinen Beitrag zu Gesamtpolarisation. Daher bleiben nur noch die schnellen Prozesse der Ionen- und Elektronenpolarisation aktiv.
- Für den Grenzwert $\omega \rightarrow 0$ also für „unendlich“ kleine Anregungsfrequenzen ergibt sich, nachdem der Einschaltvorgang des elektrischen Feldes \vec{E} abgeklungen ist, der Sonderfall der Ohm'schen Leitfähigkeit.

Messtechnik der DES:

Die dielektrische Breitbandspektroskopie ermöglicht die Untersuchung des dynamischen Verhaltens eines Materials über einen weiten Frequenzbereich (10^{-6} - 10^{11} Hz). Dies ist nur durch den Einsatz verschiedener Messtechniken möglich. Die Experimente in dieser Arbeit gehen auf die sogenannte Frequenz-Antwort-Analyse zurück, welche Messungen im Frequenzbereich von 10^{-6} - 10^7 Hz gestattet (vgl. auch [113]).⁴⁰

Durch die Polarisation des Dielektrikums erhöht sich die Kapazität C^* eines Plattenkondensators, mit der Fläche A und dem Plattenabstand d , im Vergleich zur Vakuumkapazität C_0 :

$$C^*(\omega, T) = \varepsilon^*(\omega, T) \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} = \varepsilon^*(\omega, T) \cdot C_0 \quad (3.18)$$

Das Ziel besteht schließlich in der Berechnung des Speicher- und Verlustanteils der dielektrischen Funktion ε^* aus der komplexen Impedanz $Z^*(\omega, T)$ der Probe. Diese wird aus der Messung der harmonischen Wechselspannung $U^*(\omega, T)$ (Generatorspannung) und des Probenstroms $I^*(\omega, T)$ berechnet:

$$Z^*(\omega, T) = \frac{U^*(\omega, T)}{I^*(\omega, T)} = \frac{1}{i \cdot \omega \cdot C^*(\omega, T)} \quad (3.19)$$

Aus Gleichung (3.19) erfolgt mit dem Zusammenhang in (3.18) für die dielektrische Funktion:

$$\varepsilon^*(\omega, T) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega, T) \cdot \varepsilon_0 \frac{A}{d}} = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega, T) \cdot C_0} \quad (3.20)$$

Details zum Funktionsprinzip der Frequenz-Antwort-Analyse sind in [113] zu finden. Abbildung 3.23 zeigt den Messaufbau der DES. Die Probe (rot) wird als Dielektrikum in das elektrische Wechselfeld eines Plattenkondensators (gelb) eingebracht.

⁴⁰ Weitere Messmethoden sind die Impedanz- und Netzwerkanalyse sowie die Rf-Reflektometrie.

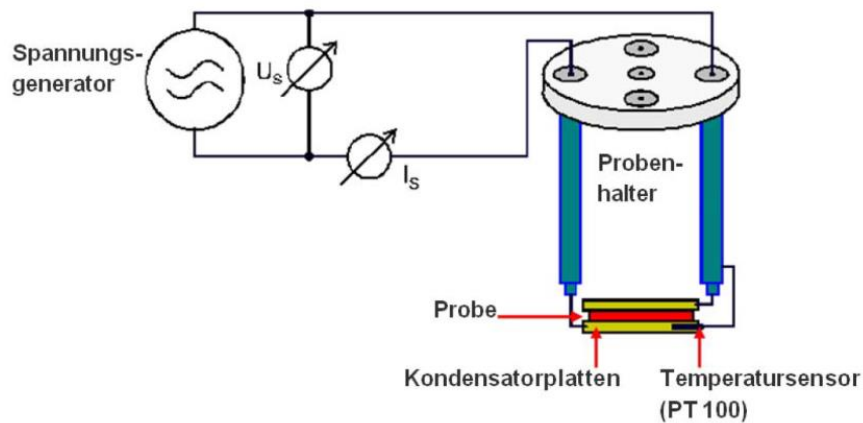


Abbildung 3.23: Schematischer Messaufbau der dielektrischen Spektroskopie [117]

Messsystem, -parameter und Probenaufbau:

Für die dielektrischen Untersuchungen wird ein Breitbandspektrometer von Novocontrol Technologies verwendet. Es erlaubt Messungen im Frequenzbereich von $3 \cdot 10^{-6}$ - 10^7 Hz bei Temperaturen von -160 °C bis 500 °C [117-120]. Der Aufbau setzt sich aus verschiedenen Bauteilen, wie dem Broadband Dielectric Converter [117] und dem Alpha High Resolution Dielectric Analyzer [119] zusammen, die mittels Frequenz-Antwort-Analysator und Strom-Spannungs-Wandler die Impedanz messen. In Tabelle 3.7 sind die mit dem Alpha-Analysator messbaren Kapazitäts- und Impedanzbereiche zusammengestellt.

Tabelle 3.7: Messbereiche des Alpha-Analysators [117, 119]

Kapazitätsbereich [F]		Impedanzbereich [Ω]
Maximal: $5 \cdot 10^{-13}$ - 10^{-3}	Ideal: $5 \cdot 10^{-11}$ - $2 \cdot 10^{-10}$ für 10^5 - 10^7 Hz $5 \cdot 10^{-11}$ - $2 \cdot 10^{-9}$ für $< 10^5$ Hz	10 - $2 \cdot 10^{14}$

Der Aufbau der Temperiereinheit (Quatro-Cryosystem) sowie des verwendeten Probenhalters (BDS 1200) ist schematisch in Abbildung 3.24 dargestellt [118]. Die Temperiereinheit umfasst einen Kryostat, welcher die Messzelle mit der Probe aufnimmt sowie ein Verdampfungs- und Heizsystem für Stickstoff. Zur Regulierung der Probentemperatur wird zunächst flüssiger Stickstoff (-196 °C) in einem Dewar mit einer Heizung (BDS 1320) verdampft. Nachdem sich der Soll-Druck stabilisiert hat und damit ein konstanter Gasstrom in Richtung der Probe gewährleistet ist, wird der verdampfte N_2 im Gas-Erhitzer (BDS 1310) auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Mit diesem System kann eine maximale Heizrate von 8 K/min erreicht werden. Die Temperaturstabilität ($\pm 0,01$ K) wird über einen ausreichend hohen Gasdruck (10 - 250 mbar einstellbar) sichergestellt und mit Sensoren im Gasstrom und in der Bodenelektrode überprüft. Die gesamte Elektronik wird über die Software WinDETA gesteuert [120].

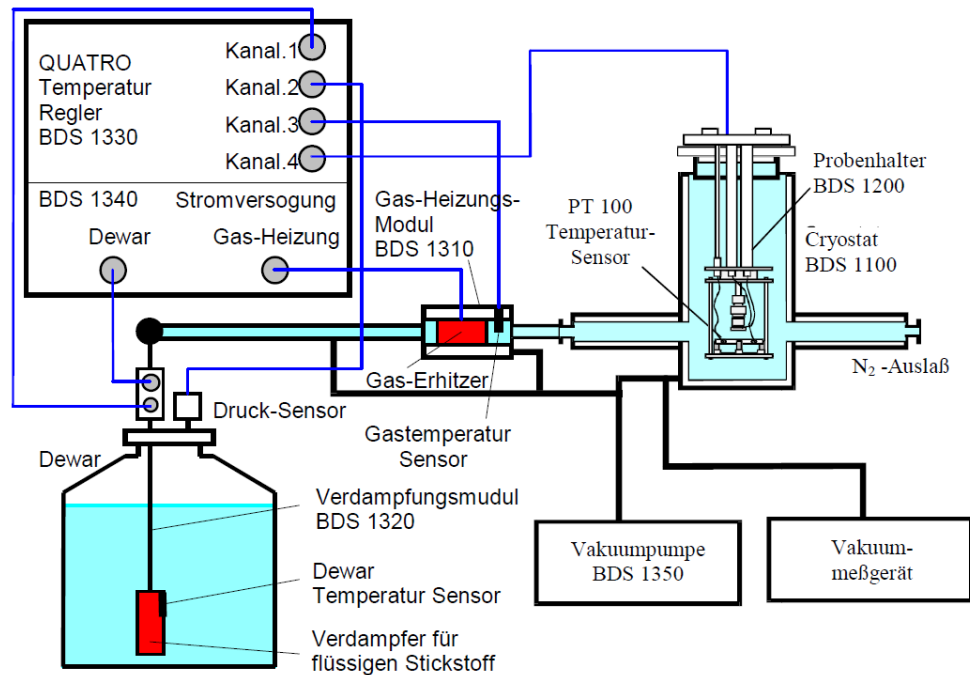


Abbildung 3.24: Aufbau des Quatro-Cryosystems mit dem Probenhalter BDS 1200 [118]

Die Messzelle BDS 1200 setzt sich aus einer festen Bodenelektrode und einer höhenverstellbaren Deckelektrode zusammen. Beide Elektroden bestehen aus Messing mit Kupferzuleitungen. Die Probe wird auf der Bodenelektrode positioniert und die Deckelektrode wird auf der Probe festgeschraubt. Wegen des speziellen Probenaufbaus (vgl. Abbildung 3.25 (c)) kann der Druck als Messvariable vernachlässigt werden. Es handelt sich um einen Plattenkondensator mit einer Stahlwanne als unterer Elektrode und einer Stahlscheibe als Gegenelektrode (vgl. Abbildung 3.25 (a)). Die flüssigen Proben bzw. das Zeolithpulver werden möglichst Luft-frei in die Stahlwanne gefüllt, wobei als Abstandhalter ein Teflonring (PTFE, vgl. Abbildung 3.25 (a)) fungiert. Teflon ist wegen seiner chemischen Struktur dielektrisch weitgehend inaktiv (geringe dielektrische Verluste und Polarisierbarkeit), weshalb der Beitrag des Abstandshalters in den Messungen nicht sichtbar ist. Damit Wechselwirkungen zwischen den Proben und den Stahlelektroden ausgeschlossen werden können, werden die Innenseiten der Elektroden mit einer Goldschicht bedampft (vgl. Abbildung 3.25 (b)). Diese Schicht wird analog zu den TGA- und DSC-Tiegeln (vgl. Unterkapitel 3.1) mittels PVD aufgebracht. Die Maße der einzelnen Bauteile sind ebenfalls in Abbildung 3.25 angegeben, wobei sich eine Probendicke von 0,5 mm ergibt. Die Proben werden mit 48 Frequenzen im Bereich von 10^{-2} - 10^7 Hz isotherm bei der gewählten Temperatur mit einer Wechselspannungsamplitude von 1 V gemessen. Im N_2 -Tank herrscht dabei ein Druck von 30 mbar. Um z. B. von 25 °C auf 80 °C zu heizen, wird eine Rate von 8 K/min gewählt und vor Messstart 15 min gewartet. Es ist anzumerken, dass nicht die Absolutwerte von ε^* von Interesse sind, sondern der qualitative Verlauf bzw. die zeitliche Entwicklung von ε' und ε'' . In [119] ist gezeigt, dass der Einfluss von Streukapazitäten vernachlässigt werden kann.

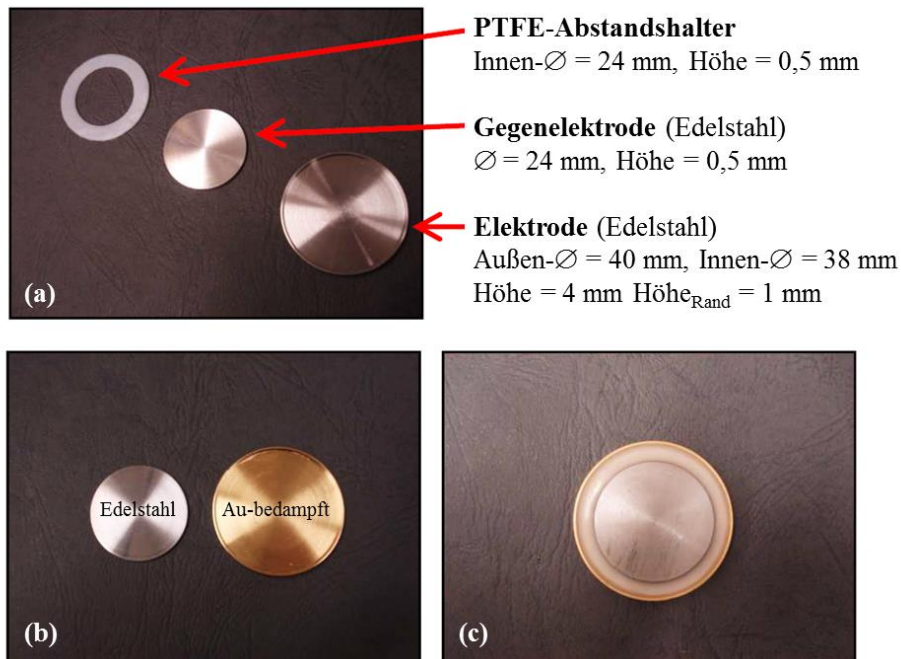


Abbildung 3.25: (a) PTFE-Ring als Abstandshalter sowie Gegenelektrode und Stahlwanne (Elektrode)
(b) Gold-bedampfte Stahlwanne (c) Zusammengesetzter Probenaufbau

Quantitative Auswertung dielektrischer Spektren:

Die quantitative Auswertung beschränkt sich in dieser Arbeit auf die Auswertung der Relaxationsgebiete, welche in den Nanosuspensionen sowie den Reaktivsystemen während der isothermen Vernetzung bei 25 °C bzw. 80 °C beobachtet werden. Diese Relaxationsgebiete enthalten nicht nur Dipolrelaxationen, sondern alle Relaxationsprozesse, d.h. auch Hopping der Ladungsträger und alle Sorten der Polarisation, inklusive Grenzflächen- und Elektrodenpolarisation. Es ist nicht das Ziel dieser Arbeit die einzelnen Relaxationsprozesse voneinander zu trennen, da bereits das Gesamtbild dieser Prozesse wichtige Informationen über die Dynamik der molekularen Beweglichkeit in den untersuchten Proben bereitstellt.

In Abbildung 3.26 ist ein schematischer Verlauf einer Relaxation (hier: Debye-Relaxation) in Abhängigkeit der Frequenz des elektrischen Wechselfeldes gezeigt. Die Debye-Relaxation⁴¹ kann mit der nachfolgenden Funktion beschrieben werden:

$$\varepsilon_{DB}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau_{DB}} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_{DB}} \quad (3.21)$$

⁴¹ Das Debye-Modell bietet einen Lösungsansatz zur quantitativen Analyse von Relaxationsgebieten. Der Debye-Relaxator beschreibt dabei die *lineare Antwort* eines elektrischen Prozesses mit *einer charakteristischen Zeitkonstante* auf eine äußere Störung. D. h. der Debye-Relaxator beschreibt selektiv genau *eine Sorte* von dielektrischem Relaxator, auch wenn andere Sorten zugegen sind.

- Mit $\varepsilon_{DB}^*(\omega)$ = dielektrische Debye Funktion [-]
 ε_∞ = Permittivität [-] für hohe Anregungsfrequenzen für $\omega \rightarrow \infty$
 ε_s = statische Permittivität [-] für $\omega = 0$ Hz
 ω = Kreisfrequenz [Hz]
 τ_{DB} = Relaxationszeit der Debye-Funktion [s]
 $\Delta\varepsilon$ = Relaxationsstärke der Debye-Funktion [-]

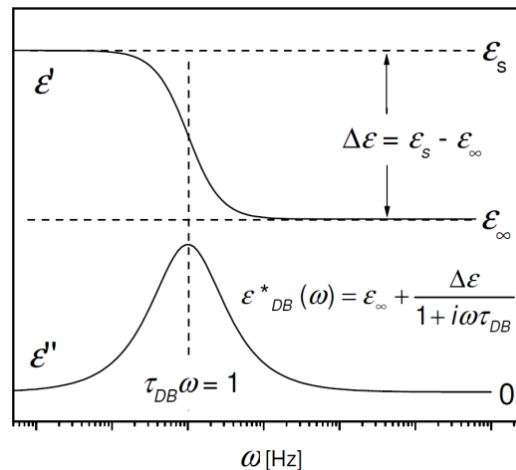


Abbildung 3.26: Verlauf einer Debye-Relaxation in der Frequenzdomäne [110]

Zur Beschreibung der dielektrischen Relaxation werden verschiedene Größen hinzugezogen. Der Grenzwert für hohe Anregungsfrequenzen ε_∞ (Hochfrequenzplateau von ε') kennzeichnet den Zustand, wenn der entsprechende Debye-Relaxator „geklemmt“ ist, also dem elektrischen Feld nicht mehr folgen kann. Er leistet dann keinen Beitrag zur Gesamtpolarisation. ε_s repräsentiert den Grenzwert für die Anregungsfrequenz $\omega = 0$ Hz (statische Permittivität). Somit kann sich der betrachtete Debye-Relaxator mit dem elektrischen Feld ausrichten. ε_s kann anhand des Niedrigfrequenzplateaus von ε' ermittelt werden sofern die betrachtete Relaxation nicht von anderen Prozessen überlagert wird. Aus der Differenz $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ kann die Relaxationsstärke berechnet werden. Sie ergibt sich aus der Stufenhöhe von ε' bzw. aus der Fläche unter dem Verlustanteil ε'' . Die Relaxationsstärke hängt u. a. von der Dichte, Polarität und Beweglichkeit der beitragenden Spezies ab.⁴² Eine weitere Größe ist die Relaxationszeit τ_{DB} . Sie beschreibt die Zeitskala, die ein Debye-Relaxator benötigt, um seinen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Die Relaxationszeit ergibt sich aus $\omega = 1/\tau_{DB}$, wobei ω der Frequenz im Wendepunkt des Speicheranteils ε' / im Maximum des Verlustanteils ε'' entspricht.

In der Praxis werden häufig Relaxationsgebiete mit asymmetrischem Verlauf oder einer Flanke registriert. Dieses Verhalten kann mathematisch beschrieben werden, indem eine Summe von N diskreten Debye-Funktionen mit verschiedenen Relaxationszeiten und Relaxationsstärken genutzt

⁴² Jeder Debye-Relaxator besitzt somit seine eigene Relaxationsstärke $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$, d. h. eigene Werte für ε_s und ε_∞ .

wird, um die dielektrische Funktion $\varepsilon^*(\omega)$ anzunähern – vgl. Gleichung (3.22). Jeder Debye-Relaxator k hat dabei seine *eigene* Relaxatorstärke $\Delta\varepsilon_k(\tau_k) = \varepsilon_{s,k} - \varepsilon_{\infty,k}$. Das Hauptziel der quantitativen Analyse besteht in der Ermittlung des diskreten Relaxationszeitspektrums $\Delta\varepsilon_k(\tau_k)$, welches Informationen über die Dynamiken in der Probe liefert. Das Relaxationszeitspektrum $\Delta\varepsilon_k(\tau_k)$ fasst *alle* Relaxationsprozesse (z. B. Hopping-Prozesse und alle Sorten von Polarisation) zusammen. Die einzelnen Relaxationsprozesse können dabei nicht voneinander separiert werden.

$$\varepsilon^*(\omega) = \sum_{k=1}^N \varepsilon_{\infty,k} + \sum_{k=1}^N \frac{\Delta\varepsilon_k(\tau_k)}{1 + i\omega\tau_k} \quad \text{mit } \Delta\varepsilon_k(\tau_k) = \varepsilon_{s,k} - \varepsilon_{\infty,k} \quad (3.22)$$

Mit $\Delta\varepsilon_k(\tau_k) = \text{diskretes}$ Relaxationszeitspektrum, Normierung auf $\sum_{k=1}^N \Delta\varepsilon_k(\tau_k) = 1$ ⁴³

Zudem wird für den Fit ein Beitrag der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} berücksichtigt:

$$\varepsilon^*_{Fit}(\omega) = \sum_{k=1}^N \varepsilon_{\infty,k} + \sum_{k=1}^N \frac{\Delta\varepsilon_k(\tau_k)}{1 + i\omega\tau_k} - i \frac{\sigma_{DC}}{\omega\varepsilon_0} \quad (3.23)$$

Gemäß [110] wird sich bezüglich der Anzahl N an Debye-Funktionen an deren logarithmischer Halbwertsbreite (Auflösung) orientiert. Diese beträgt 1,14. Daher wird eine Debye-Funktion pro Dekade und jeweils eine Funktion an den Rändern des Frequenzintervalls verwendet [110]. Somit ergibt sich $N = 10$ und die finalen Fitfunktionen lauten:

$$\varepsilon'_{Fit} = \sum_{k=1}^N \varepsilon_{\infty,k} + \sum_{k=1}^{10} \frac{\Delta\varepsilon_k(\tau_k)}{1 + [\omega\tau_k]^2} \quad \text{und} \quad \varepsilon''_{Fit} = \sum_{k=1}^{10} \frac{\Delta\varepsilon_k(\tau_k)\omega\tau_k}{1 + [\omega\tau_k]^2} + \frac{\sigma_{DC}}{\omega\varepsilon_0} \quad (3.24)$$

Die Fits werden mit der Software WinFit von Novocontrol angepasst, wobei ε' und ε'' zeitgleich gefittet werden. Das Programm minimiert die mittlere quadratische Abweichung zwischen Mess- und Fitwerten - Gleichung (3.25). Zunächst wird hierzu das Gauß-Verfahren genutzt und zum Newton-Verfahren gewechselt, wenn die Parameter in einem engen Konvergenzbereich liegen. Die Prozedur ist abgeschlossen, wenn sich die Fitparameter über drei Iterationen um weniger als 10^{-4} ändern.

$$\sum_i [\log(\text{Re}\{y_{Fit}(\underline{p}, f_i)\}) - \log(\text{Re}\{y_{Mess}(f_i)\})]^2 + \sum_i [\log(\text{Im}\{y_{Fit}(\underline{p}, f_i)\}) - \log(\text{Im}\{y_{Mess}(f_i)\})]^2 = \text{MIN} \quad (3.25)$$

Mit $y_{Fit}(\underline{p}, f_i) = \text{Wert der Fitfunktion}$ $y_{Mess}(f_i) = \text{Wert der Messung}$

⁴³ Die dielektrische Spektroskopie kennt Alternativen zur hier vorgestellten Spektrenbeschreibung, z. B. die Anwendung der Havriliak-Negami-Modellfunktion [110, 121]. Eine Erörterung dieser Alternativen führt an dieser Stelle zu weit.

Anmerkungen zu den DES-Messungen an den Zeolithpartikeln:

Eine quantitative Auswertung der dielektrischen Spektren der Zeolithpartikel gestaltet sich wegen diverser Restriktionen sehr kompliziert. Auf eine Anpassung der Messdaten mittels Debye-Funktionen wird verzichtet, da der Einfluss von elektrischer Leitfähigkeit, Elektroden- und Grenzflächenpolarisation noch stärker ausgeprägt sein sollte als in Polymeren. Der verwendete Zeolithtyp enthält im Lieferzustand diverse Ionen (vgl. Abschnitt 4.2.1), deren Konzentration durch eine thermische Behandlung in N₂-Atmosphäre verändert werden kann. Um den Einfluss der thermischen Konditionierung auf die dielektrischen Eigenschaften der Zeolithpartikel darzustellen, werden die auftretenden Relaxationen auf ein mögliches Arrhenius-Verhalten hin untersucht. Dabei wird auch das Messprogramm angepasst. Die Details zu dieser Vorgehensweise sind in Abschnitt 4.3.2.4 aufgeführt. Der Probenaufbau gestaltet sich weiterhin wie in Abbildung 3.25.

3.4 Elektronenmikroskopie (EM)

Die Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (REM, TEM) werden in dieser Arbeit genutzt, um die Partikelgeometrie des verwendeten beta-BEA Zeoliths zu untersuchen. TEM-Aufnahmen gehören zum Standardrepertoire, um die Dispergierung von Füllstoffen in polymeren Kompositen zu charakterisieren [49, 55, 56, 122]. Das TEM wurde bereits in [35, 36] verwendet, um die Verteilung von Zeolithpartikeln im D.E.R. 332 zu überprüfen. In dieser Dissertation erfolgen zudem TEM-Aufnahmen des ungefüllten Bulkpolymers und des Nanokomposits.

Eine detaillierte Darstellung der Elektronenmikroskopie ist in [123, 124] zu finden. An dieser Stelle wird lediglich eine kurze Übersicht gegeben. Das REM ist ein elektronenoptisches Mikroskop, welches über ein System aus elektromagnetischen sowie elektrostatischen Linsen verfügt, um den fokussierten Elektronenstrahl unter Vakuum über die Probe zu führen.⁴⁴ Im TEM hingegen wird eine Probe unter Vakuum (hier: $< 10^{-3}$ mbar) mit dem Elektronenstrahl durchstrahlt, wodurch das Probenvolumen abgebildet wird. Daher unterscheiden sich die REM- und TEM-Probenformen. Für TEM-Untersuchungen ist Voraussetzung, dass die Probe für Elektronen transparent ist, weshalb die Probendicken meist unter 100 nm liegen. Daher handelt es sich bei der TEM-Probenpräparation meist um den zeitaufwendigsten Schritt der gesamten elektronenmikroskopischen Untersuchung. Auch die Beschleunigungsspannungen variieren zwischen REM (ca. 8-30 kV) und TEM (ca. 40-400 kV). Beide Methoden nutzen die Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Probenmaterial, um ein Elektronenbild der Probe zu erzeugen. Auch der Aufbau beider Elektronenmikroskope ähnelt sich.

Rasterelektronenmikroskop:

ΣIGMA™ -VP Feldemissionsrasterelektronenmikroskop (FE-REM) der Firma Zeiss
Beschleunigungsspannung: 5-20 kV, Arbeitsabstand: 3,9-4,2 mm

Transmissionselektronenmikroskop:

Jem-2010 der Firma JEOL aus Akishima, Tokio (Japan)
Elektronenquelle: LaB₆-Kathode, Temperatur = 1800 K
Beschleunigungsspannung: 200 keV, Detektor: CCD-Kamera

Mikrotom zur Probenvorbereitung:

Der noch flüssige, reaktive Kompositansatz wird nach seiner Herstellung in die Polyethylenform G3505 der Firma Plano gegossen - vgl. Abbildung 3.27. In dieser Einbettform härtet das Komposit aus. Die Form besteht aus zehn nummerierten Einzelformen mit einem Durchmesser von 8 mm. Die zylindrischen Formen besitzen eine pyramidenförmige Spitze mit einer Fläche von 1 mm².

⁴⁴ Die Untersuchungen finden im Hochvakuum statt, um Wechselwirkungen mit Luftmolekülen zu vermeiden.

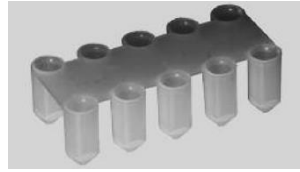


Abbildung 3.27: Verwendete Einbettform G3505 [35]

Die ausgehärteten Proben werden mit einem Skalpell entformt und in das Mikrotom ULTRA der Firma Reichert eingebaut - Abbildung 3.28. Durch die Verwendung der MICRO-Einbettform haben die Proben die passende Form für das Rotationsmikrotom. Die Probe wird zyklisch an der starren Diamantklinge vorbeigeführt und automatisch vorgeschoben, wobei 50 nm dünne Scheiben von der Probenspitze abgetragen werden.⁴⁵ Das verwendete „ultra AFM Messer“ von DiATOME (vgl. Tabelle 3.8) besitzt ein Sammelbecken, welches mit destilliertem Wasser gefüllt ist. Das Wasser benetzt die Klinge, wodurch die Schnittkräfte und die Spannungen in der Probe verringert werden. Die Scheiben schwimmen nach dem Schnitt auf dem Wasser und werden anschließend unter einem Lichtmikroskop auf runden Kupfernetzen ($\varnothing = 3$ mm, 400 Maschen) positioniert. Der Probenhalter mit den Cu-Netzen wird dann in das TEM eingeschleust. Sobald das TEM evakuiert ist und die Kathode ihre Betriebstemperatur (ca. 1800 K) erreicht hat, wird die Untersuchung gestartet.⁴⁶

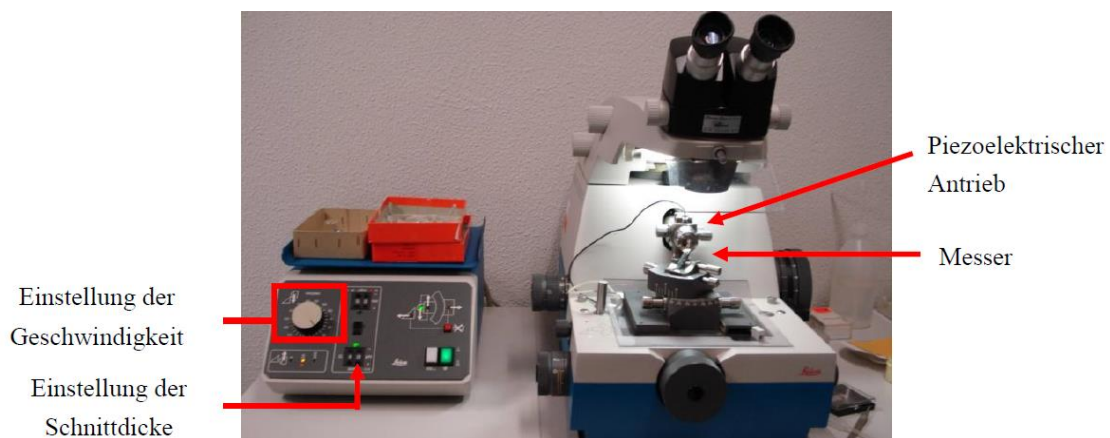


Abbildung 3.28: Rotationsmikrotom ULTRA der Firma Reichert [5]

Tabelle 3.8: Produktinformationen für das DiATOME Diamantmesser, ultra AFM 2,0 mm [125]

Hersteller	Typ	Winkel	Länge	Zusatz	Schnittdicken	T-Bereich
DiATOME	AFM	35	2,0 mm	nass	10-100 nm	RT

⁴⁵ Die Kompositscheiben sind dünn genug, damit sie der Elektronenstrahl im TEM durchdringen kann.

⁴⁶ Die Probenpräparation mittels Ultramikrotom sowie die TEM-Aufnahmen erfolgten am Leibniz-Institut für Neue Materialien (INM) in Saarbrücken. An dieser Stelle sei Frau Aude Haettich herzlich für Ihre Unterstützung gedankt.

Bildkontrastentstehung und Defokussierung im TEM:

Bei der Durchstrahlung der Probe passiert ein Teil der Elektronen die Probe ohne Beeinflussung, wobei die übrigen Elektronen (in-)elastisch am Kern bzw. an den Elektronen der Atome gestreut werden. Der Ablenkwinkel der Elektronen hängt von der Kernladungszahl und von der Anzahl der passierten Atome, also der Probendichte und -dicke, ab. Eine Objektivlinse lenkt den gestreuten Strahl wieder auf eine achsenparallele Bahn. Anschließend findet mit Hilfe einer Aperturblende eine Sortierung der Strahlanteile statt (Streuabsorptionskontrast). Es werden nur bestimmte Strahlteile durchgelassen, sodass in der bildseitigen Brennebene des Objektivs die stärker abgelenkten Elektronen aus dem Strahlengang entfernt werden. Strukturen, die eine starke Ablenkung der Elektronen bewirken, erscheinen daher im EM-Bild, das durch eine CCD-Kamera erfasst wird, dunkel.⁴⁷

In kristallinen Proben wird die Streuung zudem durch die Kristallgitterorientierung geprägt. Probenbereiche, die Kristallorientierungen aufweisen, welche die Bragg-Bedingung erfüllen, streuen ausgesprochen stark. Das Resultat ist ein Beugungskontrast im TEM-Bild, weil jene Bereiche deutlich dunkler erscheinen. Dieser Mechanismus ist für die Untersuchung der Zeolithpartikel von Relevanz. Bei der Defokussierung des Elektronenstrahles wird der Wellencharakter der Elektronen genutzt. Die Elektronenwelle erfährt beim Durchlaufen der Probe eine Phasenverschiebung wegen des inneren Probenpotenzials. Überlagert sich die resultierende Welle mit der ursprünglichen, kann dies bei konstruktiver Interferenz eine Kontrastverstärkung im EM-Bild bewirken. Dieser Kontrast wird über die Brennweite geregelt und spielt bei den Aufnahmen eine wichtige Rolle.

Sekundärelektronenkontrast im REM:

Zur Darstellung der Topographie des Zeolithpulvers dient der Sekundärelektronenkontrast. Dabei wird das Pulver mit dem Primärelektronenstrahl beschossen und die aus den Atomen herausgelösten Sekundärelektronen (SE) werden detektiert (z. B. mittels Everhart-Thornley oder Inlens-Detektor). SE besitzen eine niedrige Energie von einigen eV und können daher nur aus der oberflächennahen Zone (bis ca. 5 nm) nachgewiesen werden. Sie bilden somit die Topographie der Probe ab. Das entstehende EM-Bild hängt von mehreren Parametern ab. Flächen, welche zum Detektor hin geneigt sind, erscheinen heller als jene, die vom Detektor abgewandt sind (Flächenneigungskontrast). SE-Bilder vermitteln häufig den Eindruck, als werde die Probe von oben betrachtet, wobei die „Beleuchtung“ aus Richtung des Detektors erfolgt.

⁴⁷ CCD: charge-coupled device (ladungsgespeistes Bauteil)

3.5 Streumethoden

In dieser Arbeit werden zwei Streumethoden verwendet. Zum einen wird die dynamische Lichtstreuung (DLS) genutzt, um die Größenverteilung der Zeolithpartikel in destilliertem Wasser abzuschätzen. Zum anderen wird quasi-elastische Neutronenstreuung eingesetzt, um die molekularen Prozesse in der D.E.R. 332-Zeolith Suspension auf einer Zeitskala von 0,1 ps bis 1 μ s mit einer Auflösung in der Größenordnung atomarer Abstände (0,2-200 Å) zu untersuchen.

3.5.1 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die DLS wird verwendet, um die zahlengewichtete Partikelgrößenverteilung der in bidestilliertem Wasser dispergierten Zeolithpartikel zu bestimmen.⁴⁸ Weitere Informationen zur DLS können in [126, 127] gefunden werden.

Die dynamischen Lichtstreuungsmessungen finden an einem ALV/CGS-3 Kompaktgoniometer-system mit Korrelator der Firma ALV mit einem He-Ne-Laser ($\lambda = 632,8$ nm) bei einem Goniometerwinkel von 90° statt.⁴⁹ Zur Bestimmung der Partikelgröße wird ein Standardprogramm gewählt, wodurch die Analyse der Korrelationsfunktion und eine linearisierte Zahlengewichtung der Verteilungsfunktion erfolgen.

Die Bestimmung der Partikelgrößen basiert auf der Streuung des kohärenten Laserlichtes durch fein verteilte Partikel (meist < 1 μ m), die sich in der hochverdünnten flüssigen Dispersion befinden. Die gestreuten Lichtwellen interferieren, wobei dies Fluktuationen in der Streuintensität bewirkt. Zudem ändert sich die Lage der Streuzentren wegen der Bewegung der Teilchen mit der Zeit. Die DLS misst schließlich die zeitliche Änderung der Intensität des gestreuten Laserlichtes in einem definierten Winkel (hier 90°) zur Einfallrichtung des Laserstrahls. Zur Bestimmung der dynamischen Kenngrößen der Partikel wird eine Autokorrelation des Messsignals durchgeführt (Autokorrelationsfunktion $G(\tau)$, mit $\tau =$ Verzögerungszeit). Aus der daraus abgeleiteten Exponentialfunktion kann eine Abfallrate ermittelt werden, welche direkt mit dem Diffusionskoeffizienten korreliert. Der Messaufbau sowie der automatisierte Ablauf der Auswertung sind schematisch in Abbildung 3.29 gezeigt.

⁴⁸ Es gibt verschiedene Methoden, die zur Bestimmung der Größenverteilung von Nanopartikeln geeignet sind: die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), die dynamische Lichtstreuung (DLS) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). In dieser Arbeit werden DLS und TEM wegen der einfacheren Zugänglichkeit verwendet. Die SAXS ermöglicht Analysen von Suspensionen sowie von Pulvern, während die DLS nur verdünnte Lösungen untersuchen kann. Im Vergleich zur TEM profitiert die SAXS von einer höheren statistischen Qualität bei der Bestimmung von Größenverteilungen. Dennoch ist die Kombination von DLS und TEM ein guter Kompromiss für einen Überblick.

⁴⁹ Die Messungen wurden am Lehrstuhl für anorganische Festkörperchemie durchgeführt (Herr Prof. Dr. Kickelbick, Universität des Saarlandes, Saarbrücken).

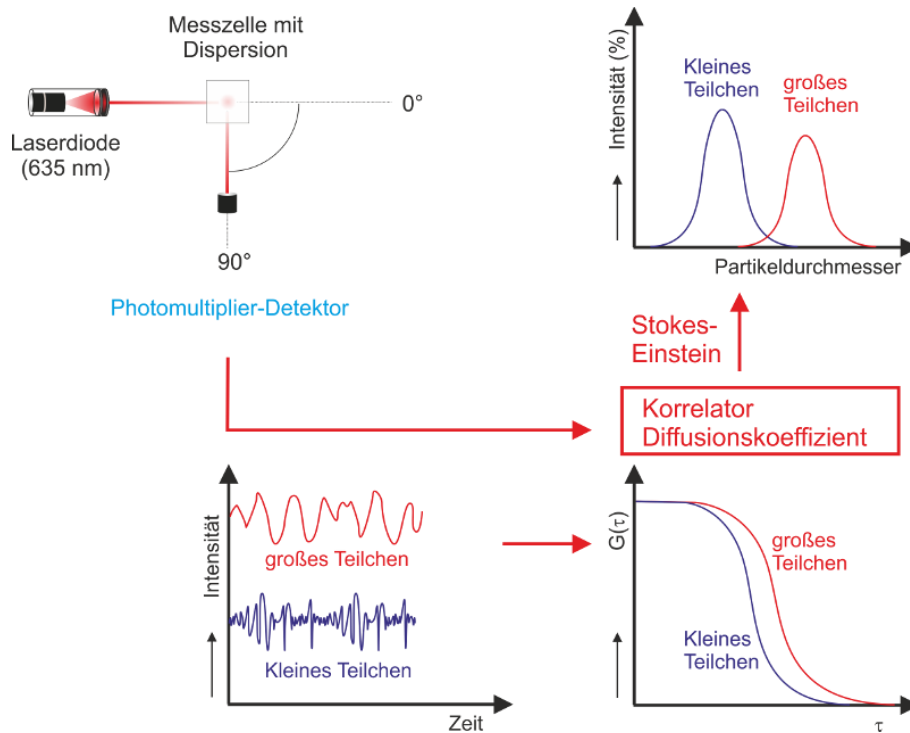


Abbildung 3.29: Schema des Messaufbaus und der automatisierten Auswertung der Ergebnisse [128]

Der experimentell erhaltene Diffusionskoeffizient D kann über die Stokes-Einstein-Gleichung (vgl. Formel (3.26)) in einen hydrodynamischen Partikelradius R_0 umgerechnet werden. Hierzu werden außerdem die Viskosität des Lösungsmittels / Suspensionsmediums η sowie die Messtemperatur T und die Boltzmann-Konstante (k_B) benötigt [126, 129]. Um eine Partikelgrößenverteilung zu erhalten, wird eine Summe mehrerer Exponentialfunktionen an die Autokorrelationsfunktion angepasst.

$$R_0 = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D} \quad (3.26)$$

Anmerkungen:

Das Messergebnis hängt von der Form und der Rauigkeit der Partikel ab. Zur Vereinfachung wird die Annahme getroffen, dass es sich um sphärische Partikel handelt, auch wenn die Zeolithpartikel im TEM kantig erscheinen - vgl. Abschnitt 4.2.2. Eine komplexe Partikelform sowie deren Wechselwirkungen können die numerische Auswertung der DLS und somit die Partikelgrößenverteilung grundsätzlich beeinflussen [126, 130]. Messungen bei verschiedenen Winkeln könnten dies aufklären. Dies ist aber nicht Bestandteil dieser Arbeit.

3.5.2 Quasielastische Neutronenstreuung (QENS)

Die Neutronenstreuung ermöglicht die zeitlich (0,1 ps-1 μ s) und räumlich (0,2-200 Å) aufgelöste Untersuchung molekularer Prozesse, da die Wellenlängen der Neutronen in der Größenordnung atomarer Abstände und ihre Energien (\approx meV) zudem im Bereich von Gitteranregungen liegen. Da Neutronen keine elektrische Ladung besitzen, können sie tief in die Materie eindringen und wechselwirken dabei mit den Atomkernen.

Die quasielastische Neutronenstreuung wird angewendet, um die Transportmechanismen in molekularen Flüssigkeiten zu untersuchen. Die Beschreibung der Dynamik von kurzen Molekülen ist wegen der Wechselbeziehung zwischen internen und Schwerpunktsbewegungen, der Konformationssteifigkeit sowie inter- und intramolekularen Wechselwirkungen sehr komplex. Die QENS kann als analytische Methode für das Studium solcher Dynamiken von molekularen Flüssigkeiten herangezogen werden [131]. Wegen der Schwerpunktsdiffusion der Moleküle und zusätzlicher Bewegungsmoden, die aus den inneren Bewegungsfreiheitsgraden resultieren, ergeben sich komplexe Streufunktionen - Abschnitt 7.1.5. Es gibt keine allgemeingültige Vorgehensweise zur Trennung der langreichweitigen Diffusion von internen Molekülbewegungen. Dennoch ist die Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten mittels QENS ein fester Bestandteil der Forschung, und auch in der Literatur lassen sich diesbezüglich diverse Studien für einfache Molekülstrukturen finden [131-135].

In der vorliegenden Arbeit wird die Protonendiffusionsdynamik des aromatischen Epoxidharzes D.E.R. 332 mit und ohne poröse Nanozeolithpartikel erforscht. Diese Dynamik ist an die Bewegungen der Epoxidmoleküle gekoppelt. Daher können die Mobilitäten der Epoxidmoleküle aufgrund der stark inkohärenten Streuung von ^1H im D.E.R. 332 relativ zu den Si- und Al-Atomen der Zeolithstruktur untersucht werden. Die QENS kann hierzu wegen der Messung auf geeigneten Zeit- und Längenskalen maßgebend beitragen. Die zur Auswertung gewählten Modelle werden mit den Ergebnissen in Abschnitt 7.1.5 erläutert. Die Charakterisierung der Monomere D.E.R. 736 und Jeffamine D-230 und ihrer Nanosuspensionen empfiehlt sich ebenfalls für spätere Untersuchungen. Das Studium der Transportmechanismen während der Vernetzung des Bulkpolymers und des Komposits ist ebenso relevant, aber auch dieser Aspekt muss hier ausgelassen werden.

An dieser Stelle gilt Herrn Dr. Zachary Evenson (ehemals TU München) ein großer Dank für die Durchführung der Messungen, die Datenaufbereitung und die gemeinsame Umsetzung dieses QENS-Projektes.

4 Beta-BEA Zeolithpartikel als Nanofüllstoff

Die Stoffklasse der Zeolithe verfügt über einige Besonderheiten hinsichtlich ihres strukturellen Aufbaus, weshalb sich ihre Eigenschaften deutlich von anderen Nanoteilchen abgrenzen. Dies wird anhand des breiten Anwendungsgebietes der Zeolithe deutlich (s. Kapitel 12). Die Porosität und der Säurecharakter der Zeolithe eröffnen eine Vielzahl an Einsatzmöglichkeiten. Zu den zentralen Eigenschaften von Zeolithen zählen die Fähigkeit des Ionenaustauschs, der Stofftrennung sowie die katalytischen Eigenschaften. Diese Merkmale haben dazu beigetragen, dass für diese Arbeit ein weitporiger beta-BEA Zeolith mit einem hohen Al-Gehalt als Nanofüllstoff gewählt wird.

4.1 Wesentliche Eigenschaften von Zeolithen

Um die Wechselwirkungen der verwendeten Zeolithpartikel mit den Bestandteilen des EP-Systems deuten zu können, müssen die allgemeinen Eigenschaften der Stoffklasse der Zeolithe bekannt sein. Die in diesem Unterkapitel diskutierten strukturellen und chemischen Aspekte gelten grundsätzlich für alle Zeolithtypen und daher auch für den verwendeten beta-BEA Zeolith. Grundlegende Einblicke in die Stoffklasse der Zeolithe bieten [136-144]. Der Begriff „Zeolith“ wurde 1756 von dem schwedischen Mineralogen Axel Frederic von Cronstedt aus dem griechischen $\xi\epsilon\iota\upsilon$ (sieden) und $\lambda\iota\theta\omicron\sigma$ (Stein) geprägt. Er beobachtete, dass das Mineral Stilbit beim Aufheizen Wasserdampf abgibt, ohne dabei die Kristallstruktur zu verlieren. Dies erweckt den Anschein eines siedenden Steins [143]. Zeolithe können als natürliche Mineralien auftreten und synthetisch hergestellt werden. Sie bestehen als Alumosilikate in veränderlicher Zusammensetzung aus Siliziumdioxid und Aluminiumoxid, wobei auch andere Metallatome enthalten sein können. Die genaue Zusammensetzung hängt von den Ausgangsstoffen der Synthese sowie postsynthetischen Modifizierungen ab. Das „Subcommittee on Zeolites“ der „International Mineralogical Association“ definiert Zeolithe [145] als kristalline, poröse, hydratisierte Alumosilikate mit einem mechanisch und thermisch äußerst stabilen Gerüst.

4.1.1 Allgemeiner struktureller Aufbau

Eine Beschreibung verschiedener Zeolithstrukturen kann z. B. in [136, 142, 144, 146] nachgelesen werden. Die elementare Struktureinheit der Zeolithe (primäre Baueinheit = PBE) wird von miteinander verbundenen TO_4 -Tetraedern ($T = \text{Si}, \text{Al}$ als Zentralatom) gebildet, die über gemeinsame Sauerstoffanionen miteinander verknüpft sind. Dabei sind Zeolithe mit dreiwertigen Zentralatomen, wie Al, Fe, Cr und Ga und vierwertigen Zentralatomen, wie Si, Ti, Ge und Zr bekannt. Dreiwertige Tetraederzentren bewirken Fehlstellen mit negativer Ladung (z. B. AlO_4^-), die durch den Einbau von Kationen kompensiert werden. Dies können Ammoniumionen (NH_4^+), Alkali- bzw. Erdalkali-Kationen oder auch Protonen sein. Die Verknüpfung der Tetraeder während der Synthese führt zur Ausbildung größerer, sekundärer Baueinheiten (SBE). Diese SBEs gibt es in einer Vielzahl von

Formen, die auf vielfältige Weise miteinander verbunden sind und so die charakteristischen Kanäle und Käfige erzeugen. Seit 2007 listet der „Atlas of Zeolite Framework Types“ [136] 23 verschiedene SBEs – s. Abbildung 4.1. Die Einheitszelle enthält immer eine ganzzahlige Anzahl von SBEs.

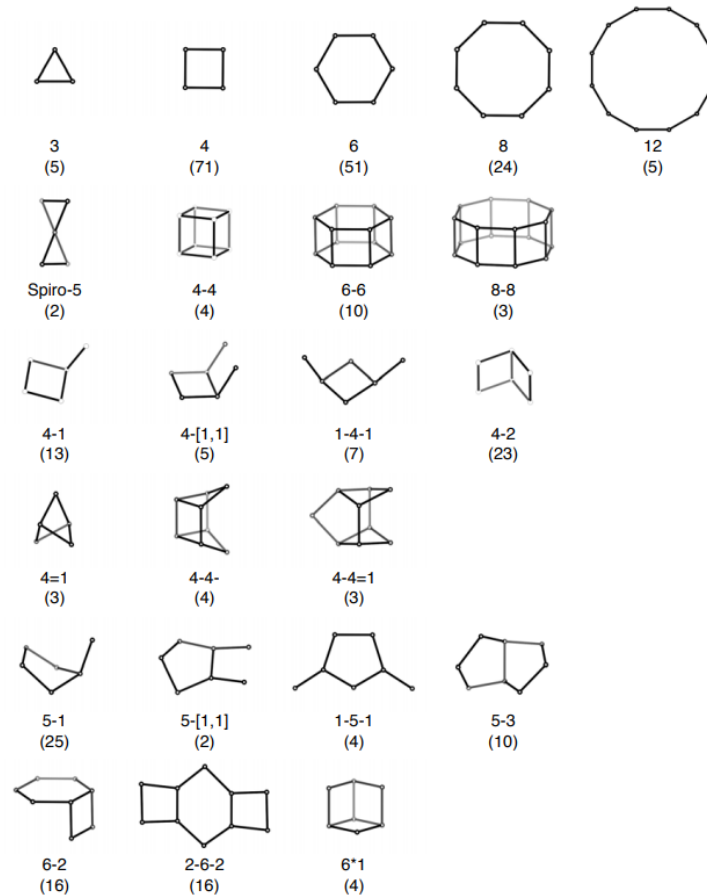
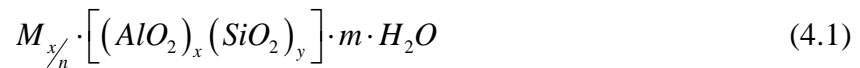


Abbildung 4.1: Sekundäre Baueinheiten (SBEs) von Zeolithen, Punkte stellen PBEs dar [136]

Die Verknüpfung unterschiedlicher SBEs führt zu komplexeren tertiären Baueinheiten (TBE), deren dreidimensionale Anordnung letztendlich für die Ausbildung von Käfigen und den räumlichen Verlauf dimensionierter Kanäle verantwortlich ist. Diese Kanäle sind groß genug, um Gastmolekülen Zugang zur inneren Struktur der Zeolithe zu erlauben. Je nach Zahl der im Porenumfang enthaltenen Sauerstoffatome werden Zeolithe in drei verschiedene Klassen eingeteilt. *Engporige* Zeolithe, wie z. B. der Zeolith A, bestehen aus achtegliedrigen Sauerstoffringen mit Porendurchmessern von 4-5 Å. Zudem können *mittelporige* Zeolithe mit zehngliedrigen Sauerstoffringen und Porendurchmessern von ca. 5-6 Å unterschieden werden - z. B. MFI-Struktur. Die größten Porendurchmesser (*weitporig*) mit 7-7,5 Å haben die zwölfgliedrigen Sauerstoffringe, wie z. B. die BEA-Struktur - Abschnitt 4.2.1. Eine nähere Unterteilung der Strukturprinzipien von Zeolithen ist in [136] vorgenommen. Dort werden die insgesamt 176 strukturellen Klassen präzise beschrieben (Stand 2007) und gemäß ihrem Aufbau mit einem Terminus aus drei Buchstaben versehen. Für die Anwendungsbereiche der Zeolithe sind die definierten Porendimensionen besonders wichtig. Der mögliche Bereich für das Si:Al-Verhältnis ist dabei auch vom Strukturtyp abhängig. Dabei kann das Si:Al-Verhältnis nicht

unter den Wert eins fallen. Dies besagt die sogenannte Loewenstein-Regel [147], die aus der dritten Paulingschen-Verknüpfungsregel [148] für Ionenkristalle abgeleitet wurde. Demnach wird eine Al-O-Al Bindung vermieden, damit sich die Ionen im Gitter möglichst weit voneinander entfernt befinden. Generell kann festgehalten werden, dass von dem Gehalt an Aluminium auch die Anzahl der beweglichen Kationen abhängt. Die Elementarzelle der Zeolithe wird durch die allgemeine Formel (4.1) beschrieben [138, 145, 149-151]:



Dabei stellen $M_{x/n}$ das austauschbare Kation mit der Wertigkeit n und m die Anzahl der sorbierten Wassermoleküle dar.

4.1.2 Polarität und Acidität

Zeolithe zählen zu den Festkörpersäuren, da sie über eine Vielzahl an Brønsted-sauren (Protonendonatoren) sowie Lewis-sauren (Elektronenakzeptoren) Zentren verfügen [152, 153]. Es liegen grundsätzlich immer beide Säuretypen vor, aber je nach (thermischer) Behandlung des Zeoliths in einem unterschiedlichen Verhältnis. Diese Eigenschaft resultiert aus den verschiedenen Hydroxylgruppen in der Zeolithstruktur, welche als Protonendonatoren unterschiedlicher Stärke fungieren. Die größte Säurestärke besitzen die beweglichen Protonen, die zum Ladungsausgleich des AlO_4^- -Tetraeders vorliegen (vgl. Abbildung 4.2 (a), orange). Diese Protonen können auch eine verbrückte Si(OH)Al-Gruppe mit stark Brønsted-saurem Charakter ausbilden (vgl. Abbildung 4.2 (b), rot) [150, 152, 154-156]. Daher korreliert der Brønsted-Säurecharakter mit dem Aluminiumgehalt. Mit steigendem Aluminiumgehalt erhöht sich die Anzahl an denkbaren Brønsted-Zentren. Jedoch sinkt damit auch die Stärke der einzelnen Säurezentren, da die hohe Ladungsdichte eine schwächere Polarisierung der Hydroxylbindung bewirkt [157, 158]. Die Säurestärke hängt somit von der Energie der OH-Bindung zwischen dem Gittersauerstoff und dem Proton ab. Je niedriger die Bindungsenergie, desto stärker ist der saure Charakter der Stelle [159].

Schwächere Brønsted-saure Eigenschaften besitzen die terminalen Si-OH und Al-OH-Gruppen an der äußeren Kristalloberfläche (vgl. Abbildung 4.2 (b), blau, grün) [152, 154, 160]. Zu den schwach Brønsted-sauren Zentren zählen außerdem sogenannte Silanolnester an Gitterdefektstellen (vgl. Abbildung 4.2 (c), violett) [154, 161, 162]. Darüber hinaus verfügt der weitere Gitteraufbau über Lewis-saure Zentren, wie dreifach koordiniertes Gitteraluminium und Metallkationen (vgl. Abbildung 4.2 (d), grün) [154, 163, 164]. Zudem stellen Aluminiumoxide in Form von AlO^+ bzw. $Al_xO_y^{n+}$, welche nicht in das Gitter eingebaut sind (Extragitteraluminium), Elektronenakzeptoren dar. Solche Oxide können durch starke thermische oder extraktive Dealuminierungsprozesse hervorgerufen werden [152, 164, 165]. Derartige Lewis-Säurezentren implizieren ferner die Existenz basischer Zentren, welche in diesem Falle die benachbarten Sauerstoffatome des Zeolithgitters darstellen [166]. Vor allem die Brønsted-sauren Zentren werden häufig als die chemisch aktiven Zentren diskutiert [167-170]. Dennoch können ebenfalls Lewis-Zentren eine Rolle bei der

katalytischen Aktivität spielen [171], indem sie nach [150, 152, 155, 172] beispielsweise die Säurestärke der Brønsted-Zentren erhöhen.

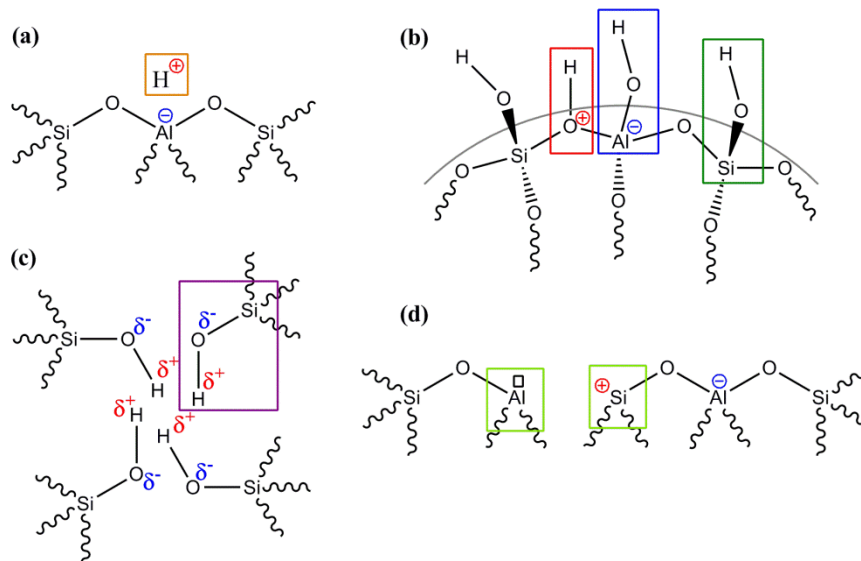


Abbildung 4.2: Säurezentren in Zeolithen

- (a) orange: Proton zum Ladungsausgleich
- (b) rot: verbrückte Si(OH)Al-Gruppe, blau: äußere Al-OH-Gruppe, grün: äußere Si-OH-Gruppe
- (c) violett: innere Si-OH-Gruppe an einer Defektstelle
- (d) dreifach koordinierte Metallatome sowie Kationen

Diese Säureeigenschaften können während der Synthese, bei einem Ionenaustausch und thermischer / chemischer Modifikation erzeugt bzw. verändert werden [160, 173]. Eine verstärkte Bildung von Brønsted-sauren Zentren wird durch verschiedene Prozesse verursacht. Ein Kationenaustausch gegen NH_4^+ mit anschließender Kalzinierung zur Entfernung von NH_3 hinterlässt Protonen. Zudem verursacht das Aufbrechen von Bindungen im Zeolithgitter durch die Bildung von Al-OH und Si-OH leicht Brønsted-saure Gruppen. Weitere Mechanismen zur Erzeugung solcher Zentren können in [173-175] nachgelesen werden. Insbesondere die Zersetzung von Ammonium zu Ammoniak und die damit einhergehende Generierung saurer Zentren spielt eine wichtige Rolle. Zudem können aus Brønsted-sauren Zentren auch Lewis-saure Gruppen durch Dehydroxylierung während einer thermischen Behandlung gebildet werden [154, 173].

Die spezifischen Säureeigenschaften und die charakteristische Porosität zählen somit zu den wichtigsten Merkmalen der Zeolithe. Das Zusammenspiel dieser beiden Eigenschaften spielt für säurekatalytische Reaktionen eine große Rolle [141, 152, 173, 176-178]. In dieser Arbeit sind die Säure- und Base-Zentren wegen ihrer Polarität als Adsorptionszentren prädestiniert. Es können H-Brückenbindungen sowie Donator-Akzeptor Wechselwirkungen der Hydroxyl- und Aminogruppen mit den Lewis- und Brønsted-sauren Zentren der verwendeten beta-BEA Zeolithpartikel entstehen [72]. Auch Protonenübertragungen von Brønsted-sauren Zentren auf sorbierte Moleküle sind denkbar und könnten chemische Reaktionen beschleunigen oder hemmen [6]. Zudem ist in die Überlegungen

einzubeziehungen, ob die Kanalstruktur der verwendeten beta-BEA Zeolithpartikel (vgl. Abschnitt 4.2.1) ein Eindringen der verwendeten Monomere gestattet.

Anmerkung:

Für die Aktivität der Zeolithe spielt außerdem *sorbiertes Wasser* eine wichtige Rolle, da dieses insbesondere mit den Brønsted-sauren Zentren wechselwirkt [152].⁵⁰ Die Brønsted-sauren Zentren werden durch das Wasser blockiert, wodurch ihre katalytische Aktivität sinkt. Es wird daher oft diskutiert, dass die Menge an adsorbiertem Wasser durch eine thermische Behandlung verringert werden muss [144, 152]. Die postsynthetischen Präparationsbedingungen sind daher auch in dieser Arbeit für die Herstellung des Epoxid-Zeolith-Komposits von großer Bedeutung.

4.1.3 Postsynthetische Modifizierungen von Zeolithen

Anmerkung zur Zeolithsynthese:

In der Literatur [138, 151, 183] werden verschiedene Verfahren unterschieden: die Umsetzung von Mineralien und Gläsern, der Sol-Gel-Prozess und die Synthese in Gegenwart organischer Kationen (Variante des Sol-Gel-Prozesses). Das Buch *Hybrid Materials* von G. Kickelbick [24] bietet einen Einblick in den Sol-Gel-Prozess zur Herstellung von (Nano)Kompositen. Für Zusatzinformationen können auch [138, 151, 183, 184] weiterhelfen.

Der Sol-Gel Prozess wird unter hydrothermalen Bedingungen realisiert. Für die Zeolithsynthese wird von wässrig-alkalischen Lösungen reaktionsfähiger Silizium- und Aluminiumverbindungen ausgegangen. Es werden aber noch weitere Edukte wie Mineralisierer, Lösungsmittel, organische Template und / oder Impfkristalle benötigt. Diese Edukte bilden gemeinsam das sogenannte Gel, welches unter bestimmten Temperatur- und Druckverhältnissen im Zeitfenster von einigen Stunden bis hin zu mehreren Tagen kristallisiert. Anschließend kann das Templat bei Temperaturen von 400-600 °C zersetzt werden [185]. Zu den wichtigsten Aspekten der Synthese gehören die Einstellung der Hohlräume bezüglich ihrer Größe, Verteilung und Länge. Eine differenzierte Beschreibung der Herstellung nanokristalliner BEA-Zeolithe - wie sie auch hier verwendet werden - durch Variation des Al:Si-Verhältnisses wurde von Mintova et al. durchgeführt [186-188].

⁵⁰ Für Zeolithe vom Typ H-Faujasit (Zeolith Y) wird diskutiert, dass Wasser in Form von nicht-kovalenten Dimeren an den Brønsted-sauren Gruppen adsorbiert ist [152, 179-182]. Dabei können diese Dimere auf zwei verschiedene Arten adsorbiert werden. Im ersten Fall entstehen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasser-Dimer und der verbrückten OH-Gruppe des Brønsted-Zentrums sowie zu einem Gittersauerstoff. Im zweiten Fall wird das Brønsted-saure Proton auf das Wasser übertragen, und es wird ein Hydronium-Dimer ($H_5O_2^+$) gebildet, welches durch die Wasserstoffbrückenbindung zum deprotonierten Zeolithgitter stabilisiert wird [180]. Anhand molekularer Modellierungen wurde für den H-Faujasit von Jungsuttiwong et al. [180] nur letztere Variante vorhergesagt. Derartige Mechanismen sind wegen der strukturellen Ähnlichkeiten auch für den in dieser Arbeit verwendeten beta-BEA Zeolithyp vorstellbar.

Modifizierung von Zeolithen:

Bei der Zeolithsynthese können auch die Extragerüstkationen ausgetauscht werden, wodurch eine gezielte postsynthetische Modifikation möglich ist. Es können Ionenaustauschprozesse, der Einbau von Metallen, Reaktionen zur Dealuminierung sowie chemische Oberflächenfunktionalisierungen erfolgen [185]. Durch einfachen oder mehrfachen Ionenaustausch können die Kationen, die nach der Synthese vorliegen (häufig Na^+ oder K^+) ausgetauscht werden. Sie werden dabei meist durch mehrwertige Kationen ersetzt. Nach [189] hat dies den Vorteil, dass durch einen weiteren Tempervorgang Säurezentren generiert werden.

Eine weitere Möglichkeit, saure Zentren zu erzeugen, besteht im Austausch der nach der Synthese vorliegenden Ionen gegen Ammoniumionen (NH_4^+). Dieser Aspekt ist für diese Arbeit von besonderer Relevanz, da der hier verwendete beta-BEA Zeolith zunächst in der Ammoniumform vorliegt. Beim anschließenden Tempern entsteht laut [35, 189] NH_3 (Ammoniak), welcher desorbiert und Brønsted-saure Zentren hinterlässt. Der Zeolith besitzt dann die Fähigkeit, Protonen an einen anderen Stoff abzugeben [156, 190].

Auf andere postsynthetische Modifizierungen des Zeoliths wird in dieser Arbeit verzichtet. Auch eine Modifizierung des Zeoliths mit katalytisch aktiven (Halb)Edelmetallen oder Dealuminierungsreaktionen wären denkbar. Diese Themen könnten in weiterführenden Arbeiten untersucht werden.

4.2 Eigenschaften der verwendeten beta-BEA Zeolithpartikel

In diesem Unterkapitel werden die *spezifischen* strukturellen Eigenschaften des verwendeten weitporigen *beta-BEA* Zeoliths vorgestellt. Die in Unterkapitel 4.1 diskutierten generellen Eigenschaften von Zeolithen gelten weiterhin. Für die vorliegende Arbeit sind vor allem die Partikelgröße, die Poren- / Kanalgeometrie und die chemische Struktur der verwendeten beta-BEA Zeolithpartikel von Bedeutung. Daher werden zu diesen Eigenschaften nicht nur Literaturangaben vorgestellt, sondern auch charakteristische Eigenschaften experimentell bestimmt, um die Wirkweise im verwendeten EP-System besser zu verstehen. Bevor diese Ergebnisse diskutiert werden können, sind zunächst die Angaben zur Struktur des beta-BEA Zeoliths aus der Literatur zu betrachten (vgl. z. B. [136, 144]).

4.2.1 Struktur von beta-BEA Zeolithpartikeln – Angaben aus der Literatur

In dieser Arbeit wird das synthetische Analogon zum natürlichen Mineral Tschernichit (vgl. Abbildung 4.3) verwendet. Bei der synthetischen Variante handelt es sich um einen Nanozeolith mit der komplexen beta-BEA Struktur.



Abbildung 4.3: Natürlicher Zeolith namens Tschernichit [191]

Die primäre Baueinheit des beta-BEA Zeoliths besteht wie bei allen Zeolithtypen aus TO_4 -Tetraedern. In diesem speziellen Zeolithtyp bilden die T-Atome jedoch 5-Ring-Polyeder, welche über 4-Ring-Einheiten verknüpft sind und als sekundäre „BEA“-Einheit bekannt sind (vgl. orangene Struktureinheit in Abbildung 4.4). Infolgedessen entstehen als tertiäre Baueinheit Lagen abgeplatteter 12er-Ringe (vgl. grüne Struktureinheit in Abbildung 4.4), die um 90° gedreht und miteinander verbunden die Gerüststruktur des beta-BEA Zeoliths ergeben. Da eine Drehung im und gegen den Uhrzeigersinn möglich ist, kommt es zu strukturellen Defekten, wie nicht korrekt eingebauten T-Atomen. Unabhängig von der Art der Verknüpfung entsteht aus den 12er-Ringen ein dreidimensionales Kanalsystem [154]. Die entstehende dreidimensionale Gitterstruktur und das Kanalsystem des beta-BEA Zeoliths sind schematisch in Abbildung 4.4 dargestellt.

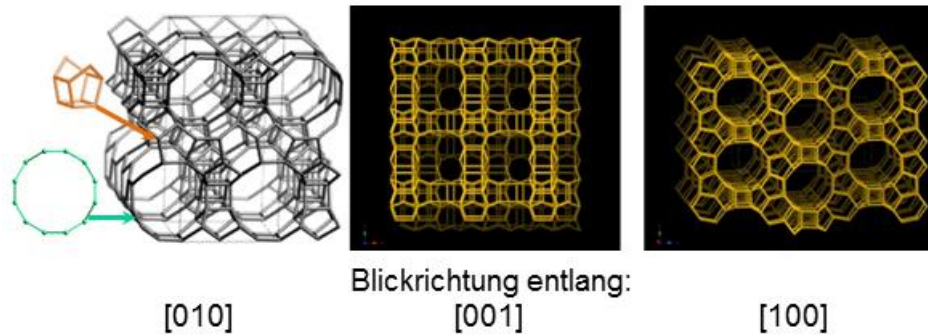


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der beta-BEA Gitterstruktur bei verschiedenen Blickrichtungen
Gitterstrukturen: links – nach [136] Mitte, rechts – nach [192]
Orange: BEA-Struktureinheit, Grün: 12er-Ring - nach [192]

Das tetragonale Kristallgitter besteht, idealisiert betrachtet, aus zwei verschiedenen 12er-Ring Poren, die in zwei kristallographische Richtungen verlaufen und so das Kanalsystem des beta-BEA Zeoliths schaffen. Die Poren haben bei geraden Kanälen in [001] Richtung einen Durchmesser von ca. 11 Å und bei gewundenen Kanälen in [001] Richtung einen Durchmesser von ca. 13,2-15,4 Å [136] (vgl. Abbildung 4.5). Aufgrund dieser Porenöffnungen zählt der beta-BEA Zeolith zu den *weitporigen* Alumosilikaten [136, 154]. Beide Kanaltypen sind über Kreuzungspunkte miteinander verbunden. Über die Länge der Kanäle kann keine Aussage gemacht werden.

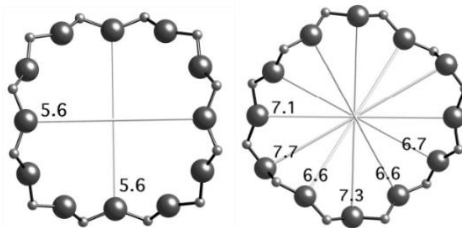


Abbildung 4.5: Schema der Porendurchmesser des beta-BEA Zeoliths [136]
Zahlen = Radien an entsprechender Stelle in Å
Links: Blickrichtung entlang [001], Rechts: Blickrichtung entlang der [100] – Richtungsschar

Der strukturelle Aufbau des Zeoliths ermöglicht das Eindringen von Fremdmolekülen in die Hohlräume, sofern der Molekülquerschnitt kleiner ist als der Porendurchmesser. Um abschätzen zu können, ob die Monomere des verwendeten Reaktivsystems in die Kanäle der beta-BEA Struktur eindringen können, wird in den Abschnitten 7.1.1, 7.2.1 und 7.3.1 mit Hilfe der Software „ChemBio3D Ultra 11.0“ eine Modellierung der jeweiligen Moleküldimensionen durchgeführt. In dieser Arbeit wird ein synthetischer, aluminiumreicher beta-BEA Zeolith der Firma Nano-Scape AG mit Sitz in Planegg verwendet. Tabelle 4.1 fasst alle zur Verfügung stehenden Angaben zusammen.⁵¹

⁵¹ Die Herstellung erfolgt über eine Hydrothermalsynthese mit organischem Template. Die genaue Vorgehensweise fällt jedoch unter das Betriebsgeheimnis der NanoScape AG.

Tabelle 4.1: Herstellerangaben der NanoScape AG zu dem verwendeten beta-BEA Zeolith [193]

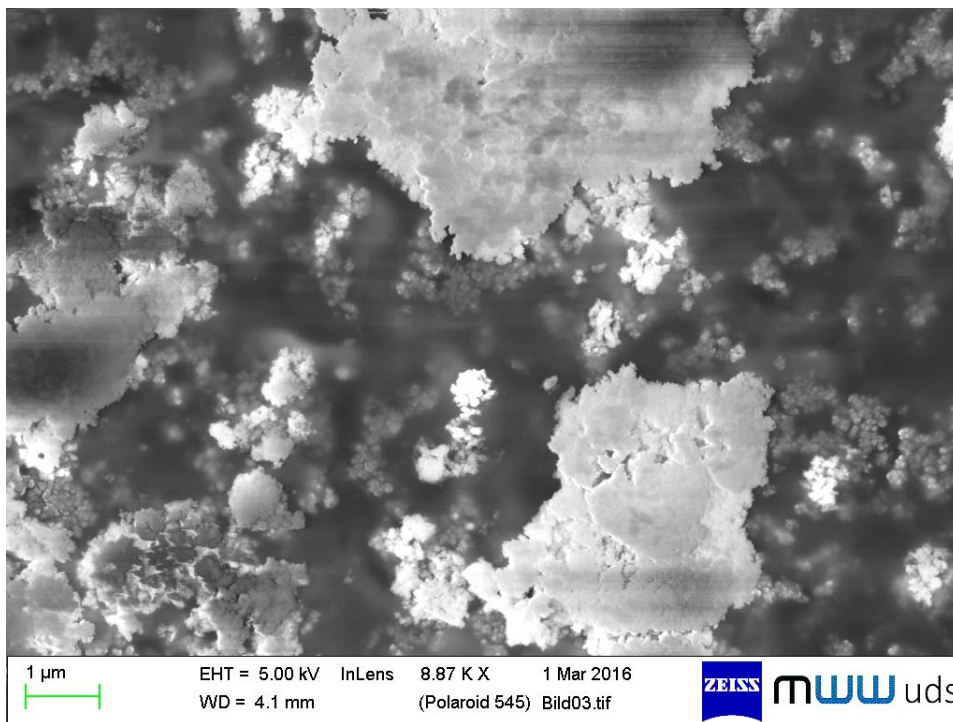
Verhältnis SiO ₂ :Al ₂ O ₃	Gitterkation	Mittlere Agglomeratgröße	Spezifische Oberfläche
~ 25:1	NH ₄ ⁺	≈ 800 nm	600 – 620 m ² /g

Insgesamt muss festgehalten werden, dass die Herstellerangaben zu dem verwendeten Zeolith begrenzt sind. Deshalb werden nachfolgend ausgewählte Eigenschaften der Nanopartikel näher untersucht, um die Handhabung sowie die Wirkweise der Zeolithpartikel besser zu verstehen.

4.2.2 Partikelgröße

Rasterelektronenmikroskopie:

Ein erster Überblick über die Gestalt des verwendeten Zeolithpulvers wird mit dem REM erlangt.⁵² In [154] wird diskutiert, dass die Primärteilchengröße einen Einfluss auf die katalytische Performance hat, weil die spezifische Oberfläche mit sinkendem Teilchendurchmesser zunimmt. Dies ist auch für diese Arbeit relevant, da der polymeren Matrix bei kleinen Primärpartikeln und Vermeidung von Agglomeraten eine große spezifische Oberfläche für Wechselwirkungen zur Verfügung steht. Nachfolgend sind zwei REM-Aufnahmen gezeigt, die einen Eindruck über die Agglomerationsneigung der Zeolithpartikel liefern.

**Abbildung 4.6:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des beta-BEA Zeolithpulvers, Maßstab 1 µm

⁵² Ausgewählte Informationen zur Elektronenmikroskopie sind in Unterkapitel 3.4 aufgeführt.

In Abbildung 4.6 beträgt der Maßstab 1 μm und in Abbildung 4.7 200 nm. In beiden Fällen ist zu erkennen, dass mittels REM noch nicht die einzelnen Primärpartikel zu identifizieren sind. Insbesondere in Abbildung 4.6 sind viele Bereiche zu erkennen, in denen das Pulver kompaktiert vorliegt.

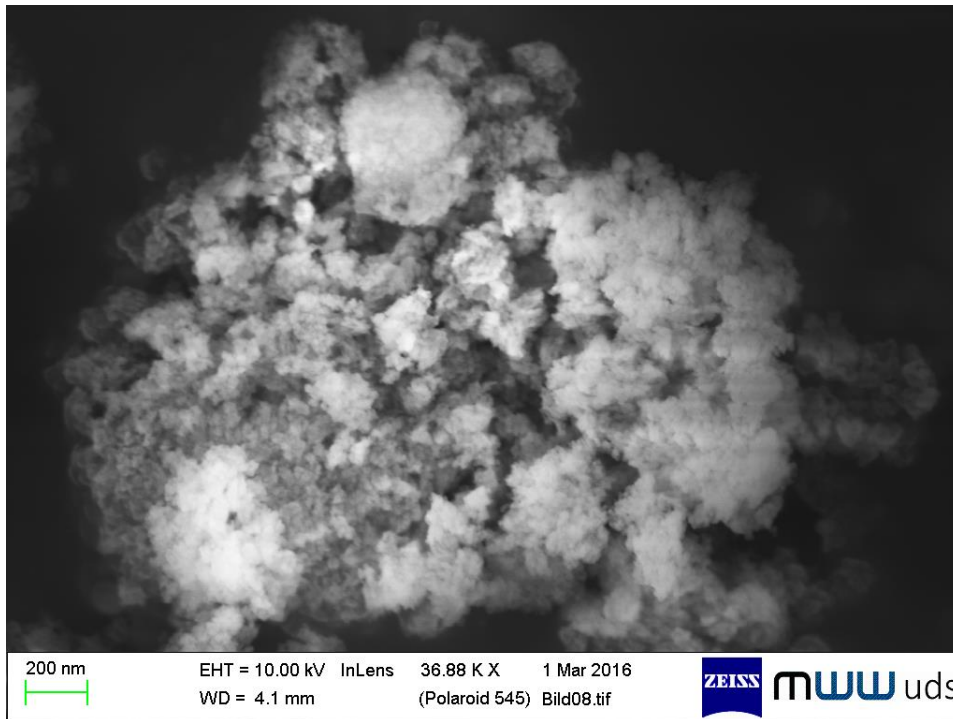


Abbildung 4.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des beta-BEA Zeolithpulvers, Maßstab 200 nm

Transmissionselektronenmikroskopie:

Um eine hohe Auflösung bis in den Nanometerbereich zu erhalten, wird die Transmissionselektronenmikroskopie zur Untersuchung der Primärpartikelstruktur eingesetzt. Die Beobachtung der Teilchen mittels TEM ermöglicht es, die Größe und Form der Nanopartikel abzuschätzen und gibt zudem einen Eindruck bezüglich der Primärpartikelgröße. Damit der erhaltene Eindruck als repräsentativ angesehen werden kann, werden mehrere Mikrographien aufgenommen und somit eine große Anzahl von Partikeln analysiert. Auf eine bildgebundene Auswertung der Größenverteilung wird verzichtet, da es äußerst schwierig ist, zwischen schwer trennbaren Aggregaten mit Sinterhälsen und losen, physikalisch gebundenen Agglomeraten zu unterscheiden. Wegen der Überlagerung vieler Partikel im TEM-Bild ist nur eine qualitative Auswertung der Teilchengometrie möglich.

Abbildung 4.8 zeigt eine TEM-Übersichtsaufnahme (Maßstab 0,2 μm) des beta-BEA Zeolithpulvers, wobei die Primärpartikel als kleine Körner zu erkennen sind. Das Leuchten um den Rand der Partikel verstärkt den Kontrast der Aufnahme (Unterfokussierung des Elektronenstahles). Insgesamt betrachtet wird auch hier deutlich, dass die Agglomerationsneigung des beta-BEA Nanozeoliths die exakte Bestimmung der Primärteilchengröße erschwert.

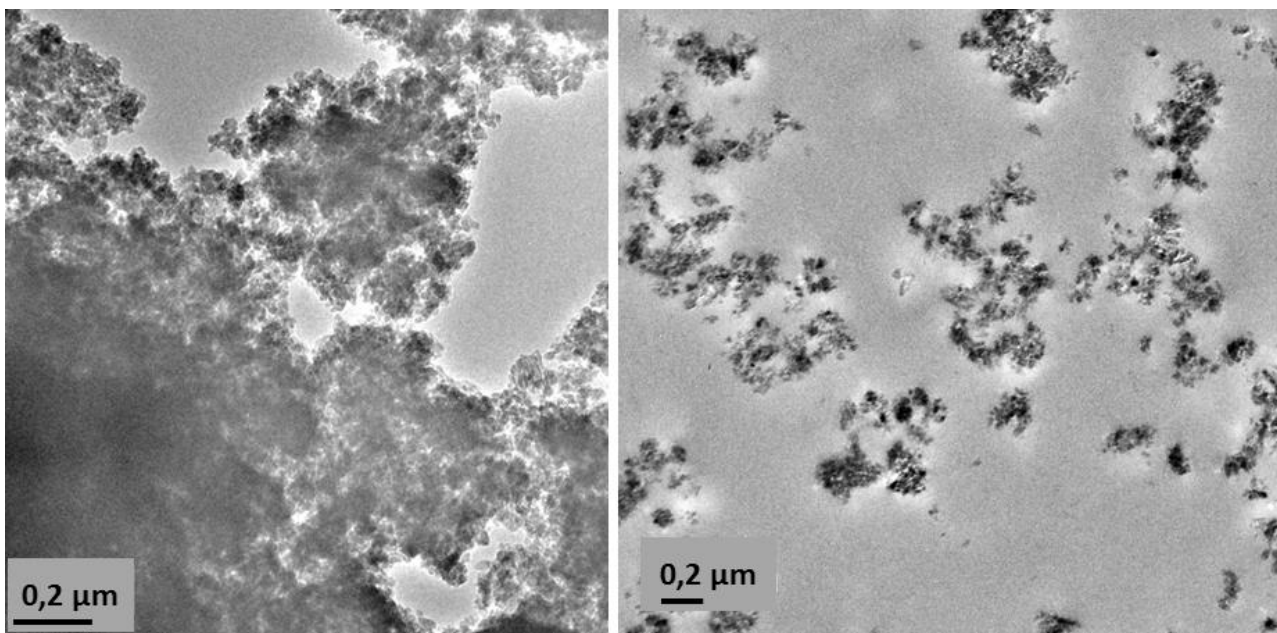


Abbildung 4.8: TEM-Übersichtsaufnahmen des beta-BEA Zeolithpulvers, Maßstab 0,2 μm

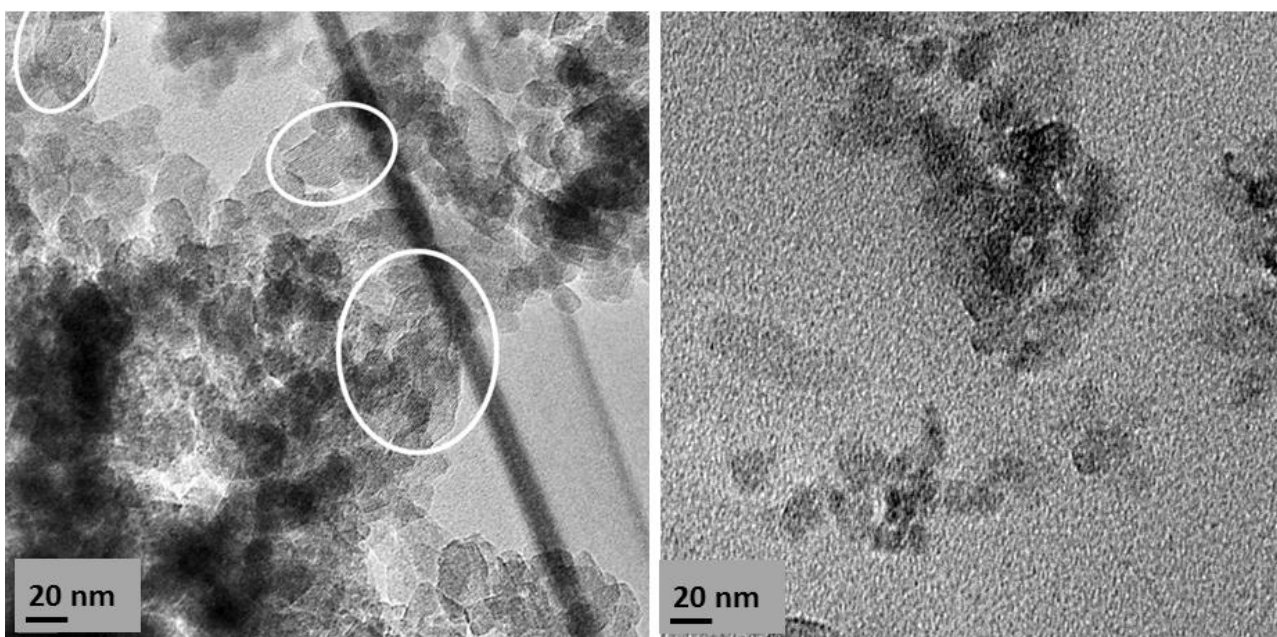


Abbildung 4.9: TEM-Aufnahmen des beta-BEA Zeolithpulvers⁵³, Maßstab 20 nm

⁵³ Die beiden schwarzen Linien, die in Abbildung 4.9 diagonal durch das Bild verlaufen, sind für die Beurteilung der Primärpartikel unerheblich. Hierbei handelt es sich um das Ende des amorphen Kohlefilmes, auf den die Partikel zur Untersuchung aufgetragen sind. Dieser Film reißt häufig, wodurch die Partikel dann an dem verbleibenden Stück hängen.

Für eine präzisere Darstellung der Gestalt und der Größe der Nanopartikel ist in Abbildung 4.9 eine Aufnahme mit einer höheren Vergrößerung (Maßstab 20 nm) gezeigt. In dieser Abbildung wird offensichtlich, dass es sich bei den verwendeten Nanopartikeln nicht um sphärische Partikel handelt. Die plättchenartige und kantige Geometrie der beta-BEA Primärpartikel ist deutlich zu erkennen. Diese Beobachtung wird für den BEA-Zeolith ebenfalls in der Literatur [154] beschrieben. Ferner wird dort festgehalten, dass die BEA-Zeolithpartikel mit steigendem Si-Gehalt (Si:Al Teilchenzahlverhältnisse 25:1 und 75:1) „glatter“ und nahezu „sphärisch“ erscheinen. Ein steigender Al-Gehalt (z. B. Si:Al Verhältnis 12:1) bewirkt eine „raue“ Oberfläche, kleinere Kristalle und eine weniger sphärische Struktur [154].

Weiterhin wird in Abbildung 4.9 beobachtet, dass viele Partikel übereinander liegen, was sich in überlappenden Strukturen äußert und die Partikel größer erscheinen lässt, als sie tatsächlich sind. Obendrein zeigen beide TEM-Aufnahmen, dass eine Größenverteilung der Primärpartikel vorliegt, wobei der mittlere Partikeldurchmesser bei ca. 30 nm liegt. Außerdem sind in Abbildung 4.9 an diversen Stellen (vgl. weiße Kreise) feine, parallele Linien zu registrieren. Diese werden Beugungseffekten zugeordnet, die aus der Kristallinität des beta-BEA Zeoliths resultieren.

Bei dem verwendeten **beta-BEA Zeolith** handelt es sich also **um teilkristalline, plättchenartige, kantige Nanopartikel** mit einem **geschätzten Durchmesser von etwa 30 nm**.

Dynamische Lichtstreuung:

Über die Primärpartikelgröße liegen keine Herstellerangaben vor. Lediglich der mittlere Agglomeratdurchmesser wird mit 800 nm angegeben. Dabei ist nicht bekannt wie (Methode / Messmedium) dieser Wert bestimmt wurde. Daher werden nachfolgend Untersuchungen mittels dynamischer Lichtstreuung durchgeführt.

Hierfür wird eine Spatelspitze an Zeolithpartikeln in 50 ml bidestilliertes Wasser gegeben und in einem Glasgefäß für 15 min im Ultraschallbad dispergiert. Ein Teil der Suspension wird in das Reagenzglas des Messgerätes eingefüllt. Als Koppelmittel kommt Toluol zum Einsatz. Die erste Messung wird 10 min nach dem Füllen des Reagenzglases gestartet. Es folgen weitere Messungen jeweils 30 min, 45 min und eine Stunde nach dem Befüllen der Messapparatur. Mit dieser Vorgehensweise soll eine mögliche Sedimentation der Partikel erfasst werden. Zur Reduktion des Messaufwands wird von sphärischen Partikeln ausgegangen, weshalb mit einem Einfallswinkel von 90° gemessen wird. Die Berechnungen aus den DLS-Daten hinsichtlich der Größenverteilung basieren dementsprechend auf dem Modell einer sphärischen Morphologie der Nanopartikel, was für die Zeolithpartikel aber strenggenommen nicht der Fall ist. Daher repräsentieren die Daten sphärische „Äquivalentdurchmesser“. Die Ergebnisse für die Partikelgrößenverteilung hängen zudem von der Auswertemethode ab. Die hier gezeigte massengewichtete Auswertung ist sensitiver für größere Partikel / Agglomerate. Generell besteht die Tendenz, dass die bei der massengewichteten Auswertung erhaltenen Durchmesser höher sind als jene aus einer zahlengewichteten Auswertung [194].

In Abbildung 4.10 sind die Ergebnisse der DLS-Messungen an den in bidestilliertem Wasser dispergierten Zeolithpartikeln zusammengetragen. Im gewählten Messzeitraum ist keine Sedimentation zu beobachten, da die Messwerte stabil sind. Es ist eine bimodale Verteilung der gemessenen Teilchenfraktionen zu beobachten. Die Durchmesser der am häufigsten gemessenen „Teilchen“ betragen etwa 150 nm, also *deutlich unter* der Herstellerangabe von 800 nm. Insgesamt erstrecken sich die gemessenen Durchmesser von ca. 110 nm - 2 μm . Es kann dabei nicht unterschieden werden, ob Agglomerate von Zeolithpartikeln oder einzelne Primärpartikel im Wasser gemessen werden. Die Größenverteilung zeigt keine „Teilchendurchmesser“ kleiner 100 nm. Dies bedeutet, dass die im TEM beobachteten Primärpartikel mit einem Durchmesser von ca. 30 nm in diesem Fall nicht mittels DLS beobachtet werden können. Dies kann verschiedene Ursachen haben: Einerseits können die Zeolithpartikel Agglomerate im Wasser bilden und andererseits kann es sein, dass die Anzahl an einzeln dispergierten Zeolithpartikeln bzw. kleineren Agglomeraten zu niedrig ist, um sie mittels DLS zu identifizieren.⁵⁴ Zudem können Zeolithaggregate vorliegen, d.h. Primärpartikel, die über Sinterhalse miteinander verbunden sind.

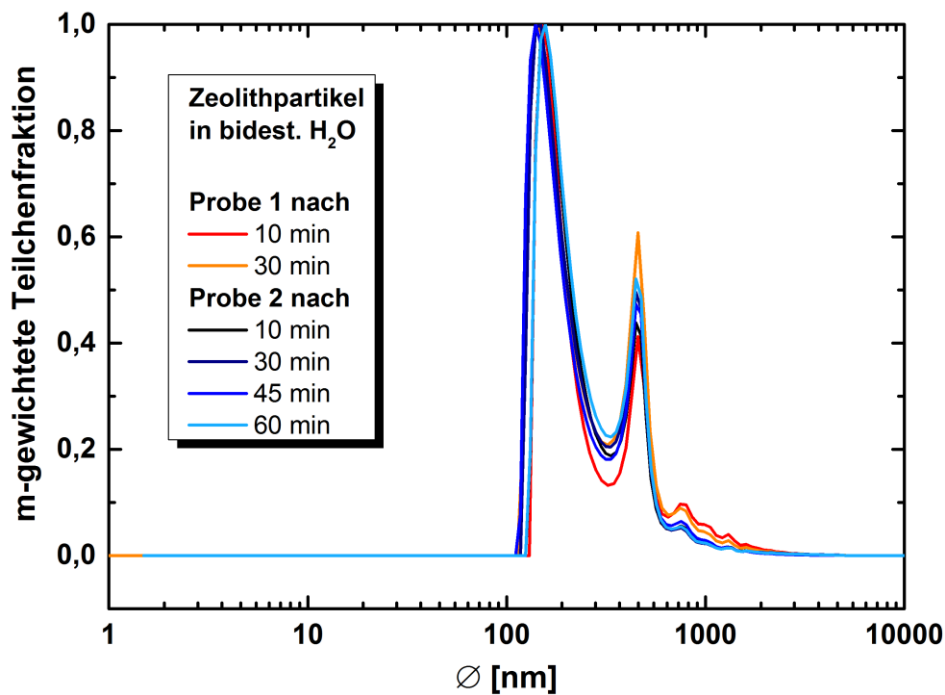


Abbildung 4.10: DLS-Messungen an Zeolithpartikel in bidestilliertem Wasser zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Befüllen der Messapparatur

⁵⁴ Weiterführende Messungen in anderen Lösungsmitteln wie z.B. Ethanol könnten die DLS-Ergebnisse ergänzen.

4.2.3 Dichte und Oberfläche

Die Bestimmung der Zeolithdichte in destilliertem Wasser mit einem Gay-Lussac Pyknometer und über Helium-Gasadsorption soll einen Eindruck über die Zugänglichkeit des Porensystems liefern. Außerdem wird die Dichte für die Berechnungen des Partikelabstandes in den Abschnitten 7.1.1, 7.2.1 und 7.3.1 benötigt. Eine präzise Angabe der für N₂ zugänglichen *spezifischen Oberfläche* wird über die Messung der Stickstoff-Adsorptionsisotherme (BET- und DFT-Methode) erhalten.

Die Messung der unbehandelten beta-BEA Zeolithpartikel in bidestilliertem H₂O mittels Gay-Lussac Pyknometer ergibt bei 24,7-25,3 °C eine Dichte von $(1,94 \pm 0,3) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.⁵⁵ Im Vergleich dazu besitzt kristallines Al₂O₃ in diesem Temperaturbereich eine Dichte von $3,94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [195] und kristallines Siliziumdioxid SiO₂ eine Dichte von $2,19\text{-}2,66 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [196].

In Abbildung 4.11 sowie in Abbildung 4.12 ist die Dichte des unbehandelten beta-BEA Zeoliths dargestellt, welche mittels Helium-Pyknometer ermittelt wurde. Als Probenmasse werden in beiden Fällen 1,3 g eingewogen. Der Messdruck beträgt 2,39 bar und der Gleichgewichtsdruck 1,27 bar. Dabei ist in Abbildung 4.11 die Dichte des Zeoliths für zehn Messzyklen in einem Temperaturbereich von 27,15-27,42 °C gezeigt. Sie beläuft sich auf $(2,04 \pm 0,01) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und ist somit in dem gezeigten Temperaturbereich stabil. Um mögliche Schwankungen der Messergebnisse besser beurteilen zu können, sind in Abbildung 4.12 die Ergebnisse für insgesamt 100 Messzyklen gezeigt. Die Dichte des unbehandelten Zeoliths liegt bei einer Temperatur zwischen 28,2-30,1 °C bei etwa $(2,05 \pm 0,01) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Der scheinbare Trend in Abbildung 4.12, dass die Dichte mit steigender Temperatur steigt, ist physikalisch betrachtet falsch. Der Effekt ist für dieses Messgerät bekannt und auf eine elektronische Drift wegen der erhöhten Messzeit von ca. 3 h zurückzuführen.

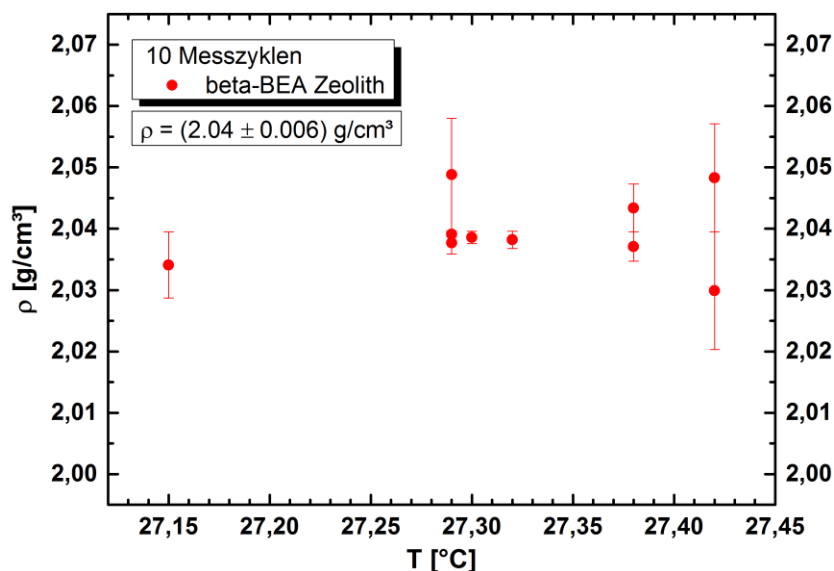


Abbildung 4.11: Dichte des unbehandelten beta-BEA Zeoliths (10 Messzyklen mittels He-Pyknometer)

⁵⁵ Vorgehensweise und Messprinzip für das Gay-Lussac Pyknometer und das He-Gaspyknometer: Abschnitt 3.2.1.

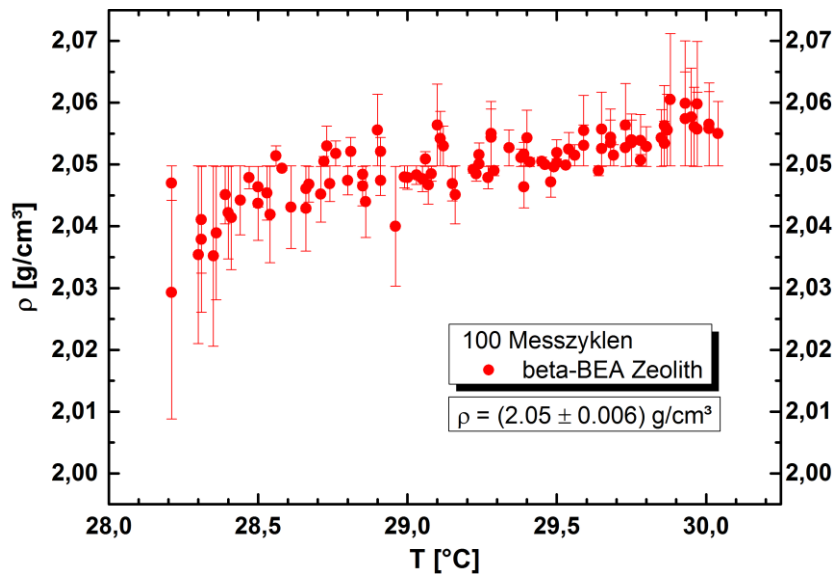


Abbildung 4.12: Dichte des unbehandelten beta-BEA Zeoliths (100 Messzyklen mittels He-Pyknometer)

Somit passen im Bereich von 24-28 °C die Dichte von circa $1,94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ gemäß Flüssigkeits-Pyknometer und ca. $2,04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ gemäß Gas-Pyknometer gut zusammen. Mit dem Gaspyknometer wird eine etwas höhere Dichte gemessen. Dies kann auf den erhöhten Messdruck (2,39 bar) bei der Gas-Pyknometrie zurückzuführen sein, der bewirkt, dass mehr Helium in die Poren eindringen kann, als flüssiges H_2O bei Standarddruck ($\approx 1 \text{ bar}$) im Gay-Lyssac Pyknometer. Zudem kann der WW-Zustand zwischen Zeolith und H_2O / He eine Rolle spielen. Es ist anzunehmen, dass der Zeolith eine höhere Affinität zu H_2O zeigt (Dispersions-WW, Dipol-Dipol-WW, induzierte Dipol-WW) als zu Helium. Die Auswirkungen der WW können an dieser Stelle jedoch nicht quantifiziert werden.

Nachfolgend werden die Ergebnisse der N_2 -Gassorptionsanalyse vorgestellt. Die verschiedenen Adsorptions- und Desorptionsisothermen sowie Hysterese-Typen sind in Abschnitt 3.2.2 geschildert. Dort finden sich auch einige Anmerkungen zur Theorie der BET-SSA, welche einen mathematischen Ansatz zur Berechnung der spezifischen Oberfläche aus einer Isotherme liefert. Für die Messungen an dem unbehandelten beta-BEA Zeolith werden typische Parameter und Messbedingungen für hochporöse Materialien angesetzt. Das Ausgasen der Probe findet für 24 h bei 0,001 bar und 300 °C statt. Die N_2 -Gassorption wird bei -196 °C in 68 Stufen in einem relativen Druckbereich von 10^{-6} bis 1 durchgeführt.

Abbildung 4.13 zeigt die N_2 -Gasadsorptionsisotherme des beta-BEA-Zeoliths. Es ist eine steile und enge Hystereseschleife zu beobachten, welche durch interpartikuläre Kapillarkondensation verursacht wird. Gemäß der IUPAC-Klassifizierung handelt es sich hier um eine Mischform aus den Physisorptionsisothermen I(b) und IV(a). Die Isotherme vom Typ I(b) lässt auf eine innere Mikroporosität zurückschließen, d. h. auf Poren mit einem Durchmesser kleiner als 2 nm. Die Isotherme vom Typ IV(a) signalisiert, dass ab einer kritischen Porenbreite von mehr als 3 nm eine Hysterese wegen der interpartikulären Kapillarkondensation beginnt - Abbildung 4.14. Die sehr schmale H1-

Hystereserepräsentiert einen sehr engen Bereich einer gleichmäßigen interpartikulären Kapillarkondensation. In der Klassifizierung von IUPAC wird dabei angemerkt, dass diese Art der Hysteresere typisch für Templat-Silikate sei.

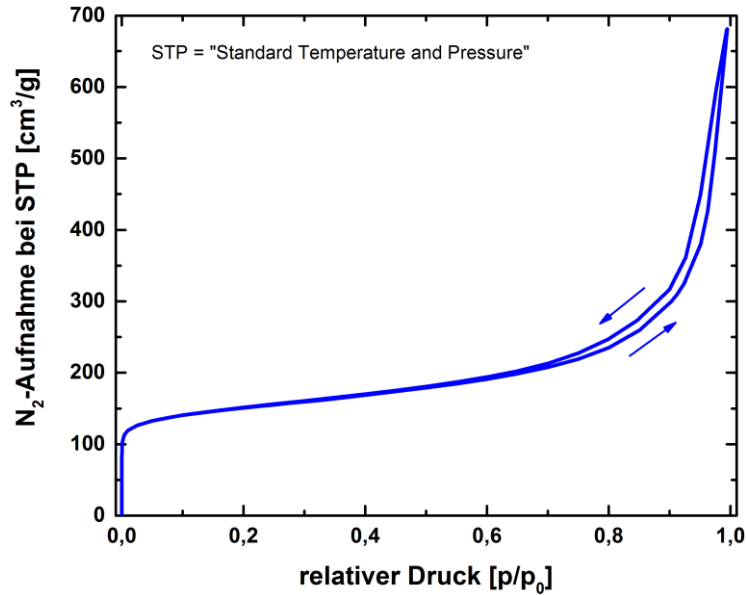


Abbildung 4.13: N₂-Adsorptions-Desorptions-Isotherme für den unbehandelten beta-BEA Zeolith

Die BET Oberfläche (BET-SSA) wird im linearen, relativen Druckbereich von 0,005-0,08 bestimmt. Für die „density functional theory“-basierte Oberfläche (DFT-SSA) wird ein Kernel für Zeolithe unter der Annahme von zylindrischen Poren genutzt. Abbildung 4.14 zeigt die Porengrößenverteilung des beta-BEA Zeoliths mittels DFT-Analyse.

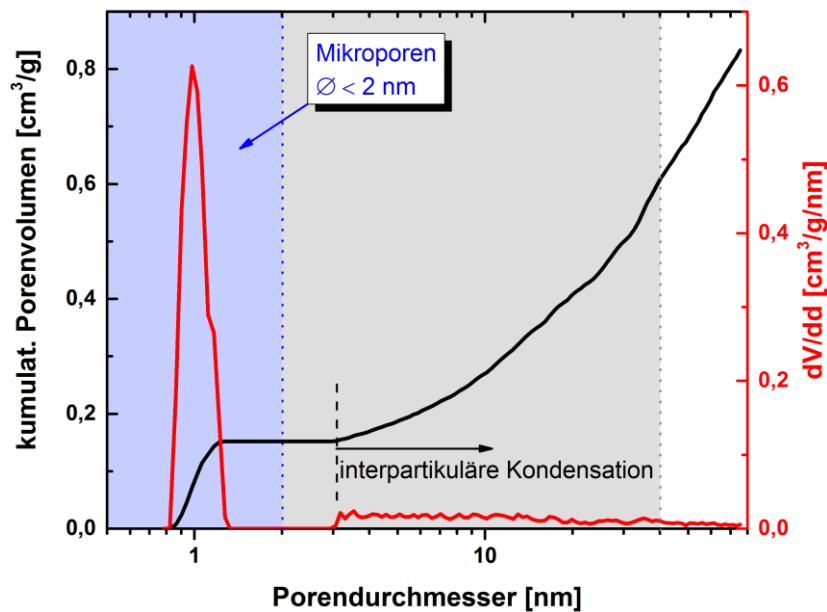


Abbildung 4.14: Porengrößenverteilung des verwendeten beta-BEA Zeoliths mittels DFT-Analyse

Das **Mikroporenvolumen**, also das Volumen von Poren mit einem Durchmesser **kleiner 2 nm** beträgt gemäß DFT-Analyse **0,152 cm³/g**. Die zugehörigen **Porengrößen**, welche mittels DFT-Analyse bestimmt werden, besitzen einen Durchmesser von **8,2 Å bis 13,3 Å**. Im Vergleich dazu betragen die in der Literatur [136] angegebenen theoretischen Porendurchmesser 11 Å bzw. 13,2-15,4 Å. Somit zeigt sich, dass die Poren des verwendeten beta-BEA Zeoliths sehr gut für Stickstoff, Helium und Wasser zugänglich sind.

Das Porenvolumen bei einem relativen Druck von 0,95 p/p₀ (Abbildung 4.13) entspricht dem Volumen von Poren mit einem Durchmesser kleiner als 41 nm (Abbildung 4.14). Für solche Poren mit einem Durchmesser bis 41 nm wird mit der BET-Methode ein Porenvolumen von 0,59 cm³/g bestimmt, und unter Verwendung des DFT Kernels werden 0,62 cm³/g ermittelt. Zu diesem „Porenvolumen“ tragen hier *keine* Mikroporen bei, sondern die **interpartikuläre Kapillarkondensation**.

Für Poren bis zu einem Durchmesser von 75 nm (entspricht 1 p/p₀) beträgt das resultierende Porenvolumen mittels DFT-Kernel 0,83 cm³/g. Allerdings ist hierbei ebenfalls zu bedenken, dass bei Porendurchmessern größer als 3 nm keine „Poren“ sondern der Beitrag der interpartikulären Kapillarkondensation gemessen wird.

Die **spezifische Oberfläche** ergibt sich gemäß der **BET-SSA zu 557 m²/g** und anhand der **DFT-SSA zu 761 m²/g**. Diese beiden Werte sind durchaus realistisch für den beta-BEA Zeolith, insbesondere auch bezüglich der Herstellerangabe von 600-620 m²/g. Es ist nicht bekannt, wie die spezifische Oberfläche seitens des Herstellers ermittelt wurde.

4.3 Thermische Konditionierung der beta-BEA Zeolithpartikel

Durch eine thermische Konditionierung soll die Aktivität des Nanozeoliths gesteigert und indes ein gleicher und definierter Ausgangszustand erzeugt werden. Die Zeolithoberfläche sollte für die Monomere des Reaktivsystems zugänglich sein und nicht durch andere niedermolekulare Stoffe belegt sein. Aus diesen Gründen wird die thermische Konditionierung der verwendeten beta-BEA Zeolithpartikel nachfolgend ausführlicher betrachtet.

Insbesondere in der heterogenen Katalyse wird die Relevanz einer Zeolithkonditionierung betont [138-141, 151, 154, 173, 183, 197]. Es wird diskutiert, dass die katalytische Wirkung eines festen Katalysators mit dessen Oberflächeneigenschaften korreliert, da sich dort die aktiven Zentren befinden, an welchen z. B. Säure-Base-Wechselwirkungen stattfinden. Die Aktivität solcher Zentren ist begrenzt, wenn die Oberfläche mit sorbierten Substanzen wie kohlenwasserstoffhaltigen Verunreinigungen, CO₂, H₂O, NH₄⁺ und / oder anderen niedermolekularen Stoffen belegt ist. Nachfolgend werden nicht die katalytischen Fähigkeiten des Zeoliths untersucht, aber trotzdem wird davon ausgegangen, dass eine Belegung der Oberfläche die Anzahl möglicher Wechselwirkungsstellen und somit die Aktivität reduziert [198, 199]. Weiterhin geht aus der Literatur [140, 145, 151] hervor, dass Zeolithe große Mengen an Wasser zu sorbieren, welches beim Erhitzen desorbiert.

In Abschnitt 4.3.1 wird vorgestellt, unter welchen Bedingungen der verwendete Zeolith konditioniert wird und welche Aspekte für eine erfolgreiche Konditionierung zu beachten sind. Mittels verschiedener Untersuchungen (TGA, DSC, DES, IR-Transmission und gekoppelte TGA-IR) werden die Auswirkungen der Konditionierung deutlich - Abschnitt 4.3.2. Angesichts der Prozesse, welche bei der Temperaturbehandlung ablaufen, kann abschließend beurteilt werden, ob die Konditionierung notwendig und zielführend ist - vgl. Abschnitt 4.3.3.

Vorab ermöglichen die in der Literatur verfügbaren Daten zur Röntgendiffraktometrie an einem BEA-Zeolith [154] eine Abschätzung des Einflusses von thermischen Behandlungen auf die Struktur dieses Zeoliths. Hierzu sind in Abbildung 4.15 die charakteristischen Röntgendiffraktogramme eines BEA-Zeolithpulvers mit einem Si:Al Verhältnis von 75:1 gezeigt. In dieser Dissertation wird ein BEA-Zeolith mit einem Si:Al Verhältnis von 12,5:1 (ähnliche Größenordnung) verwendet. Die Pulverdifraktogramme wurden in einem Bereich von 2-50° des doppelten Beugungswinkels (2θ) aufgenommen. Diese Versuche wurden durchgeführt, um die Veränderung der Kristallinität infolge postsynthetischer Modifizierungen zu überwachen. Abbildung 4.15 zeigt das berechnete Referenz-Difraktogramm des Idealkristalls sowie den Zustand des BEA-Zeoliths nach einer thermischen Behandlung von zwei Stunden bei 500 °C. Der Vergleich mit dem Idealkristall bestätigt, dass die BEA-Struktur eine der komplexesten und eine der wenigen Zeolith-Strukturen mit teils ungeordneter Gitterstruktur ist. Das tetragonale Kristallgitter ist wegen der tertiären Baueinheiten extrem gestört, weshalb Si/Al-Atome existieren, die nicht korrekt in das Gitter eingebaut sind. Zudem wird deutlich, dass eine thermische Behandlung des BEA-Zeoliths für zwei Stunden bei

500 °C dessen Struktur nicht zerstört. Aus diesen Daten [154] wird geschlossen, dass die gewählte postsynthetische Modifizierung (vgl. Abschnitt 4.3.1) die Struktur des Zeoliths nicht zerstört, da in dieser Arbeit mildere Bedingungen während der thermischen Konditionierung herrschen.

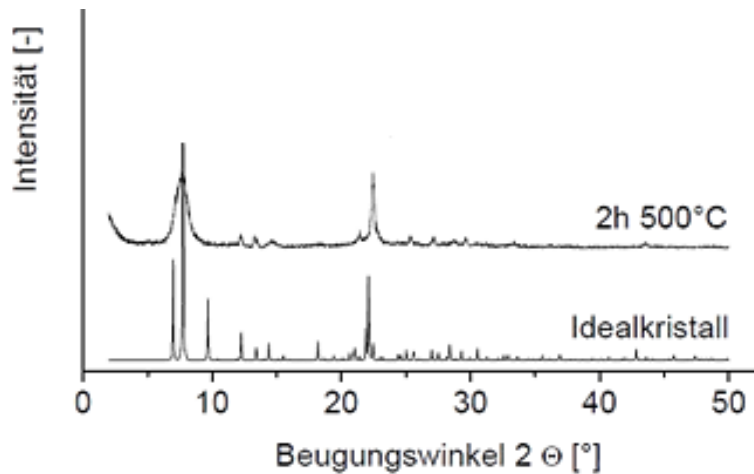


Abbildung 4.15: Röntgendiffraktogramme eines BEA-Zeoliths nach postsynthetischer Behandlung [154]

Anmerkung:

Ein vollständiger Kristallinitätsverlust tritt laut Literaturangaben [154] für Zeolithe der BEA-Struktur ab 1100°C ein. Wird die Temperatur dauerhaft bei 1000 °C gehalten, so ist die BEA-Struktur nach ca. 5 Stunden zerstört.

4.3.1 Präparative Vorgehensweise

Vorversuche haben gezeigt, dass die Temperaturbehandlung nicht nur unbedingt in einem dedizierten Ofen zu erfolgen hat, sondern auch, dass als Atmosphäre ein Inertgas oder Vakuum zu wählen ist [35]. Am Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren wurde ein evakuierbarer Rohrofen konzipiert, in welchem ausschließlich die hier verwendeten beta-BEA Zeolithpartikel konditioniert werden.

In Abbildung 4.16 ist der gesamte Aufbau zur thermischen Konditionierung der Zeolithpartikel gezeigt. Der zylindrische, evakuierbare Rohrofen (①) besteht im Inneren aus einem ausbaubaren viereckigen, luftdichten Stahlrohr, welches über ein Ventil mit der Vakuumpumpe Duo 20M der Firma Pfeiffer (②) verbunden ist. In das viereckige Stahlrohr werden vier Zeolithpartikel-gefüllte Keramikriegel geschoben. Zur Überwachung der Ofentemperatur (③) und des Vakuums (④) stehen separate Anzeigen zur Verfügung. Damit die Keramikschiffchen keine Verunreinigungen enthalten, werden sie vor jeder Nutzung mit getrockneter Druckluft (Taupunkt ca. -60 °C) gesäubert. Das Zeolithpulver wird mit einem Spatel in die vier Keramikschiffchen gefüllt, woraufhin diese mit einem Draht in das Stahlrohr geschoben werden (vgl. Abbildung 4.17). Dieses Stahlrohr wird anschließend mit dem noch geschlossenen Vakuumventil verbunden. Danach wird die

Vakuumpumpe eingeschaltet, wodurch der Schlauch zwischen Pumpe und Ventil evakuiert wird. Sobald ein Druck von ca. 0,6 mbar erreicht ist, wird das Ventil sehr vorsichtig geöffnet, sodass die Zeolithpartikel nicht in die Vakuumpumpe gesaugt werden.

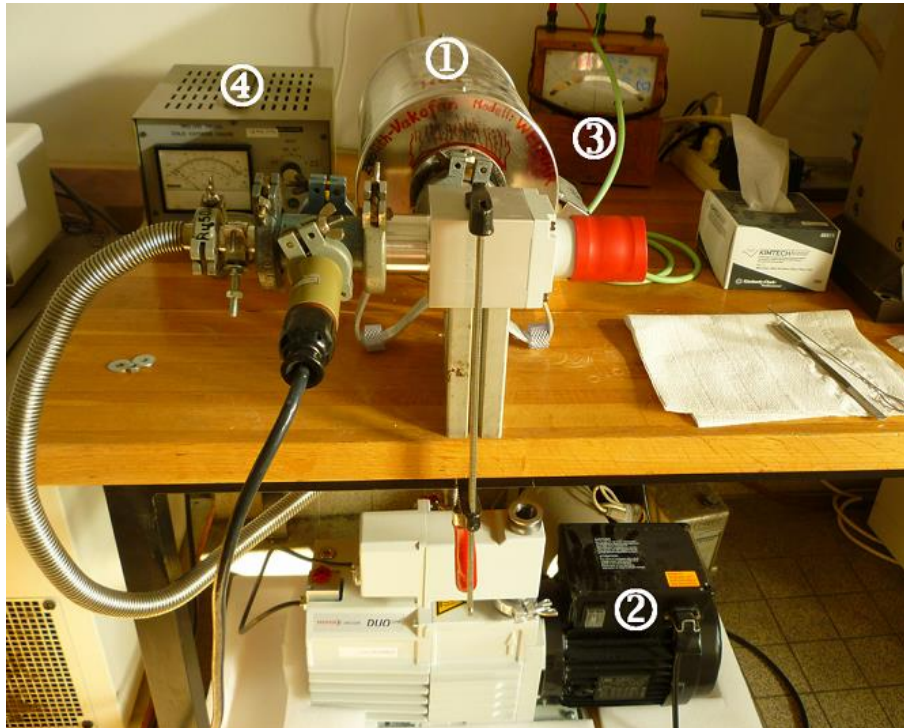


Abbildung 4.16: ① Vakuum-Rohrofen mit Stahlrohr, ② Vakuumpumpe, ③ Temperaturanzeige, ④ Vakuumanzeige [35]



Abbildung 4.17: Offenes Stahlrohr mit Keramikschiffchen im Rohrofen [35]

Sobald im gesamten Ofen ein Druck von 0,66 mbar erreicht ist, wird die Heizung eingeschaltet und eine Temperatur von 230 °C eingestellt. Während der gesamten Konditionierung (Dauer: 2 h) bleibt die Vakuumpumpe in Betrieb. Dadurch wird sichergestellt, dass desorbierende niedermolekulare Substanzen abgesaugt werden. Während der zwei Stunden werden die Prozessparameter Druck und Temperatur regelmäßig kontrolliert. Mit der Zeit stellt sich ein Druck von 0,01 mbar ein. Wenn die

zwei Stunden vorüber sind, wird zunächst die Heizung ausgeschaltet. Die Vakuumpumpe läuft solange weiter, bis das Stahlrohr auf ca. 30 °C abgekühlt ist. Somit werden auch noch Moleküle abgepumpt, die während der Abkühlung von der Zeolithoberfläche desorbieren, bzw. die Readsorption wird reduziert.

Der anschließende Ausbau des evakuierten Stahlrohres aus dem Ofen ist notwendig, um die thermisch konditionierten Zeolithpartikel in einem Handschuhkasten (vgl. Abbildung 4.18) zu lagern. Das Vakuumventil am Stahlrohr wird hierfür geschlossen, woraufhin der Schlauch zwischen Pumpe und Ventil belüftet werden kann. Beim Ausbau des Stahlrohres ist darauf zu achten, dass das Hauptventil am Stahlrohr keinesfalls geöffnet wird. Ansonsten käme es durch den Luftkontakt zu einer Sorption von Verunreinigungen an / in den Zeolithpartikeln - Abschnitt 4.3.2. Das evakuierte Stahlrohr samt Keramikschiffchen und Vakuumventil wird vorsichtig in die Schleuse des Handschuhkastens gelegt. Die Schleuse wird verschlossen, evakuiert und mit Argon gespült. Dieser Prozess erfolgt dreimal, um eine stabile Atmosphäre im Handschuhkasten zu gewährleisten. Schließlich wird das Rohr aus der Schleuse entnommen, und das Ventil wird im Handschuhkasten geöffnet. Die Zeolithpartikel werden in Rollrandschnappdeckelgläschen umgefüllt und in der Argon-Atmosphäre (Taupunkt ca. -60 °C) maximal eine Woche gelagert, bis sie in das Reaktivsystem oder ein Monomer eingearbeitet werden.⁵⁶



Abbildung 4.18: Hermetisch abgeschlossener Handschuhkasten mit Argon-Atmosphäre im Inneren

⁵⁶ Die genannten Parameter und die beschriebene Vorgehensweise wurden in [35] ermittelt und optimiert.

4.3.2 Ergebnisse der thermischen Konditionierung

4.3.2.1 Thermische Stabilität und Desorption

In Abbildung 4.19 ist anhand von TGA-Kurven gezeigt, welchen Einfluss das Aufheizen der unbehandelten beta-BEA Zeolithpartikel unter N_2 -Atmosphäre auf deren Masse hat. Ferner wird überprüft, ob die Partikel bei Luftkontakt nach der Konditionierung wieder niedermolekulare Stoffe aufnehmen und, ob die Masse dadurch wieder ansteigt. Das Messprogramm ist in Tabelle 4.2 gelistet. Die Probenpräparation folgt der Beschreibung in Abschnitt 3.1.1. Weitere Tests und Ergebnisse zur thermischen Konditionierung der verwendeten Zeolithpartikel sind in [35] zu finden.

Tabelle 4.2: TGA-Messprogramm: Desorption und Lagerung der beta-BEA Zeolithpartikel

Dauerhafter N_2-Fluss mit 20 ml/min	
1.	Stabilisieren der Temperatur für 5 min bei 35 °C
2.	Aufheizen auf 230 °C mit 10 K/min
3.	Isotherme Messung für 2 h bei 230 °C
4.	Ausschalten der Datenspeicherung
5.	Geschlossenen Ofen auf 50 °C abkühlen lassen
6.	Probe entladen und 15 min an Laborluft lagern
7.	Schritte 1-4 wiederholen, ohne erneutes Trieren

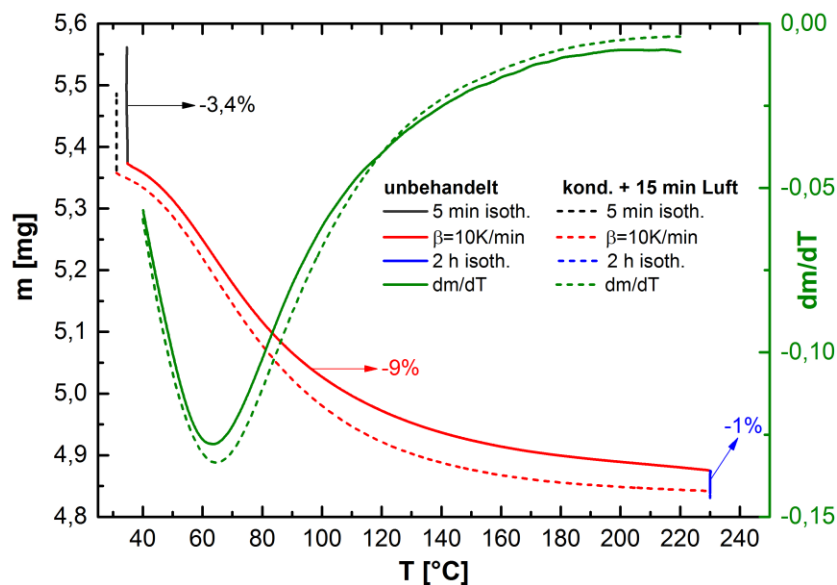


Abbildung 4.19: TGA-Kurve des unbehandelten Zeolithpulvers (durchgezogene Linien) unter N_2 -Atmosphäre, TGA-Kurve nach Luftkontakt des, in der TGA konditionierten, Zeolithpulvers (gestrichelt), nach [35]

Zuerst werden die unbehandelten Zeolithpartikel 5 min isotherm bei ca. 35 °C temperiert (schwarze durchgezogene Linie), wobei aufgrund der trockenen N_2 -Umgebung bereits ein Massenverlust von

3,4 % zu beobachten ist. Das anschließende Aufheizen der Zeolithpartikel mit 10 K/min auf 230 °C (rote durchgezogene Kurve) verursacht einen zusätzlichen Massenverlust von ca. 9 %. Gemäß dem Minimum der grünen durchgezogenen dm/dT Kurve tritt die größte Massenverlustrate bei 64 °C auf. Daraufhin wird die Probe für zwei Stunden bei 230 °C unter N₂ konditioniert (blau durchgezogene Linie). Währenddessen verliert die Probe noch weitere 1 % ihrer Ausgangsmasse. Insgesamt ergibt sich ein Masseverlust von 13,4 % für den unbehandelten Zeolith. Somit desorbiert ein großer Anteil an Molekülen während dieser thermischen Konditionierung (2 h bei 230 °C unter N₂). Die Heizrate und die Dauer dieser TGA-Messung entsprechen den Bedingungen im Rohrofen. Allerdings herrscht im Rohrofen Vakuum und keine N₂-Atmosphäre. Daher wird die Triebkraft zur Desorption von niedermolekularen Stoffen im Rohrofen als noch größer eingeschätzt.

Nach der ersten Messung bleibt der Ofen während der Abkühlung auf 50 °C geschlossen und wird unterdessen mit N₂ gespült. Anschließend wird das konditionierte Pulver für 15 min dem Kontakt mit Laborluft ausgesetzt, bevor die nächste TGA-Messung mit denselben Parametern startet. Das Ergebnis dieser zweiten Messung (gestrichelte Linien) ist ebenfalls in Abbildung 4.19 zu sehen. Die erste und zweite Messung zeigen einen ähnlichen Verlauf. Auch die Anfangsmassen beider Messungen sind sehr ähnlich. Der Startpunkt der schwarz gestrichelten Messkurve verdeutlicht, dass der Zeolith seit seiner Konditionierung wieder an Masse zugenommen hat. Die Zeolithpartikel besitzen fast die gleiche Masse wie vor ihrer Konditionierung. Somit ist nachgewiesen, dass der Zeolith durch den zwischenzeitlichen 15-minütigen Kontakt mit der Laboratmosphäre Moleküle aus der Luft adsorbiert hat. Ebenso ist auffällig, dass der Startwert der Masse von 5,49 mg im zweiten Durchlauf unterhalb der ursprünglichen Masse von 5,57 mg liegt. Hierfür kommen zwei Ursachen in Betracht: Die Kontaktzeit von 15 min kann zu kurz sein, um die gleiche Menge an Molekülen zu sorbieren, wie dies zuvor der Fall war. Ferner können während der thermischen Konditionierung Moleküle desorbiert sein, die nicht in der Laborluft vorliegen und die daher auch nicht wieder adsorbiert werden können. Das Aufheizen während der zweiten Messung (rot gestrichelte Kurve) bewirkt ebenso wie im ersten Versuch den größten Masseverlust (insbesondere bei 64 °C). Der Masseverlust während der zwei Stunden bei 230 °C fällt im zweiten Experiment etwas geringer aus als im Ersten, wobei sich die blau gestrichelte und durchgezogene Linie überlagern.

Fazit:

Die thermische Behandlung unter N₂-Atmosphäre bewirkt somit die Desorption niedermolekularer Stoffe vom beta-BEA Zeolith, was sich in einem Massenverlust von bis zu 13,4 % in den TGA-Messungen äußert. Zudem nimmt das Zeolithpulver nach der Konditionierung wieder an Masse zu, sobald es in Kontakt mit Luft kommt. Durch eine anschließende (zweite) Konditionierung wird fast die gleiche Probenmasse erhalten, wie nach der ersten Behandlung. Somit erfolgt die Desorption bei Temperaturen unterhalb von 230 °C größtenteils reversibel. Ferner ist die thermische Beständigkeit des Zeoliths gewährleistet. Die nachfolgend gezeigten TGA-Messungen mit gekoppeltem IR-Spektrometer belegen, welche Moleküle aus den Zeolith desorbieren.

Anmerkungen zu den TGA-IR-Messungen:

Die Probenpräparation für TGA- und TGA-IR-Messungen ist identisch. Lediglich die in der TGA erzeugten, gasförmigen Produkte werden zur Analyse über einen beheizten Schlauch (ca. 200 °C) in die beheizte IR-Transmissionskammer (ca. 200 °C) geleitet.⁵⁷ Ein großer Unterschied zwischen den TGA-Versuchen und den gekoppelten Experimenten besteht in dem hohen N₂-Gasstrom von 240 ml/min. Dieser stellt sicher, dass die Produkte rasch in das IR-Spektrometer gelangen. Dabei muss die Konzentration an gasförmigen Produkten ausreichend hoch sein, um sie detektieren zu können. Deswegen werden eine Einwaage von 15 mg und eine außergewöhnlich hohe Heizrate von 100 K/min gewählt. Bezüglich der Temperaturangaben ist zu bedenken, dass es sich um die Temperatur des TGA-Thermoelementes unterhalb der Probe und nicht um die absolute Proben temperatur handelt. Dabei ist aufgrund der Wärmeleitfähigkeit des Zeoliths anzunehmen, dass sich die N₂-Atmosphäre bei einer Heizrate von 100 K/min schneller erwärmt, als die Zeolithpartikel. Die Messungen starten bei ca. 40 °C, woraufhin auf 300 °C geheizt wird. Pro IR-Messung werden 20 Scans ausgeführt, aus denen ein gemittelt IR-Spektrum generiert wird. Gemäß der Scanzahl und der Heizrate von 100 K/min wird somit alle 18,5 K ein IR-Spektrum ausgegeben. Zudem wird die korrespondierende TGA-Kurve erfasst. Das Messprogramm ist in Tabelle 4.3 gelistet.

Tabelle 4.3: TGA-IR Messprogramm für die beta-BEA Zeolithpartikel

Dauerhafter N₂-Fluss mit 240 ml/min	
1.	Stabilisieren der Temperatur für 1 min bei 40 °C
2.	Einschalten der Datenspeicherung und des IR-Spektrometers
3.	Aufheizen auf 300 °C mit 100 K/min und 20 Scans pro IR-Spektrum Alle 18,5 K wird ein IR-Spektrum aufgenommen
4.	Ausschalten der Datenspeicherung und des Spektrometers

Um Kontaminationen von vorherigen Proben zu vermeiden, wird vor jeder Probenmessung eine Leermessung ohne Probe gemäß dem obigen Messprogramm realisiert.⁵⁸ Außerdem wird zwischen der Leer- und Probenmessung eine isotherme (40 °C) Referenzmessung verwirklicht. Während dieser Referenzmessung der Atmosphäre befindet sich der Tiegel mit dem Zeolithpulver bereits im TGA-Ofen. Dadurch kann der Ofen zwischen Referenz- und Probenmessung geschlossen bleiben, damit keine Laboratmosphäre mehr in die Messkammer gelangt. Somit wird der atmosphärische Einfluss (gasförmiges Wasser, CO₂) auf das Probenspektrum minimiert. Es gilt zu bedenken, dass der unbehandelte Zeolith bereits bei 40 °C unter N₂-Atmosphäre einen Massenverlust von 3-4 % aufweist (vgl. Abbildung 4.19). Da also *bereits während der Referenzmessung Desorptionsprozesse* ablaufen, wird das IR-Referenzspektrum durch die aus dem Zeolith entweichenden Stoffe beeinflusst.

⁵⁷ Die Infrarotspektroskopie sowie die Messparameter sind in den Abschnitten 3.1.1 und 3.3.3 näher erläutert.

⁵⁸ Die Ergebnisse der Leermessungen sind zur besseren Übersichtlichkeit hier nicht gezeigt. Sie können in [35] eingesehen werden. Anhand der Leermessungen wird sichergestellt, dass saubere, reproduzierbare IR-Spektren aufgenommen werden. Dabei sind die Banden von gasförmigem H₂O und CO₂ aufgrund der N₂-Spülung nur sehr schwach ausgeprägt, wodurch die Interpretation der Gasphasenspektren nicht behindert wird.

Dies ist für die Interpretation der Desorptionsspektren von Bedeutung. Nach der Messung wird das Gerät für mindestens 15 h mit 240 ml/min getrockneter Luft gespült. Dabei bleiben Verbindungsschlauch und Spektrometerkammer auf 200 °C beheizt, damit Kondensat desorbiert.

Desorption von den unbehandelten beta-BEA Zeolithpartikeln:

Die zur IR-Messung korrespondierende TGA-Kurve der unbehandelten Zeolithpartikel ist in Abbildung 4.20 illustriert. Die rote Kurve dokumentiert einen Masseverlust von 11 % durch das Aufheizen mit 100 K/min bis auf 300 °C. Die größte Verlustrate tritt bei ca. 120 °C auf (vgl. dm/dT). Im Vergleich zu Abbildung 4.19 wird somit deutlich, dass der Masseverlust wegen der höheren Heizrate zu höheren Temperaturen hin verschoben ist. Die Kinetik der Desorptionsprozesse wird ebenso wie die thermische Inhomogenität ausschlaggebend von der Heizrate beeinflusst.

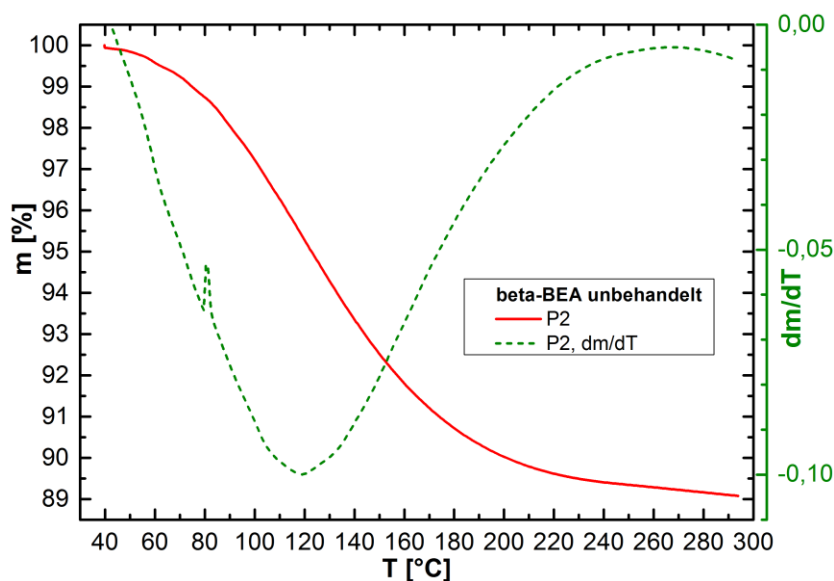


Abbildung 4.20: TGA-Kurve der unbehandelten beta-BEA Zeolithpartikel beim Aufheizen mit 100 K/min unter N_2 -Atmosphäre (s. auch [35])

In Abbildung 4.21 sind die IR-Transmittanzspektren der Desorptionsprodukte für verschiedene Temperaturintervalle von 40 °C bis 188 °C zu sehen. In diesen Spektren sind von 40 °C bis 169,5 °C im Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 3300 cm^{-1} und von 2100 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1} repräsentative Banden von gasförmigem H_2O zu identifizieren. Daraus wird geschlossen, dass durch die thermische Konditionierung Wasser von den beta-BEA Zeolithpartikeln desorbiert. Obendrein nimmt die Intensität der H_2O -Banden mit steigender Temperatur ab, was die fortschreitende Trocknung des Zeolithpulvers repräsentiert. Letztlich sind im Temperaturbereich von 169,5 °C bis 188 °C (grün) nur noch sehr schwache H_2O -Banden zu sehen. Interessant ist auch die Ausbildung zweier neuer Banden bei 966 cm^{-1} und 926 cm^{-1} , welche charakteristisch für Ammoniak (NH_3) sind. Der Nachweis von NH_3 wird durch die Spektren in Abbildung 4.22 bekräftigt.

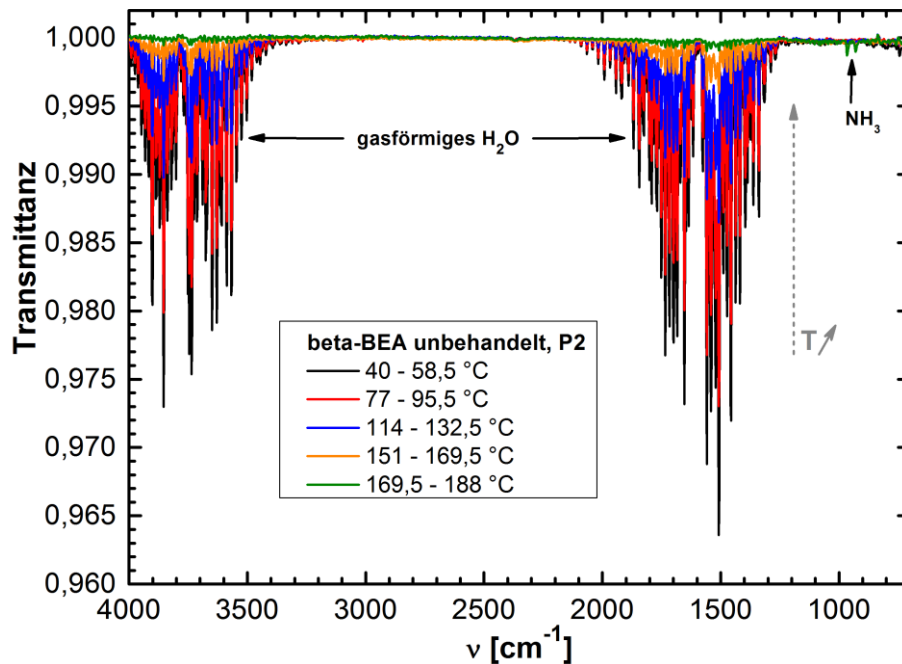


Abbildung 4.21: IR-Spektren der gasförmigen Stoffe, die im Temperaturbereich von 40-188 °C aus dem unbehandelten Zeolithpulver desorbieren (s. auch [35])

Zunächst fällt in Abbildung 4.22 ab 188 °C die Ausbildung „negativer Banden“ des gasförmigen H₂O auf. Eine Entstehung solcher negativer Banden resultiert aus der Division der Probenspektren durch das zuvor gemessene Referenzspektrum. Negative Banden treten dann auf, wenn während der Referenzmessung mehr Substanz am Detektor gemessen wurde, als während der Probenmessung. Dies ist hier der Fall für gasförmiges H₂O, da während der Referenzmessung (40 °C und N₂) bereits Wasser aus dem Zeolith desorbiert und zwar mengenmäßig mehr als am Ende der Konditionierung.

Die Entwicklung der Intensität der NH₃-Banden wird in den IR-Spektren von 169,5 °C bis 300 °C deutlich (vgl. Abbildung 4.22). Insbesondere unterhalb 1300 cm⁻¹ nimmt die Intensität der NH₃-Banden ab einer Temperatur von ca. 169,5 °C stark zu - vgl. Zoom. Insbesondere in dem grünen Spektrum (280,5-299 °C) sind die Ammoniak-Banden gut zu erkennen, auch wenn sich im Bereich von 3600 cm⁻¹ bis 3200 cm⁻¹ die positiven Banden des NH₃ mit den negativen Banden des H₂O überlagern. Die Bande bei etwa 3330 cm⁻¹ ist eindeutig dem NH₃ zugeordnet. Im Bereich von 1900 cm⁻¹ bis 1400 cm⁻¹ überlagern sich ebenfalls die Banden des H₂O und NH₃. Die NH₃-Bande bei 1625 cm⁻¹ ist deswegen nur schwach zu erahnen. Sie ist vor allem in Literaturspektren zu finden [200]. In dieser Arbeit dominieren in diesem Wellenzahlbereich deutlich die negativen Banden des H₂O, die sich mit dieser „positiven“ NH₃-Bande überlagern. Im Gegensatz dazu sind von 1300 cm⁻¹ bis 750 cm⁻¹ deutlich die beiden charakteristischen Deformationsschwingungen des NH₃ bei 966 cm⁻¹ und 929 cm⁻¹ zu erkennen – vgl. Zoom.⁵⁹ Ferner veranschaulicht der Zoom, dass die Bandenintensität

⁵⁹ Die umbrella-Inversion des NH₃-Moleküls bewirkt die Aufspaltung der Deformationsschwingungen in zwei Peaks. Hierbei klappt die pyramidale Struktur des Moleküls über die planare Ebene um. Die beiden pyramidalen Strukturen sind wegen der Molekülsymmetrie nicht deckungsgleich und führen im IR-Spektrum zu zwei Banden [201, 202].

des NH_3 mit steigender Temperatur und Zeit zunimmt. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen also, dass NH_3 aus dem Zeolith entweicht.

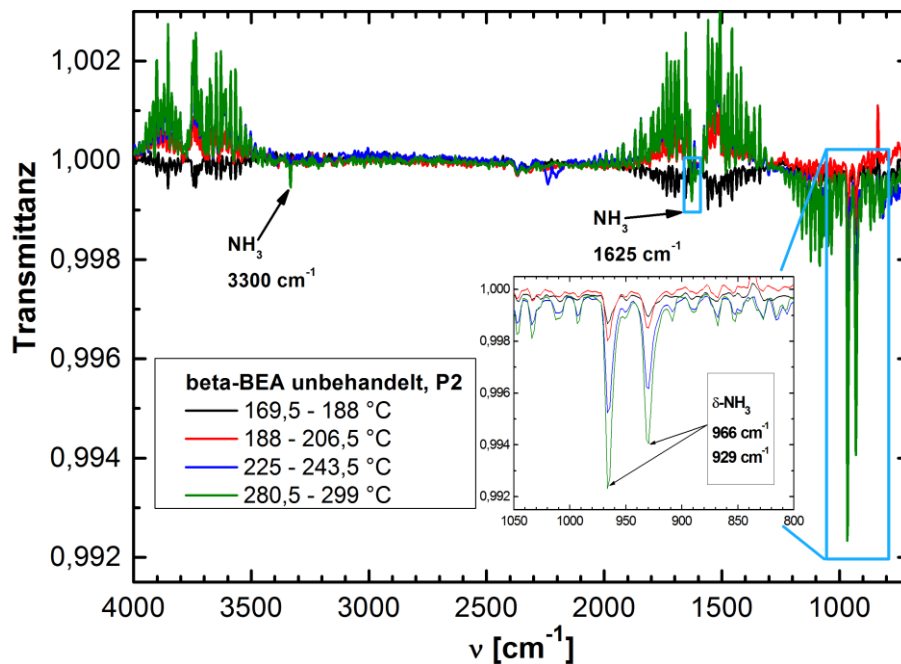


Abbildung 4.22: IR-Spektren der gasförmigen Stoffe, die im Temperaturbereich von 169,5-299 °C aus dem unbehandelten Zeolithpulver desorbieren (s. auch [35])

Somit lässt sich festhalten, dass Wasser und Ammoniak bei einer Temperaturerhöhung unter N_2 -Atmosphäre von den unbehandelten beta-BEA Zeolithpartikeln desorbieren. Dabei wird der Zeolith von der NH_4^+ - in die H^+ -Form überführt (Deammonisierung) und es werden Säurezentren (Sorptionen-zentren) generiert. Die chemischen Prozesse, die währenddessen ablaufen können, sind in Abbildung 4.23 schematisch gezeigt. Infolge der vom koordinativ ungesättigten Aluminium ausgehenden, polarisierenden Wirkung sind die verbliebenen Protonen zum Großteil als Brønsted-Säure in verbrückten OH-Gruppen gebunden. Der Zeolith hat somit die Fähigkeit erlangt, Protonen an ein adsorbiertes Reagenz abzugeben [156, 190]. Die Protonensäure des Zeoliths stammt dabei hauptsächlich von den Hydroxylgruppen in der $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$ -Brücke [156, 190]. Die Aktivität der Säurezentren ist abhängig von ihrer Anzahl (Dichte), Lage (Zugänglichkeit) und Säurestärke [156, 190].

Darüber hinaus ist bezüglich der H_2O -Desorption anzunehmen, dass zunächst schwach adsorbiertes Wasser desorbiert, welches über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Zeolithgitter wechselwirkt. Anschließend besteht die Möglichkeit, dass durch eine weitere Temperaturerhöhung auch H_2O aus der Zeolithstruktur abgespalten wird, wobei dieser Prozess mit einer stärkeren strukturellen Veränderung verbunden wäre. In der Literatur [156, 190] wird allerdings davon gesprochen, dass diese Wasserabspaltung erst ab Temperaturen von über 400°C auftritt [156, 190]. Auch dieser Prozess ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Hierbei würden Lewis-saure Zentren (Elektronenpaar-Akzeptoren) entstehen. Allerdings ist es wegen der Konditionierungstemperatur von nur 230°C eher

unwahrscheinlich, dass dieser Prozess stattfindet. Eindeutige Nachweise, die in dieser Arbeit für oder gegen eine derartige Abspaltung von Wasser sprechen, konnten nicht gefunden werden.

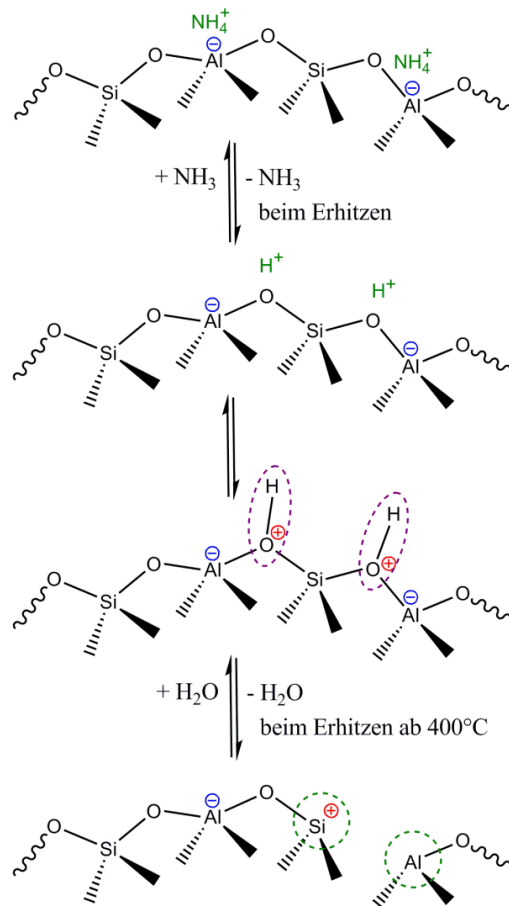


Abbildung 4.23: Deammonisierung und Bildung Brønsted-saurer Zentren (violett) sowie Abspaltung von Wasser und Bildung Lewis-saurer Zentren (grün) (nach [156])

Die Schlussfolgerungen zu Studien von Modellreaktionen⁶⁰ von verschiedenen Zeolithen besagen, dass nur die Protonensäurezentren des Zeoliths in den Reaktionen aktiv sind [156, 190]. Es gebe kein eindeutiges Argument, welches für die Aktivität der Lewis-Zentren spricht, obwohl sie laut Literatur in nennenswerten Mengen in den zeolithischen Katalysatoren enthalten sind [156, 190]. Es gibt aber auch Stimmen, die argumentieren, dass Lewis-Zentren alleine oder durch Verstärkung der Aktivität benachbarter Brønsted-saurer Zentren an Reaktionen teilnehmen können [156].

Die TGA-IR-Experimente repräsentieren zwar nicht exakt die gleichen Bedingungen wie bei der Zeolithkonditionierung im Vakuumofen, aber dennoch machen **diese Ergebnisse eine hinreichende Aussage über die Wirkweise der Konditionierung.**

⁶⁰ Damit sollen die Aktivität, Selektivität und Stabilität industrieller Katalysatoren charakterisiert werden [156, 190].

4.3.2.2 Kalorische Eigenschaften

In Abbildung 4.24 ist die kalorische Charakterisierung des unbehandelten beta-BEA Zeolithpulvers mittels DSC im Bereich von 0 °C bis 270 °C gezeigt. Das zugehörige Messprogramm ist in Tabelle 4.4 gelistet.⁶¹ Diese Messung wird an drei Proben von unbehandeltem beta-BEA Zeolithpulver durchgeführt. Die Einwaage beträgt $5,48 \pm 0,5$ mg.

Tabelle 4.4: DSC-Messprogramm für die unbehandelten beta-BEA Zeolithpartikel

Dauerhafter N₂-Fluss mit 20 ml/min	
1.	Abkühlen auf -80 °C
2.	Stabilisieren der Temperatur während 15 min
3.	Aufheizen auf 270 °C mit + 10 K/min
4.	Stabilisieren der Temperatur während 5 min
5.	Abkühlen auf -80 °C mit - 10 K/min
6.	Wiederholung der Schritte 2 bis 5 für einen 2. Heiz- bzw. Kühllauf
7.	Wiederholung der Schritte 2 bis 5 für einen 3. Heiz- bzw. Kühllauf

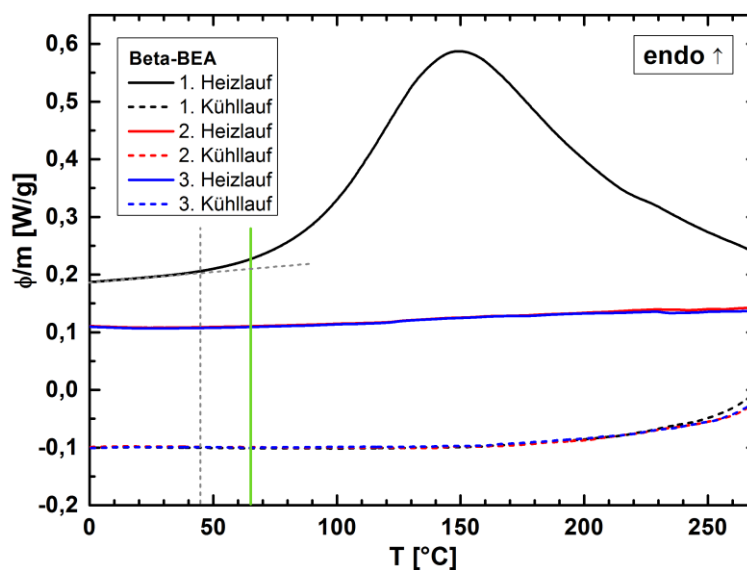


Abbildung 4.24: Kalorische Charakterisierung des unbehandelten beta-BEA Zeolithpulvers (Lieferzustand)

In Abbildung 4.24 ist im ersten Heizlauf (schwarz durchgezogene Kurve) ein ausgeprägtes endothermes Ereignis ab ca. 45 °C (grau gestrichelte Linie) zu vermerken. Dieses Ereignis ist bei 270 °C noch nicht abgeschlossen und besitzt sein Maximum bei etwa 149 °C. Ganz grundlegend kann dieses Ereignis mit dem in der TGA beobachteten Massenverlust, also der Desorption niedermolekularer Stoffe, in Zusammenhang gebracht werden. Der endotherme Prozess und der

⁶¹ Die Probenpräparation folgt den Beschreibungen in Abschnitt 3.1.2 und Kapitel 12.

Masseverlust korrelieren aber nicht direkt, weil der maximale Masseverlust bei ca. 60 °C auftritt (vgl. TGA-Kurve, Abbildung 4.19 und grüne Linie in Abbildung 4.24). In diesem Temperaturbereich ist aber nicht die maximale Desorptionenthalpie zu finden. Der endotherme Peak liegt bei 60 °C noch im flachen Anfangsbereich (vgl. Abbildung 4.24, grüne Linie) und das Maximum erscheint bei 149 °C. Die spezifische Energie zur Freisetzung der Stoffe ist bei höherer Temperatur also deutlich höher als bei niedriger Temperatur. Diese Beobachtung lässt die Schlussfolgerung zu, dass zur Desorption des Wassers bei niedrigen Temperaturen (vgl. TGA-IR-Ergebnisse in Abschnitt 4.3.2.1) weniger Energie benötigt wird als zur Freisetzung von NH₃, welches erst bei höheren Temperaturen freigesetzt wird. Dieser Aspekt unterstreicht, dass die NH₄⁺ Kationen intensiver mit dem Zeolithgitter wechselwirken als das sorbierte Wasser. Eine Reaktion zwischen den Zeolithpartikeln wie auch deren Zersetzung wird anhand der IR-Transmissionsspektren (vgl. Abschnitt 4.3.2.3) vor und nach dem Konditionieren ausgeschlossen.

Der zweite und dritte Heizlauf (rote, blaue durchgezogene Kurve in Abbildung 4.24) überlagern sich und zeigen kein thermisches Ereignis. Zudem verlaufen die drei Kühlläufe (schwarz, rot, blau gestrichelt) deckungsgleich. Der Abfall im Wärmestrom zwischen 270 °C und 265 °C ist bei den Kühlläufen auf den Temperaturverlauf zurückzuführen. In diesem Bereich misst das Gerät noch einige Sekunden unter isothermen Bedingungen, bevor die vorgegebene Kühlrate von 10 K/min erreicht wird. Der Kurvenverlauf unterhalb 0 °C zeigt keine thermischen Ereignisse und ist daher nicht dargestellt.

Fazit:

Mit Hilfe der gezeigten DSC-Messung können der mittels TGA beobachtete Massenverlust und die mittels TGA-IR bestätigte Desorption von H₂O und NH₃ mit einem ausgeprägten endothermen Ereignis gekoppelt werden. Ferner wird über den Vergleich charakteristischer Temperaturen deutlich, dass die Desorption von NH₃ mehr Energie benötigt, als jene von H₂O. Aufgrund dessen wird auf eine intensive Wechselwirkung zwischen dem Zeolithgitter und den NH₄⁺ Kationen geschlossen. Durch die thermische Konditionierung und die damit verbundene Freisetzung von NH₃ werden diese WW-Zentren den Monomeren bzw. dem Reaktivsystem zur Verfügung stehen.

4.3.2.3 Chemische Struktur

Um die chemische Struktur des unbehandelten beta-BEA Zeoliths sowie die Konsequenzen der thermischen Konditionierung zu beschreiben, wird die IR-Transmissionsspektroskopie eingesetzt.⁶² Nachfolgend werden die KBr-Presslinge mit unbehandelten Zeolithpartikeln sowie mit thermisch konditionierten Zeolithpartikeln untersucht. Die Konditionierung erfolgt wie zuvor beschrieben - vgl. Vakuum-Rohrofen, Abschnitt 4.3.1.

Anmerkungen zu den Zeolithspektren:

Zur Aufnahme der Zeolith-Spektren wird für jeden Pressling eine Spatelspitze an Zeolithpartikeln zum KBr-Pulver hinzugegeben. Da diese Menge jedoch nicht exakt zu reproduzieren ist, variiert der Zeolithgehalt leicht zwischen den verschiedenen Presslingen. Es sind dann die gleichen Banden zu beobachten, aber mit unterschiedlicher Spektrenintensität (konzentrationsabhängig). Daher werden die Ergebnisse nur für eine qualitative Auswertung genutzt. Die Probenpräparation der Presslinge (vgl. [35]) mit konditioniertem Zeolith findet im Handschuhkasten unter Argon-Atmosphäre statt, damit die frisch konditionierten Zeolithpartikel kein Wasser aus der Umgebung adsorbieren.

In Abschnitt 4.1.1 wurde erklärt, dass der Zeolith aus einem Gerüst miteinander verbundener TO_4 -Tetraeder ($T = \text{Si}, \text{Al}$) aufgebaut sind. Wegen der ähnlichen Molmasse des Al- (27 g/mol) und Si-Atoms (28 g/mol) sind in den IR-Spektren von Alumosilikaten die Schwingungen von SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder ebenso wie die Schwingungen von Al-OH und Si-OH-Gruppen nicht unterscheidbar [203, 204]. Daher sind nachfolgend alle Al- und Si-Atome durch T substituiert.

Vergleich des unbehandelten und thermisch konditionierten beta-BEA-Zeoliths:

In Abbildung 4.25 ist das IR-Transmissionsspektrum des unbehandelten Zeoliths (rot) sowie jenes des thermisch konditionierten Zeoliths (blau) gezeigt. In beiden Fällen sind die charakteristischen, asymmetrischen Streckschwingungen der T-O-T-Gruppe bei 1227 cm^{-1} und 1082 cm^{-1} zu erkennen⁶³. Wegen der Festkörpereigenschaften und der Kristallinität des Zeoliths kommt es zur Ausbildung von zwei Banden [204, 205], der longitudinal optischen (LO, 1227 cm^{-1}) und der transversal optischen (TO, 1082 cm^{-1}) Schwingungsmoden [109, 205, 206]. Auch für die symmetrische Streckschwingung der T-O-T-Gruppe bei 790 cm^{-1} [105, 109, 204, 206] ist keine Veränderung der Bandenposition zwischen den beiden Zuständen zu verzeichnen. Die Intensitätsunterschiede zwischen den beiden Spektren resultieren aus der unterschiedlichen Zeolithkonzentration in den Pastillen.

⁶² Ausgewählte Aspekte zu Methodik der IR- sowie zur Transmissions-Spektroskopie sind in Abschnitt 3.3.3 aufgeführt. Dort ist auch die Vorgehensweise zur IR-Transmissionsspektroskopie an den Zeolith-KBr-Presslingen (Abbildung 3.15) geschildert. Eine Beschreibung der Pressling-Präparation sowie die Charakterisierung der reinen KBr-Presslinge (Referenzspektren) ist in [35] zu finden. Mit Hilfe dieser Referenzspektren kann der Einfluss des KBr auf das Probenspektrum identifiziert werden (z. B. adsorbiertes Wasser, mögliche Verunreinigung, Christiansen-Effekt).

⁶³ Alle Bandenverschiebungen, die weniger als vier Wellenzahlen betragen werden nicht diskutiert, da sie außerhalb der Messauflösung liegen.

Die Spektren des unbehandelten und thermisch konditionierten Zeoliths weisen jedoch nicht nur Gemeinsamkeiten sondern auch einige signifikante Unterschiede auf - vgl. Abbildung 4.25. Die TGA-IR und DSC-Experimente (vgl. Abschnitte 4.3.2.1 und 4.3.2.2) sowie Literaturangaben [145, 151] haben bereits nachgewiesen, dass der verwendete Zeolith H_2O sorbieren und dieses bei einer Temperaturerhöhung wieder abgeben kann. Davon ist insbesondere die im roten Spektrum (unbehandelter Zeolith) ausgeprägte Bande der Deformationsschwingung des adsorbierten H_2O [203, 206] bei 1633 cm^{-1} betroffen. Diese Bande ist im blauen Spektrum (konditionierter Zeolith) nur noch schwach zu erahnen. Die stark verminderte Intensität ist ein Beweis dafür, dass das meiste H_2O durch die Konditionierung im Vakuum-Rohröfen aus dem Zeolith desorbiert ist.

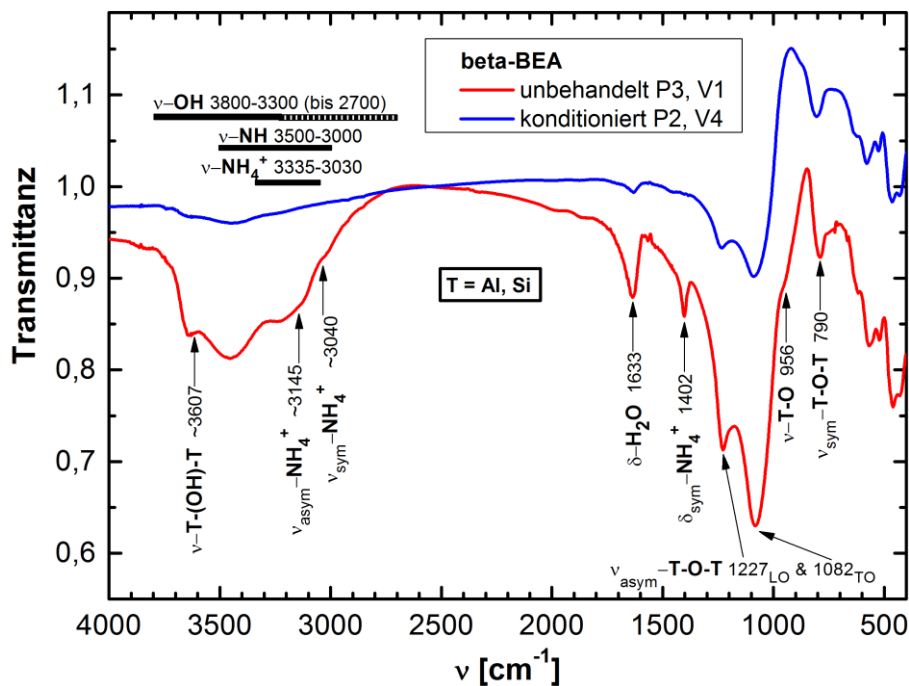


Abbildung 4.25: IR-Spektren der unbehandelten (rot) und thermisch konditionierten (blau) Zeolithpartikel (s. auch [35])

Die Desorption von H_2O bewirkt auch eine drastische Intensitätsabnahme und Gestaltänderung der Banden im Bereich von 3800 cm^{-1} bis 2700 cm^{-1} im Spektrum des konditionierten Zeoliths (blau). Im Spektrum des unbehandelten Zeoliths (rot) lässt sich die Erscheinung der verbreiterten Bande von etwa 3800 cm^{-1} bis 2700 cm^{-1} durch verschiedene Schwingungen diverser Gruppen erklären. Vor allem die OH-Streckschwingungen erstrecken sich bei dem unbehandelten Zeolith über einen weiten Wellenzahlbereich von 3800 cm^{-1} bis 3300 cm^{-1} [105, 109, 203, 206-209]. Im Fall des unbehandelten Zeoliths ist ein breites Auslaufen dieser Bande bis hin zu 2700 cm^{-1} zu bemerken. Dieser Effekt resultiert aus den unterschiedlichsten Wasserstoffbrückenbindungen in der Zeolithstruktur [203]. Zu dieser extrem breiten Bande tragen beim unbehandelten Zeolith (rot) aber auch die NH-Streckschwingungen (3500 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1}) [105, 208] sowie die NH_4^+ -Streckschwingungen (3335 cm^{-1} bis 3030 cm^{-1}) [109] bei. Ebenso sind für den unbehandelten Zeolith die asymmetrische (3145 cm^{-1}) [109, 208] und die symmetrische Streckschwingung des NH_4^+ (3040 cm^{-1}) [109, 208]

vorzufinden. Einen Beitrag zu dieser breiten Bande leistet für beide Zeolith-Typen die Streckschwingung der verbrückten Hydroxylgruppe T-(OH)-T bei 3600 cm^{-1} [207].

Ein wichtiger Unterschied zwischen den Spektren des unbehandelten und konditionierten Zeoliths ist zudem bei 1402 cm^{-1} zu finden. Diese Bande wird der symmetrischen Deformationsschwingung des NH_4^+ zugeordnet [109, 208]. Das Fehlen der Bande im Spektrum des thermisch konditionierten Zeoliths bestätigt vor dem Hintergrund der TGA-IR-Ergebnisse (Abschnitt 4.3.2.1) die Desorption des NH_4^+ in Form von Ammoniak (NH_3).⁶⁴ Im konditionierten Zeolith ist also höchstens noch so wenig NH_4^+ enthalten, dass es mittels IR-Spektroskopie nicht detektiert wird.

Weiterhin ist die Schulter der Streckschwingung der T-O-Gruppe bei 956 cm^{-1} [105, 206] für den konditionierten Zeolith (blau) im Vergleich zum unbehandelten Zeolith (rot) nicht mehr sichtbar. Das Verschwinden dieser Schulter spricht für eine strukturelle Änderung durch die Abspaltung von H_2O aus dem Zeolithgerüst, indem beispielsweise eine OH-Gruppe einer endständigen T-OH-Gruppe oder H^+ einer verbrückten T-OH-T-Gruppe abgespalten werden. Dabei verliert das Gitter eine T-O-Bindung, wodurch die Intensität der T-O-Streckschwingungen bei 956 cm^{-1} sinkt. Zudem ändert sich das Verhältnis der Intensität der longitudinal optischen (LO, 1227 cm^{-1}) und der transversal optischen (TO, 1082 cm^{-1}) Schwingungsmode zugunsten der longitudinal optischen Schwingungsmode. Auch dieser Effekt spricht für den Umbau des Zeolithgerüsts.

Fazit:

Nach der Untersuchung der unbehandelten und thermisch konditionierten Zeolithpartikel mittels TGA, TGA-IR, DSC und IR-Transmissionsspektroskopie sprechen die Ergebnisse dafür, dass durch die Konditionierung NH_3 und H_2O vom Zeolith desorbieren. Dabei kann auch H_2O durch die Abspaltung von OH^- und H^+ aus dem Zeolithgerüst entweichen, wobei dieser Prozess mit einer leichten strukturellen Veränderung verbunden ist.

⁶⁴Eine Reaktion des Ammonium-Ions wird ausgeschlossen, da im IR-Spektrum keine Hinweise auf eine neu entstandene Bande oder eine Intensitätszunahme einer bereits existierenden Bande gefunden werden.

4.3.2.4 Dielektrische Eigenschaften

Die chemische Identifizierung des desorbierenden H_2O und NH_3 wurde mittels TGA-IR und IR-Transmissionsmessungen erreicht. Die dielektrische Spektroskopie trägt, ähnlich wie die Kalorimetrie, nicht zur Identifikation der niedermolekularen Spezies bei. Dafür eröffnet die DES einen Zugang zur molekularen Beweglichkeit der Zeolithstruktur. Das sorbierte Wasser und NH_4^+ beeinflussen als quasi-freie Ladungsträger die elektrische Leitfähigkeit sowie die Polarisierbarkeit des Zeoliths. Außerdem weisen diese Spezies eine höhere Beweglichkeit als das Zeolithgitter auf. Daher sollte sich die Desorption dieser Stoffe in den dielektrischen Spektren äußern.

Es wird eine kompaktierte Schüttung des Zeolithpulvers zwischen den Au-bedampften Edelstahl-elektroden in der Messzelle untersucht - Abbildung 4.26. Ein PTFE-Ring dient als Abstandshalter, um eine reproduzierbare Probengeometrie zu gewährleisten. Es ist zu berücksichtigen, dass die Grenzflächen zwischen Kristallen und Agglomeraten eine Grenzflächenpolarisation bewirkt, die nicht weiter spezifiziert werden kann. Daher wurde auch die Herstellung eines Zeolithpresslings getestet. Diese Variante lieferte jedoch keine reproduzierbaren dielektrischen Spektren.



Abbildung 4.26: DES-Messzelle mit PTFE-Abstandshalter und beta-BEA Zeolithpulver
links: offene Messzelle mit zwei Elektroden, rechts: geschlossene Messzelle

Das Messprogramm stützt sich auf die thermischen Konditionierungsbedingungen der Zeolithpartikel (vgl. Abschnitt 4.3.1). Während der gesamten Messung wird die Messzelle mit inertem N_2 gespült. Die Messung von 48 Messfrequenzen erfolgt isotherm in Temperaturschritten von 10 K in einem Temperaturbereich von -100 °C bis 230 °C . Dabei wird zwischen den isothermen Stufen mit 1 K/min geheizt und danach jeweils 15 min zur Homogenisierung der Temperatur gewartet, bevor die Messung startet. Darüber hinaus wird die Temperatur bei 230 °C für 2 h isotherm gehalten. Diese Vorgehensweise wird pro Probe dreimal durchgeführt, um zu überprüfen, ob sich ein stabiler Zustand einstellt. Somit ergeben sich schließlich die drei „stufenweisen“ Heizläufe, die nachfolgend diskutiert werden. Jeder „Heizlauf“ dauert ca. 35 h.⁶⁵

⁶⁵ Einige Aspekte zur Messmethode sind in Abschnitt 3.3.4 ausgeführt. Die Ergebnisse werden an insgesamt vier Zeolithproben verifiziert.

Anmerkungen:

Bei der Interpretation der dielektrischen Spektren ist zu berücksichtigen, dass sich das Messprogramm (insbesondere die Heizrate) von jenem der TGA- und DSC-Messungen unterscheidet. Die Wahl dieses Messprogrammes ist aber notwendig, um stabile Messbedingungen während der Aufnahme der dielektrischen Spektren zu garantieren. Nichtsdestotrotz ist ein qualitativer Vergleich der beobachteten Effekte möglich. Es gilt zudem zu berücksichtigen, dass eine Messung in der Frequenzdomäne mit 48 Frequenzen ca. 36 min dauert.⁶⁶ Aufgrund der vorangegangenen Untersuchungen mittels TGA, TGA-IR, DSC und IR-Transmissionsspektroskopie ist zu erwarten, dass ab einer gewissen Temperatur H₂O und NH₃ vom Zeolith desorbieren. Dies bedeutet, dass sich die Probe während der Messung verändert. Die einzelnen Messpunkte spiegeln aber dennoch den aktuellen Zustand der Probe wieder. Für den Messwert bei der niedrigsten Frequenz von beispielsweise 10⁻² Hz ist aufgrund der Messzeit von 100 s keine akute Verfälschung des Messwertes zu erwarten. Außerdem sind die Fehlerbalken in den dielektrischen Spektren kleiner als die Messpunkte.

In Abbildung 4.27 sind die reproduzierbaren Spektren des Speicheranteils ϵ' für den ersten Heizlauf des unbehandelten Zeolithpulvers gezeigt. Zur besseren Übersicht ist der gemessene Temperaturbereich auf drei Graphen aufgeteilt. In Abbildung 4.27 a) sind die Temperaturschritte von -100 °C bis 50 °C (15 Spektren in 10 K-Schritten) dargestellt und in Abbildung 4.27 b) die Temperaturschritte von 50-180 °C (13 Spektren in 10 K-Schritten). Der Bereich von 180-230 °C ist in Abbildung 4.27 c) gezeigt. Für die nachfolgende Auswertung liefert der Verlustanteil ϵ'' der dielektrischen Funktion keine zusätzlichen Informationen, weswegen auf dessen Darstellung verzichtet wird.

Abbildung 4.27 a) verdeutlicht für den Tieftemperaturbereich, in dem noch keine Desorption stattfindet, dass der Speicheranteil ϵ' der dielektrischen Funktion zunimmt. Somit steigen die Polarisierbarkeit sowie die Leitfähigkeit des Zeoliths mit steigender Temperatur an. Des Weiteren ist über den gesamten Temperaturbereich von -100 °C bis 50 °C eine stufenförmige Relaxation zu erkennen. Diese stufenförmige Relaxation verändert ihr Erscheinungsbild hinsichtlich Breite und Lage mit steigender Temperatur. Die Relaxation verschiebt sich mit steigender Temperatur aufgrund der erhöhten Beweglichkeit der Dipole und Ladungsträger zu höheren Frequenzen. Darüber hinaus findet die Relaxation in einem schmaleren Frequenzbereich statt. Dieser Aspekt kann jedoch nicht detaillierter beurteilt werden, da sich verschiedene Mechanismen (z. B. Dipol-Orientierungs-, Elektroden-, Grenzflächenpolarisation sowie Hopping-Prozesse und Ohm'sche Leitfähigkeit) überlagern.

Im Unterschied dazu zeigt Abbildung 4.27 b) (50-180 °C) eine entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit. Die Relaxation verschiebt sich mit steigender Temperatur zu niedrigeren Frequenzen.

⁶⁶ Unter Berücksichtigung der Heizrate, Temperier- sowie der Messdauer verweilt die Probe ca. 1 h bei jeder Temperatur.

⁶⁷ Die Beobachtungen können nicht direkt mit den DSC- und TGA-Ergebnissen verglichen werden, da andere Messparameter genutzt werden. Es wird aber auch deutlich, dass die Ergebnisse der DES nicht den DSC- und TGA-Beobachtungen widersprechen, sondern die Auswirkungen der Desorption von H₂O und NH₃ konkretisieren.

Dies ist ein Indiz dafür, dass sich der Zeolithzustand in diesem Temperaturbereich stark verändert. Wäre die Probe in einem konstanten, definierten Zustand, so würden sich die dielektrischen Spektren mit steigender Temperatur wegen der erhöhten molekularen Beweglichkeit zu höheren Frequenzen verschieben. Hier ist jedoch der gegenteilige Effekt zu beobachten. Die Polarisierbarkeit und die elektrische Leitfähigkeit des Zeoliths nehmen in diesem Temperaturbereich ab. Dabei ändert sich auch die Gestalt der Relaxation (Stufenform). Diese Effekte resultieren aus der Desorption von H_2O und NH_3 vom unbehandelten Zeolith. Es liegen weniger quasi-freie Dipole und weniger Ladungsträger vor, aber auch eine Veränderung der externen / internen Oberfläche des Zeoliths durch eine Abspaltung von H_2O ist nicht ausgeschlossen. Dies kann zu einer Veränderung der strukturell gebundenen Dipole führen. Ferner ist auch in diesem Temperaturbereich der Einfluss der Elektroden- / und Grenzflächenpolarisation präsent. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass im ersten Heizlauf eine nicht reproduzierbare dielektrische Funktion gemessen wird, die von Desorptionsprozessen dominiert wird. Die dielektrische Funktion des Zeoliths, welche nach exakt dieser in-situ „Vorbehandlung“ gültig ist, wird erst im zweiten und dritten Heizlauf gemessen.

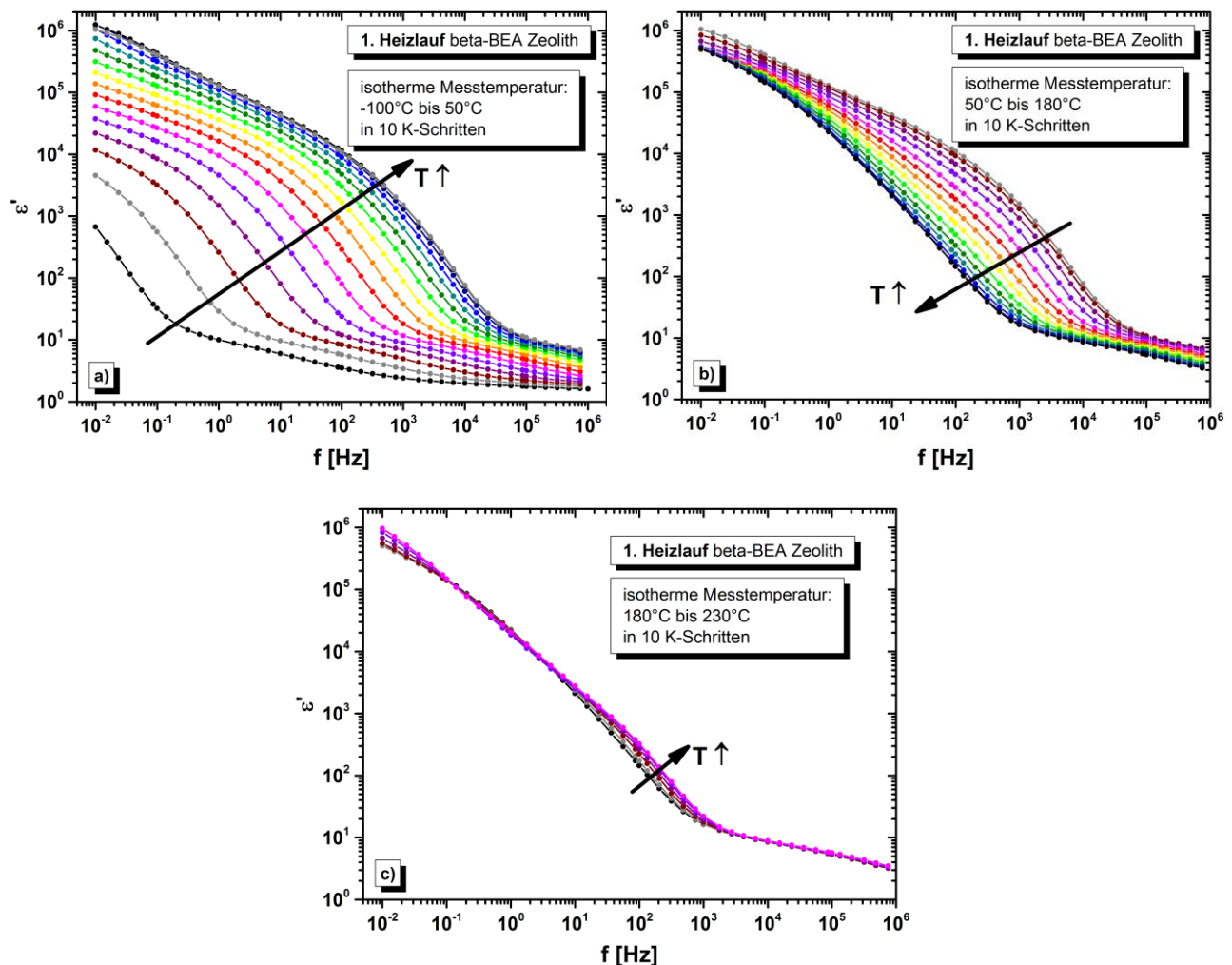


Abbildung 4.27: Dielektrische Spektren des ersten Heizlaufs der unbehandelten Zeolithpartikel (in 10 K-Schritten)
a) -100°C bis 50°C , b) 50°C bis 180°C , c) 180°C bis 230°C

Im Gegensatz zum Temperaturbereich von 50 °C bis 180 °C - Abbildung 4.27 b)- ist im Bereich von 180 °C bis 230 °C - Abbildung 4.27 c) - bei steigender Temperatur wieder eine leichte Verschiebung der Spektren zu höheren Frequenzen zu verzeichnen. Hierfür gibt es verschiedene Erklärungsansätze:

- Die Messung der Temperaturstufen von einschließlich 50 °C bis einschließlich 180 °C nimmt knapp 13 Stunden in Anspruch. Dies ist ein langer Zeitraum, in welchem Substanzen aus dem Zeolithpulver austreten können. Daher kann es sein, dass die Desorptionsprozesse schwächer werden, weil ein Großteil der Substanzen bereits desorbiert ist.
- Die Art der Desorptionsprozesse kann sich mit der Zeit und auch mit steigender Temperatur ändern (z. B. schwach versus stark gebundenes H₂O / NH₄⁺).
- Die Desorption von Ammoniak beeinflusst die Polarisierbarkeit und elektrische Leitfähigkeit des Zeoliths weniger als die vorangegangene Desorption von H₂O.

Es ist auch zu erkennen, dass die Desorption der niedermolekularen Stoffe im ersten Heizlauf bei 180-230 °C noch nicht abgeschlossen ist, da die Spektren aus dem ersten und zweiten Heizlauf nicht identisch sind – vgl. linke und rechte Abbildung 4.28.⁶⁷

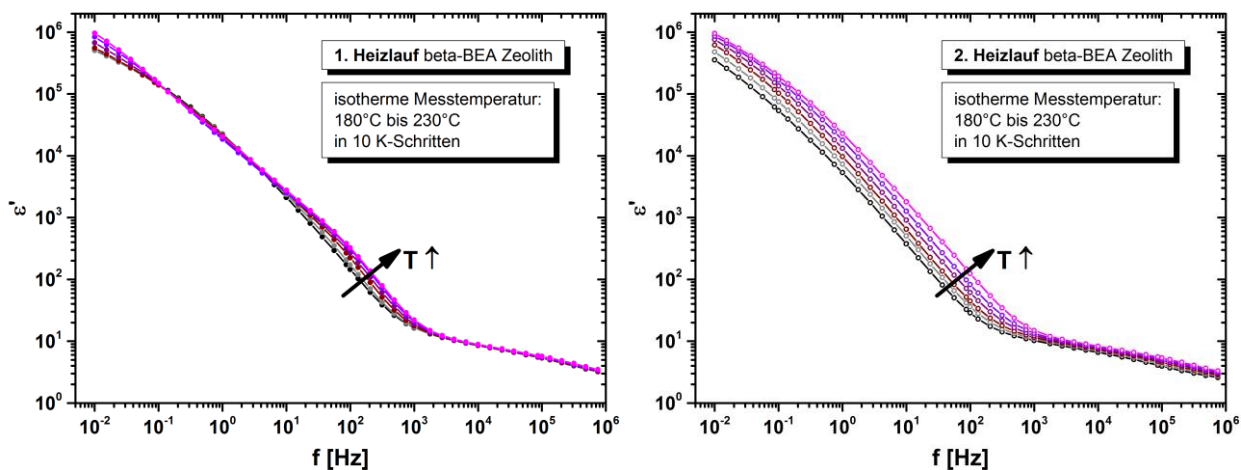


Abbildung 4.28: Dielektrische Spektren der Zeolithpartikel von 180-230 °C (jeweils in 10 K-Schritten)
links: erster Heizlauf, rechts: zweiter Heizlauf (gleiche Achsenskalierung für beide Graphen)

Im zweiten und dritten Heizlauf (linke und rechte Abbildung 4.29) sind die dielektrischen Spektren dann nahezu identisch (reproduzierbar), weil *keine* weiteren Stoffe mehr von den Zeolithpartikeln desorbieren. Der Speicheranteil in Abbildung 4.29 steigt im zweiten und dritten Heizlauf mit zunehmender Temperatur. Dies bekräftigt die Annahme, dass bis 230 °C keine Desorptionsprozesse mehr ablaufen oder, dass sie so schwach ausgeprägt sind, dass die DES sie nicht detektiert. Die Zeolithpartikel befinden sich also in einem für diese Bedingungen reproduzierbaren Zustand.

⁶⁷ Die Beobachtungen können nicht direkt mit den DSC- und TGA-Ergebnissen verglichen werden, da andere Messparameter genutzt werden. Es wird aber auch deutlich, dass die Ergebnisse der DES nicht den DSC- und TGA-Beobachtungen widersprechen, sondern die Auswirkungen der Desorption von H₂O und NH₃ konkretisieren.

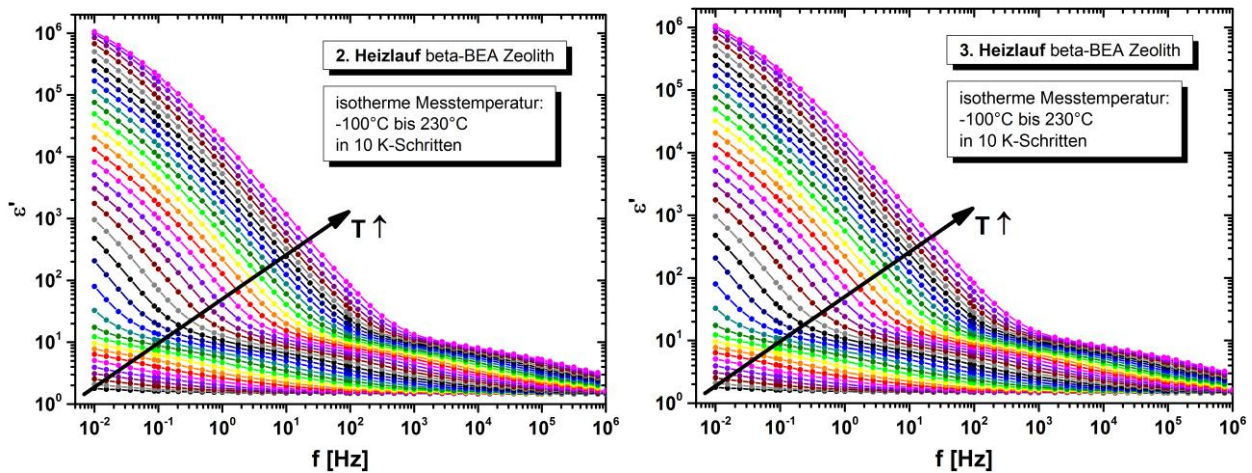


Abbildung 4.29: Dielektrische Spektren des zweiten (links) und dritten (rechts) Heizlaufs der Zeolithpartikel

Um den Einfluss der Desorption niedermolekularer Stoffe auf das Relaxationsverhalten der Zeolithpartikel zu veranschaulichen, werden die dielektrischen Spektren auf ein mögliches Arrhenius-Verhalten hin untersucht.⁶⁸ Für alle Temperaturen wird die Frequenzableitung des gemessenen Speicheranteils ϵ'' berechnet und das Minimum der jeweiligen Ableitung bestimmt (Wendepunkt im ϵ'' -Spektrum). Dieses Vorgehen ist exemplarisch für das Spektrum bei -50 °C des ersten Heizlaufs in Abbildung 4.30 dargestellt.

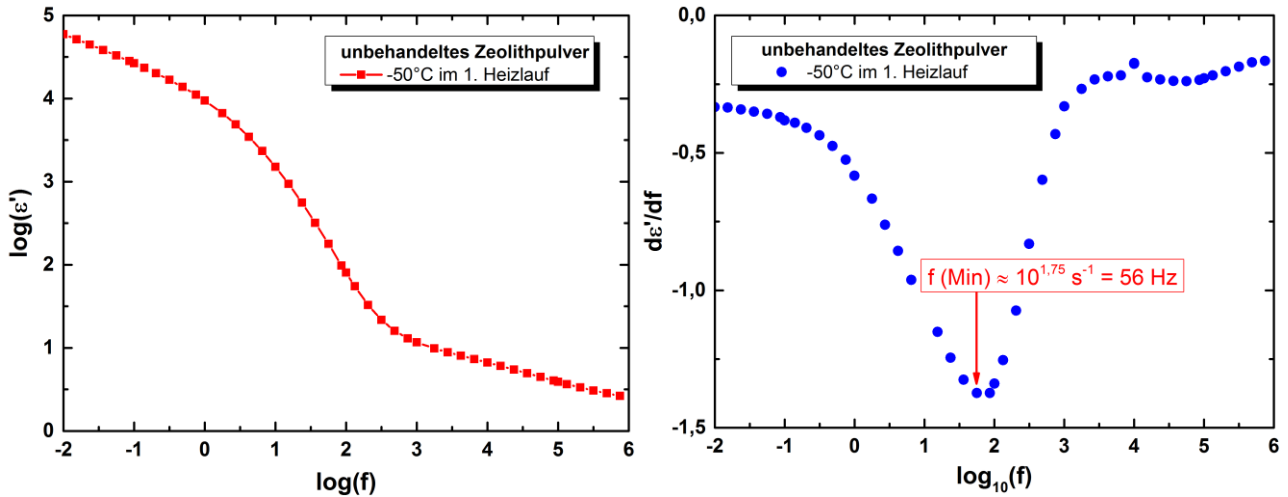


Abbildung 4.30: links: Spektrum der unbehandelten Zeolithpartikel im ersten Heizlauf bei -50 °C
rechts: Frequenzableitung des Speicheranteils bei -50 °C im ersten Heizlauf

⁶⁸ Der Einfluss der Ohm'schen Leitfähigkeit, Hopping-Mechanismen von Elektronen / Ionen sowie der Elektroden- und Grenzflächenpolarisation ist für die Zeolithpartikel schwer einzuschätzen. Zudem verändert sich der Zeolithzustand während der Charakterisierung. Daher wird auf eine quantitative Auswertung der Spektren mit Debye-Fitfunktionen verzichtet.

Über die Bestimmung des Minimums der Frequenzableitung von ε' wird die Hauptfrequenz der Relaxation erhalten (s. rechte Abbildung 4.30: $f(\text{Min}) \approx 10^{1,75} \text{ s}^{-1} = 56 \text{ Hz}$). Dieser Schritt wird für alle gemessenen Temperaturen des ersten Heizlaufs durchgeführt. Das Resultat ist in Abbildung 4.31 demonstriert. Es handelt sich dabei um die logarithmische Darstellung der Hauptrelaxationsfrequenz über den gemessenen Temperaturbereich. Der schwarze Pfeil markiert das Minimum der Frequenzableitung bei -50 °C aus der rechten Abbildung 4.30.

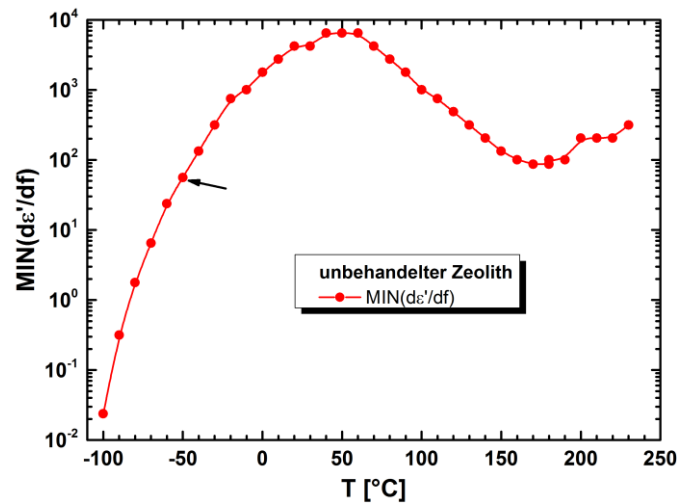


Abbildung 4.31: Temperaturabhängigkeit der Hauptrelaxationsfrequenz im ersten Heizlauf

Die somit bestimmten Hauptrelaxationsfrequenzen f_{relax} werden gemäß Formel (4.2) verwendet, um die effektive Relaxationszeit τ_{eff}^{\max} der Gesamrelaxation zu berechnen.

$$\tau_{eff}^{\max} = \frac{1}{\omega_{relax}} = \frac{1}{2\pi f_{relax}} = \text{Relaxationszeit [s]} \quad (4.2)$$

Anschließend wird kontrolliert, ob das Relaxationsgebiet ein Arrhenius-Verhalten aufweist. Hierzu wird Gleichung (4.3) genutzt.

$$\tau_{eff}^{\max}(T) = \tau_{eff}^0 \cdot \exp\left(\frac{E_{eff}}{R \cdot T}\right) \quad (4.3)$$

τ_{eff}^0 = Relaxationszeit [s] bei maximal möglichem Bewegungsvermögen

E_{eff} = scheinbare Aktivierungsenergie der effektiven Relaxation [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

R = universelle Gaskonstante = $8,314 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$

T = Messtemperatur [K]

Für eine graphische Auswertung wird $\ln(\tau_{eff}^{\max})$ als Funktion der inversen Temperatur dargestellt und die Kurve kann entsprechend Gleichung (4.4) ausgewertet werden.

$$\ln \tau_{eff}^{max}(T) = \ln \tau_{eff}^0 + \frac{E_{eff}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.4)$$

Ergibt sich in dieser Auftragung ein linearer Kurvenverlauf, so kann mit der universellen Gaskonstante R eine scheinbare, effektive Aktivierungsenergie E_{eff} aus der Steigung berechnet werden. Diese Berechnung der Aktivierungsenergie kann jedoch für den unbehandelten Zeolith im ersten Heizlauf nicht durchgeführt werden, da die Kurve keinen linearen Verlauf aufzeigt – Abbildung 4.32. Somit können die Desorptionsprozesse von H_2O und NH_3 im ersten Heizlauf nicht mit einem Arrhenius-Verhalten beschrieben werden, da die Desorption mehreren Kinetiken folgt. Es sei dabei angemerkt, dass diese Auswertung gemäß der Arrhenius-Gleichung nur ausgeführt wird, um einen Vergleich der unbehandelten und thermisch konditionierten Zeolithpartikel zu ermöglichen. Eine quantitative Bestimmung von Aktivierungsenergien wird als „nicht physikalisch sinnvoll“ beurteilt.

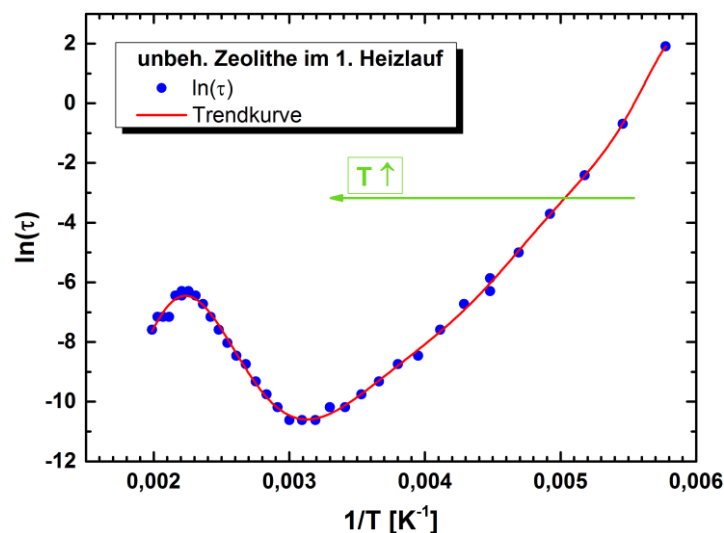


Abbildung 4.32: Relaxationszeit der unbehandelten Zeolithpartikel im ersten Heizlauf über der inversen Temperatur
Temperaturbereich: -100 °C bis 230 °C

Im Gegensatz zum ersten Heizlauf (vgl. Abbildung 4.32) ergibt sich für die Auswertung der Relaxationszeit des Zeoliths im zweiten und dritten Heizlauf ein linearer Kurvenverlauf - Abbildung 4.33. Dadurch wird der Einfluss der thermischen Konditionierung auf den Zustand der Zeolithpartikel offensichtlich. Nach der Desorption niedermolekularer Bestandteile folgt die Relaxation beim Aufheizen somit dem Arrhenius-Verhalten.

Im zweiten Heizlauf (vgl. linke Abbildung 4.33) werden mit (54945 ± 400) J/mol und im dritten Heizlauf (vgl. rechte Abbildung 4.33) werden mit (55755 ± 400) J/mol sehr ähnliche E_{eff} -Werte bestimmt. Auch die Werte für τ_{eff}^0 sind reproduzierbar. Dies spricht dafür, dass die Desorptionsprozesse nach dem ersten Heizlauf, also nach insgesamt 35 h und einer Maximaltemperatur von 230 °C, unter diesen Konditionierungsbedingungen abgeschlossen sind.

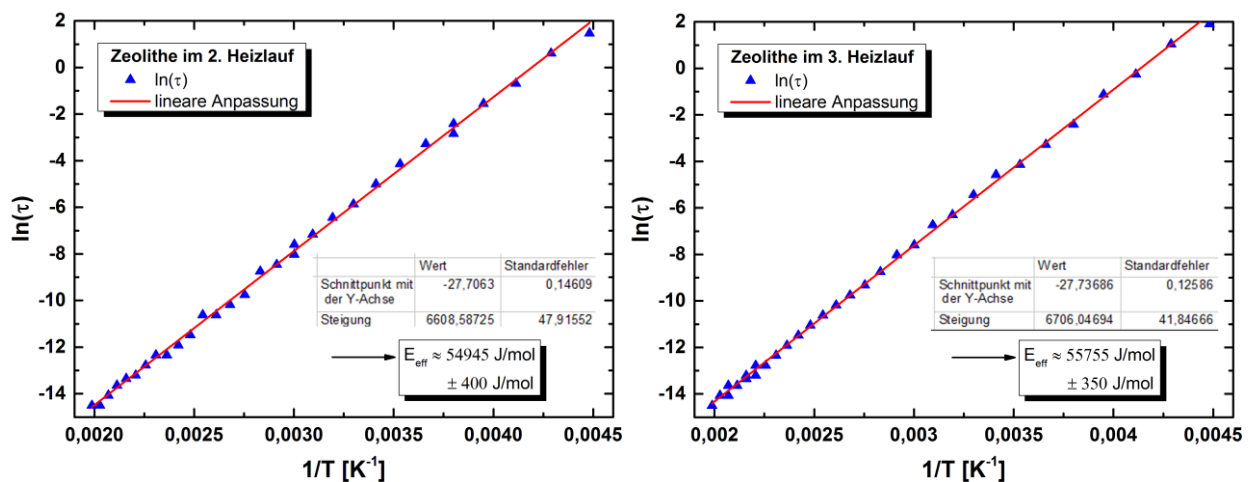


Abbildung 4.33: Arrhenius-Verhalten der Relaxationszeit der Zeolithpartikel im 2. und 3. Heizlauf über die inverse Temperatur (Temperaturbereich: -100 °C bis 230 °C)

Fazit:

Abschließend kann festgehalten werden, dass die dielektrischen Spektren beim Aufheizen der unbehandelten (erster Heizlauf) und der konditionierten (zweiter und dritter Heizlauf) Zeolithpartikel derartig variieren, dass der Einfluss der Konditionierung auf die Eigenschaften des Zeoliths offensichtlich wird. Auch wenn mittels dielektrischer Spektroskopie nicht direkt die Präsenz oder das Fehlen von NH_4^+ bzw. NH_3 und H_2O nachgewiesen werden kann, so stellen die Unterschiede in den dielektrischen Funktionen einen Beweis für die Desorption niedermolekularer Stoffe während der thermischen Konditionierung dar.

4.3.3 Fazit: Auswirkungen der thermischen Konditionierung

Um einen reproduzierbaren Ausgangszustand sicherzustellen und um die Wechselwirkungsaktivität des Zeoliths zu steigern, werden die Nanozeolithpartikel in dieser Arbeit für zwei Stunden bei 230 °C unter Vakuum (0,01 mbar) thermisch konditioniert.

- Durch die Kombination der TGA(-IR)-Messungen sowie der IR-Transmissionsmessungen wird die Desorption von H₂O und NH₃ während der thermischen Konditionierung nachgewiesen.
- Die Wasserdesorption sowie die Deammonisierung bewirken eine Zunahme der Brønsted-sauren Zentren und erhöhen damit die Aktivität des Zeoliths, ohne das Zeolithgerüst dabei hinsichtlich seiner Kristallinität zu verändern.
- Die spezifische Desorptionenthalpie von NH₃ ist deutlich höher als jene des H₂O. Außerdem legt der Temperaturbereich des endothermen Ereignisses beim erstmaligen Aufheizen des Zeoliths nahe, dass es sich bei der Desorption von H₂O und NH₃ um stufenweise Desorptionsprozesse handelt.
- Die dielektrischen Eigenschaften der unbehandelten Zeolithpartikel unterscheiden sich sehr stark von den thermisch konditionierten Partikeln. Mit der Desorption von NH₃ und H₂O nehmen die Polarisierbarkeit und die elektrische Leitfähigkeit der Zeolithpartikel ab.
- Die thermisch konditionierten Zeolithpartikel nehmen bei erneutem Luftkontakt wieder niedermolekulare Stoffe auf. Daher werden strenge Lager- und Transportbedingungen für die gesamte Probenpräparation definiert.

5 Bestandteile des Reaktivsystems

Das verwendete Epoxidsystem verzichtet auf Zusätze, wie sie in kommerziellen epoxidbasierten Bulkpolymeren, Kompositen oder Klebstoffrezepturen zu finden sind. Es besteht nur aus den kommerziell verfügbaren Grundkomponenten Harz und Vernetzer:

- Aromatisches Epoxidharz DOW **D.E.R. 332**
Hauptbestandteil: Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA)
- Aliphatisches Epoxidharz DOW **D.E.R. 736**
Hauptbestandteil: Diglycidylether des Dipropylenglycols (DGEPG)
- Aliphatischer, aminischer Vernetzer **Jeffamine D-230** von Huntsman Corporation

Durch die Verwendung von nur drei Edukten wird einerseits die Chemie der Vernetzungsreaktionen übersichtlich gehalten und andererseits können so die Grundeigenschaften des vernetzten Systems charakterisiert werden. Dadurch wird die Untersuchung des Zeolithinflusses zugänglicher.

In diesem Kapitel werden zudem die chemischen Besonderheiten der verwendeten Monomere vorgestellt. Als technische Produkte können die Monomere Nebenprodukte aus der Synthese und andere Verunreinigungen enthalten, die im Datenblatt des Herstellers nicht oder unvollständig gelistet sind. Aus diesem Grund werden sowohl die chemische Struktur als auch die qualitative Zusammensetzung der einzelnen Monomere überprüft (vgl. Unterkapitel 5.1, 5.2 und 5.3), weil sie die Struktur des Netzwerkes und die Existenz niedermolekularer Bestandteile beeinflussen.

Durch das Gemisch aus einem aliphatischen und einem aromatischen Epoxidharz kann über das Mengenverhältnis der Harze der kalorische Glasübergangsbereich des maximal vernetzten Polymers / Komposits gesteuert werden - vgl. Unterkapitel 5.4. Anhand dieser Daten wird ein Epoxidharz-Mischungsverhältnis ausgewählt, welches zu einem Bulkpolymer bzw. Komposit mit zweckmäßigen mechanischen Eigenschaften führt.

5.1 Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA) und D.E.R. 332

Der aromatische Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA, CAS-Nr. 1675-54-3) ist die chemische Referenzstruktur, die sich in den am häufigsten eingesetzten technischen Epoxidharzen findet [6, 71, 114, 121, 210-214]. Die Strukturformel von DGEBA mit den beiden endständigen, reaktiven Oxiranringen ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Die Molmasse dieser Struktur beträgt 340,4 g/mol.

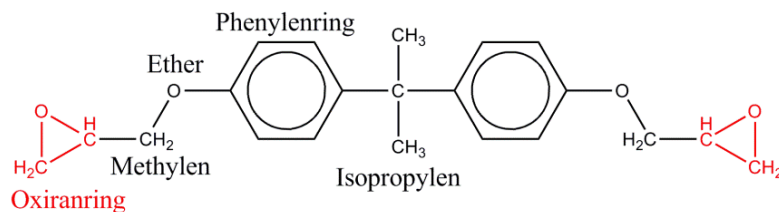


Abbildung 5.1: Chemische Strukturformel des DGEBA

In dieser Arbeit wird das technische Epoxidharz D.E.R. 332 von der Firma DOW Chemical eingesetzt. Bei seiner Synthese entstehen neben DGEBA auch Bisphenol-A-Kondensate unterschiedlicher Länge [215, 216]. Dies dokumentiert das Epoxidäquivalentgewicht, das ein Mol Oxiranringe enthält. Für die verwendete Charge beträgt es 172,6 g [217, 218] und liegt somit sehr nahe am Wert des DGEBA (170 g). Die Charge enthält also nahezu nur die monomere Form. Die Strukturformel des oligomeren DGEBA mit n Wiederholeinheiten (hier: $n = 0,02$) ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

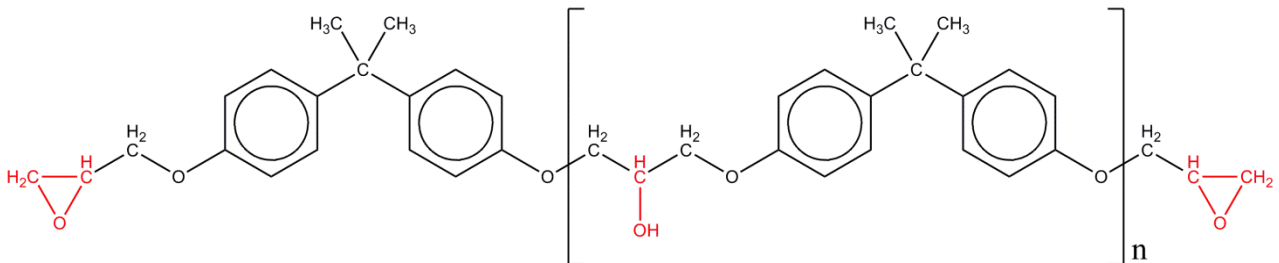


Abbildung 5.2: Chemische Strukturformel des oligomeren DGEBA, n = Wiederholeinheit

Der annähernd monomere Zustand des DGEBA im D.E.R. 332 wird durch die nachfolgenden FTIR-Spektren dokumentiert (vgl. Abbildung 5.8: keine OH-Banden bei 3500 cm^{-1}). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des D.E.R. 332 (vgl. Abbildung 5.7) weist bei genauer Betrachtung auf die Existenz weniger OH-Gruppen hin, welche - analog zum Epoxidäquivalentgewicht - die Existenz eines geringen Anteils an oligomerem DGEBA bestätigen.

Herstellung von DGEBA:

DGEBA entsteht aus Epichlorhydrin (EPI), Bisphenol A (BPA) und Natronlauge [217, 218] (vgl. Abbildung 5.3). In der zweistufigen Reaktion werden zuerst zwei EPI an BPA addiert und dann zwei Chlorwasserstoffmoleküle (HCl) unter Anwesenheit von Natronlauge (wässriges NaOH) abgespalten. Dabei wird das entstehende HCl mittels NaOH zu NaCl und Wasser neutralisiert. Somit kann D.E.R. 332 durch den Herstellungsprozess Natrium- und Chloridionen enthalten, die einen starken Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit haben. Dies spielt für die Interpretation der dielektrischen Spektren in den Abschnitten 7.1.5.1 sowie 8.2.3 eine Rolle.

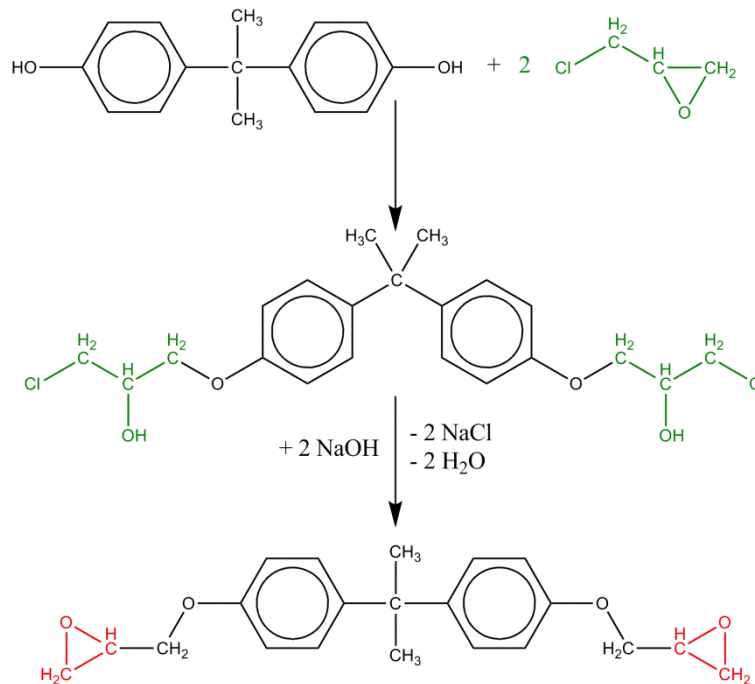


Abbildung 5.3: Formale Synthese des DGEBA aus BPA und EPI mit chlorhaltigem Zwischenprodukt BPA-2EPI

Abbildung 5.3 verdeutlicht, dass bei der Synthese auch chlorierte Vorprodukte wie „BPA-2EPI“ entstehen.⁶⁹ Diese können ebenfalls im Endprodukt D.E.R. 332 vorkommen. Ein Teil der Hydroxylgruppen des BPA-2EPI könnte mit EPI weiterreagieren, wodurch zusätzliche Strukturen wie „BPA-3EPI“ (Abbildung 5.4) entstünden.

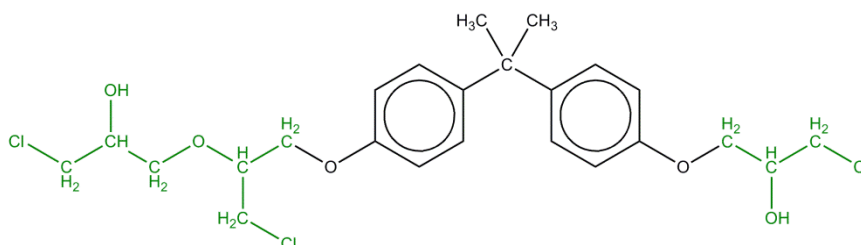


Abbildung 5.4: Chemische Struktur von BPA-3EPI, entstanden durch die Addition von EPI an BPA-2EPI

⁶⁹ Nachfolgend werden häufig nicht die IUPAC-Nomenklaturen sondern individuelle Trivialnamen genutzt.

Obendrein ist denkbar, dass EPI an nur an eine Hydroxylgruppe des BPA addiert wird, was zu einer Struktur wie „BPA-Oxiran“ (vgl. Abbildung 5.5) führt. Aufgrund des Mangels an Funktionalität (nur ein Oxiranring) verursachen derartige Moleküle offene Kettenenden im Netzwerk, solange die Hydroxylgruppen nicht an der Vernetzung beteiligt sind - vgl. Abschnitte 8.1.1 und 8.2.1. Ebenso werden diverse chlorhaltige Nebenprodukte aus der Synthese des DGEBA nicht unweigerlich in das Polymernetzwerk eingebaut. Dadurch kommt diesen niedermolekularen Strukturen bei der physikalischen Alterung eine besondere Relevanz zu - vgl. Unterkapitel 9.3 und Abschnitt 9.3.4.⁷⁰

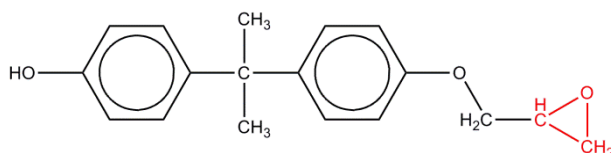


Abbildung 5.5: Chemische Struktur des BPA-Oxiran

Um diese Substanzen nachzuweisen, werden in diesem Unterkapitel ESI-MS Untersuchungen am D.E.R. 332 vorgestellt. Außerdem erfolgen ESI-MS Analysen an jenen Stoffen, die aus dem Netzwerk des Bulkpolymers bzw. Komposits desorbieren - vgl. Abschnitt 9.3.4. Die Analysen gewähren einen Überblick über jene Stoffe, die nicht in die Polymernetzwerke eingebunden sind.

Exkurs Chlorphenole:

In den nachfolgenden ESI-MS Spektren finden sich Indizien für die Präsenz von Chlorphenolen im D.E.R. 332. Wenn bei der Synthese des BPA neben Aceton und Phenol auch Chlorphenole (vgl. Abbildung 5.6) vorliegen, dann übertragen sich diese ins BPA und somit auch in das DGEBA und seine Derivate. Der Ursprung einer Verunreinigung des Phenols mit Chlorphenolen ist in diesem Fall nicht bekannt.

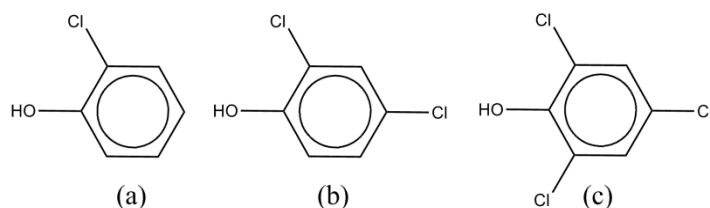


Abbildung 5.6: Chemische Struktur von (a) Chlorphenol (b) Dichlorphenol und (c) Trichlorphenol

⁷⁰ In einigen Studien werden die gesundheitlichen Gefahren diskutiert, die von BPA und EPI basierten Epoxidharzen ausgehen (z. B. [26, 27], [219, 220], [220, 221], [222, 223]). Auch deshalb ist die Identifikation der Desorption solcher Bestandteile wesentlich. Dieser Aspekt wird im Anhang ausführlicher dargestellt - s. Kapitel 12.

Physikalische Eigenschaften von DGEBA und D.E.R. 332:

Das monomere, bifunktionelle DGEBA liegt im thermodynamischen Gleichgewicht bei RT als kristalliner Festkörper vor. Die zwischen den einzelnen DGEBA-Molekülen wirkenden Kräfte beschränken sich auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen [224, 225]. Eine Erwärmung über den Schmelzpunkt von ca. 40 °C (vgl. Abschnitt 7.1.4) und ein anschließendes Abkühlen auf RT bewirken, dass das Monomer als klare, hochviskose, unterkühlte Flüssigkeit vorliegt. Aus diesen Gründen muss auch das D.E.R. 332 zur Verarbeitung jedes Mal aufgeschmolzen werden, da DGEBA-Kristallite bei der Aushärtung des Reaktivsystems zur Inhomogenität im Netzwerk führen.

Eine unterkühlte D.E.R. 332-Schmelze kann bei RT einige Wochen metastabil flüssig gelagert werden [4, 35]. Die Präsenz von z. B. Feuchtigkeit oder feinen Gasbläschen wirkt als Kristallisationskeim und führt daher zur Beschleunigung der Kristallisation [4, 35]. Sie läuft auf einer Zeitskala von Stunden bis wenigen Tagen ab. Außerdem könnten die verwendeten Zeolithpartikel die Keimbildung und das -wachstum im D.E.R. 332 begünstigen. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 7.1.4 erörtert. Im Reaktivsystem kann eine Kristallisation des D.E.R. 332 ausgeschlossen werden. Durch die Zugabe des zweiten Harzes, des aliphatischen D.E.R. 736, wird die Keimbildung unterbunden (vgl. Unterkapitel 6.3). Das Angebot an Feuchte wird während der Probenpräparation auf ein Minimum reduziert, weil im Handschuhkasten in getrockneter Luft gearbeitet wird (Unterkapitel 6.3). Einige ausgewählte Daten zum D.E.R. 332 sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst [217, 218]. Die Diskussion der geometrischen Dimensionen der Vorzugskonformation des DGEBA folgt in Abschnitt 7.1.1.

Tabelle 5.1: Ausgewählte technische, physikalische und chemische Daten des Harzes D.E.R. 332 [217, 218]

Hersteller	DOW Chemical
Produktbezeichnung	D.E.R. TM 332
Produkttyp	bifunktionelles Epoxidharz
Molare Masse, M	340 g/mol
Dichte (25 °C)	1,16 g/ml
Viskosität (25 °C)	4601 mPa·s
Wassergehalt	maximal 700 ppm
Chlorgehalt (hydrolysierbar)	206 ppm
Epichlorhydringehalt	maximal 5 ppm
Epoxidäquivalent	172,6 g
Schmelztemperatur, T _m	ca. 40 °C
Flammpunkt	252 °C

Zusammensetzung und Struktur:

Dieser Abschnitt widmet sich der Charakterisierung der chemischen Struktur des verwendeten D.E.R. 332 und somit auch der Fragestellung, ob bzw. welche Strukturen neben dem DGEBA vorliegen. Hierzu werden Untersuchungen mittels $^1\text{H-NMR}$, IR-ATR Spektroskopie und ESI-MS durchgeführt.⁷¹

In Abbildung 5.7 ist das **$^1\text{H-NMR-Spektrum}$** des aromatischen D.E.R. 332 in CDCl_3 (Deuteriochloroform) gezeigt. Die roten Zahlen an den Peaks zeigen die Zuweisung der H-Atome an verschiedene Kohlenstoffatome in der Strukturformel des DGEBA.

Zunächst sei angemerkt, dass der Peak bei 1,6 ppm einer Verunreinigung der Probe durch Silikonfett zuzuordnen ist und der Peak bei 7,27 ppm resultiert aus dem Lösemittel (nicht substituierte H-Atome). Alle weiteren Peaks lassen sich der Struktur des DGEBA zuteilen. Die Zuweisung der H-Atome zu den entsprechenden in Abbildung 5.7 gezeigten C-Atomen ist in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Die chemische Verschiebung der insgesamt sechs H-Atome der beiden CH_3 -Gruppen (Nr. **9**) ist mit 1,64 ppm sehr klein, da die H-Atome in dieser Konfiguration sehr gut gegen das äußere Magnetfeld abgeschirmt sind. Die Intensität der Resonanz ist dabei auch proportional zur Anzahl der sie hervorrufenden Kerne. Die resultierende Fläche (Peak-Integration) ergibt in diesem Fall den Wert 6,12 für die sechs H-Atome in identischer chemischer Umgebung. Im Vergleich dazu weisen H-Atome der Positionen **3** und **14**, die von elektronegativen O-Atomen umgeben sind, eine schwächere Abschirmung auf. Zudem bewirkt der Ringstrom-Effekt an aromatischen Strukturen (vgl. Abschnitt 3.3.1) für die H-Atome an den Positionen **5**, **6**, **11**, **12** eine lokale Verstärkung des externen Magnetfeldes, weshalb die chemische Verschiebung so groß ausfällt. Der schwach ausgeprägte Peak bei einer chemischen Verschiebung von ca. 3,65 ppm ist dem H-Atom der OH-Gruppe des oligomeren DGEBA (Abbildung 5.2) zuzuordnen. Die äußerst niedrige Peakintensität zeigt, dass nur ein sehr geringer Anteil an DGEBA-Oligomeren im D.E.R. 332 vorliegt.

Darüber hinaus ist die Kopplung der H-Kerne miteinander für die Aufspaltung der Signale in Multipletts verantwortlich. Die Kopplungskonstante ergibt sich dabei aus dem Abstand zweier benachbarter Linien eines Multipletts. Dieser Aspekt könnte für eine tiefergehende molekulare Strukturanalyse genutzt werden. An dieser Stelle wird jedoch auf eine detaillierte Interpretation der Feinstruktur verzichtet, da die Auswirkungen von Verunreinigungen auf das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ des technischen Monomers nicht bekannt sind. Für zukünftige NMR-Analysen empfiehlt sich gegebenenfalls eine Aufreinigung des Monomers.

⁷¹ Einige ausgewählte Aspekte zu den Grundlagen der NMR-Spektroskopie und der Interpretation der Spektren sind in Abschnitt 3.3.1 aufgeführt. Zudem finden sich weitere Informationen zur Methodik der IR-ATR Spektroskopie in Abschnitt 3.3.3 und zur ESI-MS in Abschnitt 3.3.2.

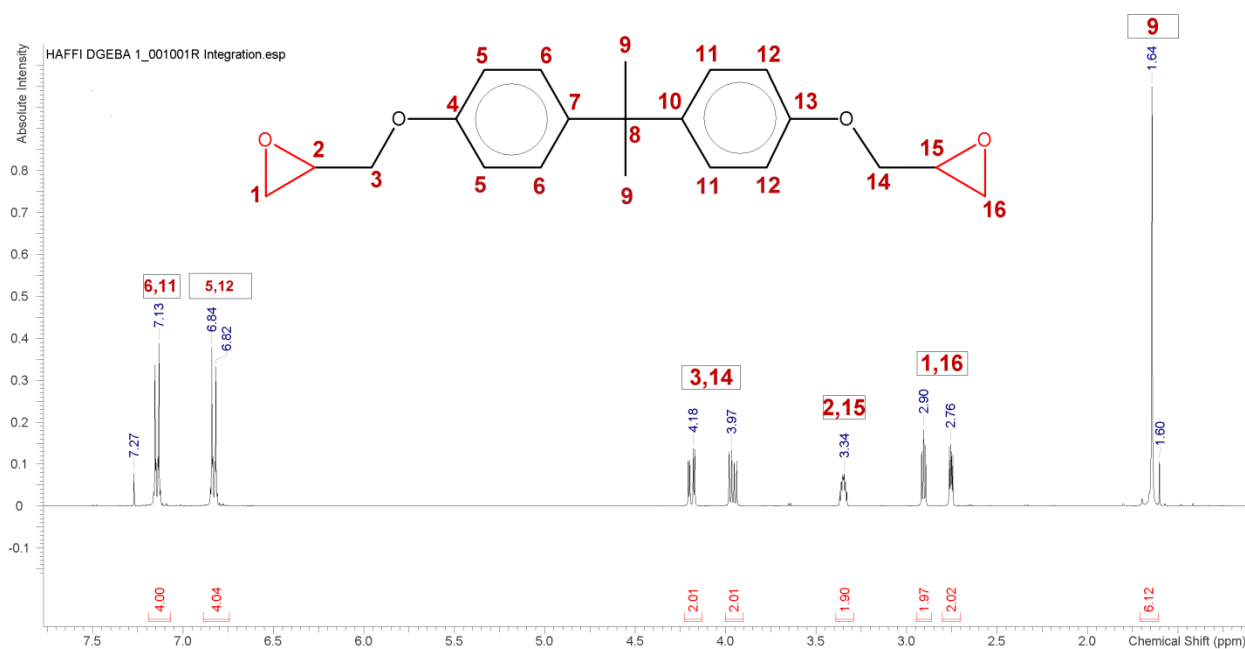


Abbildung 5.7: ^1H -NMR-Spektrum des aromatischen D.E.R. 332 in CDCl_3

Tabelle 5.2: ^1H -NMR-Linienzuordnung des D.E.R. 332 in CDCl_3

Chemische Verschiebung [ppm]	7,27	7,13	6,82 6,84	3,97 4,18	3,34	2,76 2,90	1,64	1,60
Zuweisung der H-Atome an C-Atom	H in CHCl_3	H an 6, 11	H an 5, 12	H an 3, 14	H an 2, 15	H an 1, 16	H an 9	H in Silikonfett

Anhand der verschiedenen Peaks, ihrer chemischen Verschiebung und durch die Integration der NMR-Linien wird die Struktur des monomeren DGEBA im D.E.R. 332 bestätigt. Dabei lassen sich (bis auf Spuren des oligomeren DGEBA) keine signifikanten Nebenprodukte nachweisen.

Ergänzend zum ^1H -NMR Spektrum sind in Abbildung 5.8 und in Abbildung 5.9 die **IR-ATR-Spektren** des D.E.R. 332 in Abhängigkeit von der Wellenzahl ν gezeigt. Die gemessenen Bandenlagen in den IR-Spektren des D.E.R. 332 entsprechen in guter Genauigkeit (Auflösung: 4 cm^{-1}) den DGEBA-Spektren in der Literatur (z. B. [4-6, 226]).⁷² Die Ergebnisse werden nachfolgend nur kurz, vor allem in Bezug auf die Schwingungen der Oxiran- und Phenylgruppen, zusammengefasst.

⁷² Die Zuordnung der charakteristischen Banden des D.E.R. 332 (vgl. [35]) zu den entsprechenden funktionellen Gruppen erfolgt nach Bandenkatalogen sowie den Informationen in [4, 5, 109], welche auf den Berechnungen mittels QM-Molecular-Modelling und der Normalkoordinatenanalyse basieren.

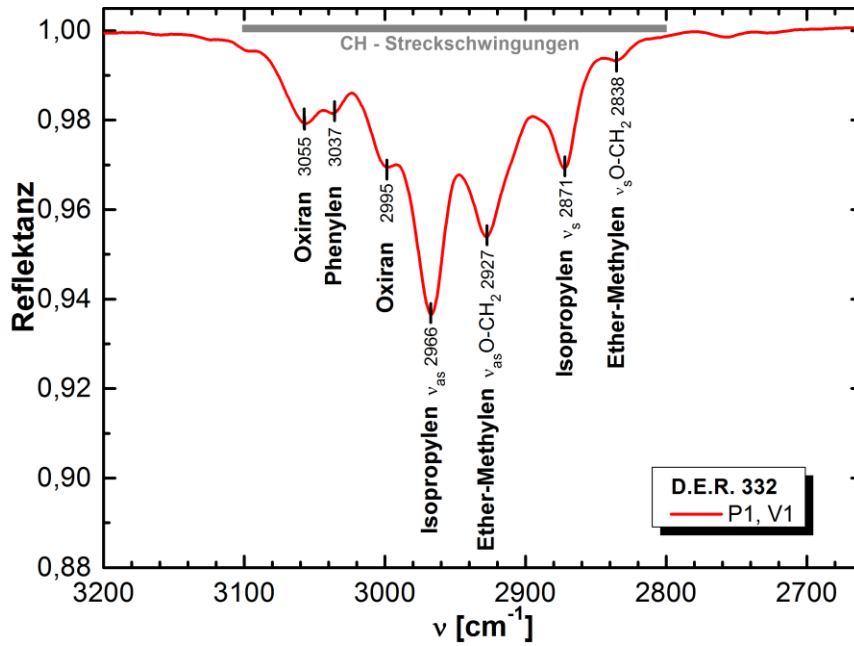


Abbildung 5.8: IR-ATR Spektrum des aromatischen D.E.R. 332 im Wellenzahlbereich von 3200-2660 cm^{-1} (nach [35])

Abbildung 5.8 zeigt das IR-ATR-Spektrum des D.E.R. 332 im Wellenzahlbereich von 3200-2660 cm^{-1} . Im Bereich von ca. 3100-2800 cm^{-1} liegen die CH-Streckschwingungen, deren Intensität im Vergleich zu einigen Banden in Abbildung 5.9 eher gering ist. Die Oxiranbanden in diesem Wellenzahlbereich sind zu schwach ausgeprägt, um daran die untersuchten Vernetzungsreaktionen zu verfolgen - Abschnitte 8.1.1 und 8.2.1. Diese in Abbildung 5.8 beobachteten Schwingungen untermauern die Bandenzuordnung im Bereich von 1610-750 cm^{-1} (vgl. Abbildung 5.9).

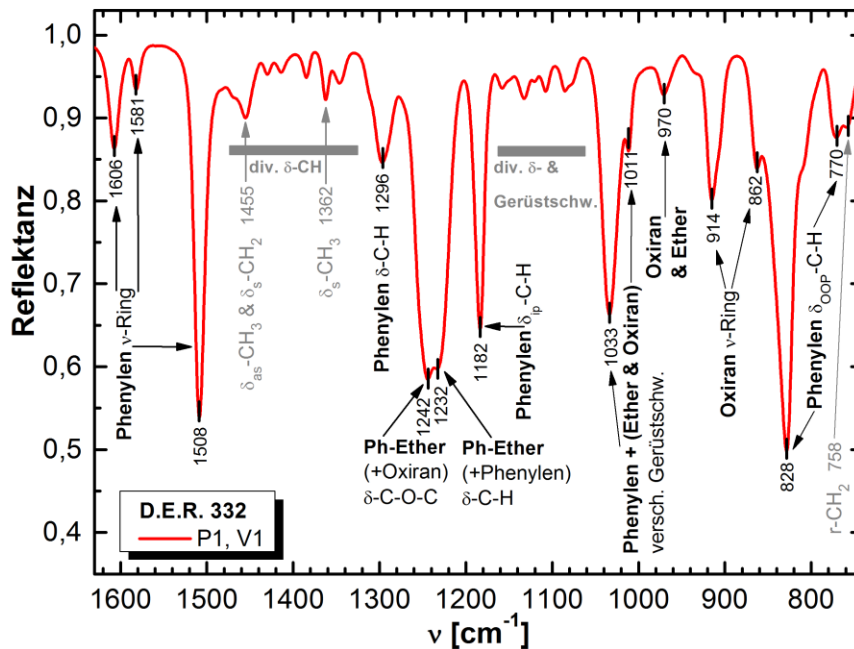


Abbildung 5.9: IR-ATR Spektrum des aromatischen D.E.R. 332 im Wellenzahlbereich von 1630-740 cm^{-1} (nach [35])

Schwingungen des Phenylenrings und Referenzbande: (vgl. Abbildung 5.9)

Die Streckschwingungen des Phenylenrings sind bei 1606 cm^{-1} , 1581 cm^{-1} und 1508 cm^{-1} zu finden. In [4] wird mittels QM-Modelling die Existenz verschiedener Streckschwingungsbanden des Phenylenrings auf dessen verschiedene Orientierungen im Molekül zurückgeführt. In dieser Arbeit kommen einige Phenylenbanden als Referenzbande (innerer Standard) für die Normierung von IR-Spektren (z. B. für die Auswertung des Reaktionsfortschritts) in Frage. Eine Voraussetzung hierfür ist, dass sich die ausgewählte Bande mit keiner anderen Bande überlagert. Als weitere notwendige Bedingung dürfen die Phenylengruppen nicht an der Reaktion mit dem aminischen Härter teilnehmen, und ihre Intensität darf von der Reaktion der benachbarten Oxiranringe nicht beeinflusst werden. Auch diese Aspekte sind laut Literaturangaben [4-6] gewährleistet. Somit bleiben die Intensitäten der Phenylenbanden während der Vernetzung des Epoxids konstant.

Die CH-Deformationsschwingung („in plane“) des Phenylenrings bei 1182 cm^{-1} zeigt beispielsweise eine ausreichende Intensität, um als Referenzbande in Frage zu kommen. Die dazugehörige „out-of-plane“ Deformationsschwingung bei 828 cm^{-1} überlappt hingegen mit anderen Banden (z. B. Oxiranschwingungen) und wird daher nicht als Referenz ausgewählt. Wegen ihrer hohen Intensität (Peakhöhe) und ihrer Abgrenzung von anderen Banden eignet sich die Phenylenbande bei 1508 cm^{-1} am besten für die quantitative Auswertung des Epoxidumsatzes im Bulkpolymer / Nanokomposit (vgl. Abschnitt 8.2.1). Es kann auch sichergestellt werden, dass sich diese Bande nicht mit den Banden des D.E.R. 736, des Jeffamine D-230 oder der Zeolithpartikel überlagert.

Etherschwingungen: (vgl. Abbildung 5.9)

Wie in Abbildung 5.9 ersichtlich wird, eignen sich die Etherbanden nicht als Normierungsbanden, da sie sich mit diversen anderen Banden überlagern. So sind beispielsweise die Phenylengruppen an den Schwingungen des Ethers bei 1242 cm^{-1} , 1232 cm^{-1} und 1033 cm^{-1} beteiligt. Zudem sollte bedacht werden, dass die Bandenlage der Ethergruppen am Phenylenring nicht mit den Etherbanden eines Reaktionsproduktes identisch ist, weil sich die chemische Umgebung der jeweiligen Ethergruppe unterscheidet.

Schwingungen der Oxiranringe: (vgl. Abbildung 5.9)

Für eine quantitative Auswertung des Epoxid- / Oxiranumsatzes während der Vernetzung des Bulkpolymers und des Komposits muss eine geeignete Oxiranbande im IR-Spektrum gefunden werden. Die Oxiranbande bei 970 cm^{-1} wird wegen der Überlagerung mit einer Etherbande nicht für die quantitative Analyse verwendet. Auch die Absorptionsbande bei 862 cm^{-1} kommt hierfür nicht in Frage, da sie zu stark von der benachbarten Deformationsschwingung des Phenylenrings bei 828 cm^{-1} beeinflusst wird.

Im Gegensatz dazu ermöglicht die Oxiranbande bei 914 cm^{-1} eine gute Bestimmung des Epoxidumsatzes, weil sie von benachbarten Banden ausreichend isoliert ist. Nur die Phenylen- und Isopropylenschwingungen liefern einen kleinen Beitrag zur Intensität bei 914 cm^{-1} . Laut [4] sind deren Beiträge wegen ihrer kleinen Übergangsdipolmomente jedoch sehr schwach ausgeprägt und

bewirken dadurch lediglich einen kleinen „Untergrund“ unter der eigentlichen Oxiranbande. Durch die Wahl einer passenden Basislinie und die Bestimmung von Peakhöhen kann diese Problematik bei der quantitativen Auswertung beherrscht werden. Die Definition dieser Basislinie wird in Abschnitt 3.3.3 erläutert. Die Eignung der Oxiranbande bei 914 cm^{-1} für eine quantitative Auswertung wird in der Literatur [4-6, 227-230] bestätigt. Zudem wird diese Aussage in [4] mittels quantenmechanischer Modellierung belegt. Aus den genannten Gründen wird die charakteristische Oxiranbande bei 914 cm^{-1} zur quantitativen Auswertung des Reaktionsfortschritts der Oxiranringe im verwendeten Epoxidsystem genutzt. Im aliphatischen Epoxidharz D.E.R. 736 ist sie ebenfalls nachweisbar (bei ca. 909 cm^{-1} , vgl. Unterkapitel 5.2).

ESI-MS Strukturzuordnung:

Die Ergebnisse der ESI-MS sind als komplementär zu jenen der NMR und IRS zu betrachten, da aufgrund des physikalischen Messprinzips (Ionisierung) eine starke Selektion bezüglich der gemessenen Spezies vorgenommen wird. Da sich unpolare Moleküle wie das DGEBA nur schlecht ionisieren lassen, ist ihre Nachweisbarkeit in der ESI-MS sehr gering. Dagegen werden polare Strukturen besser ionisiert und sind dadurch auch häufiger zu detektieren. Somit kann mittels ESI-MS die Existenz von polaren Verunreinigungen und synthesebedingten Nebenprodukten nachgewiesen werden, auch wenn deren Konzentration unterhalb der Nachweisgrenzen der IRS und sogar unter jener der NMR-Spektroskopie liegt. Einige wichtige Grundlagen zum Messprinzip und den gewählten Messparametern der ESI-MS können in Abschnitt 3.3.2 nachgelesen werden.

Berechnete Massenspektren:

Isotope führen zu verschiedenen Peaks in den Massenspektren, auch wenn nur eine chemische Struktur vorliegt. Dabei unterscheiden sich die Intensitäten gemäß der Häufigkeit der Isotope. Dies zeigt Abbildung 5.10. Es handelt sich hierbei um die mittels ChemBioDraw Ultra 11.0 berechneten Massenspektren für monomeres DGEBA (links) und dimeres DGEBA (rechts).

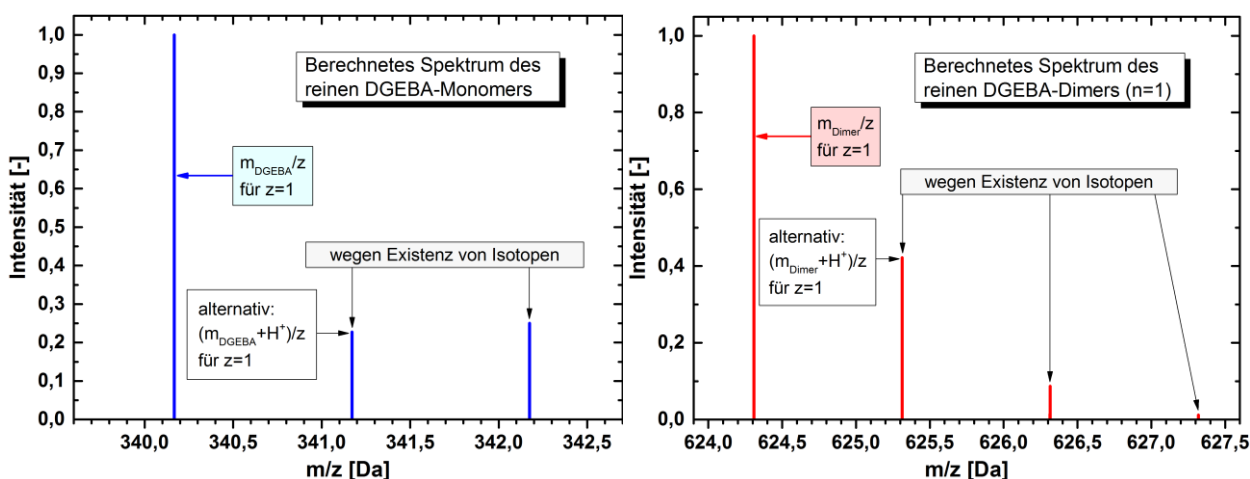


Abbildung 5.10: Mittels ChemBioDraw Ultra 11.0 berechnete Massenspektren für monomeres DGEBA (links) sowie dimeres DGEBA (Wiederholeinheit $n=1$) (rechts)

Es gibt noch einen weiteren Aspekt zu berücksichtigen, welcher z. B. anhand des Peaks bei 341,17 Da in der linken Abbildung 5.10 deutlich wird: Dieser Peak kann für m_{DGEBA}/z (für $z = 1$) durch Isotope verursacht werden, oder es kann sich ein natürlich vorhandenes Proton (H^+) an DGEBA anlagern und somit diesen Peak verursachen ($(m_{\text{DGEBA}}+\text{H}^+)/z$) (für $z = 1$).

Im Vergleich zum berechneten Massenspektrum von DGEBA in der linken Abbildung 5.10, ist in Abbildung 5.11 das gemessene ESI-Massenspektrum für D.E.R. 332 gezeigt. Der erste Eindruck übermittelt aufgrund der vielen Peaks bereits die Tatsache, dass einige bislang unbekannte Strukturen im D.E.R. 332 vorliegen müssen. Solche Fremdstrukturen werden im theoretischen Massenspektrum nicht berücksichtigt.

Zudem findet in den gemessenen Spektren eine Vorselektion der Strukturen gemäß ihrer Ionisierbarkeit statt. Daher erreichen nur wenige DGEBA-Moleküle das Massenspektrometer aufgrund ihrer schlechten Ionisierbarkeit. **Ein Rückschluss von den Peakintensitäten im ESI-Massenspektrum, auf die tatsächliche Konzentration einer Struktur im D.E.R. 332 ist daher nicht zulässig.**

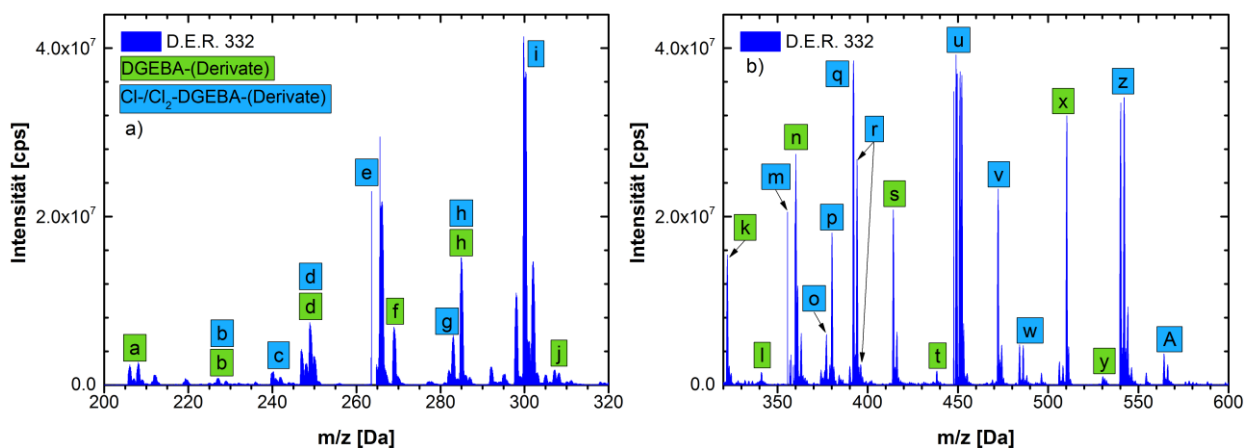


Abbildung 5.11: ESI-Massenspektren des D.E.R. 332: Die Buchstaben sind in den nachfolgenden Tabellen und Abbildungen bestimmten Molekülen zugeordnet

ESI-MS Strukturzuordnung:

Die gemessenen Molmassen werden auch durch die Präsenz von Isotopen und deren Häufigkeit beeinflusst. Daher werden nachfolgend die mit der Software ChemBio3D Ultra 11.0 bestimmten Molmassen sowie deren jeweilige Häufigkeit angegeben. Es ist äußerst schwierig, alle Peaks in Abbildung 5.11 einer bestimmten Struktur zuzuordnen.⁷³ Dies ist nicht der Zweck der durchgeführten Untersuchung. Die Spektren in Abbildung 5.11 dienen vielmehr als Nachweis für die Existenz von Strukturen die nicht oder nur teilweise in das Netzwerk eingebaut werden können - Abschnitt 9.3.4.

⁷³ Strukturen mit mehr als zweifach positiver Ladung werden aus der Auswertung ausgeschlossen, da die Darstellung sonst zu unübersichtlich wird.

Tabelle 5.3, Tabelle 5.4, Tabelle 5.5 und Tabelle 5.6 fassen die Quotienten von Molmasse zu Ladung (m/z) in [Da] der relevanten Molekülstrukturen zusammen, die gemäß ESI-MS im D.E.R. 332 vorliegen. Die korrespondierenden Strukturen sind in Abbildung 5.14, Abbildung 5.15 sowie Abbildung 5.16 dargestellt. Es wird darauf geachtet, möglichst „sinnvolle“ Strukturen in Betracht zu ziehen. Es ist dennoch nicht auszuschließen, dass gewisse Strukturen rein rechnerisch einem Peak zugeordnet werden, die aber in der Realität trotzdem nicht vorliegen. Außerdem ist es nicht möglich, alle denkbaren Strukturen zu berücksichtigen.

Die Beobachtungen werden nach zwei Strukturtypen gegliedert:

- Als DGEBA-Derivate (grün in Abbildung 5.11) werden in Tabelle 5.3 sowie in Tabelle 5.4 und in Abbildung 5.14 jene Strukturen bezeichnet, die dem DGEBA bzw. DGEBA-Nebenprodukten aus der Synthese zugeordnet werden.
- Im Gegensatz dazu werden mit Cl-DGEBA (blau in Abbildung 5.11) jene Strukturen zusammengefasst, die eine Chlorphenol-Einheit in der Strukturformel besitzen (Tabelle 5.5 und Abbildung 5.15). Die Bezeichnung Cl₂-DGEBA (ebenfalls blau) hat in diesem Zusammenhang keinen Bezug zu bi-atomarem Chlorgas, sondern indiziert die Existenz von zwei Chlorphenol-Einheiten in den diskutierten Strukturen (Tabelle 5.6 und Abbildung 5.16).

Die Strukturbezeichnungen sind offensichtlich keine IUPAC-konformen Benennungen, sondern stellen individuelle Trivialnamen dar, um die komplexe Strukturzuordnung anschaulicher zu gestalten.

Interpretation der ESI-Massenspektren:

Der **erste Teil** der ESI-MS Strukturzuordnung befasst sich mit den „DGEBA-Derivaten“ (grüne Markierungen). Die betreffenden Strukturen 1-8 sind in Abbildung 5.14 zu erkennen. Die Anwesenheit des DGEBA wird durch die Peaks „l“ und „n“ in der rechten Abbildung 5.11 bestätigt. Anhand der niedrigen Intensität dieser Peaks (insbesondere „n“) wird offensichtlich, dass DGEBA wegen seiner nur schwach polaren Atombindungen zu den schlecht ionisierbaren Substanzen gehört.

Das Edukt BPA wird mit den Peaks „b, d“ nachgewiesen - linke Abbildung 5.11. Strukturen wie BPA (Struktur 2 in Abbildung 5.14) können gemäß der Vernetzungsreaktionen (s. Unterkapitel 8.2) nicht in das polymere Netzwerk eingebaut werden. Ebenso sind Peaks für die Strukturen 4 (BPA-EPI) und 5 (BPA-2EPI) in den Spektren zu beobachten. BPA-EPI verursacht den Peak „k“ in der rechten Abbildung 5.11 und BPA-2EPI die Peaks „a, b, s, t“. Auch diese beiden Strukturen können nicht an der Vernetzungsreaktion teilnehmen, da die Ringschließung zur Epoxidgruppe bei der Synthese nicht erfolgreich war – s. Strukturen 4, 5 in Abbildung 5.14. Außerdem können Strukturen wie BPA-Oxiran (Struktur 3 in Abbildung 5.14) mit lediglich einem funktionellen Oxiranring nur teilweise in das Netzwerk eingebaut werden. BPA-Oxiran bewirkt die Peaks „h, j“ in der rechten Abbildung 5.11. Die molare Masse des Eduktes Epichlorhydrin (EPI) ist mit 92,53 g/mol zu klein, um bei den durchgeführten Messungen detektiert zu werden ($M_{\min} = 200$ g/mol).

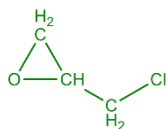


Abbildung 5.12: Chemische Strukturformel von Epichlorhydrin (EPI) mit $M = 92,53 \text{ g/mol}$

Der **zweite Teil** der ESI-MS Strukturzuordnung befasst sich mit den „Cl/Cl₂-DGEBA-Derivaten“ (blaue Markierungen), also mit jenen Strukturen (Nr. 12-22), die eine oder zwei Chlorphenol-Einheiten besitzen. Die Strukturformeln für die Derivate mit einer Chlorphenol-Einheit sind in Abbildung 5.15 und für zwei Chlorphenoleinheiten in Abbildung 5.16 dargestellt. Diese Strukturen können aufgrund der vielen vorangegangenen Syntheseschritte in kleinen Mengen im D.E.R. 332 vorliegen. In Abbildung 5.13 ist gezeigt, dass Phenole zur Synthese von BPA benötigt werden. Sollten in diesem Schritt auch Chlorphenole vorliegen, dann übertragen sich diese Strukturen weiter bis zu den „Cl/Cl₂-DGEBA-Derivaten“. Chlorhaltige Verbindungen lassen sich wegen der hohen Elektronegativität des Chloratoms gut polarisieren und sind daher leicht nachzuweisen. Auch bei den Chlorphenol-haltigen Strukturen können einige nicht (z. B. Strukturen 13, 17, 21, 22) oder nur teilweise (z. B. Struktur 20) in das Netzwerk eingebaut werden.

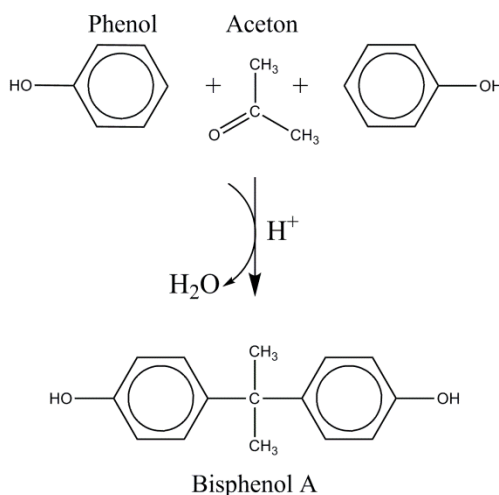


Abbildung 5.13: Synthese von Bisphenol A (BPA) aus zwei Phenoleinheiten und Aceton

Die synthesebedingten Derivate lassen sich weder in den FTIR-Spektren, noch in den ¹H-NMR-Spektren des D.E.R. 332 finden. Wenn der Nachweis mittels NMR nicht möglich ist, so muss der Massenanteil dieser Verunreinigungen sehr niedrig sein. Mittels ESI-MS gelingt es schließlich die Verunreinigungen im D.E.R. 332 nachzuweisen. Sie tragen also zur Komposition des D.E.R. 332 bei, werden aber in Literaturangaben meist vernachlässigt. Von einer Aufreinigung des D.E.R. 332 wird abgesehen, weil es in technischen Klebstoffformulierungen auch in diesem Zustand Verwendung findet. Daher sind diese Ergebnisse für die Interpretation der Desorptionsprodukte aus dem Polymernetzwerk / Komposit in Abschnitt 9.3.4 relevant.

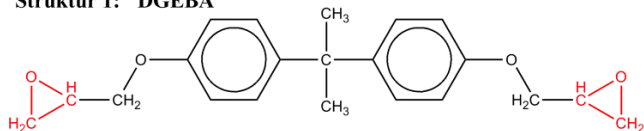
Tabelle 5.3: Einfach positiv geladene Strukturen ($z = +1$), die DGEBA bzw. DGEBA-Nebenprodukten aus der Synthese zugeordnet werden.

Peak	m/z [Da]	(m + H ⁺)/z [Da]	(m + Na ⁺)/z [Da]	(m + NH ₄ ⁺)/z [Da]
b	228,1-230,1 Struktur 2 (BPA)	229,1-231,1 Struktur 2 (BPA)	-	-
d	-	-	-	246,1-248,1 Struktur 2 (BPA)
h	284,1-286,2 Struktur 3 (BPA-Oxiran)	285,1-287,2 Struktur 3 (BPA-Oxiran)	-	-
j	-	-	307,1-309,1 Struktur 3 (BPA-Oxiran)	-
k	320,1-323,1 Struktur 4 (BPA-EPI)	321,1-324,1 Struktur 4 (BPA-EPI)	-	-
l	340,2-342,2 Struktur 1 (DGEBA)	341,2-343,2 Struktur 1 (DGEBA)	-	-
n	-	-	363,2-365,2 Struktur 1 (DGEBA)	-
s	412,1-417,1 Struktur 5 (BPA-2EPI)	413,1-418,1 Struktur 5 (BPA-2EPI)	-	-
t	-	-	435,1-440,1 Struktur 5 (BPA-2EPI)	-
x	504,1-510,1 Struktur 6 (BPA-3EPI)	505,1-511,1 Struktur 6 (BPA-3EPI)	-	-
y	-	-	527,1-533,1 Struktur 6 (BPA-3EPI)	-

Tabelle 5.4: Zweifach positiv geladene Strukturen ($z = +2$), die DGEBA bzw. DGEBA-Nebenprodukten aus der Synthese zugeordnet werden.

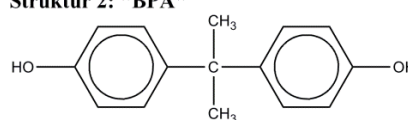
Peak	$m/2z$ [Da]	$(m + 2H^+)/2z$ [Da]	$(m + H^+ + Na^+)/2z$ [Da]	$(m + 2Na^+)/2z$ [Da]	$(m + NH_4^+ + Na^+)/2z$ [Da]
a	206,1-208,6	206,6-209,1	-	-	-
	Struktur 5 (BPA-2EPI)	Struktur 5 (BPA-2EPI)	-	-	-
b	-	-	-	-	226,6-229,1
	-	-	-	-	Struktur 5 (BPA-2EPI)
f	-	-	268,2-269,2	-	-
	-	-	Struktur 8 (2BPA)	-	-
h	-	285,2-286,7	-	-	-
	-	Struktur 7 (BPA-DGEBA)	-	-	-
j	-	-	-	307,1-308,6	-
	-	-	-	Struktur 7 (BPA-DGEBA)	-

Struktur 1: "DGEBA"



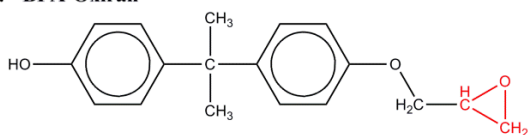
m/z: 340,167 (100,0%), 341,171 (22,7%), 342,174 (2,5%)

Struktur 2: "BPA"



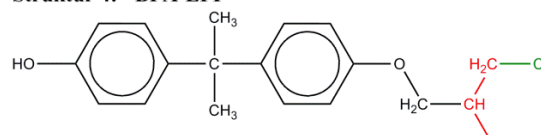
m/z: 228,115 (100,0%), 229,118 (16,2%), 230,122 (1,2%)

Struktur 3: "BPA-Oxiran"



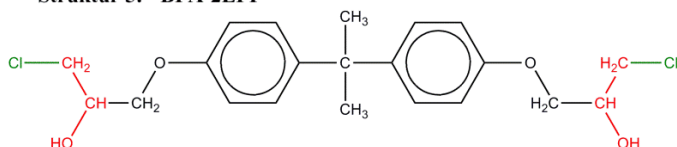
m/z: 284,141 (100,0%), 285,145 (19,6%), 286,148 (1,8%)

Struktur 4: "BPA-EPI"



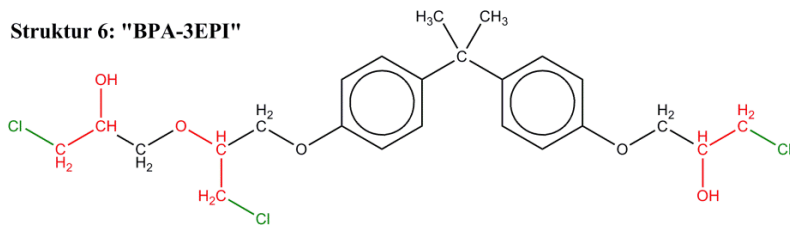
m/z: 320,118 (100,0%), 322,115 (32,0%), 321,121 (19,5%),
323,118 (6,2%), 322,125 (1,8%)

Struktur 5: "BPA-2EPI"



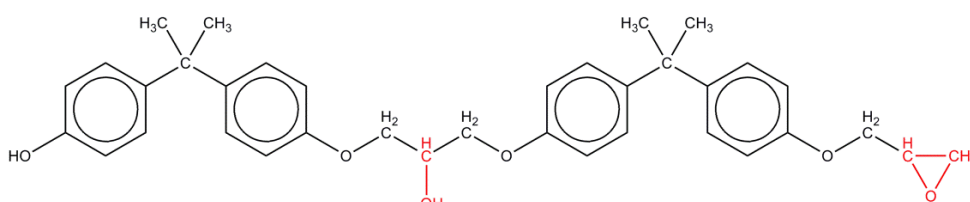
m/z: 412,121 (100,0%), 414,118 (63,9%), 413,124 (22,7%), 415,121 (14,5%),
416,115 (10,2%), 414,128 (2,5%), 417,118 (2,3%), 416,125 (1,6%)

Struktur 6: "BPA-3EPI"



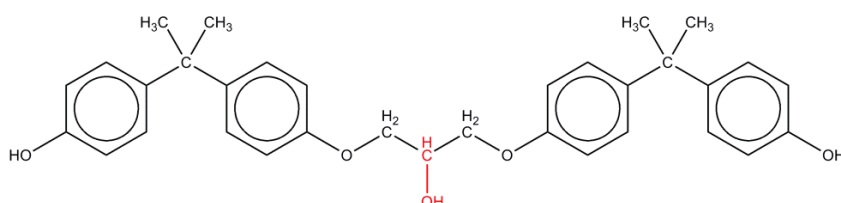
m/z: 504,124 (100,0%), 506,121 (95,9%), 508,118 (30,6%), 505,127 (26,0%), 507,124 (24,9%), 509,121 (8,0%),
510,115 (3,3%), 506,130 (3,2%), 508,127 (3,1%), 506,128 (1,0%), 510,125 (1,0%)

Struktur 7: "BPA-DGEBA"



m/z: 568,282 (100,0%), 569,286 (38,9%), 570,289 (7,4%), 570,287 (1,2%)

Struktur 8: "2BPA"



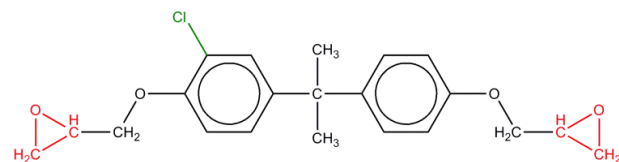
m/z: 512,256 (100,0%), 513,260 (35,9%), 514,263 (6,2%), 514,261 (1,0%)

Abbildung 5.14: Strukturen in den Massenspektren, die DGEBA, BPA sowie DGEBA-Nebenprodukten zuzuordnen sind. Die (m/z)-Werte und ihre relative Intensität (%) ergeben sich aus der Existenz von Isotopen.

Tabelle 5.5: Einfach bzw. zweifach positiv geladene Strukturen ($z = 1, z = 2$), die CI-DGEBA bzw. CI-DGEBA-Nebenprodukten aus der Synthese zugeordnet werden.

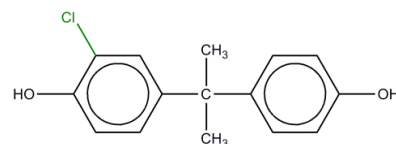
Peak	m/z [Da]	(m + H ⁺)/z [Da]	(m + Na ⁺)/z [Da]	(m + NH ₄ ⁺)/z [Da]	(m + 2Na ⁺)/2z [Da]
d	-	-	-	-	246,1-249,1
	-	-	-	-	Struktur 16
e	262,1-265,1	263,1-266,1	-	-	-
	Struktur 13	Struktur 13	-	-	-
g	-	-	-	280,1-283,1	-
	-	-	-	Struktur 13	-
h	-	-	285,1-288,1	-	-
	-	-	Struktur 13	-	-
m	354,1-359,1	355,1-360,1	-	-	-
	Struktur 15	Struktur 15	-	-	-
o	374,1-377,1	375,1-378,1	377,1-382,1	-	-
	Struktur 12	Struktur 12	Struktur 15	-	-
p	-	-	377,1-382,1	-	-
	-	-	Struktur 15	-	-
r	-	-	-	392,1-395,1	-
	-	-	-	Struktur 12	-
u	446,1-452,1	447,1-453,1	-	-	-
	Struktur 16	Struktur 16	-	-	-
v	-	-	469,1-475,1	-	-
	-	-	Struktur 16	-	-
z	538,1-545,1	539,1-546,1	-	-	-
	Struktur 17	Struktur 17	-	-	-
A	-	-	561,1-568,1	-	-
	-	-	Struktur 17	-	-

Struktur 12: "Cl-DGEBA"



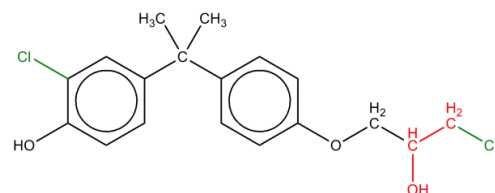
m/z: 374,128 (100,0%), 376,126 (32,0%), 375,132 (22,7%),
377,129 (7,3%), 376,135 (2,5%)

Struktur 13: "Cl-BPA"



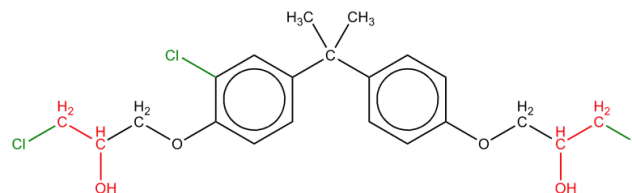
m/z: 262,076 (100,0%), 264,073 (32,0%), 263,079 (16,2%),
265,076 (5,2%), 264,083 (1,2%)

Struktur 15: "Cl-BPA-EPI"



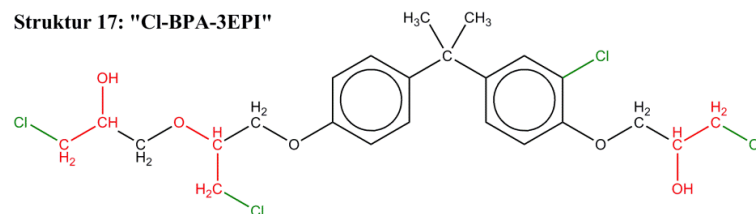
m/z: 354,079 (100,0%), 356,076 (63,9%), 355,082 (19,5%),
357,079 (12,4%), 358,073 (10,2%), 359,076 (2,0%),
356,086 (1,8%), 358,083 (1,1%)

Struktur 16: "Cl-BPA-2EPI"



m/z: 446,082 (100,0%), 448,079 (95,9%), 450,076 (30,6%),
447,085 (22,7%), 449,082 (21,8%), 451,079 (7,0%),
452,073 (3,3%), 448,089 (2,5%), 450,086 (2,4%)

Struktur 17: "Cl-BPA-3EPI"

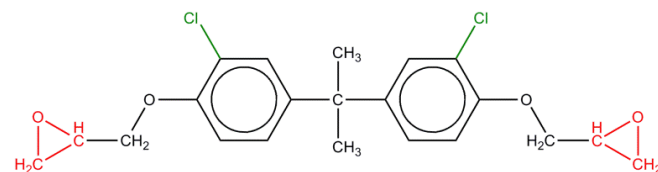


m/z: 540,082 (100,0%), 538,085 (78,2%), 542,079 (47,9%), 541,085 (26,0%),
539,088 (20,3%), 543,082 (12,4%), 544,076 (10,2%), 542,088 (3,2%),
545,079 (2,7%), 540,091 (2,5%), 544,086 (1,6%), 542,086 (1,0%)

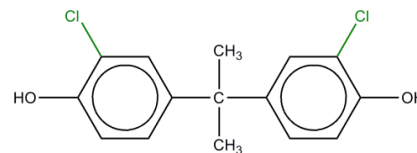
Abbildung 5.15: Strukturen in den Massenspektren, die **Cl-DGEBA**, **Cl-BPA** sowie **Cl-DGEBA-Nebenprodukten** zuzuordnen sind. Die (m/z)-Werte und ihre relative Intensität (%) ergeben sich aus der Existenz von Isotopen.

Tabelle 5.6: Einfach bzw. zweifach positiv geladene Strukturen, die Cl₂-DGEBA bzw. Cl₂-DGEBA-Nebenprodukten aus der Synthese zugeordnet werden.

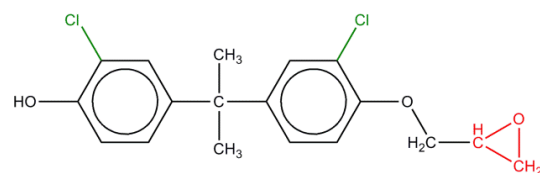
Peak	m/z [Da]	(m + H ⁺)/z [Da]	m/2z [Da]	(m + 2H ⁺)/2z [Da]	(m + 2Na ⁺)/2z [Da]
b	-	-	-	-	227,1-229,6
	-	-	-	-	Struktur 18
c	-	-	240-243,5	241-244,5	-
	-	-	Struktur 22	Struktur 22	-
e	-	-	-	-	263-266,5
	-	-	-	-	Struktur 22
i	296-301	297-302	-	-	-
	Struktur 19	Struktur 19	-	-	-
m	352,1-357,1	353,1-358,1	-	-	-
	Struktur 20	Struktur 20	-	-	-
q	388-394	389-395	-	-	-
	Struktur 21	Struktur 21	-	-	-
r	-	389-395	-	-	-
	-	Struktur 21	-	-	-
w	480-487	481-488	-	-	-
	Struktur 22	Struktur 22	-	-	-

Struktur 18: "Cl₂-DGEBA"

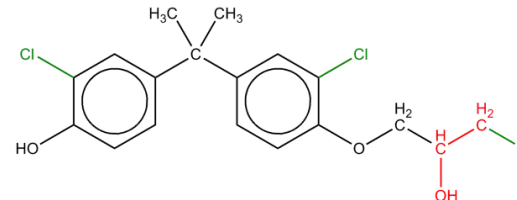
m/z: 408,090 (100,0%), 410,087 (63,9%), 409,093 (22,7%),
411,090 (14,5%), 412,084 (10,2%), 410,096 (2,5%),
413,087 (2,3%), 412,093 (1,6%)

Struktur 19: "Cl₂-BPA"

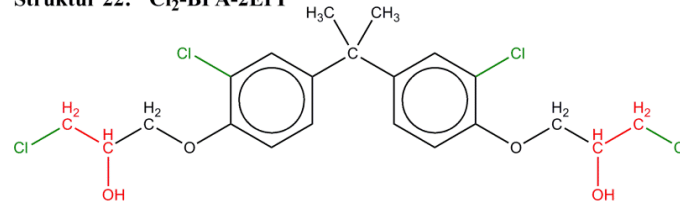
m/z: 296,037 (100,0%), 298,034 (63,9%), 297,040 (16,2%),
299,037 (10,4%), 300,031 (10,2%),
301,035 (1,7%), 298,044 (1,2%)

Struktur 20: "Cl₂-BPA-Oxiran"

m/z: 352,063 (100,0%), 354,060 (63,9%), 353,067 (19,5%),
355,064 (12,4%), 356,057 (10,2%), 357,061 (2,0%),
354,070 (1,8%), 356,067 (1,1%)

Struktur 21: "Cl₂-BPA-EPI"

m/z: 388,040 (100,0%), 390,037 (95,9%), 392,034 (30,6%),
389,043 (19,5%), 391,040 (18,7%), 393,037 (6,0%),
394,031 (3,3%), 390,047 (1,8%), 392,044 (1,7%)

Struktur 22: "Cl₂-BPA-2EPI"

m/z: 482,040 (100,0%), 480,043 (78,2%), 484,037 (47,9%), 483,043 (22,7%),
481,046 (17,8%), 485,040 (10,9%), 486,034 (10,2%), 484,047 (2,5%),
487,037 (2,3%), 482,050 (1,9%), 486,044 (1,2%)

Abbildung 5.16: Strukturen in den Massenspektren, die Cl₂-DGEBA, Cl₂-BPA sowie Cl₂-DGEBA-Nebenprodukten zuzuordnen sind. Die (m/z)-Werte und ihre relative Intensität (%) ergeben sich aus der Existenz von Isotopen.

5.2 D.E.R. 736: ein oligomerer Diglycidylether des Dipropylenglycols

Die in dieser Arbeit hergestellte Harzmischung (s. Unterkapitel 5.4) besteht neben dem viskosen D.E.R. 332 auch aus dem dünnflüssigeren D.E.R. 736 (CAS-Nr.: 41638-13-5), welches ebenfalls von DOW Chemicals vertrieben wird. Laut Datenblatt [231, 232] ist D.E.R. 736 ein Produkt der Reaktion von Epichlorhydrin (EPI) und Dipropylenglycol (DPG). Zur chemischen Struktur werden keine Details gegeben. Aus den Edukten kann auf die Struktur des oligomeren, aliphatischen Produktes geschlossen werden, die durch die Dipropylether-Wiederholeinheiten vom monomeren DGEPEG (Diglycidylether des Dipropylenglycols) abweicht - vgl. Abbildung 5.17.

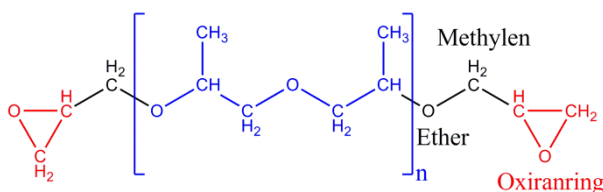


Abbildung 5.17: Chemische Strukturformel des D.E.R. 736 mit n Dipropylether-Wiederholeinheiten

Herstellung des D.E.R. 736:

Das technische Produkt wird in einer zweistufigen Reaktion synthetisiert - vgl. Abbildung 5.18. Zunächst werden zwei EPI an DPG addiert. Danach werden unter Gegenwart von Natronlauge (NaOH) zwei Chlorwasserstoffmoleküle (HCl) abgespalten, die zu NaCl und Wasser neutralisiert werden. Darum sollte bei der Auswertung der dielektrischen Spektren in den Abschnitten 7.2.4 und 8.2.3 bedacht werden, dass das D.E.R. 736 Natrium- und Chlorionen enthält.

Bei der Synthese entstehen nicht nur monomere DGEPEG Moleküle, sondern DPG-Kondensate mit unterschiedlicher Länge. Deshalb muss bei D.E.R. 736 das Epoxidäquivalentgewicht der verwendeten Charge angegeben werden. In dieser Arbeit beträgt es 176 g, wodurch sich eine mittlere Wiederholeinheit mit $n = 1,96$ ergibt. Es ist daher anzunehmen, dass ein beträchtlicher Anteil an monomeren DGEPEG vorliegt. Jedoch muss auch oligomeres DGEPEG vorhanden sein, um einen Mittelwert von 1,96 zu erhalten. Mittels ESI-MS können Oligomere bis zu $n = 8$ nachgewiesen werden. Chlorhaltige DGEPEG Derivate resultieren - ähnlich wie beim DGEBA - aus der zweistufigen Synthese. Die gewählten Strukturbezeichnungen für diese Nebenprodukte sind, wie beim D.E.R. 332, individuelle Trivialnamen. Bei den Zwischenprodukten kann es sich nicht nur um „2EPI-BPA“, sondern auch um „3EPI-DPG“ handeln, wenn eine Hydroxylgruppe des 2EPI-DPG mit einem EPI weiterreagiert - vgl. Abbildung 5.19. Außerdem kann die Addition von EPI an DPG an nur einer OH-Gruppe stattfinden, wodurch eine Struktur wie „Oxiran-DPG“ gebildet wird - vgl. Abbildung 5.20. Strukturen ohne bzw. mit verminderter Anzahl an Oxiranringen können nicht, oder nur eingeschränkt, an der Strukturbildung des Netzwerks teilnehmen. Somit können sie bei den entsprechenden Umgebungsbedingungen das Netzwerk verlassen und beeinflussen dadurch maßgeblich dessen Eigenschaften (vgl. Unterkapitel 9.3).

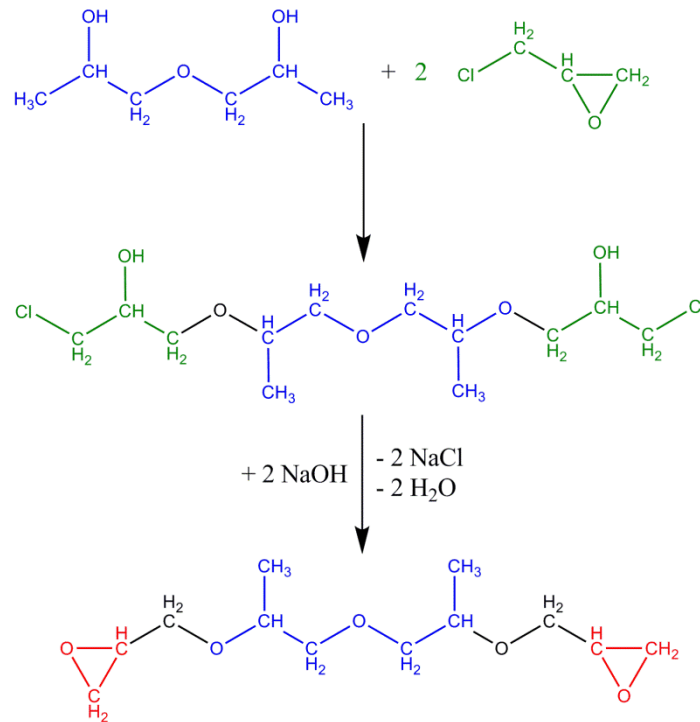


Abbildung 5.18: Formale Synthese des DGEPEG aus DPG und EPI mit chlorhaltigem Zwischenprodukt (2EPI-DPG)

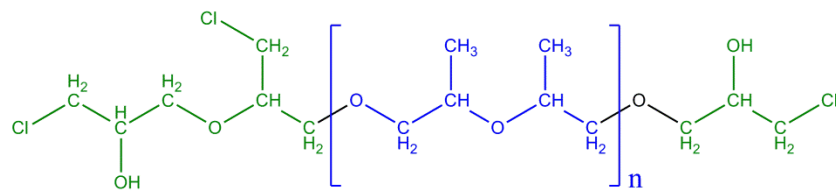


Abbildung 5.19: Chemische Struktur des 3EPI-DPG, entstanden durch die Addition von EPI an 2-EPI-DPG

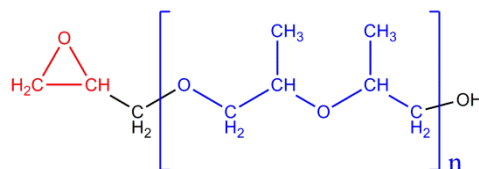


Abbildung 5.20: Chemische Struktur des Oxiran-DPG

FTIR- (vgl. Abbildung 5.24 und Abbildung 5.25) und $^1\text{H-NMR}$ Spektren (vgl. Abbildung 5.23) des D.E.R. 736 können diese synthesebedingten Substanzen nicht nachweisen. Dies gelingt aber mittels ESI-MS für D.E.R. 736 (vgl. Abbildung 5.26) und mittels $^1\text{H-NMR}$ - Spektroskopie und ESI-MS für die Desorptionsprodukte aus den Netzwerken des Bulkpolymers und Komposits. Somit sind sie Teil der qualitativen Zusammensetzung des D.E.R. 736.

Strukturisomerie:

Ein weiterer Aspekt der Strukturaufklärung besteht darin, dass DPG in der Regel als Isomerengemisch vorliegt (vgl. Abbildung 5.21) [233]. Folglich besteht das Harz ebenfalls aus Isomeren. Dem Datenblatt sind hierzu keine Informationen zu entnehmen. Allerdings deutet das $^1\text{H-NMR}$ Spektren auf Strukturisomere hin, welche in Abbildung 5.22 veranschaulicht sind.

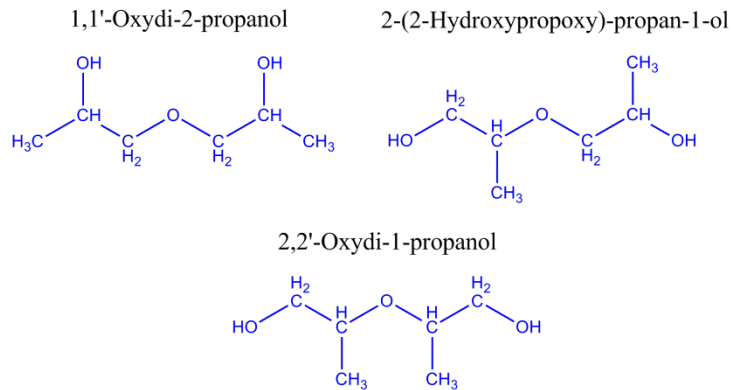


Abbildung 5.21: Strukturisomere des DPG

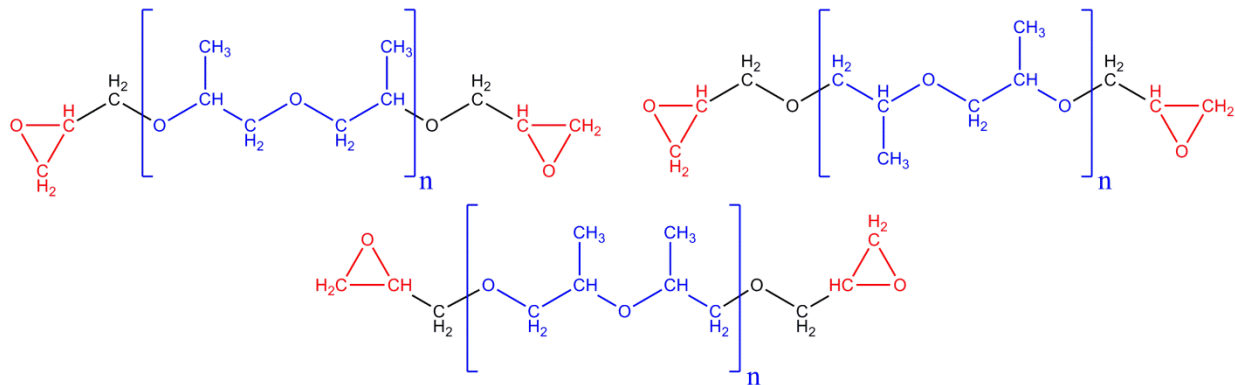


Abbildung 5.22: Chemische Strukturformeln der Strukturisomere des DGE

Auf eine Analyse der quantitativen Zusammensetzung sowie auf eine Aufarbeitung des D.E.R. 736 wird - wie beim D.E.R. 332 - verzichtet, weil beide Epoxidharze in der Anwendung auch in ihrer technischen Form genutzt werden.⁷⁴ In der nachstehenden Tabelle sind einige ausgewählte physikalische, technische und chemische Eigenschaften des D.E.R. 736 gelistet [231, 232]. Die Vorzugskonformation des DGEPG wird in Unterkapitel 7.2 vorgestellt.

⁷⁴ Im Hinblick auf mögliche Gesundheitsrisiken, kann D.E.R. 736 als weniger bedenklich eingestuft werden als D.E.R. 332. Zwar geht von dem Edukt EPI noch immer die gleiche toxische Wirkung aus [222, 223], indes wird DPG - im Gegensatz zu BPA - allgemein als Substanz mit sehr geringer toxischer Wirkung angesehen [234].

Tabelle 5.7: Ausgewählte technische, physikalische und chemische Daten des Harzes D.E.R. 736 [231, 232]

Hersteller	DOW Chemical
Produktbezeichnung	D.E.R. TM 736
Produkttyp	bifunktionelles Epoxidharz
Molare Masse, M	246,2 g/mol für n = 1
Dichte (25 °C)	1,13 g/ml
Viskosität (25 °C)	3400 mPa·s
Chlorgehalt (hydrolysierbar)	maximal 2000 ppm
Epichlorhydringehalt	3 ppm
Epoxidäquivalent	179 g
Flüchtige Bestandteile	maximal 0,5 m %

Zusammensetzung und Struktur:

In diesem Abschnitt werden die chemischen Strukturen im D.E.R. 736 näher betrachtet. Dazu werden Untersuchungen mittels ¹H-NMR, IR-ATR Spektroskopie und ESI-MS durchgeführt.⁷⁵

Abbildung 5.23 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des aliphatischen D.E.R. 736 in CDCl₃ (Deuteriochloroform). Die roten Zahlen an den Peaks demonstrieren die Zuweisung der H-Atome an Kohlenstoffatome in den Strukturformeln der DGEPEG-Isomere. Dabei wird für die gleiche funktionelle Gruppe, beispielsweise zwischen Nr. **5** und **5'**, in den Strukturformeln unterschieden, wenn die chemische Umgebung verschieden ist.

Anhand des Spektrums wird deutlich, dass sich einige Wasserstoffatome deutlich in Bezug auf ihre chemische Umgebung unterscheiden (vgl. chemische Verschiebungen bei < 3,2 ppm). Manche H-Atome scheinen jedoch eine ähnliche Umgebung zu besitzen (vgl. Peaks bei > 3,2 ppm), was in ähnlichen chemischen Verschiebungen und überlappenden Peaks resultiert. Die Zuweisung der H-Atome zu den möglichen in Abbildung 5.23 gezeigten C-Atomen ist Tabelle 5.8 zu entnehmen.

Je stärker die Abschirmung eines H-Atoms gegen das Magnetfeld ist, desto niedriger ist die resultierende chemische Verschiebung, weshalb die chemische Verschiebung der H-Atome der CH₃-Gruppen (Nr. **6**) mit 1,15 ppm sehr klein ist. Über die Peakfläche wird auf die Anzahl der sie hervorrufenden H-Kerne geschlossen. Im dargestellten Spektrum wurde hierfür das Signal **2, 8** auf zwei H-Atome normiert. Anhand der Methylgruppe (Nr. **6**) ergibt sich dadurch, dass sich die Struktureinheit mit n = 1,1 wiederholt. Allerdings passt dieses Ergebnis nicht zu dem Integral über die Peaks bei 4-3,25 ppm (Nr. **3, 4, 5, 7**), da dort 10,6 H-Atome (wegen der Wiederholeinheit) zu sehen sein sollten und nicht 16,6 H-Atome, wie dies hier der Fall ist. Dieser Aspekt bekräftigt die Annahme, dass es sich bei D.E.R. 736 um ein DGEPEG-Isomerengemisch handelt. Zudem können

⁷⁵ Ausgewählte Informationen zur NMR-Spektroskopie sind in Abschnitt 3.3.1 zu finden. In Abschnitt 3.3.3 sind Details zur IR-ATR Spektroskopie gegeben, und in Abschnitt 3.3.2 sind einige Angaben zur ESI-MS gelistet.

synthesebedingte Nebenprodukte vorliegen, die als „Verunreinigungen“ das NMR-Spektrum beeinflussen.

Welche chemischen Strukturen im Detail in diesem Gemisch vorliegen, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Hierfür könnten z. B. ^{13}C -NMR Spektren weiterhelfen. Wenn das D.E.R. 736 ein reiner Stoff wäre, dann müssten im ^{13}C -NMR Spektrum scharfe Signale gemessen werden. Diesem Aspekt sollten künftige Untersuchungen Beachtung schenken. Die Anzahl der H-Atome an den Positionen **1** und **9** (insgesamt vier H-Atome) spricht für eine korrekte Normierung des Signals **2, 8**.

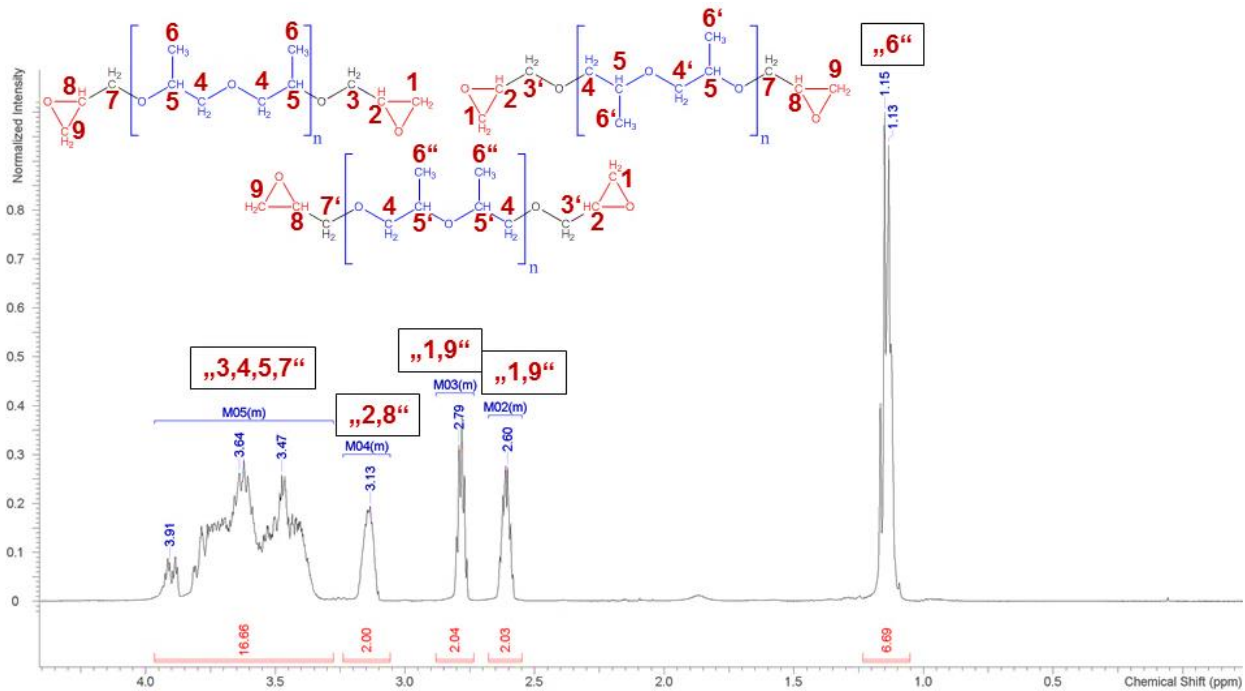


Abbildung 5.23: ^1H -NMR Spektrum des aliphatischen D.E.R. 736 (DGEPG-Isomere) in CDCl_3

Tabelle 5.8: ^1H -NMR Linienzuordnung des D.E.R. 736 in CDCl_3

Chemische Verschiebung [ppm]	3,25 bis 4,0	3,13	2,60 bis 2,79	1,15
Zuweisung der H-Atome an C-Atom	H an 3,4,5,7	H an 2,8	H an 1,9	H an 6

Zusätzlich zum $^1\text{H-NMR}$ Spektrum sind in Abbildung 5.24 und Abbildung 5.25 die IR-ATR-Spektren des Epoxidharzes D.E.R. 736 in Abhängigkeit von der Wellenzahl ν dargestellt. Bezüglich der Bandenzuordnung wird sich an dem zuvor charakterisierten Epoxidharz D.E.R. 332 (Unterkapitel 5.1) orientiert. Außerdem kommt auch hier ein Bandenkatalog [109] zum Einsatz. Der Schwerpunkt der nachfolgenden Diskussion liegt auf den Schwingungen der Oxiranringe.

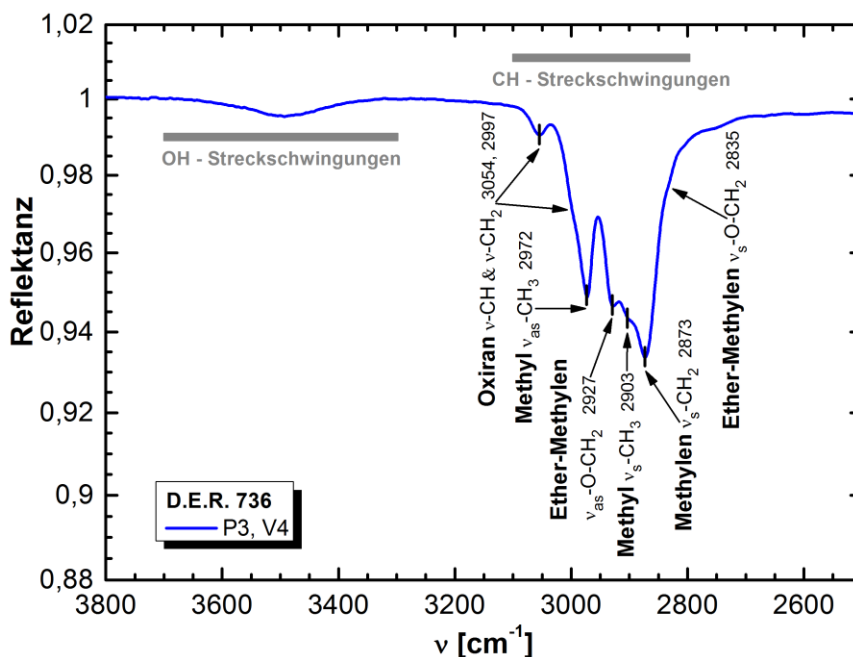


Abbildung 5.24: IR-ATR Spektrum des aliphatischen D.E.R. 736 im Wellenzahlbereich von 3800-2500 cm^{-1}

In Abbildung 5.24 ist das IR-ATR-Spektrum des D.E.R. 736 im Wellenzahlbereich von 3800-2500 cm^{-1} zu erkennen. Im Bereich von etwa 3100-2800 cm^{-1} sind verschiedene CH-Streckschwingungen zu finden, deren Position wenig spezifisch für die Strukturaufklärung oder für die Vernetzungsreaktionen (vgl. Abschnitte 8.1.1 und 8.2.1) ist. Die CH-Banden ergänzen vielmehr die Bandenzuordnung im Bereich von 1600-700 cm^{-1} .

Darüber hinaus ist im Wellenzahlbereich von ca. 3700-3300 cm^{-1} eine sehr breite Bande zu beobachten. Es handelt sich hierbei um eine verbreiterte OH-Bande, deren Intensität im Vergleich zu den CH-Banden sehr niedrig ist. Die chemischen Strukturformeln des DGEPG-Isomerengemisches weisen keine Hydroxylgruppen auf. Die Existenz dieser OH-Bande beruht auf der Hygroskopie des DGEPG und des dadurch gebundenen Wassers in dem Epoxidharz. Da das aufgenommene Wasser Wasserstoffbrückenbindungen eingeht, liegen die Moleküle in vielen unterschiedlichen Wechselwirkungszuständen vor. Daher werden verschiedene Energien benötigt, um die verschiedenen Schwingungsfrequenzen zu verstärken.

In Abbildung 5.25 ist das IR-ATR-Spektrum des D.E.R. 736 im Wellenzahlbereich von 1600-700 cm^{-1} dargestellt. Da es sich um ein aliphatisches Epoxidharz handelt, sind keine Phenylringe in der Struktur enthalten.

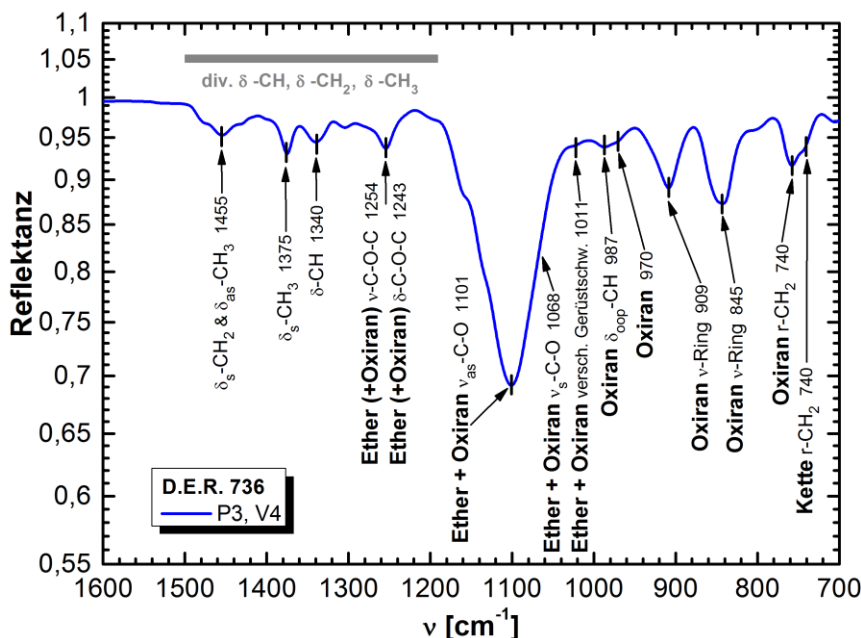


Abbildung 5.25: IR-ATR Spektrum des aliphatischen D.E.R. 736 im Wellenzahlbereich von 1600-700 cm^{-1}

Etherschwingungen: (vgl. Abbildung 5.25)

Es ist festzuhalten, dass sich die Oxiranringe an den Schwingungen des Ethers bei 1280-1000 cm^{-1} beteiligen. Auch für D.E.R. 736 gilt, dass sich die Bandenlage der Schwingungen der Ethergruppen am Oxiranring von Ether-Reaktionsprodukten wegen der unterschiedlichen chemischen Umgebung unterscheidet.

Schwingungen der Oxiranringe: (vgl. Abbildung 5.25)

Auch beim D.E.R. 736 überlagern sich einige Oxiranbanden mit benachbarten Etherbanden. Dies ist z. B. für die Oxiranbanden bei 970 cm^{-1} und bei 987 cm^{-1} der Fall. Bei der Betrachtung der IR-Spektren des D.E.R. 332 hat sich die Oxiranbande bei 914 cm^{-1} zur quantitativen Auswertung des Reaktionsfortschritts qualifiziert. Im aliphatischen Epoxidharz D.E.R. 736 ist diese charakteristische Oxiranbande ebenfalls nachweisbar (bei ca. 909 cm^{-1}) und zudem ausreichend von benachbarten Banden isoliert. Die leichte Verschiebung der Bande um fünf Wellenzahlen liegt nur knapp oberhalb der Auflösungsgrenze von vier Wellenzahlen und sollte daher nicht überinterpretiert werden. Dieser Effekt kann durch leicht variierende Wechselwirkungen der entsprechenden funktionellen Gruppe hervorgerufen werden. Durch die Wahl einer passenden Basislinie und die Bestimmung von Peakhöhen wird dies bei der quantitativen Auswertung keine Probleme verursachen - Abschnitt 3.3.3.

ESI-MS Strukturzuordnung:

Im Falle des D.E.R. 736 eröffnen die Ergebnisse der ESI-Massenspektroskopie einen neuen Blickwinkel auf die Zusammensetzung des Epoxidharzes im Vergleich zu den NMR- und IR-Spektren. Durch die Ionisierung der Moleküle findet eine starke Selektion bezüglich der gemessenen Spezies statt. Da sich die DGEPEG-Isomere als unpolare Moleküle nur schlecht ionisieren lassen, ist ihre Nachweisbarkeit in der Massenspektroskopie gering. Im Vergleich werden polare Strukturen wie die nachfolgend diskutierten „DGEPEG-Derivate“ bei gleicher oder niedrigerer Konzentration besser ionisiert und deswegen häufiger detektiert. Daher können viele Verunreinigungen und Nebenprodukte aus der Synthese mit der ESI-Massenspektroskopie nachgewiesen werden, auch wenn deren Konzentration für einen Nachweis mittels IRS und NMR-Spektroskopie nicht ausreicht. **Ein Rückschluss von den Peakintensitäten im ESI-Massenspektrum, auf die Konzentration einer Struktur im D.E.R. 736 ist daher nicht zulässig.**

Abbildung 5.26 illustriert das für D.E.R. 736 gemessene ESI-Massenspektrum im Bereich von 200-600 Da. Auf den ersten Blick erscheint das Spektrum etwas geordneter als jenes des D.E.R. 332 (Abbildung 5.11). Nichtsdestotrotz sind nicht nur die DGEPEG-Isomere mit verschiedenen langen Wiederholeinheiten, sondern auch einige unbekannte Strukturen vorhanden.

Die von Isotopen beeinflusste Molmasse sowie deren Häufigkeit wird für die untersuchten Strukturen mit der Software ChemBio3D Ultra 11.0 bestimmt. Daher sind in den nachfolgenden Tabellen Massenbereiche und bei den Strukturformeln Prozentwerte angegeben. Trotzdem können nicht alle potentiellen Strukturen und Peaks betrachtet werden. Das Spektrum wird verwendet, um Nebenprodukte nachzuweisen und um eine Vorstellung über die Anzahl der Wiederholeinheiten pro DGEPEG-Molekül zu erhalten. Die Ergebnisse geben Aufschluss über den Aufbau des Duromer-Netzwerkes und über Strukturen, die nicht oder nur teilweise in das Netzwerk eingebunden werden. Daher sind sie auch für die Analyse der Desorptionsprodukte relevant - vgl. Abschnitt 9.3.4. In den nachfolgenden Tabellen sind die Verhältnisse von Molmasse zu Ladung der wichtigsten Strukturen gelistet, die im D.E.R. 736 existieren können. Die Strukturformeln sind in Abbildung 5.27 zusammengefasst.⁷⁶ Die Strukturbezeichnungen sind Trivialnamen (nicht IUPAC-konform) zur besseren Veranschaulichung der komplexen Strukturen.

Die Beobachtungen werden in zwei Gruppen gegliedert (gelb, orange). Als DGEPEG (gelb in Abbildung 5.26) werden die DGEPEG-Isomere mit unterschiedlicher Anzahl an Wiederholeinheiten n bezeichnet - Tabelle 5.9 und Tabelle 5.10. Als DGEPEG-Derivate (orange in Abbildung 5.26) werden in Tabelle 5.11 und Tabelle 5.12 sowie in Abbildung 5.27 jene Strukturen bezeichnet, die synthesebedingten DGEPEG-Nebenprodukten zugeordnet werden.

⁷⁶ Rechnerisch korrekte Zuweisungen garantieren nicht, dass die Strukturen tatsächlich im D.E.R. 736 existieren.

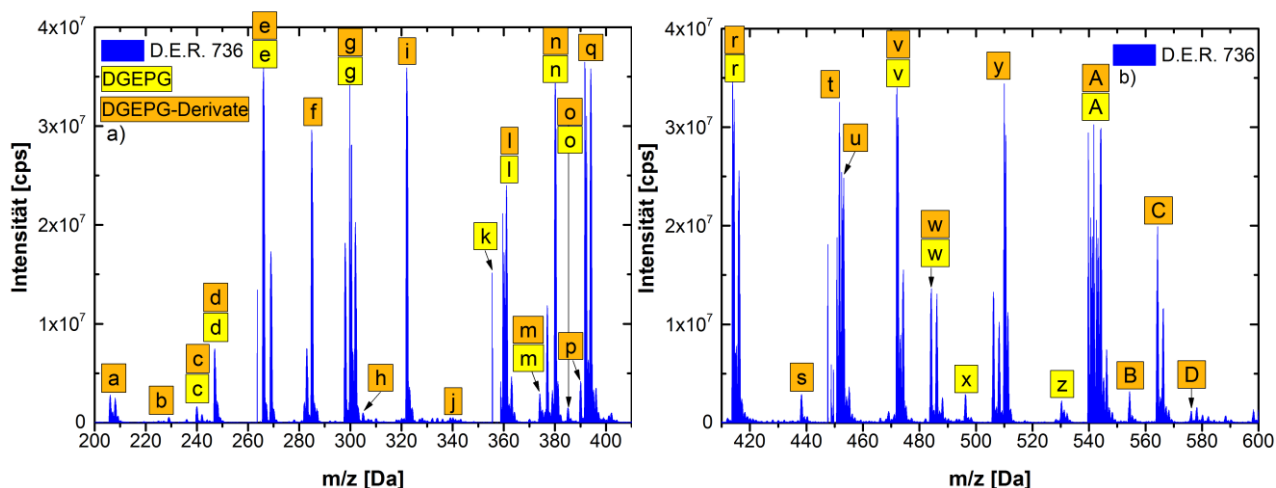


Abbildung 5.26: ESI-Massenspektren des D.E.R. 736: Die Buchstaben sind in den nachfolgenden Tabellen und Abbildungen bestimmten Molekülen zugeordnet

Interpretation der ESI-Massenspektren:

Der **erste Teil** der Strukturzuordnung befasst sich mit der Anzahl an Wiederholeinheiten n pro DGEPEG-Isomer (gelbe Markierungen in Abbildung 5.26). Laut Herstellerangaben [231] ergibt die Analyse des Epoxidäquivalentgewichtes einen Mittelwert von 179 g/eq. Dies entspricht bei der zuvor diskutierten Struktur des DGEPEG einer Wiederholeinheit von $n=1,96$. Anhand des gemessenen Spektrums lassen sich Wiederholeinheiten mit $n=1-8$ nachweisen (vgl. Tabelle 5.9 und Tabelle 5.10). Dieses Ergebnis liefert eine Vorstellung über die Breite der Verteilung von verschiedenen Moleküllängen. Allerdings kann an dieser Stelle keine Aussage über die Häufigkeit der einzelnen Moleküllängen gemacht werden. Es kann lediglich auf den Mittelwert von $n=1,96$ aus der Analyse des Epoxidäquivalentes verwiesen werden. Es sei auch angemerkt, dass DGEPEG-Strukturen mit $n>8$ existieren können. Diese werden aber hier nicht weiter überprüft, da sie aufgrund des Mittelwerts von $n=1,96$ eine sehr geringe Häufigkeit besitzen müssen.

Der **zweite Teil** der Strukturzuordnung befasst sich mit den „DGEPEG-Derivaten“, wobei es sich um synthesebedingte Nebenprodukte handelt. Die Strukturen 1-10 sind in Abbildung 5.27 visualisiert. Die Verunreinigungen lassen sich aufgrund der enthaltenen OH-Gruppen und Cl-Atome leichter ionisieren und gelangen daher in größerer Anzahl in das Massenspektrometer. Daher werden sie häufiger detektiert als die DGEPEG-Isomere. Im Massenspektrum werden Strukturen wie „EPI-DPG“ (vgl. Struktur 2 in Abbildung 5.27 und Peaks „b, d, l, w“ in Abbildung 5.26) gefunden. Solche Strukturen nehmen nicht an der Netzworkebildung teil, da die Ringschließung zur Epoxidgruppe bei der Synthese nicht erfolgreich war. Derartige Strukturen (vgl. auch Strukturen 4, 5, 6) könnten somit bei den geeigneten Umgebungsbedingungen aus dem Netzwerk desorbieren. Im Gegensatz dazu gibt es auch Strukturen, die eingeschränkt mit dem Härter reagieren können. Solche Moleküle, die ggf. nur teilweise in das Netzwerk eingebaut werden, sind z. B. die Strukturen 1, 3, 7 und 8. Außerdem können Strukturen wie „2Oxiran-2EPI“ (Struktur 9) mit ihren zwei endständigen Oxiranringen vollständig in das Netzwerk eingebaut werden, auch wenn sie nicht der Struktur der DGEPEG-Isomere

entsprechen.⁷⁷ Die beiden Edukte DPG und EPI können hier nicht detektiert werden, da ihre molaren Massen mit 92,53 g/mol (EPI) und 134,2 g/mol (DPG) zu klein sind ($M_{\min} = 200$ g/mol).

Der Nachweis der Molmassen der DGEPG-Strukturen für $n=1-8$ bestätigt die angenommene Summenformel der DGEPG-Isomere. Gemeinsam mit den Ergebnissen der IR- und NMR-Spektroskopie kann gefolgert werden, dass die postulierten Strukturformeln der DGEPG-Isomere im D.E.R. 736 vorliegen. Lediglich das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird durch das Vorkommen von Strukturisomeren sowie durch die Verunreinigungen beeinflusst. Folglich hat die massenspektroskopische Untersuchung (ESI-MS) bislang unbekannte Verunreinigungen im D.E.R. 736 zu Tage gebracht. Wie beim D.E.R. 332 wird auch hier auf eine Aufreinigung verzichtet. Schließlich wird das D.E.R. 736 in technischen Klebstoffformulierungen in genau diesem Zustand eingesetzt. Die Kenntnis über die niedermolekularen Bestandteile, welche nicht oder nur teilweise in das Netzwerk eingebaut werden können, spielt eine entscheidende Rolle für die Alterungsuntersuchungen in Unterkapitel 9.3 und 9.4.

⁷⁷ Weitere Möglichkeiten (verschiedene Moleküllängen, z. B. $n>10$ in Kombination mit verschiedenen Ionen, z. B. $z > 2$) können als Spuren vorliegen. Auf diese wird aus Gründen der Übersichtlichkeit und der gewählten Zielsetzung nicht eingegangen. Die Ergebnisse haben somit keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Sie geben aber dennoch einen umfangreichen Überblick über Vielfältigkeit der vorliegenden Strukturen.

Auswertung Teil 1: Zuordnung der Peaks im Massenspektrum, die DGEPEG und seinen Oligomeren (Oligomerisierungsgrad n) zugeordnet werden.

Tabelle 5.9: Strukturen mit **einfach positiver Ladung**, die **DGEPEG und seinen Oligomeren** zugeordnet werden (n = Anzahl an Wiederholeinheiten).

n	m/z [Da]	(m + H ⁺)/z [Da]	(m + NH ₄ ⁺)/z [Da]	(m + Na ⁺)/z [Da]
1	246,2-248,2 d	247,2-249,2 d	264,2-266,2 e	269,2-271,2 e
2	362,2-364,2 l	363,2-365,2 l	380,2-382,2 n	385,2-387,2 o
3	- -	- -	496,3-498,3 x	- -

Tabelle 5.10: Strukturen mit **zweifach positiver Ladung**, die **DGEPEG und seinen Oligomeren** zugeordnet werden (n = Anzahl an Wiederholeinheiten).

n	m/2z [Da]	(m + 2H ⁺)/2z [Da]	(m + 2NH ₄ ⁺)/2z [Da]	(m + H ⁺ + NH ₄ ⁺)/2z [Da]	(m + H ⁺ + Na ⁺)/2z [Da]	(m + NH ₄ ⁺ + Na ⁺)/2z [Da]
3	239,2-240,2 c	240,2-241,2 c	- -	248,7-249,7 d	- -	- -
4	297,2-298,2 g	298,2-299,2 g	- -	306,7-307,7 Spuren	- -	- -
5	355,3-356,8 k	- -	373,3-374,8 m	364,8-366,3 l	- -	375,8-377,3 n
6	413,3-414,8 r	414,3-415,8 r	431,3-432,8 Spuren	422,8-424,3 Spuren	425,3-426,8 Spuren	433,8-435,3 Spuren
7	471,4-472,9 v	472,4-473,9 v	489,4-490,9 Spuren	- -	483,4-484,9 w	491,9-493,4 Spuren
8	529,4-530,9 z	530,4-531,9 z	547,4-548,9 Spuren	- -	541,4-542,9 A	549,9-551,4 Spuren

Auswertung Teil 2: Zuordnung der Peaks im Massenspektrum, die synthesebedingten Nebenprodukten des DGEPEG zugewiesen werden.

Tabelle 5.11: Strukturen mit **einfach positiver Ladung**, die **DGEPEG-Nebenprodukten** aus der Synthese zugeordnet werden.

Peak	m/z [Da]	(m + H ⁺)/z [Da]	(m + NH ₄ ⁺)/z [Da]	(m + Na ⁺)/z [Da]
d	-	-	244,1-247,1	249,1-252,1
	-	-	Struktur 2, n = 1	Struktur 2, n = 1
f	282,1-285,1	283,1-286,1	-	-
	Struktur 3, n = 1	Struktur 3, n = 1	-	-
g	-	-	300,1-303,1	-
	-	-	Struktur 3, n = 1	-
i	-	319,1-323,1	-	-
	-	Struktur 4, n = 1	-	-
j	338,2-341,2	339,2-342,2	-	-
	Struktur 10, n = 1	Struktur 10, n = 1	-	-
l	-	-	360,1-363,1	361,2-364,2
	-	-	Struktur 2, n = 2	Struktur 10, n = 1
m	374,1-378,1	-	-	-
	Struktur 7, n = 1	-	-	-
q	-	-	392,1-396,1	-
	-	-	Struktur 7, n = 1	-
r	410,1-416,1	411,1-417,1	416,2-419,2	-
	Struktur 5, n = 1	Struktur 5, n = 1	Struktur 3, n = 2	-
s	-	-	-	433,1-439,1
	-	-	-	Struktur 5, n = 1
t	-	-	448,2-453,2	-
	-	-	Struktur 9, n = 1	-

u	454,3-457,3 Struktur 10, n = 2	-	-	453,2-458,2 Struktur 9, n = 1
v	466,1-472,1 Struktur 8, n = 1	467,1-473,1 Struktur 8, n = 1	472,3-475,3 Struktur 10, n = 2	-
w	-	-	484,1-490,1 Struktur 8, n = 1	481,3-484,3 Struktur 2, n = 3
y	-	503,1-510,1 Struktur 6, n = 1	508,2-512,2 Struktur 7, n = 2	-
A	546,3-551,3 Struktur 9, n = 2	544,2-550,2 Struktur 5, n = 2	-	-
B	550,3-555,3 Struktur 4, n = 3	551,3-556,3 Struktur 4, n = 3	-	-
C	-	-	564,3-570,3 Struktur 9, n = 2	-
D	-	-	-	573,3-578,3 Struktur 4, n = 3

Tabelle 5.12: Strukturen mit **zweifach positiver Ladung**, die **DGEPG-Nebenprodukten** aus der Synthese zugewiesen werden.

Peak	$m/2z$ [Da]	$(m + 2H^+)/2z$ [Da]	$(m + 2NH_4^+)/2z$ [Da]	$(m + 2Na^+)/2z$ [Da]	$(m + H^+ + NH_4^+)/2z$ [Da]	$(m + H^+ + Na^+)/2z$ [Da]
a	205,5-208,1 Struktur 5, n = 1	206,1-209,1 Struktur 5, n = 1	205,1-207,1 Struktur 7, n = 1	-	-	-
b	229,2-230,7 Struktur 2, n = 3	-	229,2-229,7 Struktur 1, n = 3	-	-	229,1-231,6 Struktur 4, n = 2
c	-	-	-	240,1-242,6 Struktur 4, n = 2	-	239,2-240,7 Struktur 10, n = 2
e	263,1-266,1 Struktur 5, n = 2	264,1-267,1 Struktur 5, n = 2	269,1-272,6 Struktur 6, n = 1	268,1-270,1 Struktur 7, n = 2	-	269,2-270,7 Struktur 3, n = 3
f	285,2-286,7 Struktur 10, n = 3	-	-	-	284,6-287,17 Struktur 4, n = 3	285,2-287,7 Struktur 9, n = 2
g	-	-	-	298,2-300,7 Struktur 4, n = 3	300,6-303,6 Struktur 8, n = 2	-
h	-	304,2-306,2 Struktur 7, n = 3	-	-	-	-
i	321,2-324,1 Struktur 5, n = 3	322,2-325,1 Struktur 5, n = 3	321,2-323,2 Struktur 7, n = 3	-	-	-
l	-	-	-	-	358,7-361,7 Struktur 8, n = 3	361,2-364,2 Struktur 8, n = 3
n	-	-	-	-	376,7-380,2 Struktur 6, n = 3	-
o	-	-	385,2-388,7 Struktur 6, n = 3	-	-	-
p	-	-	-	390,1-393,7 Struktur 6, n = 3	-	-

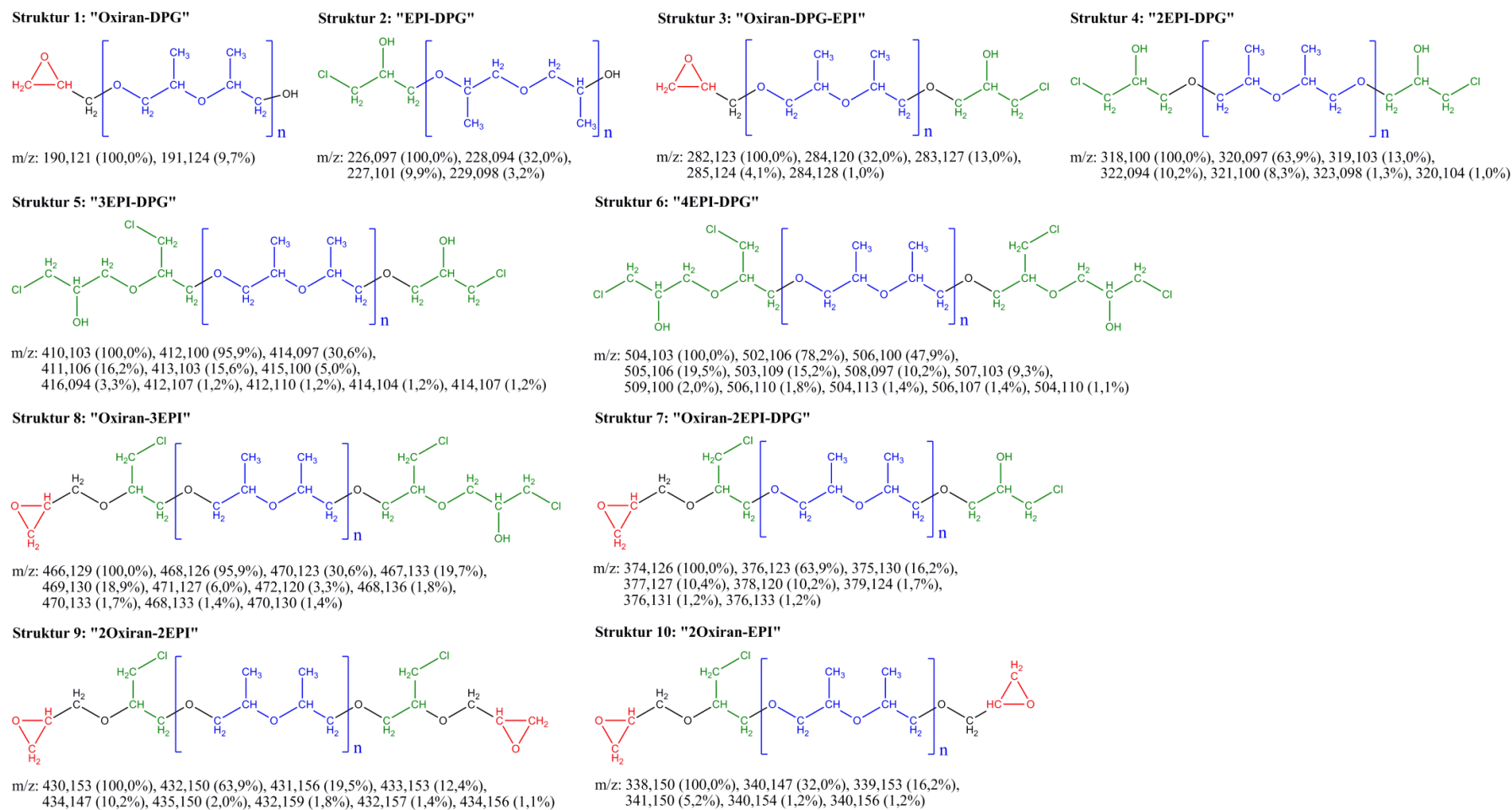


Abbildung 5.27: Strukturen aus den Massenspektren, die **DGEPG-Nebenprodukten** zugeordnet werden. Die (m/z)-Werte und ihre relative Intensität (%) ergeben sich aus Isotopen.

5.3 JEFFAMINE D-230: ein aliphatisches Polyetheramin

Für technische Epoxidsysteme werden häufig Amine als Vernetzerkomponente eingesetzt [215], wobei aliphatische Polyaminvernetzer eine höhere Reaktivität mit Oxiranringen aufweisen als aromatische Amine [4]. In dieser Arbeit wird das von der Huntsman Corporation produzierte, aliphatische Polyetheramin JEFFAMINE® D-230 (CAS-Nr.: 9046-10-0) verwendet. Die Diamine der Jeffamine D-Serie sind Amin-terminierte Polypropylenglykole. Sie sind wegen ihrer niedrigen Viskosität leicht zu handhaben und verleihen dem Polymer typischerweise eine erhöhte Flexibilität und Zähigkeit als aromatische Strukturen. Diese Amine sind besonders wichtig bei der Herstellung von Polyharnstoff-Beschichtungen und für Epoxidanwendungen [235-238]. Reaktive Epoxidsysteme können damit so formuliert werden, dass sie bei Raumtemperatur reagieren. Die chemische Strukturformel des Jeffamine D-230 mit einer durchschnittlichen molaren Masse von etwa 230 g/mol (entspricht $n \approx 2,5$) ist Abbildung 5.28 zu entnehmen [235-237]. Mit einem absoluten Amingehalt von 8,4 meq/g [235, 236] ergibt sich ein Wasserstoff-Äquivalent von 59,5 g und damit eine mittlere Oligomerisierung der Wiederholeinheit n von 2,83.

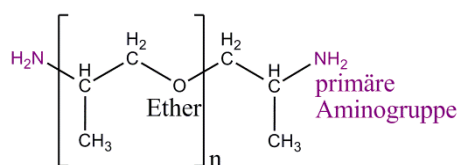


Abbildung 5.28: Chemische Strukturformel des Jeffamine D-230 mit der Wiederholeinheit $n \approx 2,83$

An beiden Enden der Polyetherkette befindet sich am sekundären Kohlenstoffatom jeweils eine primäre Aminogruppe, weshalb das Molekül über vier reaktive Wasserstoffatome verfügt. Dadurch kann sich anhand der Reaktion der Aminogruppen mit den Epoxidgruppen der Harze (vgl. Unterkapitel 8.1.1) ein dreidimensionales polymeres Netzwerk ausbilden. Sowohl die $^1\text{H-NMR}$, als auch die FTIR-Spektren in diesem Unterkapitel bestätigen die vom Hersteller angegebene Struktur. Mittels ESI-MS wurden Oligomerisierungen von $n = 2-10$ nachgewiesen, wobei kurzketziges Jeffamine D-230 häufiger vorkommt als die langkettigen Varianten.

Jeffamine D-230 ist vollständig mischbar mit einer Vielzahl von Lösungsmitteln, einschließlich Wasser. Es ist hygroskopisch und kann ähnlich wie Ethylenamin mit Wasser und CO_2 aus der Luft reagieren [228, 239-242]. Der dabei entstehende weiße Niederschlag besteht aus protoniertem Jeffamine D-230 (Ammonium-Gruppen) und Carbonat bzw. Hydrogencarbonat [4]. Dabei entscheidet die Konzentration an Wasser und CO_2 , ob Hydrogencarbonat (HCO_3^-) oder Carbonat (CO_3^{2-}) gebildet wird [240]. Die angesprochenen Reaktionen sind in Abbildung 5.29 veranschaulicht. Das Jeffamine D-230 verfügt zwar nicht über sekundäre Amine, aber dennoch spielt auch diese Reaktion während der Vernetzung mit Epoxiden eine Rolle, denn bei der Reaktion eines primärenamins mit einem Oxiranring entsteht ein sekundäres Amin - Unterkapitel 8.1.1. Die Reaktionen von primären und sekundären Aminogruppen mit H_2O und CO_2 sollten daher auch während der Vernetzungsreaktionen unterbunden werden. Da die Lagerung aller Chemikalien sowie die Proben-

präparation in einem Handschuhkasten unter getrockneter Luftatmosphäre (Taupunkt = -60 °C, H₂O-Gehalt = 0,01 g/m³) erfolgt, wird den besprochenen Reaktionen in dieser Arbeit vorgebeugt.

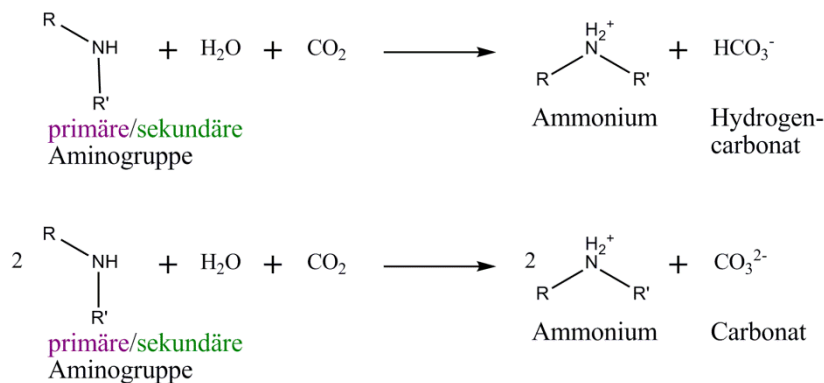


Abbildung 5.29: Reaktionen der Aminogruppen mit Wasser und Kohlenstoffdioxid

An dieser Stelle sei vermerkt, dass das Jeffamine D-230 aufgrund der primären Aminogruppen (schwache Brønsted-Basen⁷⁸) ein potentieller Kandidat ist, um im Komposit mit den Säurezentren des Zeoliths (vgl. Abschnitt 4.1.2) Wechselwirkungen einzugehen. Dieser Punkt wird ausführlicher in Kapitel 7 vorgestellt. In Tabelle 5.13 sind ausgesuchte physikalische, technische und chemische Eigenschaften des Jeffamine D-230 zusammengefasst [235-237]. Die energetisch günstigste Konformation des Jeffamine D-230 wird in Abschnitt 7.3.1 gezeigt.

Tabelle 5.13: Ausgewählte technische, physikalische und chemische Daten des Polyetheramins [235-237].

Hersteller	Huntsman Corporation
Produktbezeichnung	JEFFAMINE® D-230
Produkttyp	Polyetheramin
Molare Masse M	238,3 g/mol für n = 2,83
Dichte (25 °C)	0,95 g/ml
Wassergehalt	maximal 0,2 m %
totaler Amingehalt	8,4 meq/g
Amin-Wasserstoffäquivalent	59,5 g
Gehalt an primärem Amin	mindestens 97 m %
Flüchtige Bestandteile	maximal 0,5 m %

⁷⁸ Nach Brønsted sind Basen Verbindungen, die Protonen aufnehmen können, also Protonenakzeptoren.

Chemische Struktur und Zusammensetzung:

Die Untersuchungen mittels $^1\text{H-NMR}$, IR-ATR Spektroskopie und ESI-MS in diesem Abschnitt nützen der Charakterisierung der chemischen Struktur des Jeffamine D-230.⁷⁹

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Jeffamine D-230 in CDCl_3 ist in Abbildung 5.30 dokumentiert. Die roten Zahlen an den Peaks weisen die Wasserstoffatome bzw. Stickstoffatomen in der Strukturformel des Jeffamine D-230 zu. Auch im Spektrum des Jeffamine D-230 unterscheiden sich die Wasserstoffatome in ihrer chemischen Verschiebung. Dies zeigt sich insbesondere für die chemische Verschiebung der H-Atome der CH_3 -Gruppen (Nr. **2, 6**). Die Verschiebung ist mit 0,9-1,05 ppm sehr klein, da diese H-Atome sehr gut gegen das externe Magnetfeld abgeschirmt sind. Die Abschirmung der H-Atome der primären Aminogruppen (1,4 ppm NH_2) gegen das Magnetfeld ist hingegen etwas schlechter wegen der Nähe zum elektronegativen Stickstoffatom. Im Vergleich dazu zeigen die H-Atome in der Nähe des stark elektronegativen Sauerstoffatoms eine deutlich höhere chemische Verschiebung (vgl. **1, 5** bzw. **3, 4**). Die Zuweisung der H-Atome in Abbildung 5.30 ist in Tabelle 5.14 zusammengefasst.

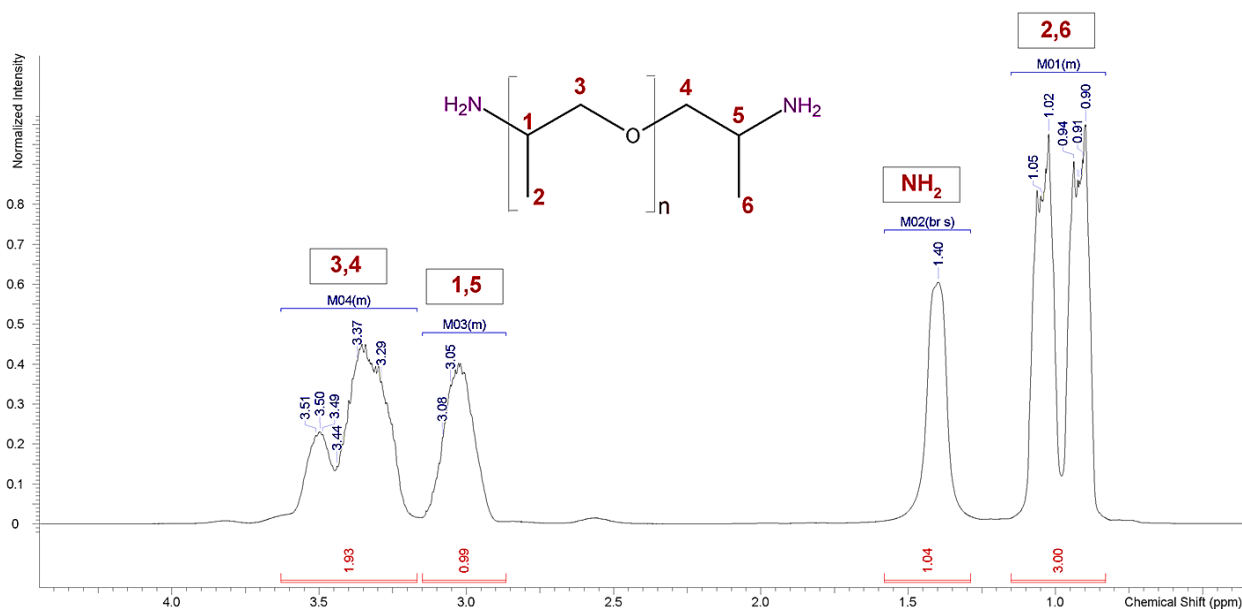


Abbildung 5.30: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Jeffamine D-230 in CDCl_3

Tabelle 5.14: $^1\text{H-NMR}$ Linienzuordnung des Jeffamine D-230 in CDCl_3

Chemische Verschiebung [ppm]	3,15 bis 3,65	2,85 bis 3,15	1,4	0,9 bis 1,05
Zuweisung der H-Atome an C-Atom	H an 3,4	H an 1,5	H an NH₂	H an 2,6

⁷⁹ Zu den einzelnen Methoden finden sich in Unterkapitel 3.3 weitere Informationen.

Über die Fläche unter den Peaks kann die Anzahl der sie hervorrufenden H-Kerne bestimmt werden (Signalflächenvergleich). Hierzu wurde das Signal **2, 6** für die H-Atome der CH₃-Gruppen auf den Wert drei normiert, um die Anzahl *n* der Wiederholeinheit zu bestimmen. Die Integration des Peaks der H-Atome der NH₂-Gruppen ergibt einen Wert von ca. „1“. Da insgesamt zwei primäre Aminogruppen vorliegen und sich diese außerhalb der Wiederholeinheit befinden, muss die Anzahl an H-Atomen „4“ ergeben. Daher sind alle Integrationswerte in Abbildung 5.30 mit dem Faktor „4“ zu multiplizieren. Insgesamt müssten damit zwölf H-Atome in Form von vier CH₃-Gruppen existieren. Da eine CH₃-Gruppe außerhalb der Wiederholeinheit liegt, müssen in der Wiederholeinheit drei Methylgruppen, also *n*=3 vorherrschen. Ferner sollten insgesamt vier H-Atome aus CH-Gruppen vorliegen, wobei sich auch hier eine davon nicht in der Wiederholeinheit befindet. Somit bleiben drei CH-Gruppen (*n*=3) übrig. Für die Wasserstoffatome aus den Methylengruppen resultiert eine Anzahl von acht H-Atomen. Auch hier ist eine CH₂-Gruppe außerhalb der Wiederholeinheit vorzufinden. Schließlich müssen drei Methylengruppen in der Wiederholeinheit vorkommen (*n*=3). Die Anzahl der jeweiligen H-Atome der verschiedenen funktionelle Gruppen sowie die konsistente Bestimmung einer Wiederholeinheit von *n*=3 sprechen für eine exakte Normierung und eine korrekte Vorstellung von der chemischen Struktur. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der Herstellerangabe eines Wasserstoff-Äquivalents von 59,5 g (entspricht *n*=2,83). Diese Feststellung führt zu dem Schluss, dass die meisten Jeffamine D-230-Monomere eine Wiederholeinheit von *n*=3 besitzen. Dazu werden auch die ESI-Massenspektren einen Überblick geben.

Die IR-ATR-Spektren (vgl. Messparameter in Abschnitt 3.3.3) des Härters Jeffamine D-230 sind in Abbildung 5.31 und in Abbildung 5.32 in Abhängigkeit von der Wellenzahl ν gezeigt. Die Zuordnung der charakteristischen Banden erfolgte unter Verwendung von Bandenkatalogen [105]. In Abbildung 5.31 ist das IR-ATR-Spektrum von Jeffamine D-230 im Wellenzahlbereich von 3500-2600 cm⁻¹ zu sehen. Im Bereich von etwa 3000-2700 cm⁻¹ liegen verschiedene CH-Streckschwingungen. Die Banden der Methyl- und Methylengruppen in diesem Bereich sind nicht spezifisch für die Strukturaufklärung oder für die Vernetzungsreaktionen (vgl. Kapitel 8).

Von größerem Interesse sind die Banden der NH-Streckschwingungen im Bereich von 3400-3150 cm⁻¹. Die asymmetrischen Streckschwingungen der beiden primären Aminogruppen des Jeffamine D-230 liegen bei ca. 3370 cm⁻¹ und die symmetrischen Streckschwingungen bei 3289 cm⁻¹. Ferner kann eine Bande der primären Aminogruppen bei ca. 3187 cm⁻¹ verzeichnet werden. Sie resultiert aus der Verschiebung der Aminabsorption zu kleineren Wellenzahlen aufgrund von Wasserstoffbrücken-Bindungen. Die Bande ist zudem recht breit, da sich verschiedenartige Wasserstoffbrücken ausbilden. Gemäß der chemischen Strukturformel des Jeffamine D-230 in Abbildung 5.28 besitzt dieses Molekül nur primäre und keine sekundären Aminogruppen. Der Hersteller gibt jedoch an [235, 236], dass der Gehalt an primärem Amin synthesebedingt nicht 100%, sondern mindestens 97 % beträgt. Daher besteht die Möglichkeit, dass sich bei 3289 cm⁻¹ die Bande der primären und sekundären Aminogruppen überlagert. Die Bildung von sekundären Aminen spielt eine Rolle während der Vernetzung (s. Kapitel 8).

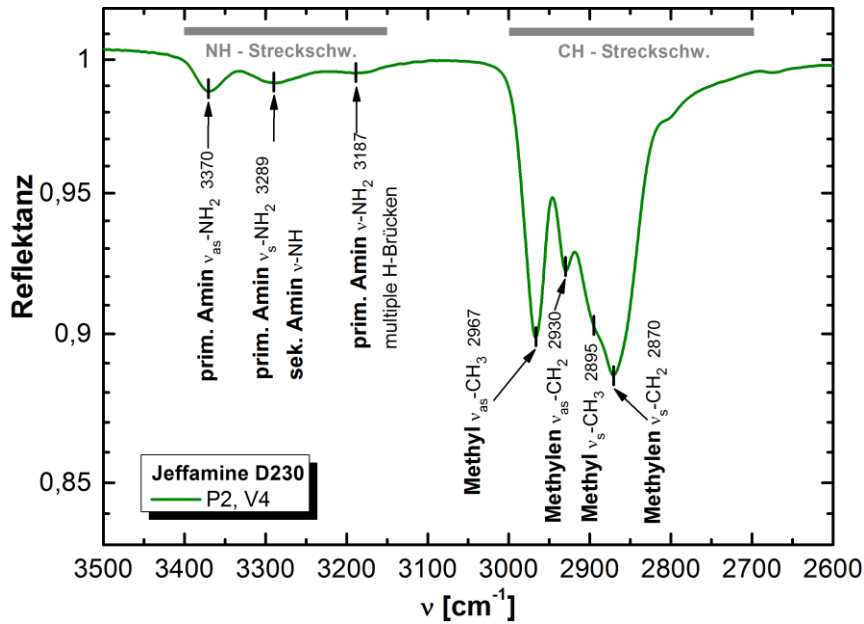


Abbildung 5.31: IR-ATR Spektrum des Jeffamine D-230 im Bereich von 3500-2600 cm^{-1}

In Abbildung 5.32 ist das IR-ATR-Spektrum von Jeffamine D-230 im Wellenzahlbereich von 1750-700 cm^{-1} dargestellt. Die Deformationsschwingung (Scissoring) des primären Amins bei 1592 cm^{-1} ist spezifisch für die Struktur und überlappt nicht mit anderen Banden des Jeffamine D-230. Diese Bande wird in der Literatur [227] zur quantitativen Auswertung des Reaktionsumsatzes von Epoxid-Amin-Systemen verwendet. In dieser Arbeit ist das nicht möglich, da das D.E.R. 332 im Bereich von 1625-1570 cm^{-1} zwei Absorptionsbanden der Phenylenringe besitzt. Das D.E.R. 736 zeigt in dem Bereich um 1592 cm^{-1} keine Banden.

In der Umgebung von 850 cm^{-1} überlagern sich mehrere Banden von Deformationsschwingungen (Twisting, Wagging) der primären Aminogruppen zu einer intensiven, breiten Bande mit verschiedenen Peaks und Schultern. Laut den Bandenkatalogen ist bei etwa 750 cm^{-1} eine Bande der Deformationsschwingungen von sekundären Aminogruppen zu erwarten. Diese ist hier jedoch nicht zu beobachten. Der Anteil an sekundären Aminen (maximal 3 %) ist folglich zu niedrig, um ihn mittels IR-Spektroskopie zu detektieren.

Auch im Wellenzahlbereich von 1480 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} liegen viele überlappende Banden (Methyl(en)- und Ether- sowie Gerüstschwingungen), die nicht für eine quantitative Analyse qualifiziert sind. Ebenso sind auch die Aminschnwingungen zwischen 3400 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} nur mit einer komplexen Bandenzerlegung zugänglich und werden darüber hinaus im reagierenden Epoxidsystem von Hydroxylbanden verdeckt - Abschnitt 8.2.1. Für eine einfache und sichere Peakauswertung ohne Peakseparation (Peakfitting) zur Verfolgung der Reaktionen der Aminogruppen sind im gemessenen Spektrenbereich somit keine Banden geeignet.

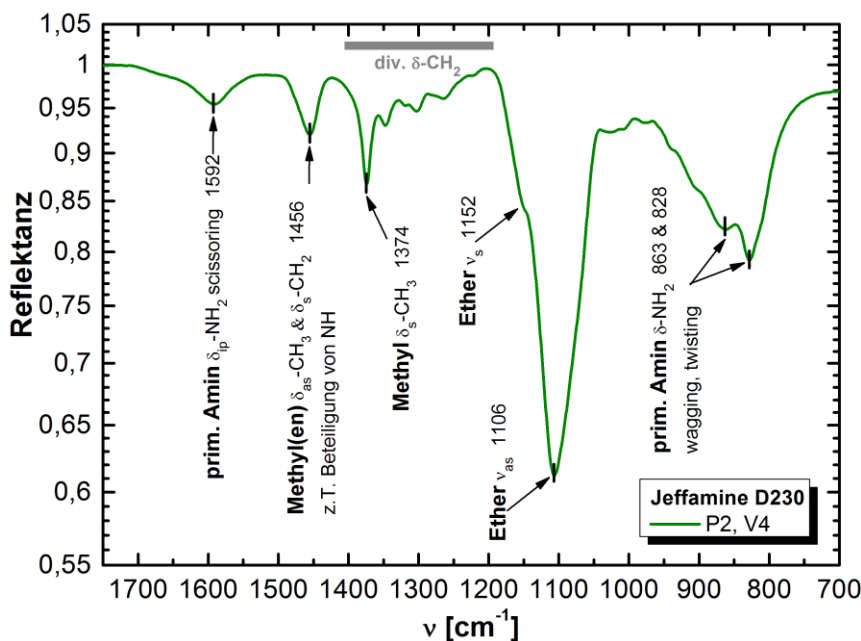


Abbildung 5.32: IR-ATR Spektrum des Jeffamine D-230 im Bereich von 1750-700 cm^{-1}

ESI-MS Strukturzuordnung:

Im Falle des Jeffamine D-230 wird für die ESI-Massenspektroskopie (vgl. Messparameter in Abschnitt 3.3.2) kein Ammoniumacetat als Hilfsmittel benötigt, da sich das Amin wegen der elektronegativen Stickstoffatome gut polarisieren lässt. Für die Auswertung der Peaks gibt es somit *keine* Kombinationen mit NH_4^+ . ESI-MS wird genutzt, um das Jeffamine D-230 auf Verunreinigungen hin zu überprüfen und, um eine Vorstellung über die Länge der Wiederholeinheit zu erhalten.

In Abbildung 5.33 ist das ESI-Massenspektrum des Jeffamine D-230 im Bereich von 200-600 Da zu erkennen. Das Spektrum ist deutlich übersichtlicher, als jene der Epoxidharze. Bis auf wenige Ausnahmen lassen sich alle Peaks dem Monomer mit unterschiedlich langer Wiederholeinheit n zuordnen.

In Tabelle 5.15 sind die Strukturen mit einfach (z) oder zweifach (2z) positiver Ladung gelistet, die dem Jeffamine D-230 in Abhängigkeit von der Anzahl an Wiederholeinheiten n zugeordnet werden (grau hinterlegt). Die durch Isotope beeinflusste Molmasse wird mit der Software ChemBio3D Ultra 11.0 bestimmt und ist ebenfalls in Tabelle 5.15 angegeben. Es werden Strukturen mit $n = 2-10$ nachgewiesen. Die Struktur mit $n=1$ (ca. 132 g/mol) kann nicht nachgewiesen werden, da sie unterhalb des Messbereichs ($M_{\text{min}} = 200$ Da) liegt.

Die Existenz jener Strukturen, die in Tabelle 5.15 nicht grau hinterlegt sind, kann nicht nachgewiesen werden, da die Molmassen außerhalb des Messbereiches liegen. Die Strukturen, die mit dem ESI-Massenspektrum ausgeschlossen werden, sind in der Tabelle durchgestrichen.

Da sich das Amin gut polarisieren lässt, ist ein Rückschluss von den Peakintensitäten auf die Konzentration einer Struktur besser zu begründen als bei den Epoxidharzen. Dennoch ist Vorsicht geboten, da auch einige wenige Peaks (vgl. Abbildung 5.33) für z. B. unbekannte Strukturen, Verunreinigungen oder Isotope vorhanden sind. Die nachgewiesenen Längen der Wiederholeinheit des Jeffamine D-230 geben eine gute Vorstellung über den Aufbau des Netzwerkes, insbesondere über den Abstand zwischen den Netzwerkknoten (vgl. Abschnitt 8.1.2).

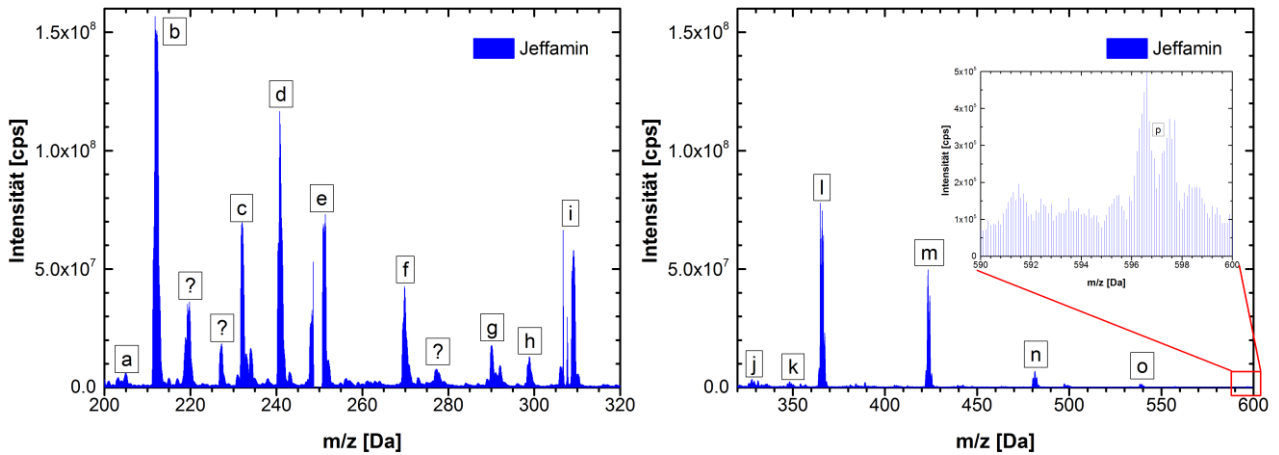


Abbildung 5.33: ESI-Massenspektrum des Jeffamine D-230 im Bereich von 200-600 Da

Tabelle 5.15: Strukturen mit **einfach (z) oder zweifach (2z) positiver Ladung** die **Jeffamine D-230** zugeordnet werden (n = Anzahl an Wiederholeinheiten)
Die Existenz jener Strukturen, die nicht grau hinterlegt sind, kann nicht nachgewiesen werden, da die Molmassen außerhalb des Messbereiches liegen. Die Strukturen, die mit dem ESI-Massenspektrum ausgeschlossen werden, sind in der Tabelle durchgestrichen.

n	m/z [Da]	(m + H ⁺)/z [Da]	(m + Na ⁺)/z [Da]	(m + 2H ⁺)/2z [Da]	(m + H ⁺ + Na ⁺)/2z [Da]	(m + 2Na ⁺)/2z [Da]	(m - NH)/z [Da]
1	132,1-134,1	133,1-135,1	155,1-157,1	67,1-68,1	78,1-79,1	89,1-90,1	117,1-119,1
2	190,2-192,2	191,2-193,2	213,2-215,2 b	96,1-97,1	107,1-108,1	118,1-119,1	175,2-177,2
3	248,2-250,2 e	249,2-251,2 e	271,2-273,2 f	125,1-126,1	136,1-137,	147,1-148,1	233,2-234,2 c
4	306,3-308,3 i	307,3-309,3 i	329,3-331,3 j	154,1-155,1	165,1-166,1	176,1-177,1	291,3-293,3 g
5	364,3-366,3 l	365,3-367,3 l	387,3-389,3	183,2-184,2	194,2-195,2	205,1-206,1 a	349,3-351,3 k
6	422,3-424,3 m	423,3-425,3 m	445,3-447,3	212,2-213,2 b	223,2-324,2	234,2-235,2 c	407,3-408,3 Spuren
7	480,4-482,4 n	481,4-483,4 n	503,4-505,4	241,2-242,2 d	252,2-253,2	263,2-264,2	465,4-467,4
8	538,4-540,4 o	539,4-541,4 o	561,4-563,4	270,2-271,2 f	281,2-282,2	292,2-293,2 g	523,4-525,4
9	596,5-598,5 p	597,5-599,5 p	619,4-621,4	299,2-300,2 h	310,2-311,2	321,2-322,2	581,5-583,5
10	654,5-656,5	655,5-657,5	677,5-679,5	328,3-329,3 j	339,2-340,2	350,2-351,2	639,5-640,5

5.4 Einfluss der Harzmischung auf den Glasübergang des vernetzten Polymers

In Abbildung 5.34 ist der Einfluss des Masseanteils an D.E.R. 736 in der Harzmischung (D.E.R. 332 + D.E.R. 736) auf die Lage und die Breite des kalorischen Glasübergangs des stöchiometrisch vernetzten Polymers (Vernetzer: Jeffamine D-230) gezeigt – vgl. auch [243]. Diese Ergebnisse wurden zum Teil in dieser Arbeit und teilweise im Rahmen der Arbeiten von Depollier et al. generiert (vgl. auch [244]).

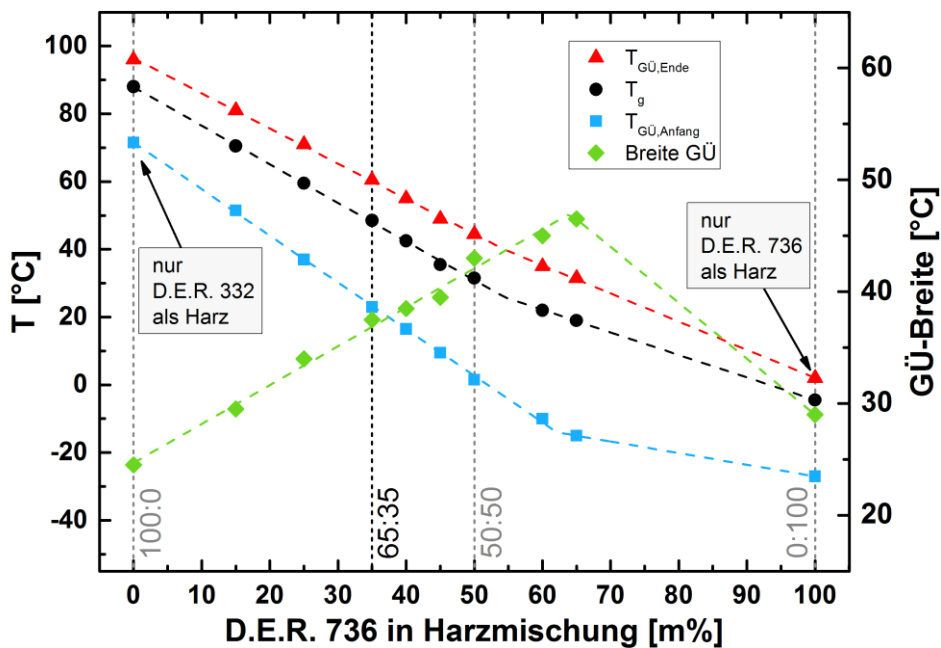


Abbildung 5.34: Einfluss des Masseanteils an D.E.R. 736 in der Harzmischung (D.E.R. 332 + D.E.R. 736) auf den kalorischen Glasübergang des maximal vernetzten Polymers (Vernetzer Jeffamine D-230)

Es ist zu erkennen, dass die kalorische Glasübergangstemperatur T_g (schwarze Punkte in Abbildung 5.34) mit steigendem Anteil an aliphatischem D.E.R. 736 sinkt, da die Flexibilität des Netzwerkes steigt. Es handelt sich um einen nichtlinearen Verlauf. Das System, welches nur aus D.E.R. 332 und Jeffamine D-230 besteht, besitzt dabei eine T_g von knapp 90 °C. Ohne D.E.R. 736 weist das vernetzte Polymer eine hohe Sprödigkeit auf. Die Ursache liegt in der aromatischen Struktur des D.E.R. 332 (zwei Phenylringe). Im Vergleich dazu haben die Konformationen des aliphatischen D.E.R. 736 eine deutlich höhere kinetische Flexibilität. Deswegen hat das Polymer, welches sich nur aus D.E.R. 736 und Jeffamine D-230 zusammensetzt, eine T_g von ca. -10 °C. Die Wahl des Harzes bewirkt somit eine T_g -Verschiebung von ca. 100 K. Dies verdeutlicht den Einfluss der Harzwahl auf die resultierenden Eigenschaften des Polymers.

Angesichts der vorliegenden Ergebnisse wird **in dieser Arbeit eine Epoxidharzmischung verwendet, die zu 65 m% aus dem viskosen D.E.R. 332 und zu 35 m% aus dem niedriger viskosen D.E.R. 736 besteht.** Für diese Mischung ergibt sich mit dem stöchiometrischen Anteil an reaktiven H-Atomen aus dem Jeffamine D-230 eine T_g von knapp unter 50 °C.⁸⁰ In anderen Untersuchungen des LAIP wurde bereits dieses kalthärtende Basissystem verwendet, um das Alterungsverhalten von Metallklebungen zu ermitteln [39, 245].

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Breite des Glasübergangs (GÜ), welche aus der strukturellen Vielfalt des Netzwerkes resultiert. Hierbei handelt es sich um die grünen Punkte in Abbildung 5.34, welche als Differenz der Endtemperatur des GÜ (rote Punkte) und der Anfangstemperatur des GÜ (blaue Punkte) berechnet wurden. Die Verwendung von nur einem Epoxidharz (nur D.E.R. 332 oder nur D.E.R. 736) ergibt ein einheitlicheres Netzwerk als in den Harzmischungen. Dies liegt im chemischen Aufbau der Harze und in deren Moleküllänge begründet.

Wenn nur D.E.R. 332 als Harz verwendet wird, dann ist der GÜ am schmalsten (GÜ-Breite ca. 25 K). Dies ist verständlich unter Berücksichtigung, dass das kurze Monomer DGEBA (ohne Wiederholeinheit) der Hauptbestandteil im D.E.R. 332 ist. Durch die ähnlichen Abstände zwischen den Netzwerkknoten ergibt sich ein gleichmäßiger Netzwerkaufbau, wodurch die kooperative Beweglichkeit in einem engen Temperaturfenster einsetzt.

Wird im Gegensatz dazu nur D.E.R. 736 als Harz verwendet, so ist die GÜ-Breite mit 30 K wegen der unterschiedlichen Länge der Wiederholeinheiten der DGEPEG-Isomere etwas höher. Die Verwendung einer Harzmischung führt zu einem scheinbar zufälligen Einbau der beiden Harze in die Netzwerkstruktur.⁸¹ Aus den unterschiedlichen Strukturen im Netzwerk resultieren unterschiedliche kooperative molekulare Beweglichkeiten, die in verschiedenen Temperaturbereichen aktiv werden. Dadurch verbreitert sich der GÜ. Die maximale GÜ-Breite (46 K) ist nicht für das Verhältnis „50:50“ zu finden, sondern - im Rahmen der untersuchten Harzverhältnisse - bei „35:65“ (35 m% D.E.R. 332, 65 m% D.E.R. 736) sowie dem stöchiometrischen H-Atom-Anteil aus dem Vernetzer.

⁸⁰ Die Vernetzung aller Proben (Ausnahme: „100:0“, also D.E.R. 332 + Jeffamine D-230) erfolgt eine Woche bei 25°C und anschließend eine Woche bei 80 °C (jeweils unter getrockneter Luft). Dadurch wird die maximale Umsetzung der Oxirangruppen erreicht. Diese Temperaturen sind für die Probe „100:0“ (D.E.R. 332) nicht ausreichend. Das Reaktivsystem aus D.E.R. 332 und Jeffamine D-230 benötigt höhere Temperaturen, um einen maximalen Umsatz zu erreichen. Bei 80 °C verglast das System chemisch, da die eingeschränkte Mobilität des Netzwerkes keine vollständige Reaktion erlaubt. Deshalb werden diese Proben zusätzlich vier Stunden bei 120 °C unter getrockneter Luft behandelt.

⁸¹ Der Einbau der verschiedenen Harze kann beispielsweise von der Geschwindigkeit der Reaktion, physikalischen und chemischen Wechselwirkungen sowie sterischen Effekten abhängen.

6 Probenpräparation

Agglomerate müssen mit Hilfe einer geeigneten Präparation vermieden werden, um die Wirkung der Nanozeolithpartikel zu maximieren. Dennoch soll es nicht das Ziel sein, jedes einzelne Nanopartikel isoliert zu dispergieren. Es steht vielmehr die Entwicklung eines Prozesses im Vordergrund, der es ermöglicht, eine technisch zufriedenstellende Verteilung zu erzielen. Deshalb sollen restliche Agglomerate im Rahmen dieser Studie einen Durchmesser im sub-Mikrometer Bereich aufweisen. Hierzu ist ein hoher und gleichmäßiger Energieeintrag sicherzustellen, da Van-der-Waals Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Zeolithpartikeln überwunden werden müssen. Angesichts der vielversprechenden Ergebnisse in [35] wird auch in dieser Arbeit ein **Dreiwalzwerk** zur Dispergierung der Nanozeolithpartikel eingesetzt.⁸²

6.1 Aufbau und Funktionsweise des Dreiwalzwerkes

Für alle Probenpräparationen findet das Dreiwalzwerk 80E der Firma EXAKT aus Norderstedt Anwendung. In Abbildung 6.1 ist schematisch der Aufbau des Dreiwalzwerkes mit der Steuereinheit gezeigt. Die Maschine verfügt über drei Walzen (Länge = 200 mm, $\varnothing = 80$ mm), eine Steuereinheit (s) sowie Begrenzungsbacken (d) und einen Abnehmer (p) für das Probenvolumen. Das Gerät besitzt mehrere Sicherheitsvorkehrungen. Die Justage nach dem Einschalten der Maschine gewährleistet die Parallelität der Walzen zueinander und einen präzisen Spaltabstand. So wird die Reproduzierbarkeit bei der Probenherstellung verbessert. Mit Hilfe von Stellmotoren und Kraftsensoren an den Walzenachsen wird die Ausrichtung der Walzen permanent kontrolliert [247, 248].

Es stehen unterschiedliche Walzenmaterialien (hartverchromter Stahl, SiC, Aluminium- und Zirkonoxid) und Abnehmermesser (Stahl, Kunststoff, Aluminium- oder Zirkonoxid) zur Auswahl, je nachdem welches Material mit der Walze bearbeitet werden soll. Da Wechselwirkungen zwischen der Probe und dem Maschinenmaterial sowie Materialabrieb an der Walze oder dem Abnehmermesser ausgeschlossen werden sollen, werden SiC-Walzen und ein ZrO_2 -Messer benutzt. Die Reinigung des Walzwerkes erfolgt mit fusselfreiem Papier und Isopropanol bei einer Drehzahl von 200 U/min an der vorderen Walze.

⁸² Auch eine Dispergierung mittels Ultraschall wäre denkbar. Wegen des schwer zu kontrollierenden Wärmeeintrags wird diese Methode jedoch ausgeklammert. Der sogenannte SpeedMixer der Firma Hausschild ist wegen der geringen Mischkapazität (sehr kleine Ansatzmengen) an dieser Stelle nicht zweckmäßig. Die Verwendung eines Dissolvers empfiehlt sich hier auch nicht, weil dieser aufgrund ungleichmäßiger Dispergierkräfte breitere Größenverteilungen an agglomerierten Partikeln erzeugt [246].

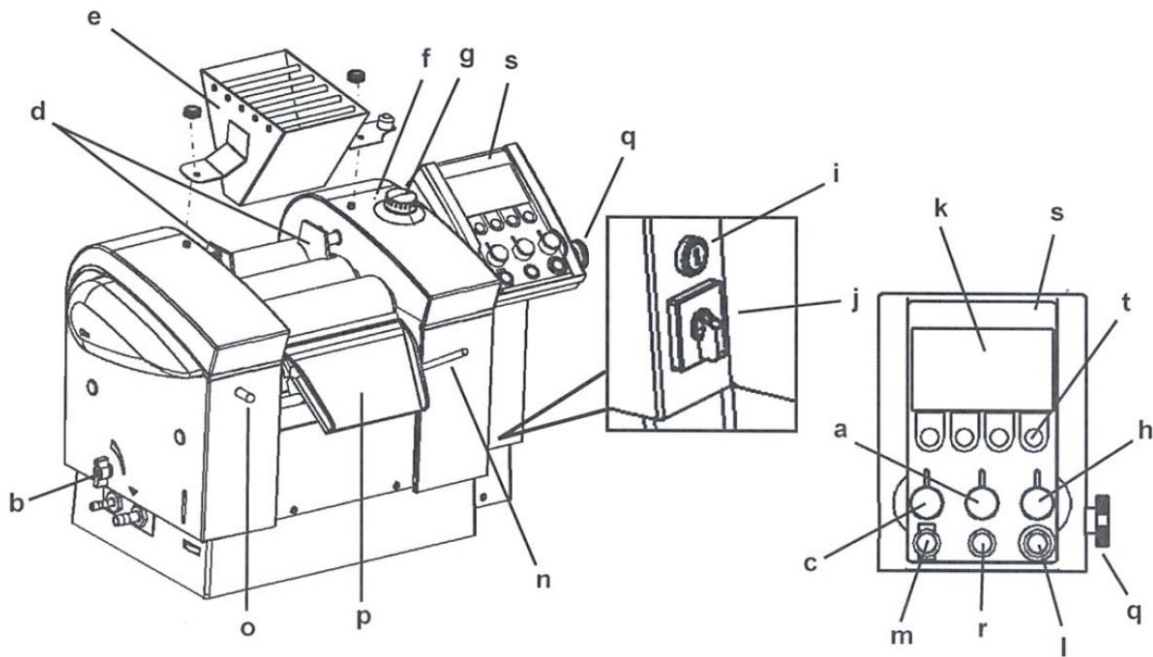


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau des Dreiwälzwerkes 80E [247]

- a - Drehgeber vorderer Walzenabstand b – Absperrhahn für Kühlung
- c - Drehgeber hinterer Walzenabstand d - Begrenzungsbacken e - Fülltrichter
- f - Sicherheitsschalter g – Not-Aus-Schalter h - Drehzahlwähler vordere Walze
- i – Steuerung Ein/Aus j - Hauptschalter Ein/Aus k - Display l - Stopp-Taster
- m - Startknopf n – Abnehmerhebel o – Hebelsicherung p - Abnehmersockel
- q – Verstell-Schraube für Controller r - Modus-Rückwärtslauf s – Controller

Abbildung 6.2 (links) verdeutlicht die Funktionsweise des Dreiwälzwerkes.⁸³ Die grob vorgemischte Probenmasse wird auf die hinterste Walze (Aufgabewalze) gegeben. Sie wird zunächst in den ersten Walzenspalt (Scherspalt 1) eingezogen und dort vordispersiert. Anschließend wird die Probe, indem sie an der Unterseite der mittleren Walze haftet, in den zweiten Walzenspalt (Scherspalt 2) transportiert. Dort wird die Probe feindispersiert und schließlich von der Abnehmerwalze (vordere Walze) durch das ZrO_2 -Messer abgenommen. Der insgesamt auftretende Materialverlust ist zwar gering, aber dennoch sollte dieser berücksichtigt werden - Unterkapitel 6.2 und 6.3. Das Wälzwerk kann Partikel ($\varnothing > 1 \mu m$) mahlen sowie Agglomerate (auch $\varnothing < 1 \mu m$) kontinuierlich zerkleinern, indem sowohl Druck- als auch Scherkräfte gleichzeitig auf die Teilchen wirken. Da das gesamte Probenvolumen durch die beiden Walzenspalte gezogen wird, bildet sich eine enge Partikelgrößenverteilung aus. Dabei werden über zwei Einstellungsmodi (Spalt- und den Kraftmodus) gezielt der Walzenabstand und damit die Dispersierleistung reguliert. Es wird also entweder ein definierter Spalt ($5 \mu m$ - $100 \mu m$) oder eine definierte Linienpressung (1 - 25 N/mm) zwischen den Walzen eingestellt. Im Kraftmodus können dadurch auch Spaltweiten unter $1 \mu m$ erreicht werden. Die Parameter werden im Betrieb permanent überprüft und automatisch nachgeregelt [246-249].

⁸³ Mit dem Wälzwerk 80E lassen sich Quantitäten von 20 ml/h bis 20 l/h verarbeiten.

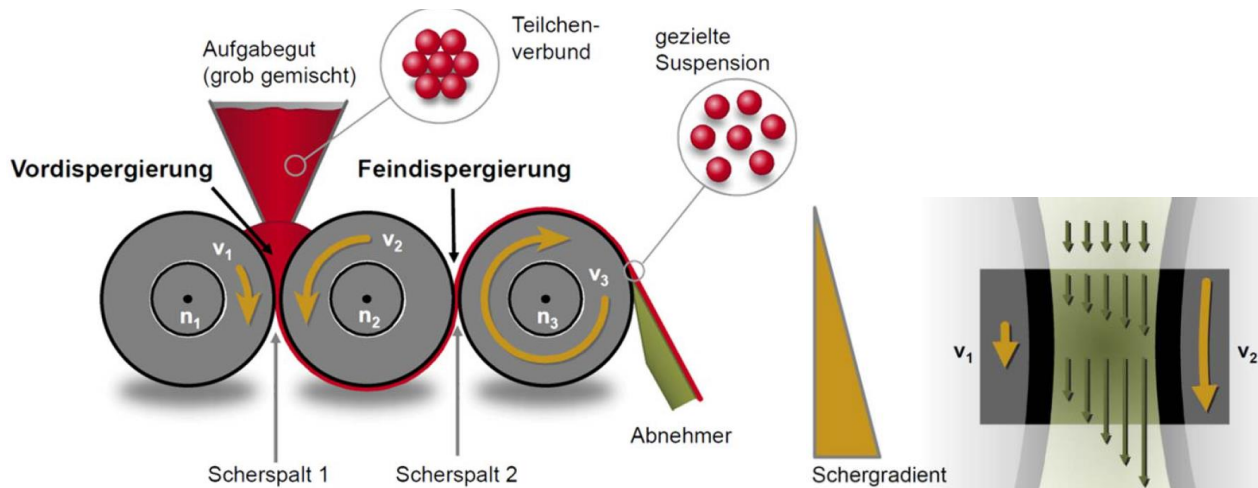


Abbildung 6.2: links: Funktionsweise des Dreiwalzwerkes, rechts: Schergradient in der Probe [246, 247]

Das Auftrennen der Agglomerate ist auf die unterschiedlichen Laufgeschwindigkeiten der Walzen zurückzuführen. Dadurch entstehen eine laminare Strömung und ein Schergradient in der Probe (vgl. rechte Abbildung 6.2). Die Scherkraft zerteilt die Agglomerate in die Primärpartikel, ohne diese dabei zu beschädigen. Am Controller wird die Drehzahl n_3 (bzw. Geschwindigkeit v_3) der Abnehmerwalze eingestellt. Das Walzendrehzahlverhältnis beträgt $9 : 3 : 1$. Die mittlere Walze läuft also mit n_2 bzw. v_2 dreimal langsamer als die Abnehmerwalze mit v_3 und die Aufgabewalze dreht sich mit v_1 neunmal langsamer, als die Abnehmerwalze. Durch die beschriebene Verfahrenstechnik wirkt ein gleichmäßiger, kontrollierbarer Energieeintrag auf die Probe. Dieses Prinzip ist in Abbildung 6.2 demonstriert.

6.2 Herstellung der Nanosuspensionen und Verteilung der Zeolithpartikel

Zunächst müssen insbesondere wegen der unterschiedlichen Monomerviskositäten geeignete Prozessparameter für jede Monomer-Zeolith Nanosuspension gefunden werden, um die Zeolithpartikel gleichmäßig zu dispergieren. Die reinen Monomere werden mit den gleichen Parametern wie die entsprechende Nanosuspension gewalzt, um prozessinduzierte Unterschiede zwischen den gefüllten und ungefüllten Proben auszuschließen. Schließlich soll für die Charakterisierung nur der Zeolitheinfluss eine Rolle spielen. Um den Einfluss von feuchter Luft auf den Probenzustand zu minimieren, erfolgt die Präparation samt Dispergierung der Zeolithpartikel mittels Dreiwalzwerk in einem Handschuhkasten, welcher mit getrockneter Luft (Taupunkt ≈ -65 °C) gespült wird. Die möglichen Auswirkungen des Walzprozesses auf den Probenzustand werden am D.E.R. 332 und seiner Nanosuspension mittels DSC untersucht. Ferner wird das TEM genutzt, um die Partikelverteilung im D.E.R. 332 zu beurteilen. Eine Untersuchung der Partikelverteilung im D.E.R. 736 sowie im Jeffamine D-230 ist mittels TEM nicht möglich, da beide Suspensionen bei RT flüssig vorliegen und das verwendete TEM keine Cryo-Einheit besitzt.

Probenherstellung:

Die Monomere werden im Handschuhkasten gelagert und die thermisch konditionierten Zeolithpartikel (vgl. Unterkapitel 4.3) werden aus dem Argon-Handschuhkasten ausgeschleust und in den Präparations-Handschuhkasten (mit getrockneter Luft gespült) transportiert. Um einen Kontakt der thermisch konditionierten Zeolithpartikel mit der Umgebung zu vermeiden, erfolgt der Transport in Rollschnappdeckelgläsern in einem evakuierten Transportrohr. Das entsprechende Monomer wird in einen Becher eingewogen und die gewünschte Menge an Zeolithpartikeln hinzugegeben. Da jede Nanosuspension 20 m% beta-BEA Zeolithpartikel enthalten soll, werden in der Regel 8 g Monomer und 2 g Zeolithpartikel verwendet. Diese Mischung wird zuerst mit einem Magnetrührer verrührt, um ein möglichst einheitliches Gemisch zu erhalten - Abbildung 6.3. Auf dem frisch gesäuberten und justierten Walzwerk (vgl. Abbildung 6.4) werden die Begrenzungsbacken und das Abnehmermesser montiert und anschließend wird die Probenmasse auf die hintere Walze gegeben.



Abbildung 6.3: Nanosuspension während (links) und nach dem Verrühren (rechts)

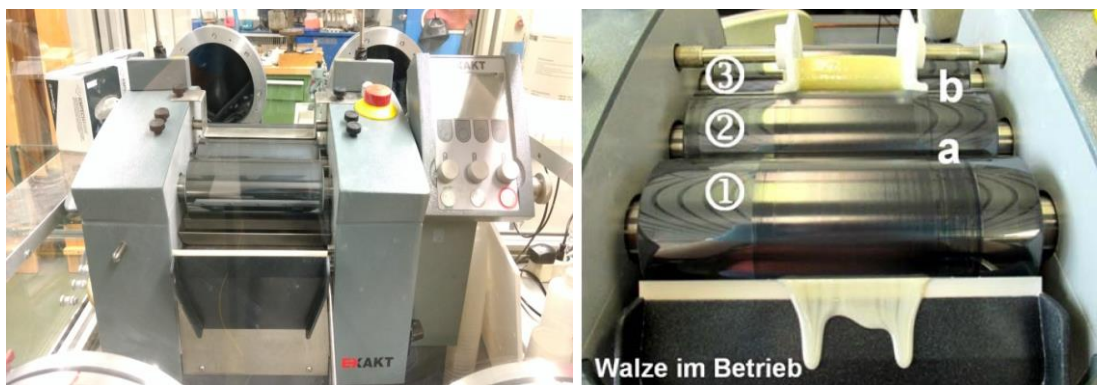


Abbildung 6.4: links: Dreiwalzwerk 80E im Handschuhkasten, rechts: Walze im Betrieb (mit Probe)
 ① Abnehmerwalze ② mittlere Walze ③ Aufgabewalze
 a) vorderer Walzenspalt b) hinterer Walzenspalt

Im nächsten Arbeitsschritt werden die jeweiligen Walzparameter eingestellt - s. Tabelle 6.1. Pro Monomer bzw. Nanosuspension werden immer zwei Walzvorgänge (vgl. Abbildung 6.4) mit unterschiedlichen Prozessparametern durchgeführt. Die Umdrehungszahl der Abnehmerwalze bleibt jedoch immer konstant bei 100 U/min. Außerdem ist der erste Walzvorgang für alle Monomere und Suspensionen gleich. Er erfolgt im Spaltmodus bei einer Spaltweite von 15 μm am hinteren und 5 μm am vorderen Walzenspalt. Die gewalzte Probe wird immer in einem sauberen Becherglas aufgefangen. Nach Säuberung der Walze kann der zweite Walzvorgang erfolgen. Die zuvor gewalzte Probe wird wieder auf die hintere Walze aufgegeben, und die Walzparameter werden je nach Monomer angepasst. D.E.R. 736 und Jeffamine D-230 werden im Spaltmodus gewalzt, wobei beide Spaltweiten 5 μm betragen. D.E.R. 332 muss allerdings wegen seiner höheren Viskosität im Kraftmodus gewalzt werden. Dazu wirkt am hinteren Spalt eine Kraft von 2,5 N/mm und am vorderen Spalt eine Kraft von 6 N/mm ($\approx 0\text{-}1 \mu\text{m}$). Außerdem werden die Begrenzungsbacken im Kraftmodus weiter auseinandergeschoben. Auf diese Weise sind die Walzen großflächig benetzt und die Probe wird dadurch besser dispergiert. Schließlich wird die Probe in ein sauberes Rollrand-schnappdeckelglas gefüllt, und die Walzen werden gründlich gereinigt.

Tabelle 6.1: Walzparameter für die einzelnen Monomere bzw. Nanosuspensionen

Walzschrift	Vorgehensweise für D.E.R. 736 und Jeffamine D-230	Vorgehensweise für D.E.R. 332
1	100 U/min Vorderer Spalt: 5 μm Hinterer Spalt: 15 μm	100 U/min Vorderer Spalt: 5 μm Hinterer Spalt: 15 μm
2	100 U/min Vorderer Spalt: 5 μm Hinterer Spalt: 5 μm	100 U/min Kraft vorne: 6 N/mm Kraft hinten: 2,5 N/mm

Anmerkungen zu D.E.R. 332: (für Details vgl. [35])

Da D.E.R. 332 bei RT eine unterkühlte Flüssigkeit ist und über einen Zeitraum von Tagen bis Wochen kristallisiert, wird das Harz zunächst bei ca. 80 °C für ca. 45 min in einem Trockenschrank aufgeschmolzen. Bei der Probenpräparation des D.E.R. 332 sind im Unterschied zu den anderen Monomeren einige Besonderheiten aufgetreten, die darauf hindeuten, dass das Walzen die Materialeigenschaften beeinflusst. Das aufgeschmolzene D.E.R. 332 liegt vor dem Walzen als klare, farblose Flüssigkeit vor. Während des Walzens werden eine milchig weiße Trübung sowie ein Anstieg der Viskosität verzeichnet (auch ohne Anwesenheit der Zeolithpartikel). Zwölf Stunden nach dem Walzen ist das D.E.R. 332 vollständig erstarrt und liegt als weißer Feststoff vor (vgl. Abbildung 6.5, links). Im Vergleich dazu existiert ungewalztes D.E.R. 332 mehrere Wochen als metastabile Flüssigkeit (vgl. Abbildung 6.5, rechts).



Abbildung 6.5: links: trübes, weißes D.E.R. 332 nach dem Walzen (ohne Zeolithpartikel)
rechts: ungewalztes D.E.R. 332 (ohne Zeolithpartikel) nach 2-wöchiger Lagerung bei RT, (s. auch [35])

Darüber hinaus wird festgestellt, dass gewalztes, festes D.E.R. 332 durch ein Erwärmen über seine Schmelztemperatur seine Ausgangseigenschaften zurückerhält. TGA-Experimente an flüssigem und nach dem Walzen festem D.E.R. 332 unter Stickstoffatmosphäre zeigen keinen Unterschied zwischen beiden Proben - vgl. Abbildung 6.6.

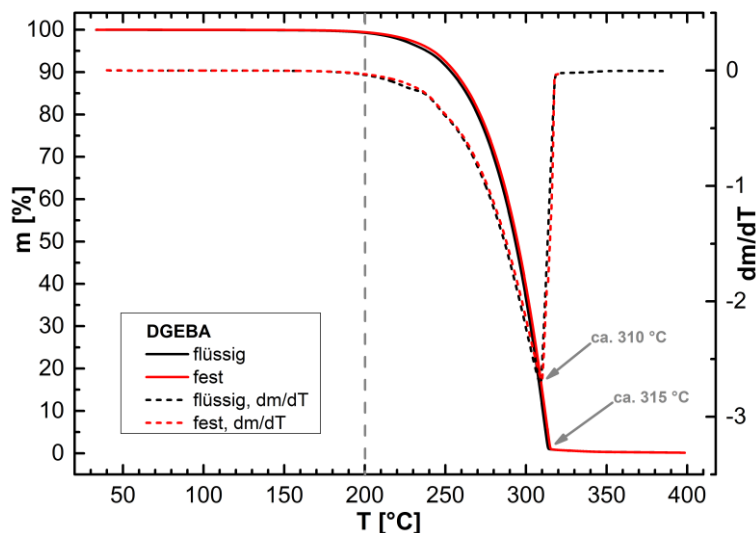


Abbildung 6.6: TGA-Kurven sowie deren Ableitungen dm/dT für flüssiges und festes D.E.R. 332 [35]

Des Weiteren werden drei verschiedene D.E.R. 332-Proben kalorisch charakterisiert. Dazu werden eine frisch aufgeschmolzene, flüssige Probe, eine frisch gewalzte und eine erstarrte Probe gemessen. Für jeden Probentyp flüssig (vgl. Abbildung 6.7, links), zäh (vgl. Abbildung 6.7, rechts) und fest (vgl. Abbildung 6.8) verlaufen der zweite (rot) und dritte (blau) Heizlauf deckungsgleich. Ebenso verlaufen alle drei Kühlläufe (gestrichelt) konform. In den Heizläufen der drei Proben lässt sich ein Glasübergang (-37 °C bis -12 °C) mit einer leichten Enthalprietardation verzeichnen.⁸⁴ Bezüglich der Breite des Glasüberganges kann kein Unterschied zwischen den verschiedenen Proben festgestellt werden.

Der erste Heizlauf enthält wichtige Informationen über die Vorgeschichte der Probe und weicht daher von den anderen Heizläufen ab. Im Vergleich zur flüssigen Probe zeigt das zähe D.E.R. 332 (30 min nach dem Walzen, vgl. rechte Abbildung 6.7) zudem ein Schmelzereignis im ersten Heizlauf (22 °C bis $49,5\text{ °C}$, mit $T_m \approx 38\text{ °C}$ und $\Delta H_m \approx 0,8\text{ J/g}$). Die zähe Probe lag also vor dem ersten Aufheizen in einem teilkristallinen Zustand vor.⁸⁵

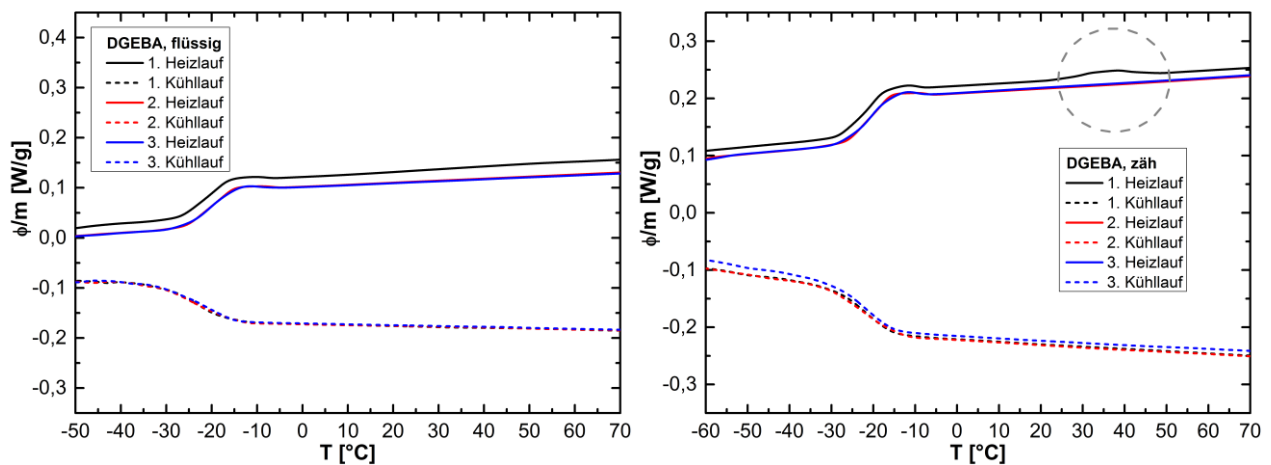


Abbildung 6.7: links: DSC-Plot des aufgeschmolzenen, flüssigen und ungewalzten D.E.R. 332 [35]
rechts: DSC-Plot des milchig zähen D.E.R. 332 ca. 30 min nach dem Walzen [35]

Abbildung 6.8 veranschaulicht die kalorischen Eigenschaften des D.E.R. 332 ca. zwölf Stunden nach dem Walzen. Der erste Heizlauf weist den bereits erläuterten GÜ sowie ein äußerst deutliches Schmelzereignis (23 °C bis 57 °C , mit $T_m \approx 43\text{ °C}$ und $\Delta H_m \approx 60\text{ J/g}$) auf. Somit kann auch hier Teilkristallinität nachgewiesen werden.⁸⁶ Das Schmelzereignis der festen Probe ist allerdings breiter als jenes der zähen Probe und auch zu höheren Temperaturen verschoben. Die feste Probe enthält

⁸⁴ Im Bereich der Enthalprietardation (lokales Maximum am Ende des GÜ) wird durch stabile Nicht-Gleichgewichtszustände in der amorphen Phase hervorgerufen. Das abrupte Einsetzen der kooperativen Beweglichkeit erfordert in diesen Bereichen mehr Energie.

⁸⁵ Die drei Kühlläufe sowie der zweite und dritte Heizlauf zeigen kein Kristallisations- oder Schmelzereignis, da die Probe bei einer Kühlrate von -10 K/min keine Zeit zur Kristallisation hat.

⁸⁶ Auch hier ist in den drei Kühlläufen sowie im zweiten und dritten Heizlauf keine Kristallisation und kein Schmelzereignis zu sehen. Die Probe hatte bei dieser Kühlrate keine Zeit zu kristallisieren.

folglich größere Kristallite, welche erst bei höheren Temperaturen schmelzen. Zusätzlich ist die Schmelzenthalpie in der festen Probe (ca. 60 J/g) deutlich höher als in der zähen Probe (ca. 0,8 J/g). Daraus wird ersichtlich, dass der Anteil an kristalliner Phase in der festen Probe größer ist.

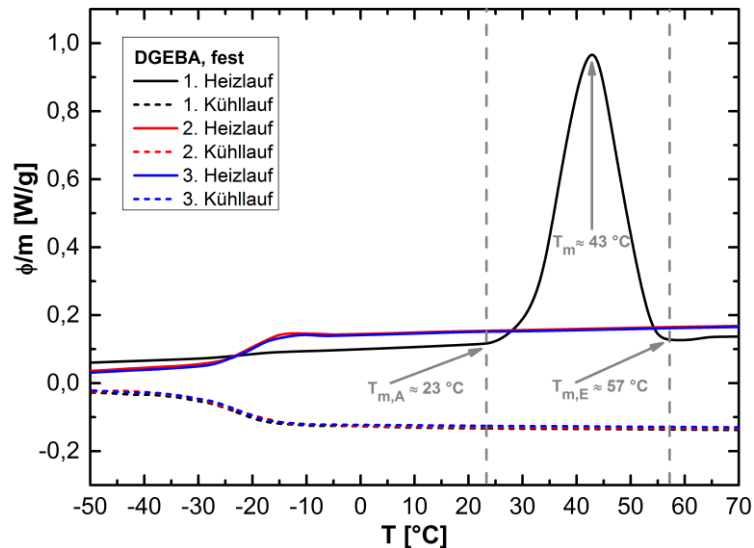


Abbildung 6.8: Kalorische Charakterisierung des festen, weißen D.E.R. 332 ca. zwölf Stunden nach dem Walzen [35]

Mithilfe der DSC-Ergebnisse können die Trübung während des Walzens sowie das Erstarren auf eine Kristallisation des Epoxidharzes zurückgeführt werden. Die Kristallisation setzt dabei auf dem Dreiwalzwerk ein und schreitet in den darauffolgenden Stunden fort. Dieser Effekt wird auch für Zeolith-gefülltes D.E.R. 332 beobachtet.

Es stellt sich die Frage, welche(r) Faktor(en) während des Walzprozesses für die beschleunigte Kristallisation verantwortlich sind. In der Literatur [4, 35] wird nachgewiesen, dass kondensiertes Wasser in der Lage ist, einen derartigen Effekt hervorzurufen. Es sei jedoch wieder angemerkt, dass die gesamte Probenpräparation unter getrockneter Luft in einem Handschuhkasten erfolgt (Taupunkt ≈ -65 °C). Daher wird kondensiertes Wasser als Ursache ausgeschlossen. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, dass kleine Luftblasen als Keime für die Kristallisation wirken. Allerdings werden die D.E.R. 332-Proben direkt nach dem Walzen für 25 min in der Schleuse des Handschuhkastens evakuiert. Deswegen wird auch dieser Aspekt ausgeklammert. Schließlich ist eine scherinduzierte Kristallisation des D.E.R. 332 vorstellbar. Dennoch gibt es hierfür nur indirekte Nachweise. Es konnte kein Experiment durchgeführt werden, welches den Walzprozess exakt nachbildet. Wegen der beschriebenen Beobachtungen werden alle D.E.R. 332 Proben sowie die Nanosuspension nach der Präparation für 30 min im Trockenschrank bei 60 °C gelagert, um die entstandenen Kristallite aufzuschmelzen. Eine Ausnahme stellen nur die TEM-Proben dar, da diese im festen Zustand vorliegen müssen. Für die beiden anderen Monomere werden keine Auffälligkeiten während der Probenpräparation beobachtet.

Verteilung der Nanozeolithpartikel in D.E.R. 332:

Um Einzelheiten über die Partikeldispersierung zu erfahren wird das TEM verwendet. Infolge der Scherkristallisation des D.E.R. 332 während der Einarbeitung der Zeolithpartikel befinden sich diese Proben zu Untersuchungsbeginn im festen Aggregatzustand. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der reinen Zeolithpartikel sind zum Vergleich in Abschnitt 4.2.2 dokumentiert.⁸⁷ Abbildung 6.9 zeigt zwei elektronenmikroskopische Aufnahmen einer teilkristallinen Nano-suspension, die 3 m% Zeolithpartikel im D.E.R. 332 enthält. In der Matrix fallen Agglomerate aus kleinen, kantigen Partikeln auf. Diese erscheinen dunkler als der Rest der Probe, da sie aus Elementen mit einer höheren Kernladungszahl bestehen und somit die Elektronen stärker ablenken. Diese Partikel lassen sich aufgrund ihrer Größe, Struktur und Kontrastfarbe den Zeolithpartikeln zuordnen. Es wird deutlich, dass eine gleichmäßige Verteilung überwiegt. Es gibt nur wenige kleine Agglomerate mit einem durchschnittlichen Durchmesser von weit unter 1 μm .

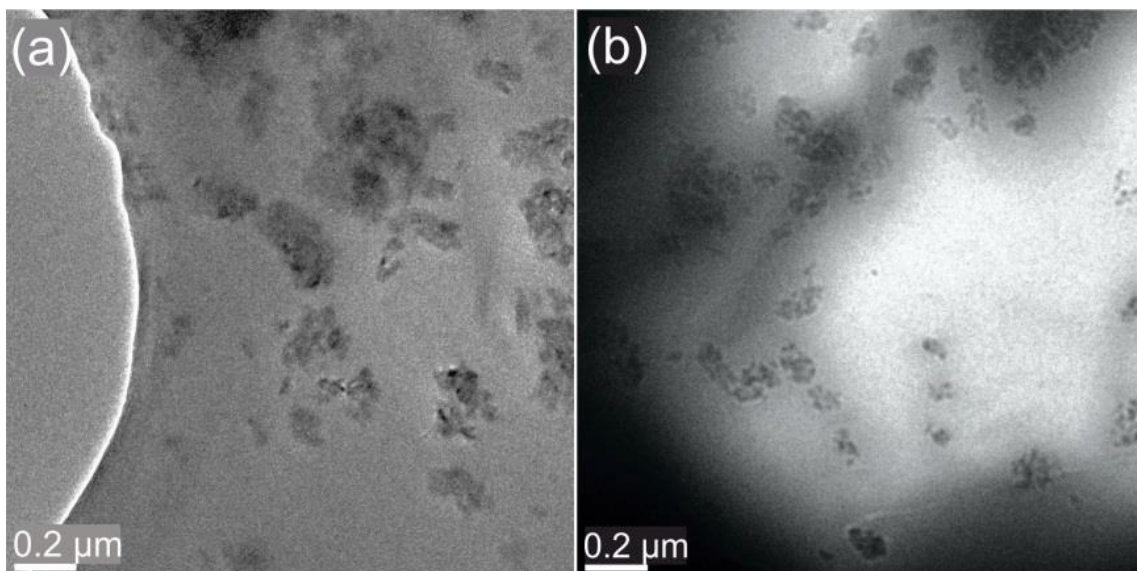


Abbildung 6.9: TEM-Aufnahmen von D.E.R. 332 mit 3 m% Zeolithpartikeln, Maßstab 200 nm

Anmerkungen zu den TEM-Aufnahmen:

Ferner sind in Abbildung 6.10 die TEM-Bilder einer Probe aus D.E.R. 332 mit 10 m% Zeolithpartikeln dargestellt. In Abbildung (a) überlagern sich mehrere Mikrotomschnitte. Im Randbereich der Probe können trotzdem Nanopartikel (kleine schwarz-graue Punkte) identifiziert werden. Aufgrund des höheren Zeolithgehalts in der Probe ist auch auf der TEM-Aufnahme eine höhere Partikelkonzentration zu beobachten. Demnach bestätigt sich der Eindruck einer gleichmäßig dispergierten Probe. Abbildung 6.10 (b) zeigt einen Mikrotomschnitt aus der gleichen Probe, welcher zu einem späteren Zeitpunkt der TEM-Untersuchung aufgenommen wurde. Es wird das generelle Problem deutlich, dass die D.E.R. 332-Matrix unter dem Elektronenstrahl schmilzt.

⁸⁷ Die Aufnahmen entstanden am Leibniz Institut für neue Materialien in Saarbrücken, wobei Frau Aude Haettich an dieser Stelle für Ihre Unterstützung gedankt sei.

Die teilkristallinen Mikrotomschnitte aus *ungefülltem* D.E.R. 332 schmelzen hingegen *nicht* unter dem Elektronenstrahl. Dies kann auf eine stärkere Absorption der Elektronen und / oder ein verändertes Schmelzverhalten der Monomerkristallite in der teilkristallinen Nanosuspension zurückzuführen sein. Der Einfluss der Zeolithpartikel auf das Schmelzverhalten des teilkristallinen D.E.R. 332 wird in Abschnitt 7.1.4 detaillierter untersucht.

Das Schmelzereignis erschwert die Charakterisierung immens, weil die Zeolithpartikel verklumpen oder durch die Maschen des Kupfernetzes fallen. Ihre Verteilung kann folglich nicht mehr beurteilt werden. Von der Probe mit 10 m% an Zeolithpartikeln konnte nur eine geeignete Aufnahme gemacht werden (vgl. Abbildung 6.10 (a)). Es wird beobachtet, dass die Proben umso langsamer schmelzen, je größer die Schichtdicke des Mikrotomschnittes ist. Die Obergrenze liegt jedoch bei 50 nm, denn sonst kann der Elektronenstrahl die Probe nicht mehr durchdringen. Außerdem schmelzen die Proben umso schneller, je mehr Zeolithpartikel enthalten sind.

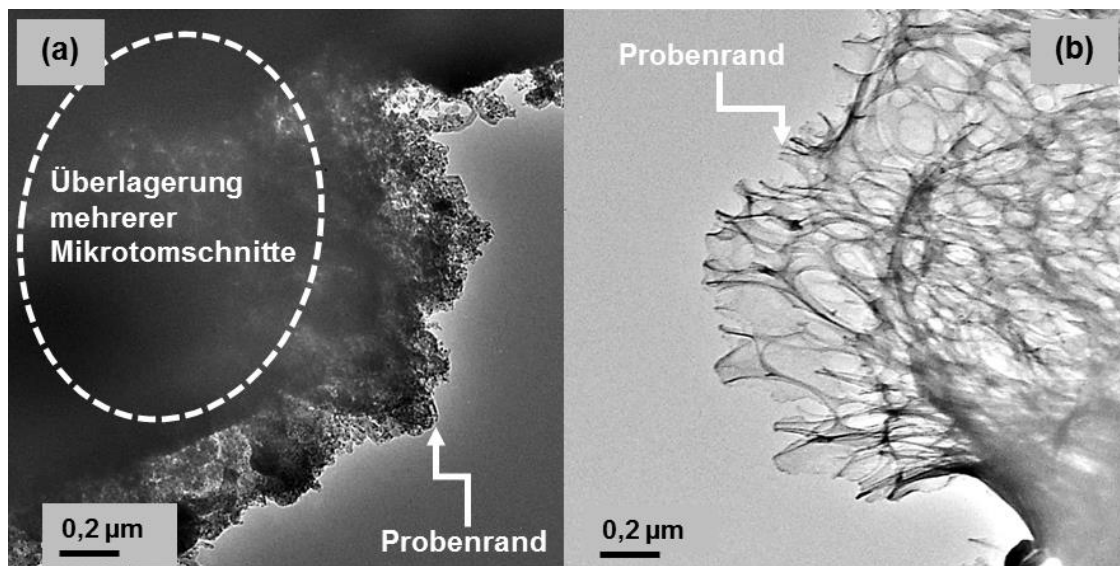


Abbildung 6.10: TEM-Aufnahmen von D.E.R. 332 mit 10 m% Zeolithpartikeln, Maßstab 20 nm (s. auch [35])
Problem: Proben mit hohem Zeolithgehalt schmelzen (b) (s. auch [35])

6.3 Herstellung der Reaktivsysteme und Verteilung der Zeolithpartikel

In dieser Dissertation werden **fünf verschiedene Präparationsrouten** (vgl. Abbildung 6.11) getestet, um die Partikelagglomeration zu minimieren, ohne die Partikeloberfläche chemisch zu modifizieren. Dazu müssen die anziehenden Kräfte zwischen den Partikeln überwunden werden, weshalb attraktive Wechselwirkungen zwischen den Zeolithpartikeln und dem Matrixmaterial notwendig sind.⁸⁸

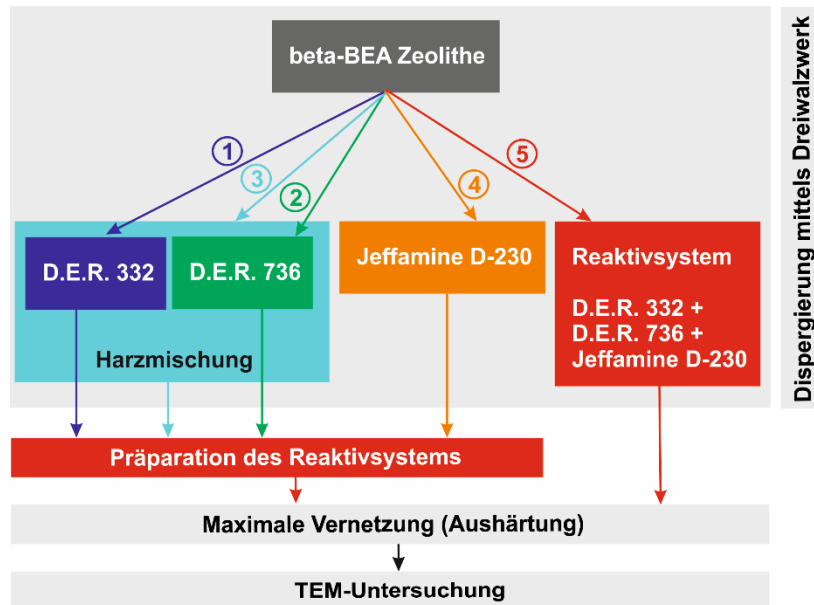


Abbildung 6.11: Verschiedene Präparationsrouten zur Optimierung der Verteilung der Zeolithpartikel

Es werden folgende Vorgehensweisen getestet:

- ① Zeolithearbeitung in D.E.R. 332, dann Präparation des Reaktivsystems
- ② Zeolithearbeitung in D.E.R. 736, dann Präparation des Reaktivsystems
- ③ Zeolithearbeitung in (D.E.R. 332 + D.E.R. 736), dann Präparation des Reaktivsystems
- ④ Zeolithearbeitung in Jeffamine D-230, dann Präparation des Reaktivsystems
- ⑤ Direkte Zeolithearbeitung ins vollständig formulierte Reaktivsystem

⁸⁸ TEM-Aufnahmen zeigen eine zufriedenstellende Partikelverteilung im D.E.R. 332 - Unterkapitel 6.2. Dies bedeutet jedoch nicht, dass sich die Verteilung im vernetzten Epoxid äquivalent verhält. Das Mischen aller Monomere und die sofort einsetzenden chemischen Reaktionen verändern physikalische und chemische Wechselwirkungen. Dies sowie die unterschiedlichen Monomerviskositäten können verschiedene Partikelverteilungen im vernetzten Komposit bewirken.

In Abschnitt 6.3.1 wird anhand von TEM-Aufnahmen überprüft, ob die resultierende Partikelverteilung davon abhängt, in welchem Monomer bzw. Reaktivsystem die thermisch konditionierten Zeolithpartikel eingearbeitet werden.⁸⁹ Zudem wird getestet, ob eine Beladung der thermisch konditionierten Zeolithpartikel mit Jeffamine D-230 möglich ist und, ob dies eine gleichmäßige Zeolithverteilung im vernetzten Komposit begünstigt - Abschnitt 6.3.2. Anhand der TEM-Aufnahmen wird für alle weiteren Probenpräparationen diejenige Route ausgewählt, welche die beste Dispergierung der Zeolithpartikel liefert.

Anmerkung:

Um eine Kontamination der Proben zu vermeiden und um Nebenreaktionen auszuschließen, wird die **gesamte Präparation** in einem **Handschuhkasten** durchgeführt. Dieser wird mit getrockneter Luft gespült (Taupunkt -60 °C bis -69 °C). Das D.E.R. 332 wird vor jeder Verwendung für ca. 45 min bei 80 °C aufgeschmolzen um sicherzustellen, dass keine Kristallite vorliegen (s. Unterkapitel 6.2). Außerdem wird immer eine Epoxidharzmischung hergestellt, die zu 35 m% aus dem aliphatischen D.E.R. 736 und zu 65 m% aus dem aromatischen D.E.R. 332 besteht. Dazu wird stets der stöchiometrische Anteil an H-Atomen aus dem Vernetzer (Jeffamine D-230) hinzugegeben. Alle Zeolithpartikel werden thermisch konditioniert (s. Unterkapitel 4.3). Die Präparation der TEM-Proben erfolgt nach der Beschreibung in Unterkapitel 3.4. Die **Vernetzungsbedingungen** sind für alle Proben gleich. Sie reagieren 7 d im Handschuhkasten bei 20-25 °C und zusätzlich 7 d bei 80 °C (Taupunkt jeweils mindestens -60 °C). Die Auswahl dieser Bedingungen wird anhand der Ergebnisse in Kapitel 8 verständlich. Wirtschaftlich interessantere Vernetzungsbedingungen wurden ebenfalls betrachtet, und die entsprechenden Beobachtungen befinden sich im Anhang (s. Kapitel 12).

⁸⁹ Eine Untersuchung der Partikelverteilung mittels **Röntgenmikrotomographie** wäre sehr interessant, wobei derartige Untersuchungen aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden konnten.

6.3.1 Verteilung thermisch konditionierter Zeolithpartikel

Route 1: - vgl. Abbildung 6.12

Zuerst wird überprüft welche Partikelverteilung im vernetzten Komposit erhalten wird, wenn die Partikel im hochviskosen, aromatischen Epoxidharz D.E.R. 332 dispergiert werden. Die Partikel werden also im D.E.R. 332 gemischt und gewalzt (s. Unterkapitel 6.2). Diese Suspension wird verwendet, um das reaktive Komposit herzustellen. Hierzu werden die entsprechende Menge an D.E.R. 736 sowie der stöchiometrische Anteil an H-Atomen (Vernetzer) hinzugegeben, mit einem Magnetrührer gemischt und in TEM-Formen gegossen. Die Vernetzung folgt wie zuvor beschrieben. Abbildung 6.13 zeigt die resultierende Verteilung von 5 m% Zeolithpartikeln in der vernetzten Polymermatrix „EP_{nanos}“. Auffallend sind die großen Zeolithagglomerate in der Polymermatrix in einer Größenordnung mit bis zu mehr als zehn Mikrometern. Im Vergleich dazu wurde im reinen D.E.R. 332 eine gleichmäßige Partikelverteilung gefunden (Abbildung 6.9, $\varnothing_{\text{Agglomerat}} < 1 \mu\text{m}$). Durch das Aufschmelzen der teilkristallinen Nanosuspension aus D.E.R. 332 + Zeolith und / oder das Beimischen der anderen Komponenten kommt es zu einer ausgeprägten Agglomeration der Nanopartikel. Präparationsroute 1 ist also nicht zielführend.

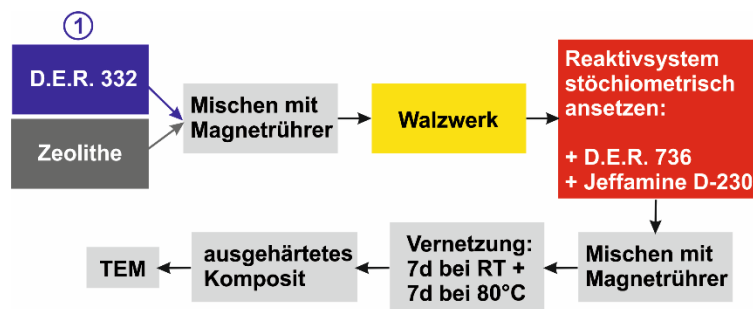


Abbildung 6.12: Route 1; die Nanosuspension aus Zeolithpartikeln und D.E.R. 332 wird gewalzt

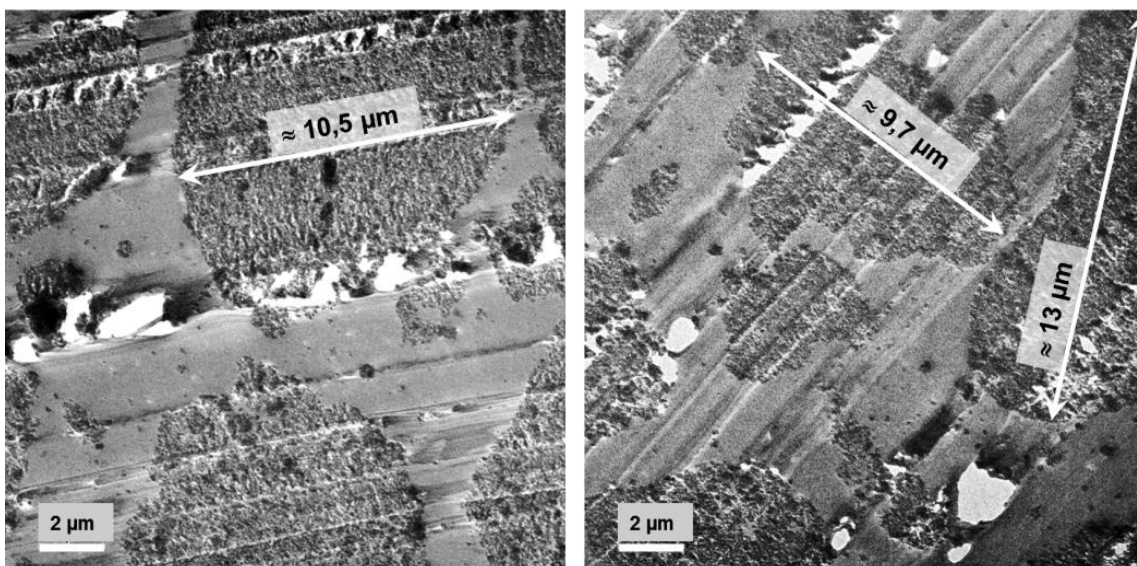


Abbildung 6.13: Verteilung von 5 m% Zeolithpartikeln in der Polymermatrix; Dispergierung der Partikel im D.E.R. 332

Route 2: - vgl. Abbildung 6.14

Es stellt sich als nächste Frage, welche Partikelverteilung im ausgehärteten Komposit vorliegt, wenn die Zeolithpartikel in einem Epoxidharz mit niedrigerer Viskosität dispergiert werden. Daher werden die Zeolithpartikel in Prozessroute 2 im niedrigviskosen, aliphatischen Epoxidharz D.E.R. 736 dispergiert. Die Nanosuspension aus D.E.R. 736 und Zeolith wird gemäß der Beschreibung in Unterkapitel 6.2 gewalzt. Anschließend wird diese Nanosuspension verwendet, um das reaktive Komposit herzustellen. Dazu werden die entsprechende Menge an aromatischem D.E.R. 332 sowie der stöchiometrische Anteil an reaktiven H-Atomen aus dem Vernetzer untergerührt und in TEM-Formen gegossen. Die Vernetzung erfolgt unter den zuvor beschriebenen Bedingungen. Abbildung 6.15 zeigt die Verteilung von 5 m% Zeolithpartikeln in der Polymermatrix, wenn die Partikel mittels Walzwerk im D.E.R. 736 dispergiert werden. Die Agglomeratgröße (\varnothing bis zu 6 μm) ist kleiner als zuvor (Route 1), aber dennoch nicht zielführend. Das Beimischen der restlichen Monomere verursacht eine auffällige Agglomeration.

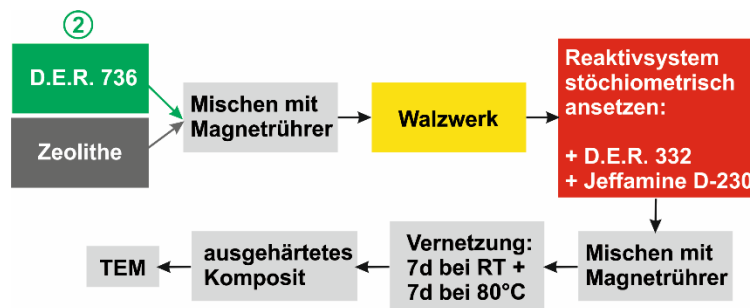


Abbildung 6.14: Route 2; die Suspension aus Zeolithpartikeln und D.E.R. 736 wird gewalzt

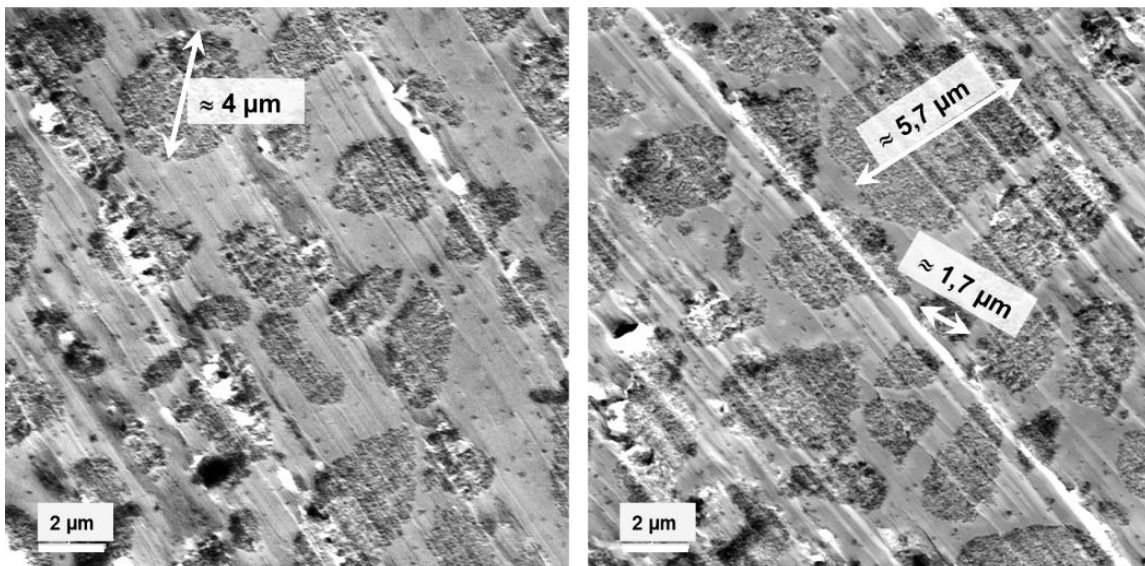


Abbildung 6.15: Verteilung von 5 m% Zeolithpartikeln in der Polymermatrix; Dispergierung der Partikel im D.E.R. 736

Route 3: - vgl. Abbildung 6.16

Da die beiden Epoxidharze D.E.R. 332 und D.E.R. 736 zur Entmischung neigen, könnte es hilfreich sein, wenn das zweite Harz nicht erst nach der Dispergierung der Zeolithpartikel hinzugegeben wird. Aus diesem Grund wird der Zeolith in Prozessroute 3 in der Harzmischung aus 65 m% D.E.R. 332 und 35 m% D.E.R. 736 mit dem Dreiwalzwerk dispergiert. Anhand Abbildung 6.17 wird die Verteilung von 5 m% Zeolithpartikeln in der ausgehärteten Polymermatrix ersichtlich, wenn die Zeolithpartikel mit der Walze in der Harzmischung verteilt werden. Auch in diesem Fall ist der Grad der Dispergierung ungenügend. Die Agglomerate erreichen mittlere Durchmesser bis zu 5 μm und in Einzelfällen sogar bis zu 8 μm . Somit ist es nicht empfehlenswert die Zeolithpartikel in einem Epoxidharz oder einer Epoxidharzmischung zu dispergieren, da die komplexen Wechselwirkungszustände durch die Zugabe des Amins zur Agglomeration der Nanopartikel führen.

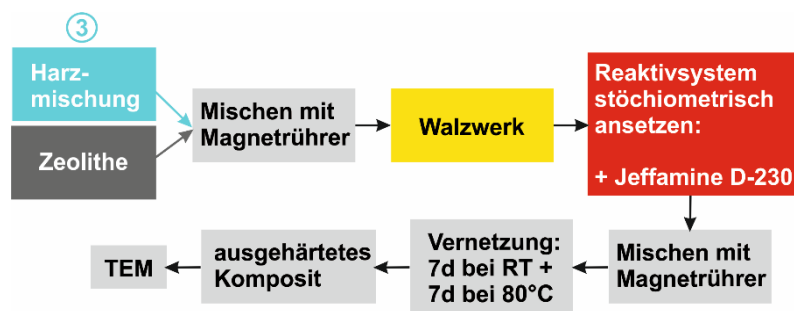


Abbildung 6.16: Route 3; die Suspension aus Zeolithpartikeln und der Harzmischung wird gewalzt

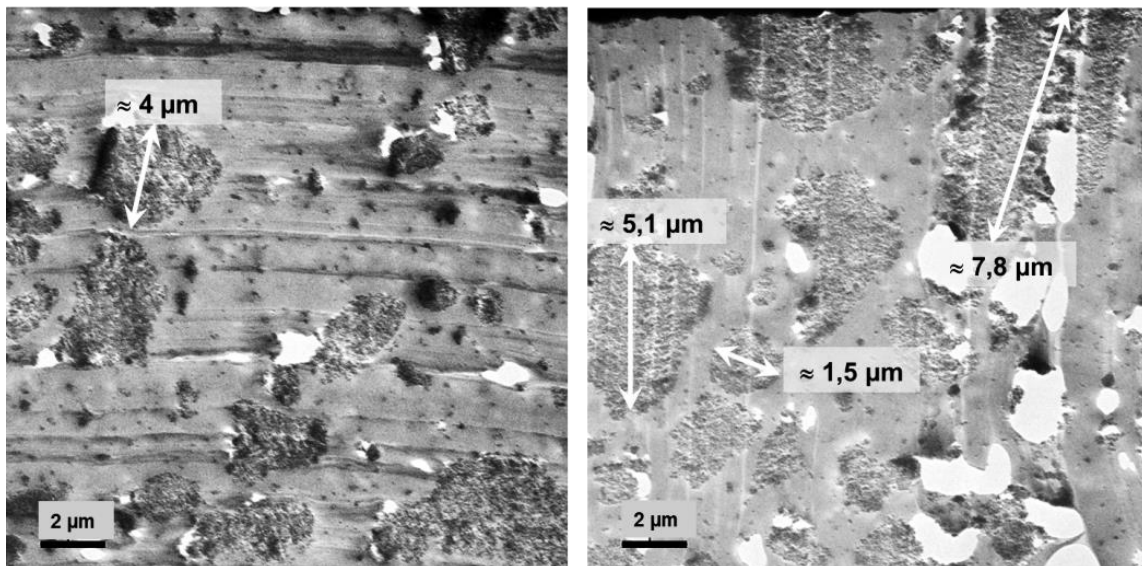


Abbildung 6.17: Verteilung von 5 m% Zeolithpartikeln im Polymer; Dispergierung der Partikel in der Harzmischung

Route 4: - vgl. Abbildung 6.18

Die Routen 1-3 haben gezeigt, dass die Zugabe des Härter zur Agglomeration der Zeolithpartikel führt. Die Epoxid-Zeolith Wechselwirkungen sind also nicht stark genug, um eine Agglomeration der Nanozeolithpartikel im Reaktivsystem zu verhindern. Daher wird nachfolgend überprüft, ob beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen und Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen den primären Aminogruppen und den Säurezentren der Zeolithpartikel eine positive Wirkung auf den Grad der Dispergierung besitzen. Die Dispergierung von 5 m% Zeolithpartikeln im ausgehärteten Polymer ist deutlich gleichmäßiger, wenn die Zeolithpartikel mit dem Walzwerk im Amin verteilt werden - Abbildung 6.19. Die Agglomerate erreichen Längen von maximal 3 μm und einen mittleren Durchmesser von unter 1 μm . Es kann also eine signifikante Verbesserung der Partikelverteilung erreicht werden, wenn diese im aminischen Härter dispergiert werden, bevor das Reaktivsystem angesetzt wird. Die Zugabe der Epoxidharzmischung bewirkt dann keine gravierende Agglomeration mehr. Daraus folgt, dass sich eine **stabile Zeolith-Amin Wechselwirkung** ausgebildet hat.

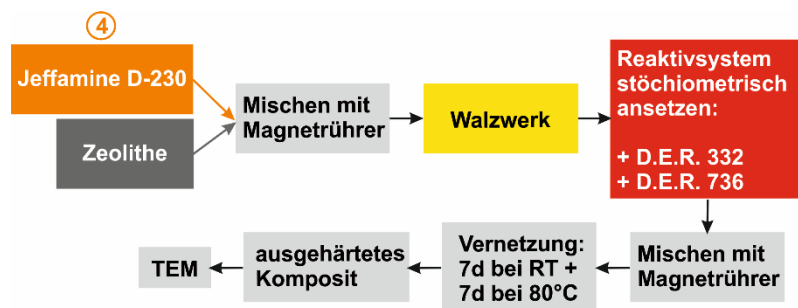


Abbildung 6.18: Route 4; die Suspension aus Zeolithpartikeln und dem aminischen Härter wird gewalzt

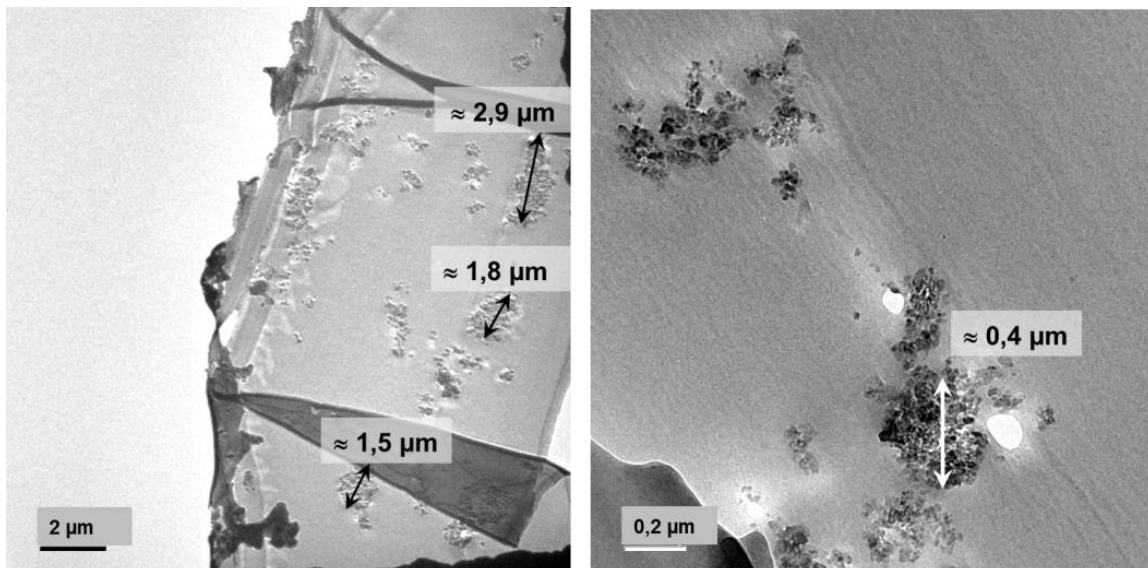


Abbildung 6.19: Verteilung von 5 m% Zeolithpartikeln im Polymer; Dispergierung der Partikel im **aminischen Härter**

Route 5: - vgl. Abbildung 6.20

In diesem Fall werden die Zeolithpartikel direkt im stöchiometrisch angesetzten Reaktivsystem dispergiert. Durch die sofort einsetzenden und fortschreitenden Vernetzungsreaktionen wird der Dispersionsgrad in der Probe „eingefroren“, während es bei der Dispergierung in einem Monomer bei längerer Lagerung (mehrere Stunden) zu einer Sedimentation der Nanopartikel kommt (hier nicht gezeigt). Zudem herrschen so bereits während des Mischens und Walzens die meisten Konkurrenz-sorptionen und Wechselwirkungsprozesse vor, und es wird nicht mit der Zugabe einer weiteren Komponente eine neue, zusätzliche Konkurrenz hinzugefügt.

Zunächst wird das Harzgemisch aus D.E.R. 332 und D.E.R. 736 hergestellt. Da die Harze zur Entmischung tendieren, wird mit einem Magnetrührer ein visuell homogenes Gemisch erzeugt. Anschließend wird der Härter untergerührt, wodurch die in Abschnitt 8.1.1 beschriebenen Vernetzungsreaktionen starten. Das Reaktivsystem wird anschließend in zwei Teile aufgeteilt. Ein Teil wird gewalzt, bevor daraus die Proben des Bulkpolymers (Bulk-EP) durch Abgießen in die PTFE-Formen hergestellt werden. Zu dem anderen Teil werden die thermisch konditionierten Zeolithpartikel hinzugegeben und mit einem Rührer vordispergiert, ehe er auf dem Walzenstuhl homogenisiert wird. Das System kann bei RT-Lagerung bis zu zwölf Stunden lang verarbeitet werden, weshalb Walzen und Gießen der Proben problemlos möglich sind. Für Bulk-EP und EP_{nano} findet jeweils ein Walzdurchlauf statt, wobei der hintere Walzenspalt auf 15 µm und der vordere Spalt auf 5 µm eingestellt sind. Das Nanokomposit wird beispielsweise als EP_{nano10} bezeichnet. D. h. das epoxidbasierte Polymer enthält 10 m% Nanozeolithpartikel. Da beide Probentypen aus demselben Ansatz hervorgehen, ist beim späteren Vergleich der Messungen der Einfluss der Präparation auf die Messergebnisse minimiert.

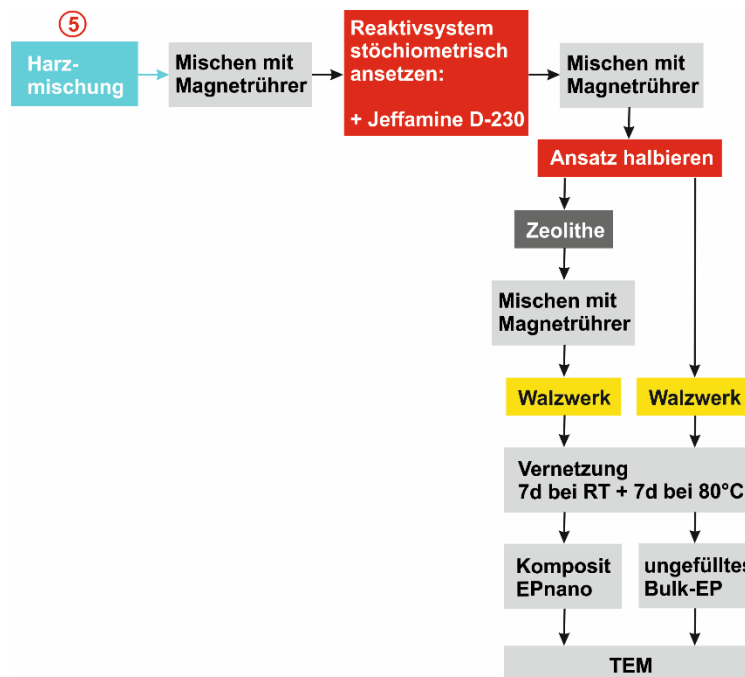


Abbildung 6.20: Route 5; das stöchiometrisch angesetzte Reaktivsystem mit Zeolithpartikeln wird gewalzt

Abbildung 6.21 zeigt die Verteilung von 5 m% Zeolithpartikeln im vernetzten Polymer. Die durchschnittliche Agglomeratgröße ist kleiner als $1 \mu\text{m}$, wobei viele einzeln verteilte Partikel identifiziert werden. Es handelt sich somit um die beste Herstellungsstrategie. Um eine zufriedenstellende Partikelverteilung zu garantieren, werden alle Bulkpolymer- und Kompositproben derart hergestellt.

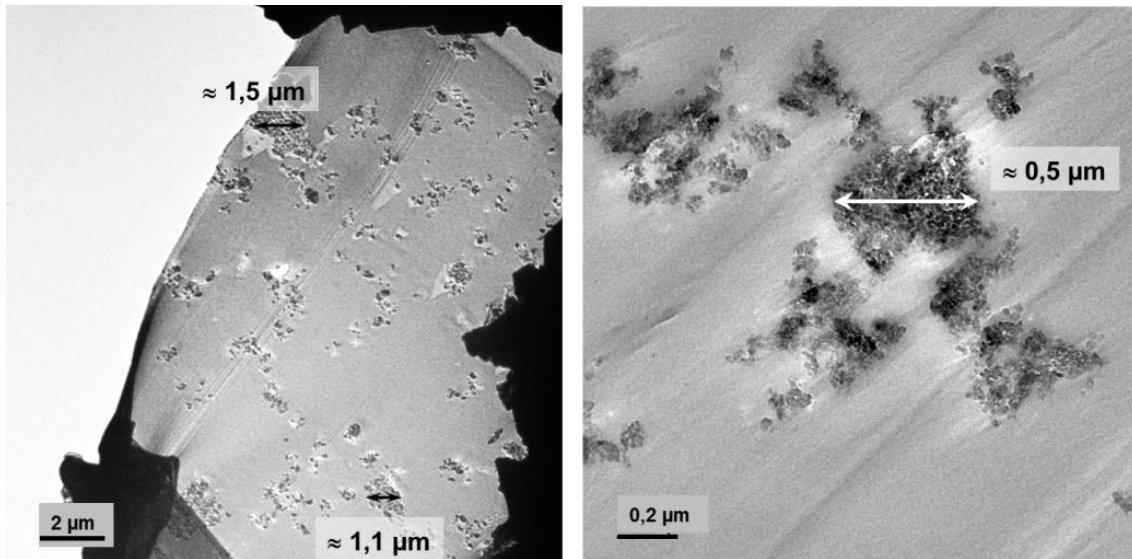


Abbildung 6.21: EP_{nano5}, Verteilung von 5 m% Zeolithpartikeln im Polymer; Partikeldispersierung im **Reaktivsystem**

Nachfolgend sind TEM-Aufnahmen mit variierendem Zeolithgehalt gezeigt (Partikeldispersierung im Reaktivsystem). Abbildung 6.22 zeigt das Komposit EP_{nano10} (10 m% Zeolithpartikel), das für die Untersuchungen in den Kapiteln 8 und 9 verwendet wird. In beiden Fällen ist eine gleichmäßige Verteilung zu verzeichnen (mittlerer $\varnothing_{\text{Agglomerat}} < 1 \mu\text{m}$).

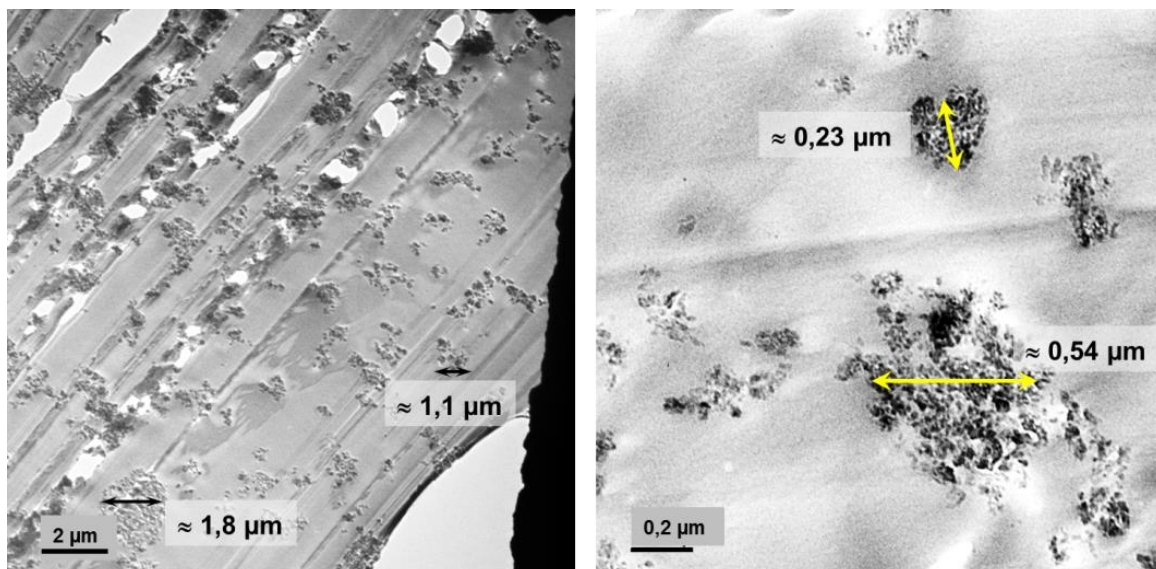


Abbildung 6.22: EP_{nano10}, Verteilung von 10 m% Zeolithpartikeln im Polymer; Partikeldispersierung im **Reaktivsystem**

Mit steigendem Partikelgehalt sind qualitativ mehr Zeolithpartikel und Agglomerate zu erkennen. Dies zeigt sich in Abbildung 6.23 für EP_{nano15}. Insbesondere für EP_{nano20} wird der immense Zeolithgehalt (20 m%) sichtbar. Proben mit einem Zeolithgehalt größer als 10 m% können nur schwer oder gar nicht verarbeitet werden. Ungefülltes Bulk-EP ist in Abbildung 6.25 zu sehen.

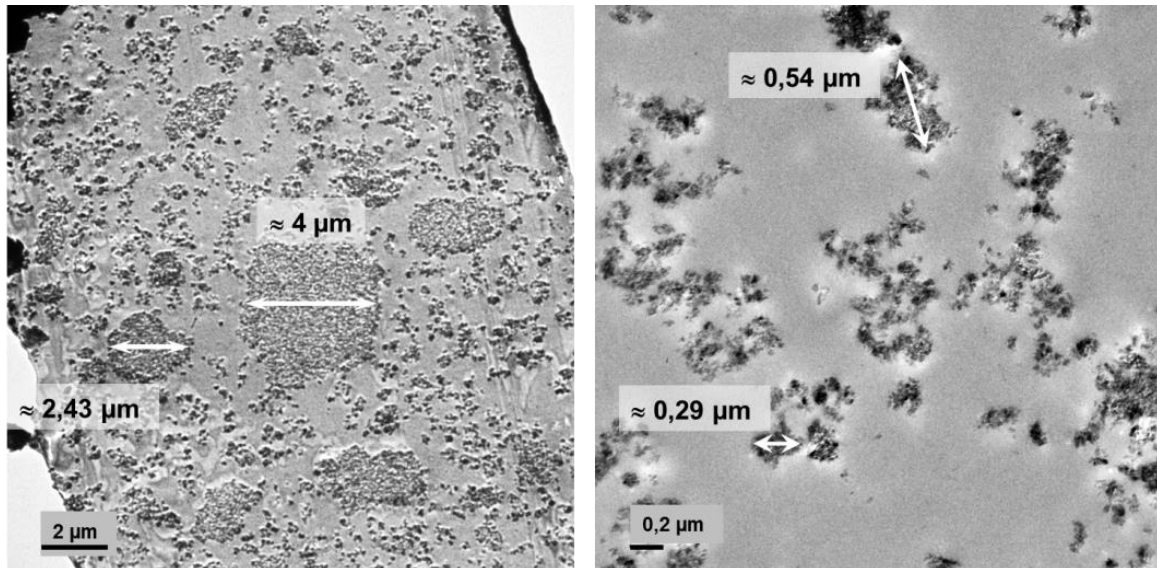


Abbildung 6.23: EP_{nano15}, Verteilung von 15 m% Zeolithpartikeln im Polymer; Partikeldispersierung im **Reaktivsystem**

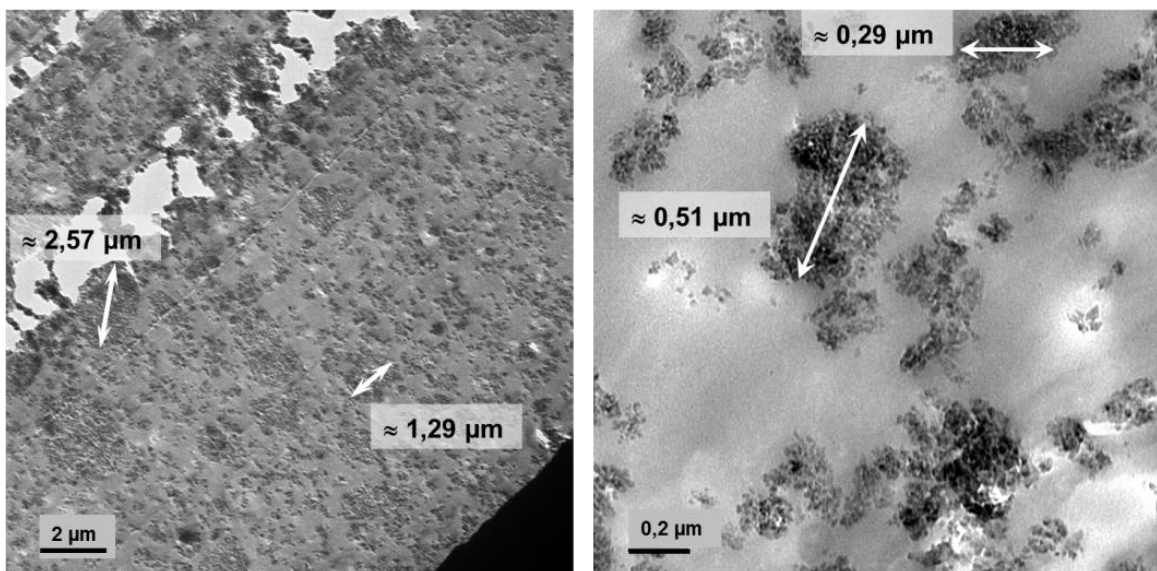


Abbildung 6.24: EP_{nano20}, Verteilung von 20 m% Zeolithpartikeln im Polymer; Partikeldispersierung im **Reaktivsystem**

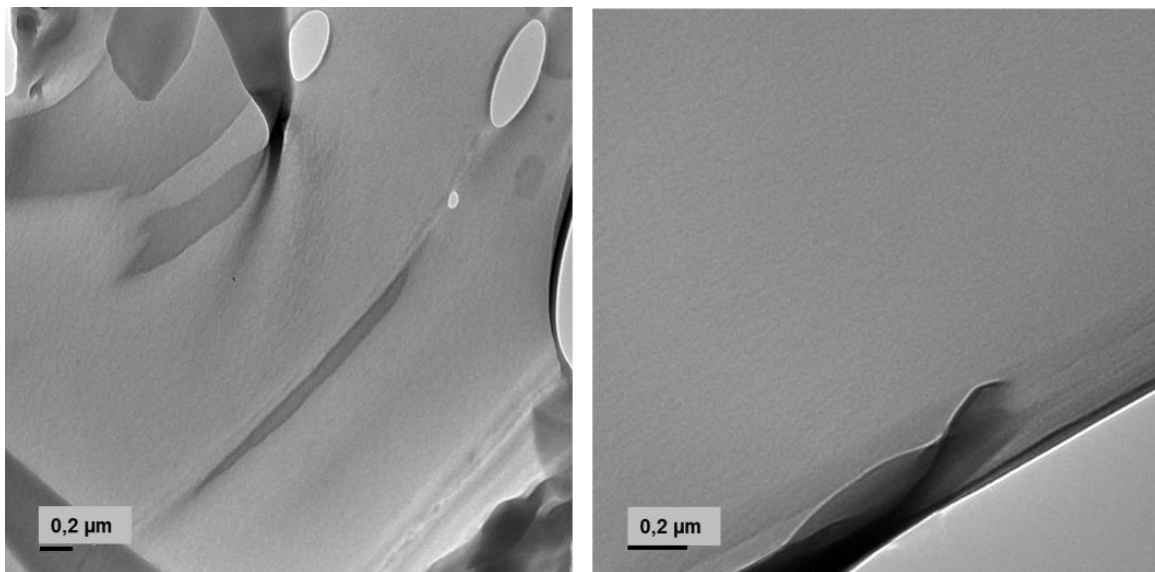


Abbildung 6.25: TEM-Aufnahme des ungefüllten, epoxidbasierten Bulkpolymers (Bulk-EP)

6.3.2 Verteilung Amin-beladener Zeolithpartikel

Die Ergebnisse aus Herstellungsrouten 4 (verbesserte Zeolithpartikelverteilung) zeigen, dass Wechselwirkungen zwischen dem aminischen Vernetzer und den Zeolithpartikeln existieren. Potentielle Wechselwirkungszentren sind die Brønsted-sauren OH-Gruppen des beta-BEA Zeoliths und die Aminogruppen (Brønsted-Basen) des Monomers. Da attraktive Wechselwirkungen die Sorption des Monomers begünstigen, stellt sich die Frage, ob die thermisch konditionierten Zeolithpartikel mit Jeffamine D-230 beladen werden können. Amin-Zeolith Wechselwirkungen können auch die Eigenschaften des vernetzten Komposits beeinflussen, indem sie die Anbindung zwischen den Zeolithpartikeln und Polymernetzwerk verbessern. Deswegen wird auch untersucht, ob die Amin-Beladung der Zeolithpartikel ihre Verteilung im vernetzten Komposit beeinflusst.

Die konditionierten Zeolithpartikel werden vor der Probenpräparation (Route 5, Abbildung 6.20) mit Jeffamine D-230 aus der Dampfphase beladen. Der Aufbau hierfür ist in Abbildung 6.26 dargestellt. Das Amin wird bei einer Temperatur von 50 °C in einem Exsikkator im Handschuhkasten (Taupunkt ≈ -60 °C, gespült mit Argon) verdampft. Eine Zersetzung des Jeffamine D-230 ist dabei nach den Ergebnissen in Abschnitt 7.3.3 ausgeschlossen. Das Zeolithpulver befindet sich in einer Petrischale auf der Keramikplatte des Exsikkators. Durch den geschlossenen Exsikkator reichert sich die Atmosphäre im Exsikkator mit Amindampf an. Sofern attraktive Wechselwirkungen existieren, sorbiert der Zeolith Aminmoleküle. Die Zeolithpartikel werden vier Wochen im Exsikkator gelagert und während dieser Zeit mehrmals umgerührt, damit möglichst viele Partikel in Kontakt mit dem Amindampf stehen und die Sorption zur Sättigung kommt.

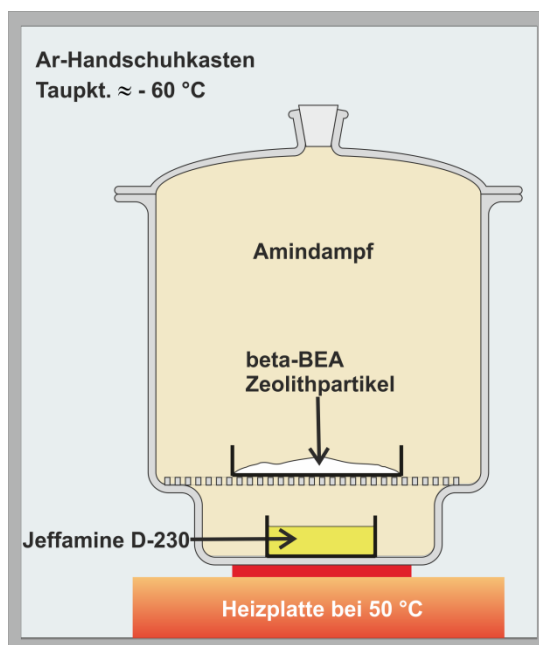


Abbildung 6.26: Aufbau zum Beladen der thermisch konditionierten beta-BEA Zeolithpartikel mit Amindampf

Vor der Präparation des Reaktivsystems wird mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen, dass die Zeolithpartikel mit Amin beladen sind. Hierzu werden die IR-Transmissionsspektren von unbehandelten Zeolithpartikeln, thermisch konditionierten sowie Amin-beladenen Zeolithpartikeln miteinander verglichen. Um die Zeolithpartikel mittels IRS zu charakterisieren, werden sie mit KBr vermengt und als Tablette gepresst. KBr weist im betrachteten Wellenzahlbereich von 400-4000 cm^{-1} keine eigenen Absorptionsbanden auf. Allerdings sorbiert es bereits nach kurzer Zeit an Laborluft Wasser. Die durch das H_2O verursachten Banden (Streckschwingungen zwischen $\sim 2800 - 3900 \text{ cm}^{-1}$ und Deformationsschwingungen bei 1633 cm^{-1}) sind zu berücksichtigen, um eine Fehlinterpretation zu vermeiden – vgl. graues Spektrum, Abbildung 6.27. Zudem sind Banden mit niedriger Intensität, wie bei 1050 cm^{-1} und bei 650 cm^{-1} zu finden. Diese stammen aus Verunreinigungen, die bei der Präparation nicht ausgeschlossen werden können. Die Verkippung der Spektren ist auf den Christiansen-Effekt zurückzuführen, welcher durch Streuung der IR-Strahlung an den unterschiedlichen KBr-Korngrößen verursacht wird [35, 105]. Eine detaillierte Beschreibung der Probenpräparation sowie des Messablaufs kann in [35] nachgelesen werden.

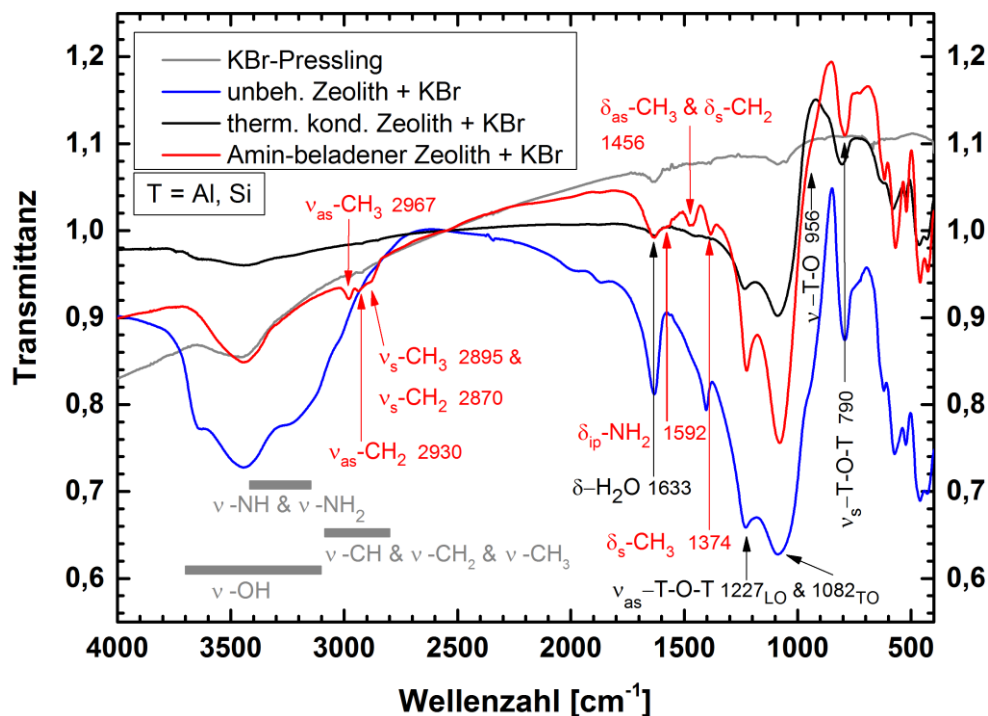


Abbildung 6.27: MIR-Transmissionsspektren: KBr-Pastille (grün), unbehandelter beta-BEA Zeolith + KBr (blau), thermisch konditionierter Zeolith (schwarz), Amin-beladener beta-BEA Zeolith + KBr (rot)

In Abbildung 6.27 sind zudem die Spektren von unbehandelten beta-BEA Zeolithpartikeln (blau), thermisch konditionierten (schwarz) und Amin-beladenen Zeolithpartikeln (rot) gezeigt.⁹⁰ Die Spektren zeigen deutliche Unterschiede. Die Spektren der unbehandelten (blau) und thermisch

⁹⁰ Vor den Probenmessungen wurden Leermessungen ohne Probe (Referenz) durchgeführt. Durch die Quotientenbildung aus Referenz- und Probenspektrum werden die Einflüsse eines schwankenden Gehaltes an gasförmigem CO_2 und H_2O sowie Einflüsse des Messaufbaus minimiert.

konditionierten Zeolithpartikel (schwarz) wurden in Abschnitt 4.3.2.1 bereits ausführlich erläutert. Ein Vergleich des Spektrums der unbehandelten Zeolithpartikel (blau) mit jenem der Amin-beladenen Zeolithpartikel (rot) verdeutlicht einige Unterschiede. Dabei ist die OH-Bande (ca. $3700\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$) der Amin-beladenen Zeolithpartikel deutlich schmaler und besitzt eine andere Form sowie eine niedrigere Intensität. Dies resultiert aus der H_2O -Desorption durch die thermische Konditionierung der Zeolithpartikel vor der Aminbeladung - Abschnitt 4.3.2. Außerdem liegen in diesem Bereich die Streckschwingungen der primären Aminogruppen (3400 cm^{-1} , 3340 cm^{-1}) aus dem sorbierten Jeffamine D-230. Eine exakte Bandenzuordnung ist in diesem Wellenzahlbereich daher nicht möglich.

Die primären Amine im Vernetzer absorbieren außerdem bei etwa 1592 cm^{-1} sowie 850 cm^{-1} (vgl. Abbildung 6.27). Diese Banden besitzen bereits im unverdünnten Jeffamine D-230 eine viel niedrigere Intensität, als beispielsweise die CH_2 - und CH_3 -Banden. Wegen der Überlagerung mit anderen Banden, der niedrigen Konzentration an Zeolithpulver in der Pastille und somit einer niedrigen Konzentration an sorbiertem Amin ist die Intensität der NH_2 -Banden zu niedrig, um sie in diesem Spektrum sicher zu identifizieren. Lediglich die Bande bei 1592 cm^{-1} könnte als Schulter zu erkennen sein. Die Streckschwingungen der CH_2 - und CH_3 -Gruppen des Jeffamine D-230 können zum Nachweis des Härters herangezogen werden. Im Spektrum der Amin-beladenen Zeolithpartikel sind diese Schwingungen im Bereich von $2930\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$ zu finden, wobei diese in den Spektren der unbehandelten (blau) und der thermisch konditionierten Zeolithpartikel (schwarz) nicht existieren. Darüber hinaus sind die korrespondierenden Deformationsschwingungen der CH_2 - und CH_3 -Gruppen des Jeffamine D-230 bei 1456 cm^{-1} und 1374 cm^{-1} im Spektrum der Amin-beladenen Zeolithpartikel (rot) zu finden. Die identifizierten Molekülgruppen sprechen also eindeutig für eine Sorption des Jeffamine D-230 durch die beta-BEA Zeolithpartikel.

Durch die thermische Konditionierung und kontrollierte Lagerung der Zeolithpartikel werden ausgeprägte CH-haltige Kontaminationen ausgeschlossen. Jene Verunreinigungen, die durch die Präparation der KBr-haltigen Pastille verursacht werden (vgl. grünes Spektrum), absorbieren bei anderen Wellenzahlen und haben zudem eine viel niedrigere Intensität als die Banden, die den CH_2 - und CH_3 -Gruppen des Jeffamine D-230 zugeordnet werden (vgl. auch Unterkapitel 5.3).

Die MIR-Spektren weisen also eine **Amin-Beladung der beta-BEA Zeolithpartikel** und somit **attraktive Amin-Zeolith Wechselwirkungen** nach. Es kann keine genaue Aussage über die Menge des aufgenommenen Monomers getroffen werden. Der Jeffamine D230-Gehalt muss aber mindestens im Prozentbereich liegen, da sich in diesem Bereich die Nachweisgrenze der MIR-Spektroskopie befindet und die Substanz mit dieser Messmethode sonst nicht nachweisbar wäre. Ebenfalls kann nicht bestimmt werden, ob das Amin an der inneren / externen Oberfläche der Zeolithpartikel sorbiert ist. In Abschnitt 7.3.1 werden die Argumente gelistet, die für eine Sorption an allen Zeolith-Oberflächen sprechen. Ferner ist unklar, ob das Jeffamine D-230 bei der weiteren Verarbeitung sorbiert bleibt, oder im Reaktivsystem wegen Konkurrenzwechselwirkungen desorbiert.

Anmerkung zur Stöchiometrie des Reaktivsystems:

In dieser Arbeit werden alle Reaktivsysteme stöchiometrisch angesetzt. Für das Komposit mit Amin-beladenen Zeolithpartikeln kann die Menge an Amin, die von den Zeolithpartikeln sorbiert wurde, nicht berücksichtigt werden. Durch die Zugabe des beladenen Zeoliths kommt es zu einem Überschuss an Vernetzer, falls das vom Zeolith sorbierte Amin während der Vernetzung freigesetzt wird. Wenn Amin vom Zeolith desorbiert, werden am Ende der Aushärtung teilweise oder vollständig unreaktierte Amine im Netzwerk vorliegen. Solche strukturellen Diskontinuitäten können die Eigenschaften des vernetzten Komposits maßgeblich beeinflussen. Dieser Aspekt wird hier nicht weiter untersucht.

Hinweis:

Das ungefüllte Bulk-EP ist gelblich-orange und transparent – vgl. Abbildung 6.28, a). Das Komposit mit thermisch konditionierten Zeolithpartikeln besitzt grundsätzlich dieselbe Farbe wie das Bulk-EP. Das Komposit ist hingegen opak, wodurch die gelbe Farbe deutlich intensiver erscheint (Abbildung 6.28, b). Diese Farbgebung ist im Komposit mit Amin-beladenen Zeolithpartikeln (Abbildung 6.28, c) noch stärker ausgeprägt als in Bild b). Diese Beobachtung *kann* einen ersten Hinweis für einen Aminüberschuss (überstöchiometrischer Anteil an H-Atomen) darstellen. Dieser Aspekt sollte in zukünftigen Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie überprüft werden. In diesem Zusammenhang könnte auch der Frage nachgegangen werden, ob die thermisch konditionierten Zeolithpartikel bewirken, dass ein Teil des Amins nicht mit den EP-Harzen reagiert.

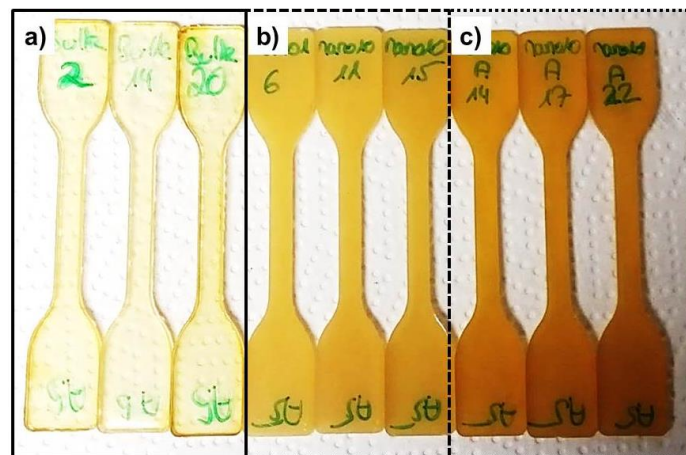


Abbildung 6.28: a) Ungefülltes Bulk-EP
 b) Komposit EP_{nano10} = Epoxid mit 10 m% thermisch konditionierten Zeolithpartikeln
 c) Komposit EP_{nano10A} = Epoxid mit 10 m% Amin-beladenen Zeolithpartikeln

Verteilung Amin-beladener beta-BEA Zeolithpartikel im vernetzten Polymer:

Route 3 modifiziert:

Die Zeolithpartikel wurden in Prozessroute 3 in der Harzmischung aus 65 m% D.E.R. 332 und 35 m% D.E.R. 736 dispergiert. Es stellt sich heraus, dass diese Variante nicht empfehlenswert ist, da die komplexen Wechselwirkungszustände durch die Zugabe des Amins zur Agglomeration der Zeolithpartikel führen (Argument für die Existenz von Zeolith-Amin-Wechselwirkungen). Die Amin-Beladung des Zeoliths könnte weiterhelfen, um die Wechselwirkungen zwischen Epoxidharz und Zeolith zu erhöhen und die Verarbeitung gegenüber Route 5 zu vereinfachen. Daher werden in der modifizierten Route 3 die Amin-beladenen Zeolithpartikel in der Harzmischung dispergiert. Die erhaltene Suspension wird, wie in Unterkapitel 6.2 beschrieben, gewalzt. Danach wird der stöchiometrische Anteil an reaktiven H-Atomen aus dem Härter (der vom Zeolith sorbierte Anteil wird ignoriert) untergerührt und der Ansatz in TEM-Formen gegossen.

Anhand Abbildung 6.29 wird die Verteilung von 10 m% Amin-beladenen Zeolithpartikeln in der ausgehärteten Polymermatrix ersichtlich, wenn die beladenen Zeolithpartikel mit der Walze in der Harzmischung verteilt werden. In diesem Fall ist die Dispergierung sehr uneinheitlich. Die beiden TEM-Aufnahmen zeigen zwei Mikrotomschnitte aus einem Ansatz. Die linke Grafik in Abbildung 6.29 zeigt eine ungenügende Dispergierung. Die Agglomerate besitzen einen mittleren Durchmesser $\leq 5 \mu\text{m}$ und weisen in Einzelfällen sogar Längen von ca. $8 \mu\text{m}$ auf. Die Partikelverteilung ähnelt stark dem Endergebnis der unmodifizierten Route 3 - Abbildung 6.17. Dies bedeutet, dass die modifizierte Route 3 keine verbesserte Dispergierung erzielt. Wird allerdings die rechte Grafik in Abbildung 6.29 betrachtet, so zeigt sich eine bessere Partikelverteilung. Der mittlere Agglomeratdurchmesser beläuft sich auf ca. $1 \mu\text{m}$ (einzelne Agglomerate mit $\varnothing \approx 2,5 \mu\text{m}$), wobei auch einzeln verteilte Zeolithpartikel zu erkennen sind. Zusammenfassend ist es jedoch nicht empfehlenswert, Amin-beladene Zeolithpartikel in der Harzmischung zu dispergieren, da die Partikelverteilung stark variiert und die Bildung eines überstöchiometrischen Komposits wahrscheinlich ist.

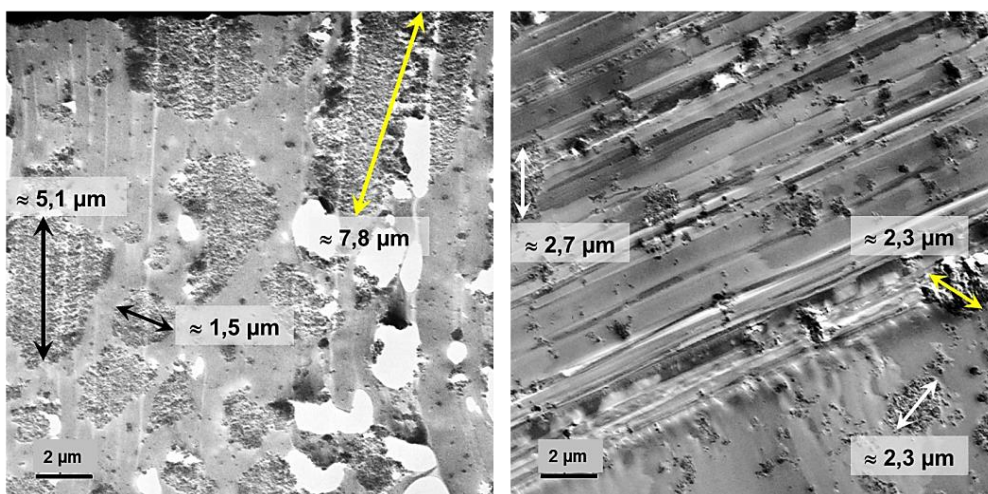


Abbildung 6.29: EP_{nano10A}: Verteilung von 10 m% Amin-beladenen Zeolithpartikeln im Polymer; Dispergierung der Partikel in der Harzmischung (1 Ansatz, 2 Mikrotomschnitte)

Route 5 modifiziert:

Die Amin-beladenen Zeolithpartikel werden im stöchiometrisch angesetzten Reaktivsystem dispergiert. Durch die bereits ablaufenden Vernetzungsreaktionen wird die Verteilung der Partikel in der Probe „eingefroren“. Die resultierende Dispergierung von 10 m% Amin-beladenen Zeolithpartikeln im Polymer ist in den TEM-Aufnahmen in Abbildung 6.30 gezeigt. Es ist eine gleichmäßige Verteilung der Partikel zu erkennen, wobei die durchschnittliche Agglomeratgröße kleiner als $1\ \mu\text{m}$ ist. Zudem sind einzeln verteilte Zeolithpartikel zu beobachten. Die Route 5 (Dispergierung im Reaktivsystem) garantiert somit sowohl für thermisch behandelte als auch für Amin-beladene Zeolithpartikel eine zufriedenstellende Partikelverteilung im vernetzten Polymer.

Die Probenpräparation erfolgt für alle in dieser Arbeit untersuchten Bulk- bzw. Kompositproben nach den gleichen Prozessparametern. Der Unterschied zwischen den Routen „5“ und „5 modifiziert“ besteht also nicht in den Prozessparametern, sondern nur in der Verwendung von thermisch konditionierten bzw. Amin-beladenen Zeolithpartikeln.

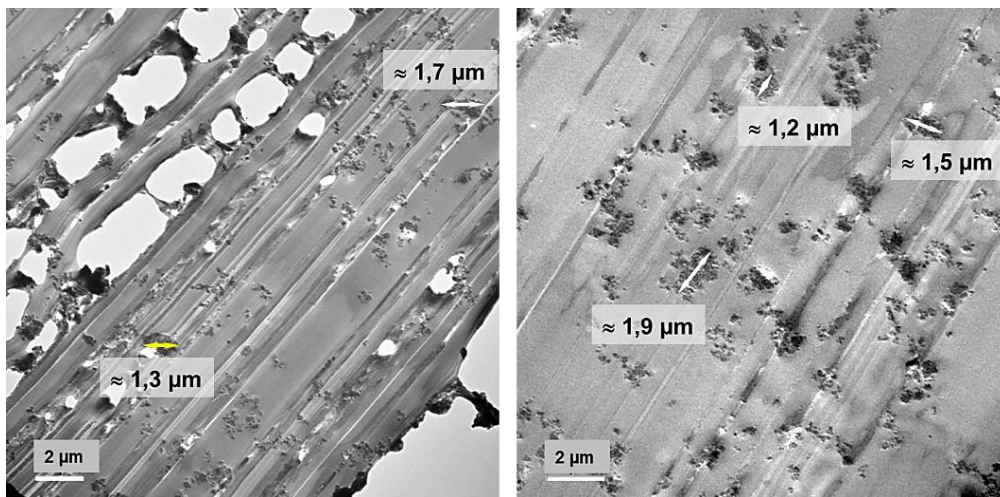


Abbildung 6.30: EP_{nano10A}: Verteilung von 10 m% Amin-beladenen Zeolithpartikeln im Polymer (1 Ansatz) Dispergierung der beladenen Partikel im Reaktivsystem

Anmerkung:

Es sollte aber auch hier bedacht werden, dass wegen der Amin-beladenen Zeolithpartikel die Bildung eines überstöchiometrischen Komposits wahrscheinlich ist.

6.3.3 Fazit zur Partikelverteilung im vernetzten Komposit

Es wurden fünf Präparationsvarianten getestet, um eine zufriedenstellende Verteilung der Zeolithpartikel zu erzielen. Anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen (TEM) wurde diejenige Prozessroute ausgewählt, welche die beste Dispergierung der Zeolithpartikel liefert. In Tabelle 6.2 ist die Beurteilung der erhaltenen Partikelverteilungen zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Beurteilung der erhaltenen Partikelverteilungen: „-“schlecht „+“ gut

beta-BEA Zeolithpartikel	gewalzt in	Dispergierung in EP
thermisch konditioniert	D.E.R. 332	– –
	D.E.R. 736	–
	Harzmischung	–
	Jeffamine D-230	+
	Reaktivsystem	+ +
thermisch konditioniert + Amin-beladen	Harzmischung	nicht reproduzierbar
	Reaktivsystem	+ +

Die individuellen Wechselwirkungen zwischen den beta-BEA Zeolithpartikeln und den Monomeren des Epoxidsystems beeinflussen die Partikelverteilung im vernetzten Verbundwerkstoff. Die Partikelverteilung hängt also davon ab, in welchem Monomer die Nanozeolithpartikel dispergiert werden. Anhand der beobachteten Agglomerationsneigung wird auch deutlich, dass die Affinität zwischen den einzelnen Monomeren und dem Zeolith letztendlich nicht ausreicht, damit im Gesamtsystem keine Agglomeration auftritt.

Mit diesem Wissen bieten sich zwei Vorgehensweisen an, um die Agglomerationsneigung im Komposit zu minimieren. Einerseits können diverse Modifikationen der Zeolithpartikel getestet werden, bis eine ausreichende Zeolith-Monomer Affinität eingestellt wird, die eine Agglomeration unterdrückt. Andererseits kann der Effekt ausgenutzt werden, dass die **fortschreitende Vernetzung im vollständig formulierten Reaktivsystem die Agglomerationsneigung ausbremst**.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Etablierung des Polymernetzwerkes im **Reaktivsystem** eine geeignete Vorgehensweise ist, um der Agglomeration von 5-10 m% an Nanopartikeln im Komposit zu entgegenen. Die durchschnittliche Agglomeratgröße ist < 1 µm, und es existieren viele einzeln verteilte Zeolithpartikel. **Prozessroute 5** garantiert somit eine zufriedenstellende Partikelverteilung, weshalb alle Bulkpolymer- und Komposit-Proben auf diese Art hergestellt werden.

6.3.4 Probengeometrien für Alterungsexperimente und Zugversuche

Nach dem Mischen des ungefüllten Bulk-EP und des Komposits auf dem Dreiwalzwerk werden die Gießformen (vgl. Abbildung 6.31) aus PTFE mit einem Dosierer gefüllt. Weil das Entformen zusätzliche Spannungen in den Proben verursacht, wird anschließend eine thermische Relaxation aller Proben (Auslagerung für mindestens 10 min bei 80 °C) durchgeführt. Dadurch stellt sich ein reproduzierbarer Probenzustand ein.



Abbildung 6.31: Gießformen in einer PTFE-Platte für Zugproben nach DIN53504-S2

Die typische „Schulterstabgeometrie“ nach DIN53504-S2 der in Abbildung 6.31 gezeigten Proben ist in der technischen Zeichnung in der linken Abbildung 6.32 dargestellt. Diese Probengeometrie wird für die Untersuchungen von Wasseraufnahme und –desorption im ausreagierten Bulk-EP sowie im Komposit verwendet - Unterkapitel 9.3. Die Experimente zur Desorption niedermolekularer Netzwerkbestandteile (vgl. Abschnitte 9.3.3 und 9.3.4) nutzen ebenfalls diese Probengeometrie. Für die Charakterisierung der physikalischen Alterung sowie der mechanischen Eigenschaften im Zugversuch (Unterkapitel 9.4) werden taillierte Zugproben (s. rechte Abbildung 6.32) eingesetzt. Diese Probenform wurde ausgewählt, damit während der Messung die maximalen Spannungen und Dehnungen sowie der Bruch in der Probenmitte, also im Bereich des kleinsten Querschnitts, auftreten. In diesem Bereich der Probe erfolgt die optische Messung der Längen- und Breitenänderung während der Zugversuche. In der rechten Abbildung 6.32 sind die Maße der taillierten Zugprobe gezeigt. Die Probendicke beträgt in beiden Fällen $(2 \pm 0,2)$ mm.

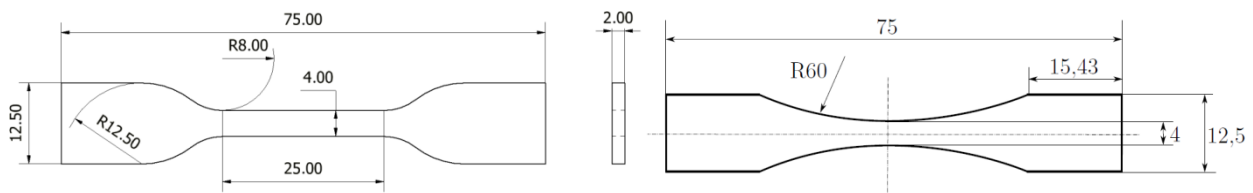


Abbildung 6.32: links: „Schulterstabgeometrie“ für Zugversuche nach DIN53504-S2, Maße in [mm]
rechts: Taillierte Zugproben; Maße in [mm]

7 Interaktionen zwischen Zeolithpartikeln und Monomeren

Um die Eigenschaftsänderungen des nanopartikelgefüllten Reaktivsystems im Vergleich zum ungefüllten Basissystem interpretieren und optimieren zu können, müssen schrittweise verschiedene Teilsysteme analysiert werden. Insgesamt gibt es drei Teilsysteme „Nanosuspensionen“, welche sich jeweils aus den Zeolithpartikeln und einem technischen Monomer zusammensetzen. Es existieren verschiedene Aspekte, die prädestiniert sind, um Wechselwirkungen zwischen den Monomeren und dem beta-BEA Zeolith hervorzurufen (s. Kapitel 4), wobei diese keine Garantie für die Ausbildung physikalischer und / oder chemischer WW darstellen. Ob sich tatsächlich Zeolith-Monomer Interaktionen ausbilden, wird in diesem Kapitel untersucht. In diesem Kontext wird auch betrachtet, ob diese WW zur Ausbildung von Interphasen mit modifizierten Eigenschaften führen.

7.1 D.E.R. 332-Zeolith Nanosuspension

7.1.1 Voraussetzungen für D.E.R. 332-Zeolith Wechselwirkungen

Chemische Oberflächenstruktur:

Wegen des hohen Al-Gehaltes, den Brønsted- und Lewis-sauren Zentren sowie Gitter- und Oberflächendefekten ist der verwendete Zeolithtyp für WW mit anderen Spezies qualifiziert. Die Zeolithoberfläche zeigt lokal gewisse Gemeinsamkeiten mit einer nativen Aluminiumoxidoberfläche. In der Literatur [5, 250-253] zeigten Adsorptionsexperimente, dass unterschiedlichste Epoxidharze nicht mit Metallsubstraten wie z. B. nativen Aluminiumoberflächen oder auch Au-, Cu-, Fe- und Ti-Oberflächen reagieren, sondern physisorbiert werden. Auch eine Reaktion der OH-Gruppen, die bei der Öffnung der Oxiranringe entstehen, mit der Aluminiumoxid-Oberfläche wurde nicht nachgewiesen [5, 250-253]. Da die Si-OH-Zentren des Zeoliths eine niedrigere Aktivität als die Al-OH-Gruppen zeigen (Abschnitt 4.1.2), wird keine chemische Reaktion mit dem Epoxidharz, sondern vielmehr eine Physisorption erwartet.

Verhältnis zwischen Porengeometrie des Zeoliths und der Molekülgröße des DGEBA:

Auch wenn es sich bei D.E.R. 332 nicht um das hochreine Monomer DGEBA sondern um ein technisches Produkt handelt (Unterkapitel 5.1), ist es trotzdem sinnvoll, sich mit dem DGEBA-Molekül zu befassen. Schließlich ist DGEBA der Hauptbestandteil des technischen Produktes und beeinflusst dessen Eigenschaften maßgeblich. In Unterkapitel 4.2 wurde beschrieben, dass der beta-BEA Zeolith Moleküle in seine weitporige Kanalstruktur aufnehmen kann. Es stellt sich also die Frage, ob die Zeolithporen groß genug sind, um DGEBA-Moleküle aufzunehmen. Abbildung 7.1 zeigt die Abstände zwischen ausgewählten Atomen und funktionellen Gruppen sowie die Gesamt-abmessungen einer DGEBA-Konformation (Kraftfeldmodellierung, ChemBio3D Ultra 11.0).

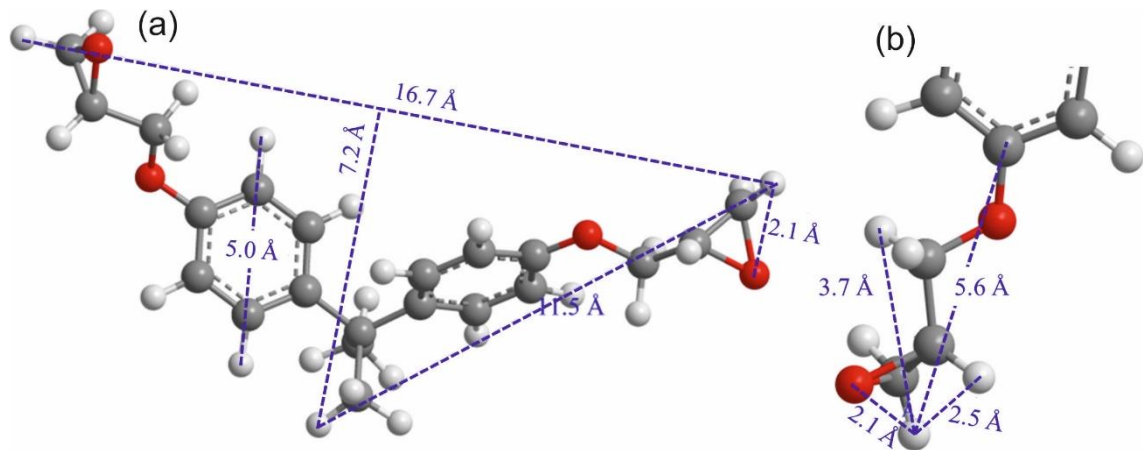


Abbildung 7.1: a) Kraftfeldmodellierung der Struktur und Größe des DGEBA Moleküls b) Detail für die Oxirangruppe. Die roten Kugeln repräsentieren Sauerstoffatome, grau steht für Kohlenstoff und weiß für Wasserstoff

Offensichtlich ist die Monomerlänge von $16,7 \text{ \AA}$ größer als der mit N_2 -Gasadsorption gemessene maximale Porendurchmesser von ca. $13,3 \text{ \AA}$ (Abschnitt 4.2.3). Gravierende Konformationsänderungen ausgenommen, passt das Molekül zwar nicht quer in eine Pore, aber es kann längs in einen Kanal vordringen (Monomerbreite $\approx 7,2 \text{ \AA}$). Es sollte betont werden, dass diese geometrischen Bedingungen für die Sorption von DGEBA-Molekülen in den Poren notwendig, jedoch nicht hinreichend sind. Für die sorptive Immobilisierung von DGEBA in den Poren oder auf der Oberfläche des Zeoliths ist eine spezifische Anziehung zwischen dem Zeolith und DGEBA als treibende Kraft entscheidend.

In die Poren eingedrungene DGEBA-Moleküle können in den durchgeführten Experimenten aber nicht von jenen Molekülen unterschieden werden, die an der Partikeloberfläche haften. Die Situation ist zu komplex, um die Art der Wechselwirkungen ohne lokale Messungen weiter zu klassifizieren. Resultat der sorptiven Immobilisierung sind aber in jedem Falle weniger mobile DGEBA-Moleküle und gegebenenfalls weniger Oxiranringe, die während der Netzwerkbildung zur Verfügung stehen.

Relevanz der Interphase:

Sollten die Zeolithpartikel nicht nur die DGEBA-Moleküle an ihrer unmittelbaren *Grenzfläche*, sondern auch *weiträumig* die Morphologie und Moleküldynamik der Moleküle in der EP-Matrix beeinflussen, so bildet sich eine *Interphasenregion* um die Partikel aus. Der Volumenanteil der Interphasen ist umso größer, je gleichmäßiger die Zeolithpartikel verteilt sind.⁹¹ Die Bedeutung dieser Interphasen für die effektiven Eigenschaften des Nanokomposits wird durch eine einfache geometrische Betrachtung abgeschätzt. Dafür wird nachfolgend der theoretische, mittlere Partikelabstand für eine „ideale“ Verteilung der einzelnen Zeolithpartikel abgeschätzt. Dies gibt eine Vorstellung davon, ob der Einfluss der Interphase im Vergleich zu Bulk-DGEBA relevant sein

⁹¹ Sollte allerdings der Anteil an bulkähnlichem DGEBA deutlich überwiegen, ist es denkbar, dass dieser Zeolitheinfluss nicht detektierbar ist.

könnte. Zu diesem Zweck wird die Dichte des Nanozeoliths ($1,94 \text{ g/cm}^3$) und von D.E.R. 332 ($1,16 \text{ g/cm}^3$) bei 25°C mit einem Pyknometer gemessen. Der durchschnittliche Durchmesser der Primärpartikel beträgt etwa 30 nm - Abschnitt 4.2.2. Für 10 m\% an Zeolithpartikeln im D.E.R. 332 ergibt sich ein Partikelabstand von etwa 73 nm unter Annahme einer kubischen flächenzentrierten Anordnung der als sphärisch angenommenen Partikel. Wenn ein Teil des DGEBA die poröse Struktur des Zeoliths durchdringt, verringert sich der Abstand zwischen den Partikeln weiter. Der geringe Abstand zeigt bereits, dass der Interphasengehalt für die Gesamteigenschaften der Nanosuspension nicht ad hoc vernachlässigt werden sollte. Sollte sich eine Interphase bilden, so wird diese die effektiven Eigenschaften des Komposits beeinflussen. Die Verteilung der Nanopartikel im D.E.R. 332 ist mittels TEM-Aufnahmen in Unterkapitel 6.2 gezeigt. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Komponenten sowie der theoretische Partikelabstand gute Gründe für die Annahme von modifizierten Wechselwirkungen und Interphasen liefern.

7.1.2 Chemische und physikalische Wechselwirkungen

Ungefülltes D.E.R. 332 sowie die Nanosuspension (D.E.R. 332 + 10 m\% Zeolithpartikel) werden mittels IR-ATR-Spektroskopie (p-polarisiertes IR-Licht, Einfallswinkel: 60°) bei 25°C in getrockneter, CO_2 -reduzierter Luft untersucht. Die Messung der Nanosuspension erfolgt 12 h nach der Herstellung (Unterkapitel 6.2), um möglichen Interaktionen zwischen dem D.E.R. 332 und dem Zeolith ausreichend Zeit zu gewähren. Die Lagerung erfolgt währenddessen bei 25°C in getrockneter Luft. Außerdem wird für die Interpretation das *IR-Transmissionsspektrum* des Presslings aus thermisch konditionierten Zeolithpartikeln und KBr hinzugezogen – s. Abschnitt 4.3.2.3. Dieses Spektrum dient dabei nur einem qualitativen Vergleich.

In Abbildung 7.2 sowie in Abbildung 7.3 sind die IR-Spektren der konditionierten Zeolithpartikel (rot), des D.E.R. 332 (schwarz) und der Nanosuspension (D.E.R. 332 + 10 m\% Zeolithpartikeln) (blau) in Abhängigkeit von der Wellenzahl ν gezeigt. Eine ausführliche Diskussion des IR-Spektrums des D.E.R. 332 ist in Unterkapitel 5.1 gegeben. Offensichtlich verschwinden im Spektrum der Nanosuspension im Vergleich zum ungefüllten D.E.R. 332 keine Banden, und es sind auch keine neuen Absorptionsbanden zu beobachten. Die Suspension zeigt nur in den Wellenzahlbereichen $1250\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$ und $850\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ eine Überlagerung von D.E.R. 332-Banden ($\delta\text{-CH}_x$, Phenylen- und Etherbanden) mit denen der Zeolithpartikel ($\nu_{\text{asym-T-O-T}}$ sowie $\nu_{\text{sym-T-O-T}}$ mit $\text{T} = \text{Al, Si}$) - Abbildung 7.3. Im Wellenzahlbereich von $3200\text{-}2700 \text{ cm}^{-1}$ unterscheiden sich die Spektren von ungefülltem D.E.R. 332 und der Nanosuspension nicht, da die Zeolithpartikel in diesem Bereich keine Absorptionsbanden zeigen - vgl. Abbildung 7.2.

Somit ändert sich unter den genannten Bedingungen die chemische Struktur des D.E.R. 332 nicht. Hinweise für chemische / physikalische Wechselwirkungen oder gar eine chemische Reaktion zwischen dem D.E.R. 332 und dem Zeolith sind mittels IR-Spektroskopie also nicht nachweisbar.

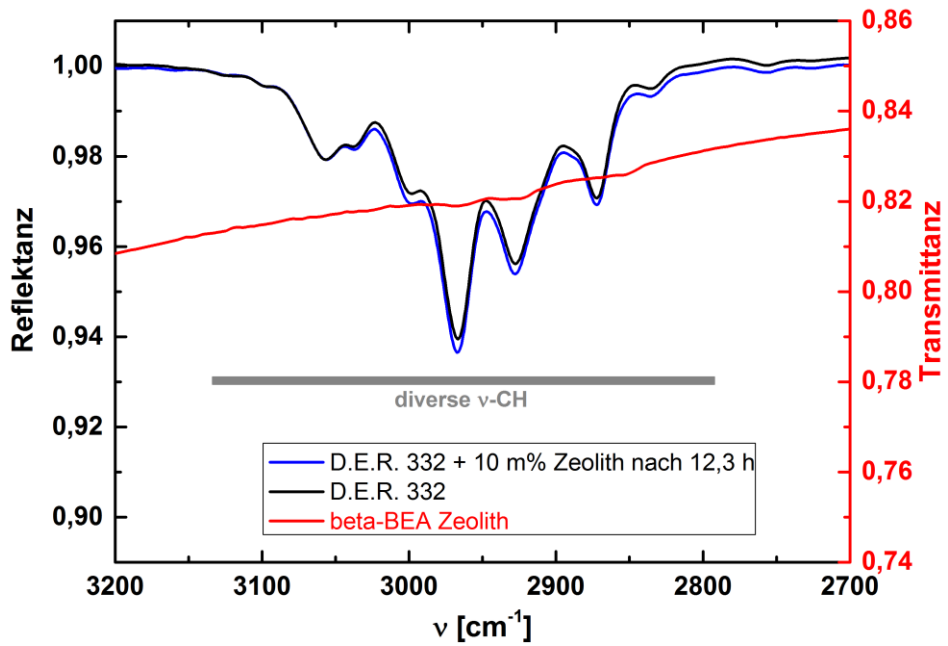


Abbildung 7.2: MIR-Spektren (3200-2700 cm⁻¹) Nanosuspension (blau), D.E.R. 332 (schwarz), thermisch konditionierte Zeolithpartikel (rot), gemessen bei RT

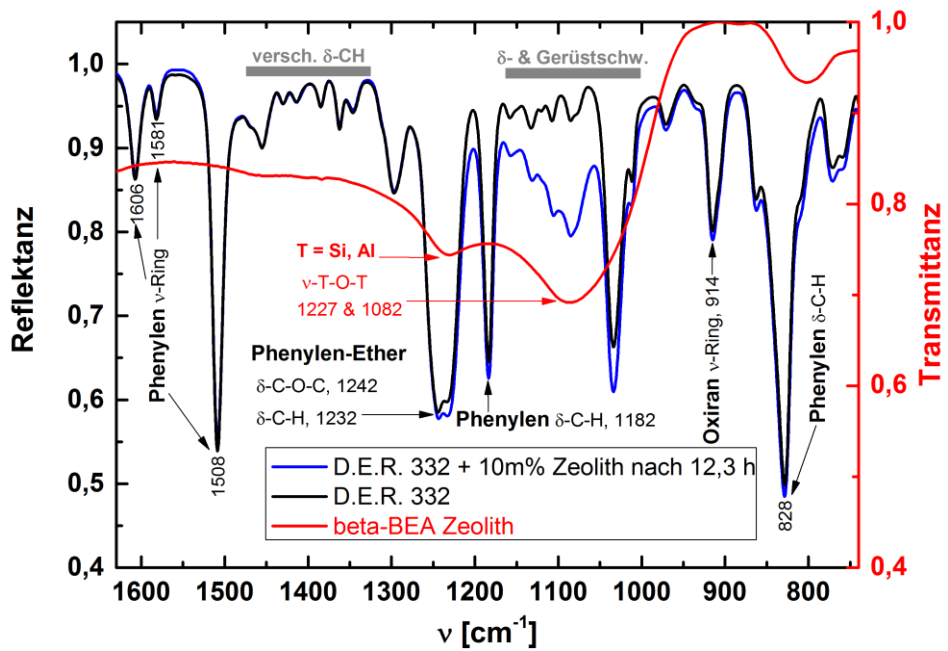


Abbildung 7.3: MIR-Spektren (1630-740 cm⁻¹): Nanosuspension (blau), D.E.R. 332 (schwarz), thermisch konditionierte Zeolithpartikel (rot), gemessen bei RT

Neben den Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie erfolgt ca. 48 h nach der Probenpräparation ebenso die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des ungefüllten Monomers und der Nanosuspension. Dabei geht es einerseits um die Bestätigung, dass keine chemische Reaktion zwischen dem D.E.R. 332 und den Zeolithpartikeln stattfand. Andererseits soll aber auch ermittelt werden, ob die veränderte chemische Umgebung in der Nanosuspension einen Einfluss auf das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des D.E.R. 332 in der Nanosuspension nimmt.⁹² Das Ergebnis der Nanosuspension ist in Abbildung 7.4 und das Vergleichsspektrum des D.E.R. 332 ist in Abbildung 7.5 gezeigt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des D.E.R. 332 wurde in Unterkapitel 5.1 diskutiert.

- Die beiden Spektren zeigen keine spezifischen Unterschiede. Es sind die gleichen Peaks bei den gleichen chemischen Verschiebungen zu beobachten.
- Der Peak bei 1,6 ppm ist einer Verunreinigung durch Silikonöl zuzuschreiben - vgl. Abbildung 7.5.
- Ferner unterscheiden sich auch die Peakbreiten und –flächen nicht signifikant (hellrote Linien und Zahlen: L_{6.16}).

Wenn die DGEBA-Moleküle mit den Zeolithpartikeln reagieren würden oder in WW mit jenen stünden, wäre ein Unterschied in den NMR-Spektren zu erwarten. Unter diesen Rahmenbedingungen verändert der Zeolith also weder die chemische Struktur noch die chemische Umgebung des D.E.R. 332. D. h. bei Raumtemperatur gibt es keine starken WW zwischen den Zeolithpartikeln und dem Epoxidharz, die in die Elektronenstruktur des Moleküls wirken. Außerdem ist DGEBA ein konformatorisch steifes Molekül [254]. Daher kann es sich auch nicht mithilfe von Konformationsänderungen in die Zeolithkanäle zwingen. Folglich kann der Zeolith nur sehr subtile Spuren in den NMR-Spektren hinterlassen, die an dieser Stelle nicht bestimmt werden können.⁹³

Es sollte bedacht werden, dass diese Beobachtungen nicht gegen eine Einflussnahme des Zeoliths auf andere Eigenschaften des D.E.R. 332 sprechen. Daher werden nachfolgend die Auswirkungen der beta-BEA Zeolithpartikel auf die thermische Beständigkeit und die molekulare Beweglichkeit des D.E.R. 332 charakterisiert.

⁹² Die Lagerung der Probe erfolgt während der 48 h bei 25 °C in getrockneter Luft.

⁹³ Da es sich um die Analyse eines technischen Monomers / Nanosuspension handelt, wird auf eine Diskussion der Feinaufspaltung der NMR-Peaks (Multipletts und Kopplungskonstante) an dieser Stelle verzichtet. Für eine detailliertere Analyse ist der Einfluss der Verunreinigungen im Epoxidharz auf die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht ausreichend bekannt. Für zukünftige NMR-Analysen zu dieser Thematik empfiehlt sich eine Aufreinigung des Monomers.

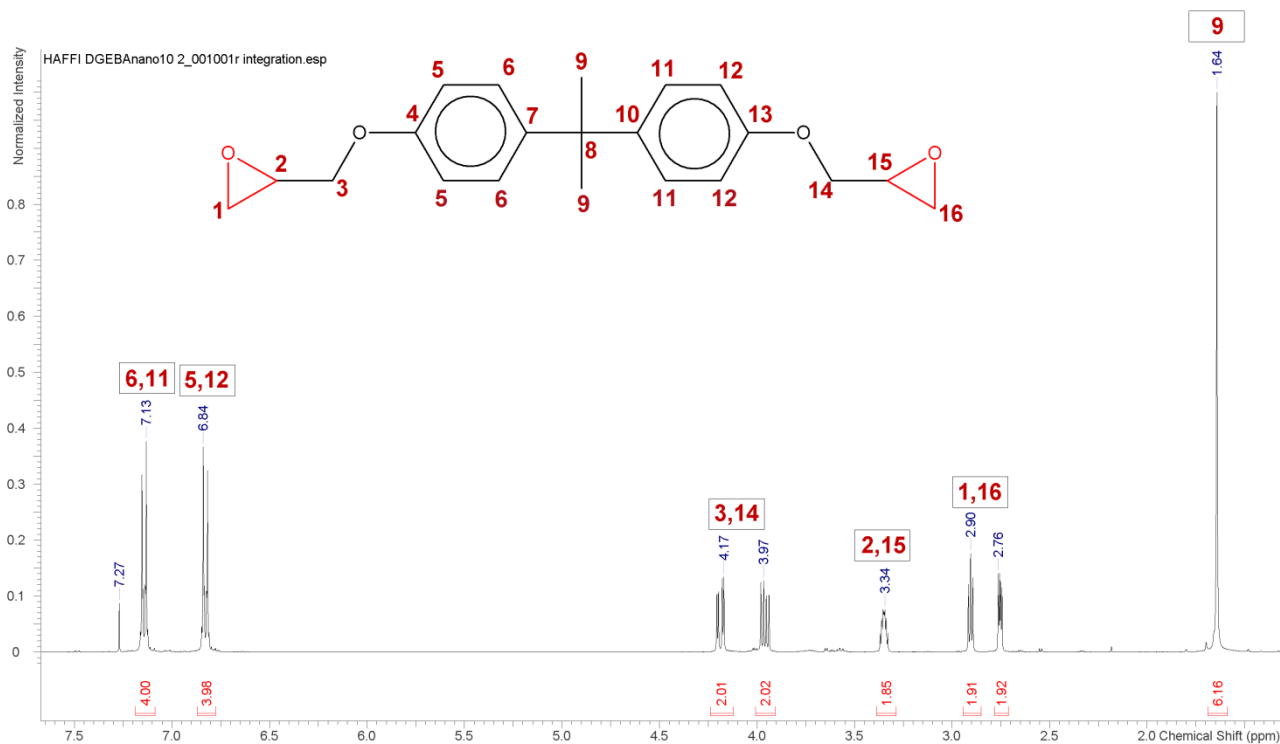


Abbildung 7.4: ¹H-NMR-Spektrum der Nanosuspension aus D.E.R. 332 mit 10 m% beta-BEA Zeolithpartikeln bei RT

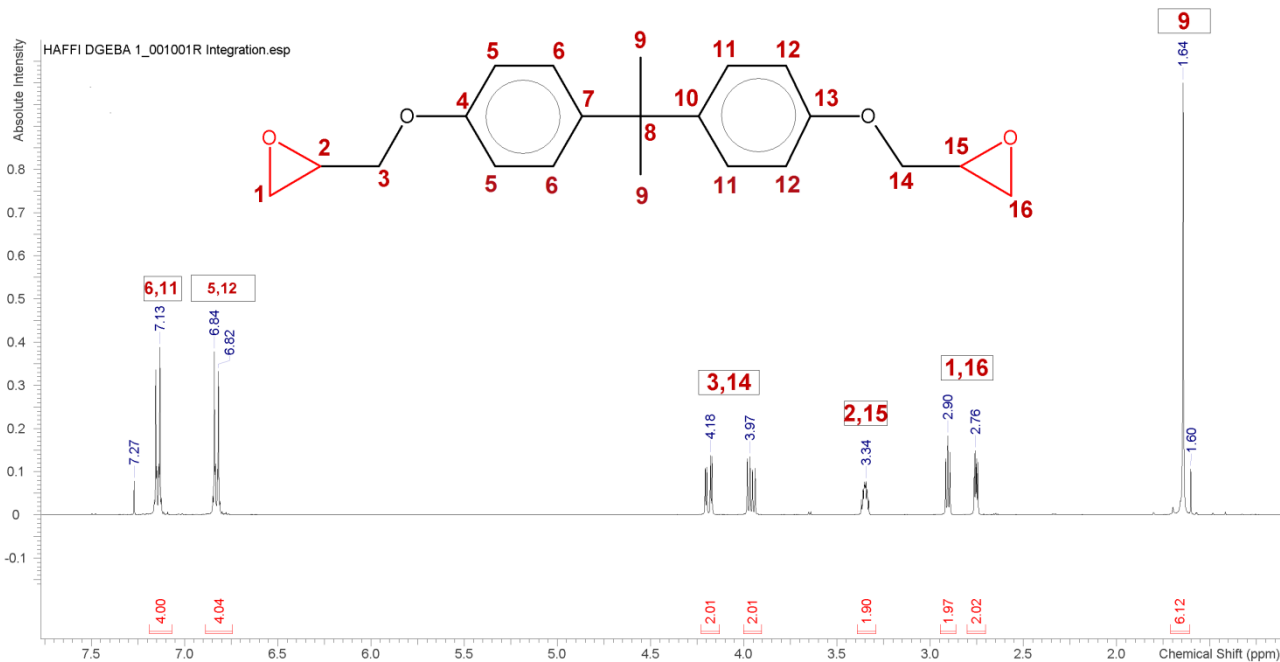


Abbildung 7.5: ¹H-NMR-Spektrum des D.E.R. 332 bei RT (vgl. auch Unterkapitel 5.1)

7.1.3 Thermische Beständigkeit

Für die D.E.R. 332-Zeolith Nanosuspensionen wird mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht, ob der Zeolithgehalt die thermische Stabilität des D.E.R. 332 beeinflusst.⁹⁴ Aus der Literatur [154, 183, 255, 256] ist bekannt, dass bei der katalytischen Umsetzung von Kohlenwasserstoff-Verbindungen an Zeolithpartikeln die Bildung von Koks beobachtet wird. Der Begriff „Koks“ wird in diesem Zusammenhang für kohlenwasserstoffhaltige Substanzen gewählt, die weniger Wasserstoff als die Ausgangsstoffe vor der „Verkokung“ enthalten [257]. Laut [255, 258-261] gibt es eine Vielzahl an Faktoren, wie Temperatur, Edukte, Art und Laufzeit der Reaktionen, Zeolithtyp (Oberflächenazidität, Konzentration saurer Zentren, charakteristische Porenstruktur), welche einen Einfluss auf die Verkokung(srate) nehmen. In [258] wird zudem diskutiert, dass häufig unklar ist, ob der Einfluss der Zeolithporen oder der Säurezentren des Zeoliths dominiert.

Um eine Verkokung des D.E.R. 332 in Gegenwart der beta-BEA Zeolithpartikel zu identifizieren, werden Untersuchungen mittels TGA-IR am ungefüllten D.E.R. 332 sowie an der Nanosuspension durchgeführt. Die Kopplung mit dem IR-Gasphasenspektrometer erfolgt dabei, um einen ersten Eindruck über die beim Aufheizen unter N₂ ablaufenden Prozesse zu erhalten. Zudem wird überprüft, ob die Verkokung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre pyrolysiert wird [154]. Das TGA-IR Messprogramm für die Nanosuspensionen und ungefülltes D.E.R. 332 ist in Abschnitt 3.1.1 gelistet.

In Abbildung 7.6 sind die Resultate der TGA-Messungen am ungefüllten D.E.R. 332 und der Nanosuspension aus D.E.R. 332 mit 20 m% Zeolithpartikeln gezeigt. Der Zeolithanteil wird absichtlich sehr hoch gewählt, um die Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen zu steigern. Das ungefüllte D.E.R. 332 zeigt unter N₂-Atmosphäre einen einstufigen Masseverlust (schwarze Kurve) und bei 350 °C befindet sich kein Material mehr im Messtiegel. Die Ableitung der Messkurve (schwarz, gestrichelt) verdeutlicht, dass die höchste Massenverlustrate bei 329 °C vorliegt. Im Gegensatz dazu lässt sich für die Nanosuspension ein zweistufiger Masseverlust beobachten (ebenfalls N₂-Atmosphäre). Außerdem befinden sich bei 350 °C noch fast 65 m% an Material im Messtiegel der Nanosuspension. Die Ableitung der Messkurve (rot, gestrichelt) veranschaulicht, dass die Rate des Massenverlusts bei 293 °C und 443 °C Maxima erreicht. Diese Aspekte beweisen bereits einen deutlichen Zeolitheinfluss auf die thermische Beständigkeit des D.E.R. 332.

Die Stufe bei 200-350 °C betrifft die Verdampfung von EP-Molekülen – ohne und ebenso mit Nanozeolithpartikeln. Dieser Verlustprozess läuft in beiden Probenotypen als Verdampfung ohne Abbau ab, da in den Gasphasenspektren die gleichen Banden wie im flüssigen D.E.R. 332 zu finden sind (hier nicht gezeigt). Lediglich die Bandenintensität ist für die Nanosuspension viel schwächer ausgeprägt. Dies ist ein deutliches Anzeichen dafür, dass es auch in der Nanosuspension bulkartige DGEBA-Moleküle gibt, die nicht unter dem Einfluss der Zeolithpartikel stehen.

⁹⁴ Da die TGA-Messungen die Temperaturbeständigkeit der Proben widerspiegeln, dienen sie auch der Festlegung des Temperatur-Messregimes für die weiteren Analysen mittels DSC, DES und QENS.

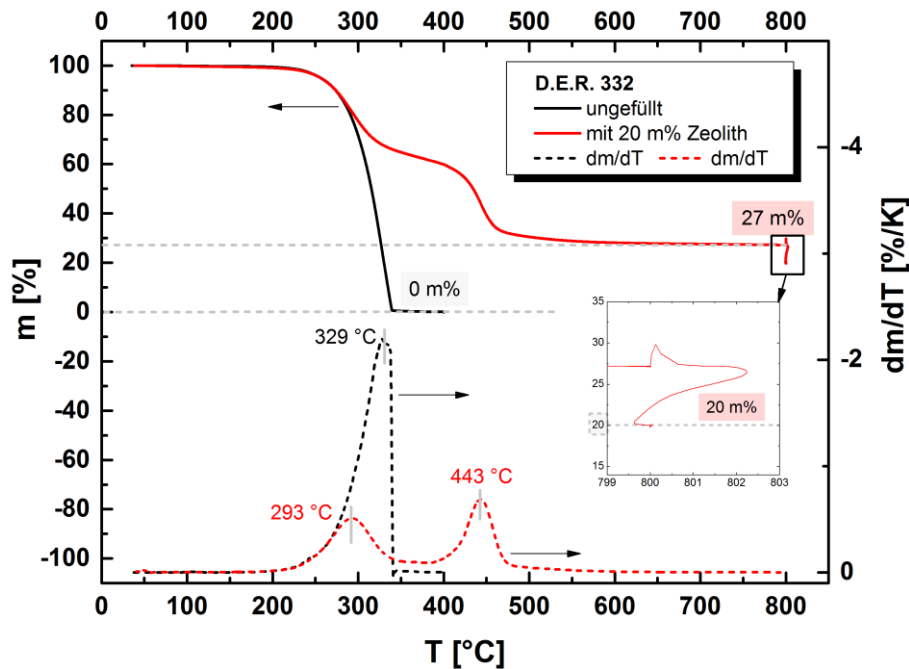


Abbildung 7.6: TGA-Kurven des ungefüllten D.E.R. 332 (schwarz) und der Nanosuspension (rot) sowie die entsprechenden Ableitungen dm/dT (gestrichelt)

Nur bei dem gefüllten EP gibt es einen Hochtemperatur-Prozess ($390\text{--}400^{\circ}\text{C}$), welcher mit einem schwarzen Rückstand endet (Abbildung 7.7 b)). Die Nanosuspension besitzt bei 800°C unter N_2 -Atmosphäre eine Restmasse von $27\text{ m}\%$. Die Probe besteht jedoch nur zu $20\text{ m}\%$ aus Zeolithpartikeln. Die übrigen $7\text{ m}\%$ sind der Verkokung zuzuschreiben - s. auch [183]. Das Umschalten des Gasstromes von N_2 auf getrocknete Luft bei 800°C bewirkt zunächst eine leichte Massenzunahme (Oxidation zu CO und CO_2). Der anschließende Massenverlust bis auf ca. $20\text{ m}\%$ (Zeolithanteil) korreliert mit der Pyrolyse des Kohlenwasserstoffrestes.⁹⁵ Dadurch wird das weiße Zeolithpulver zurückgewonnen - Abbildung 7.7 c). Diese Verkokung signalisiert nicht nur die Existenz einer Interphase um die Zeolithpartikel herum, sondern auch, dass deren Überreste mindestens $7\text{ m}\%$ betragen. Auch wenn es sich bei den $7\text{ m}\%$ nur um den verkokten Teil der Interphase handelt, so gibt dies einen Eindruck über den Einfluss der Interphase auf die effektiven Eigenschaften des Epoxidharzes. Die Tatsache, dass in einer Probe von ausgangs 15 mg die $20\text{ m}\%$ an Partikeln reproduzierbar zurückgewonnen werden, spricht für eine makroskopisch gleichmäßige Zeolithpartikelverteilung.

Diese Feststellungen lassen zwei Schlussfolgerungen zu:

- Die Zeolithpartikel hindern einen Teil der EP-Moleküle am Verdampfen, also üben sie bindende Wechselwirkungen aus.
- Diese WW reduzieren die chemische Stabilität der EP-Moleküle, denn sie führen zu deren thermischer Zersetzung / Verkokung.

⁹⁵ Die Reproduzierbarkeit der Verkokungs- und Nanopartikelrückstände ist im Anhang gezeigt – vgl. Tabelle 12.1.

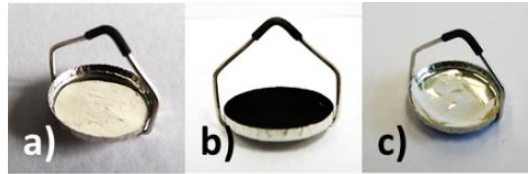


Abbildung 7.7: a) leerer Platin-Tiegel nach dem Verdampfen des ungefüllten D.E.R. 332 unter N_2
 b) Verkokung der Nanosuspension bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ unter N_2 -Atmosphäre
 c) zurückgewonnenes Zeolithpulver nach der Pyrolyse unter getrockneter Luft

Anhand der TGA-Messungen lässt sich nicht nur die Verkokung der Nanosuspension, sondern auch eine interessante Beobachtung bezüglich der Menge an schwarzem Rückstand feststellen. Das reine D.E.R. 332 (schwarzer Kurvenausschnitt in Abbildung 7.8) ist bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig verdampft (vgl. TGA-IR Spektren in Abbildung 7.9 und Abbildung 7.10), und der Messtiegel zeigt keine Rückstände (Abbildung 7.7 a)). Im Gegensatz dazu weisen alle Nanosuspensionen (bunte Kurvenausschnitte) schwarze Rückstände wie in Abbildung 7.7 b) auf. Die TGA-Kurven der Nanosuspensionen in Abbildung 7.8 zeigen, dass der Massenanteil an schwarzem Rückstand immer größer ist als der eingewogene Zeolithanteil in der Nanosuspension. Ferner ist zu beobachten, dass der Anteil des Rückstandes mit zunehmendem Zeolithgehalt steigt.

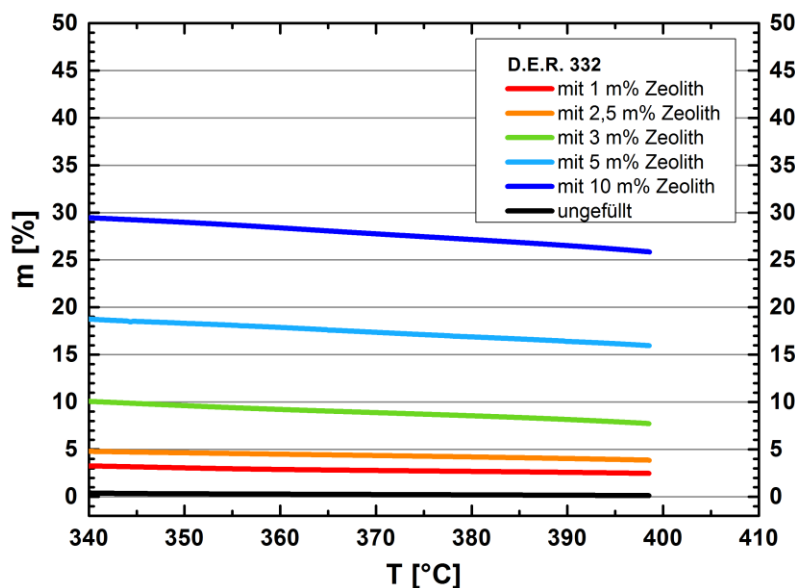


Abbildung 7.8: TGA-Kurven im Bereich $340\text{-}398\text{ }^\circ\text{C}$: D.E.R. 332 und Nanosuspensionen unter N_2 -Atmosphäre

Diese Beobachtungen werden ebenfalls in Tabelle 7.1 verdeutlicht. Dort sind die Massenanteile des gesamten schwarzen Rückstandes, der Zeolithanteil sowie der Massenanteil der Verkokung (ohne Zeolith-partikel) für die verschiedenen Nanosuspensionen zusammengefasst. Da die Zersetzung der Zeolithpartikel erst oberhalb $900\text{ }^\circ\text{C}$ einsetzt und Alumosilikate nicht verdampfen [193], müssen sie noch in dem schwarzen Rückstand enthalten sein. Daher wird der Zeolithanteil vom Massenanteil des schwarzen Rückstandes subtrahiert. Weil mit steigendem Zeolithgehalt mehr Kohlenstoff zurück

bleibt, beweist dies, dass Wechselwirkungen zwischen D.E.R. 332 und dem Zeolith existieren, welche zunehmen, wenn der Zeolithgehalt in der Probe ansteigt.

Tabelle 7.1: Berechnung des Massenanteils an Kohlenstoff im schwarzen Rückstand der Nanosuspension

A: Zeolithanteil [m%]	B: Gesamter Rückstand [m%]	C = B-A Verkokung [m%]
0	0	0
1	2,5	1,5
2,5	4	1,5
3	8	5
5	16	11
10	26	16

Die genannten Entdeckungen sprechen für die Existenz von Interphasen zwischen dem D.E.R. 332 und den beta-BEA Zeolithpartikeln. Es stellen sich jedoch die Fragen, mit welchem Mechanismus und an welcher Stelle der Zeolith die chemische Struktur des Epoxidharzes destabilisiert. Außerdem gilt es zu überprüfen, ob dieser Effekt auch für das aliphatische Epoxidharz nachgewiesen wird - Abschnitt 7.2.3. Um den Grundstein zur Beantwortung dieser Fragen zu legen, wurden zu den in Abbildung 7.6 gezeigten TGA-Kurven die korrespondierenden IR-Transmittanzspektren der Gasphase aufgenommen.

In Abbildung 7.9 sowie in Abbildung 7.10 sind die Gasphasenspektren des ungefüllten D.E.R. 332 (schwarz) und der Nanosuspension (rot) in Abhängigkeit der Wellenzahl dargestellt. Die Messungen erfolgten unter N₂. Das Spektrum des D.E.R. 332 entspricht der Gasphasenzusammensetzung bei 400 °C. Durch den Vergleich mit den MIR-Spektren des flüssigen D.E.R. 332 in Unterkapitel 5.1 lässt sich festhalten, dass ungefülltes D.E.R. 332 unter N₂-Atmosphäre verdampft, ohne zu zersetzen. Oberhalb 400 °C ist das gesamte Monomer verdampft. Für die Nanosuspension wird das Gasphasenspektrum bei 444 °C ausgewählt, da diese Temperatur dem zweiten Verdampfungsratenmaximum entspricht. Die Gasphase der Nanosuspension besitzt diverse andere Banden (**grüne** Markierungen) als jene des ungefüllten D.E.R. 332.⁹⁶ Diese Unterschiede kommen durch die kombinierte Einwirkung von Zeolithpartikeln und Temperatur zustande und können durch die Mechanismen in Abbildung 7.11 sowie Abbildung 7.12 und Abbildung 7.13 erklärt werden. Diese Beobachtungen bestätigen die Existenz von Epoxid-Zeolith-Wechselwirkungen in der Nanosuspension und somit einen signifikanten Interphaseneinfluss.

⁹⁶ Da sich der Zeolith bis 800 °C nicht zersetzt, sind keine Zeolithbanden in den Spektren zu beobachten.

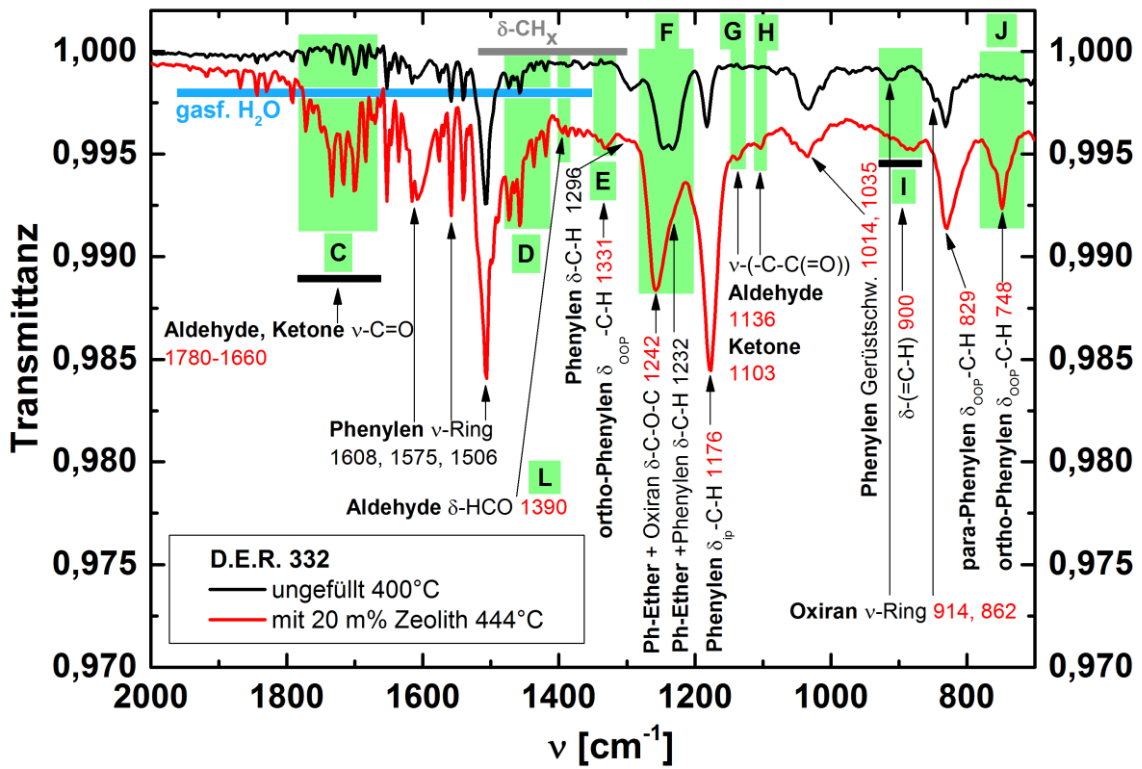


Abbildung 7.9: TGA-IR-Gasphasenspektren des ungefüllten D.E.R. 332 und der Nanosuspension von 2000-750 cm⁻¹

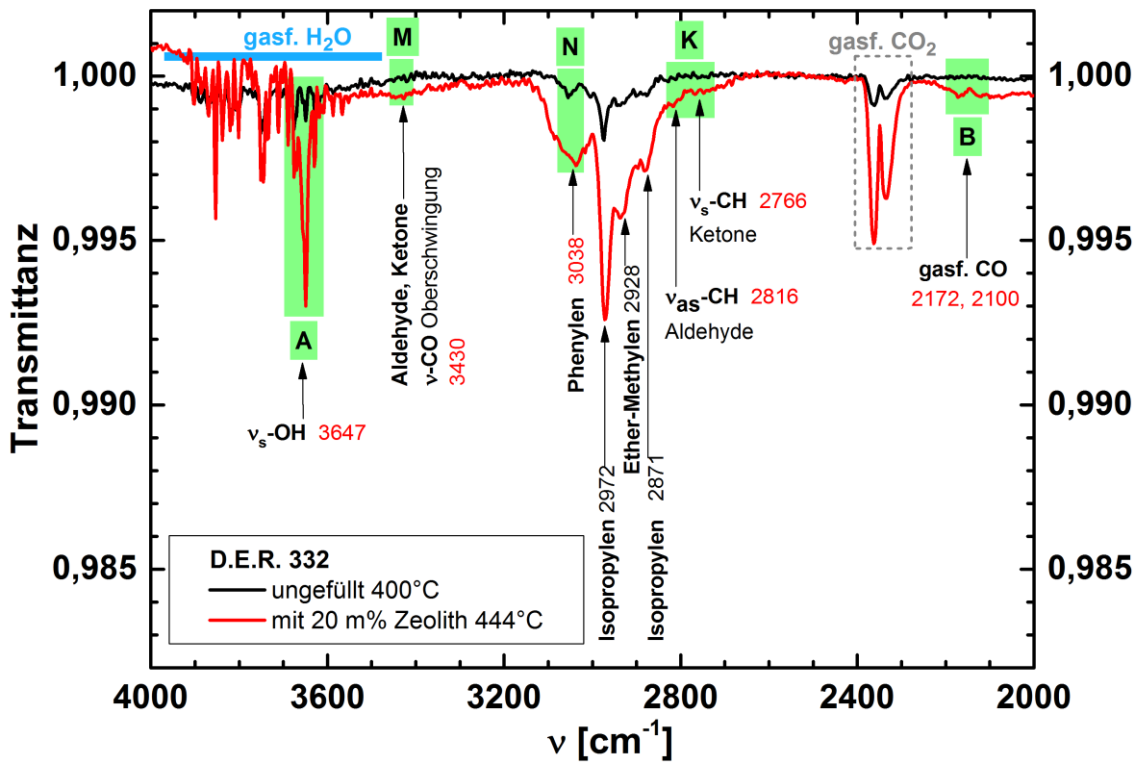
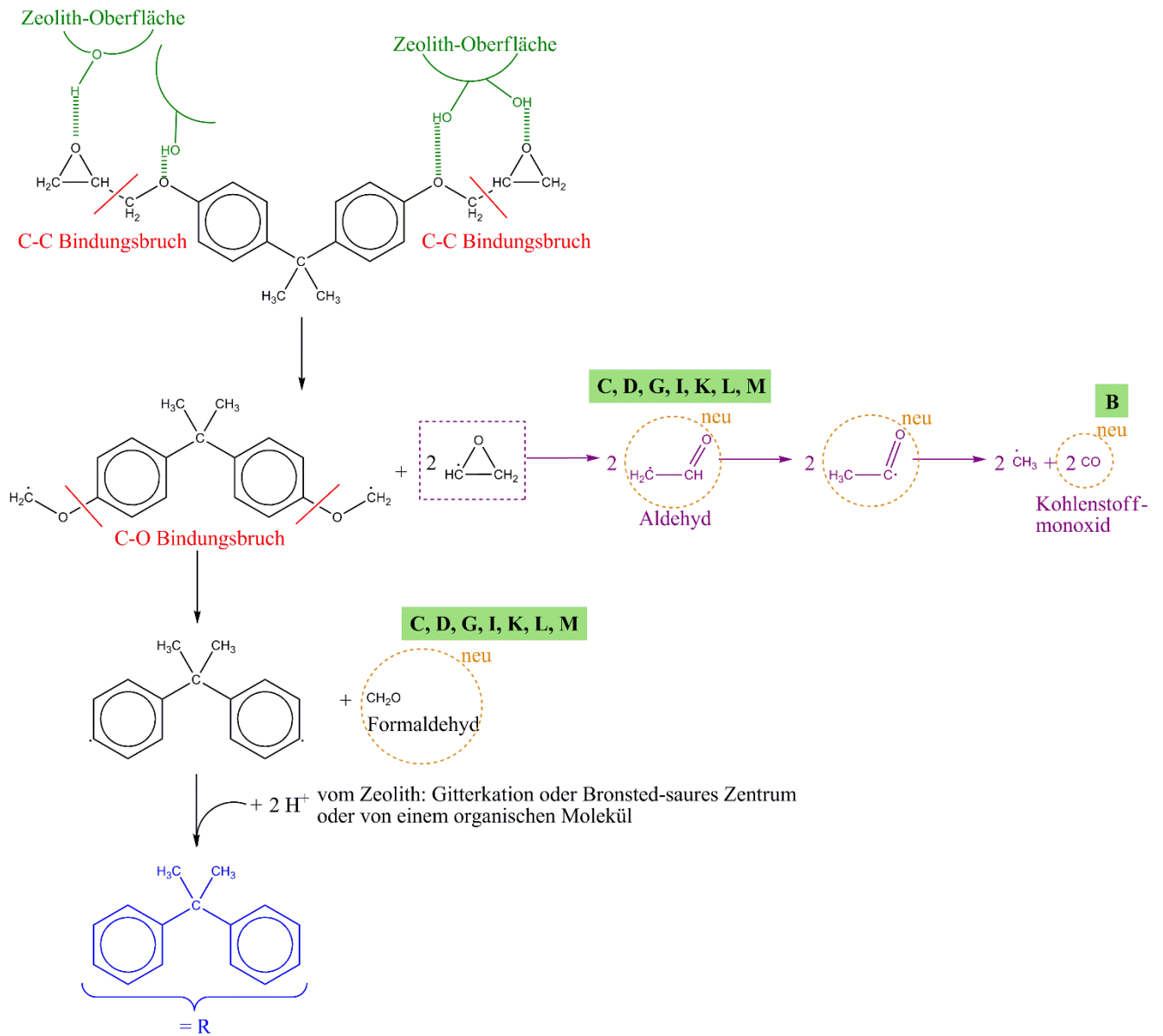


Abbildung 7.10: TGA-IR-Gasphasenspektren des ungefüllten D.E.R. 332 und der Nanosuspension von 4000-2000 cm⁻¹

Route 2:
Teil 1



Route 2:
Teil 2

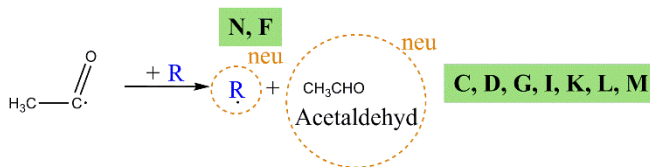
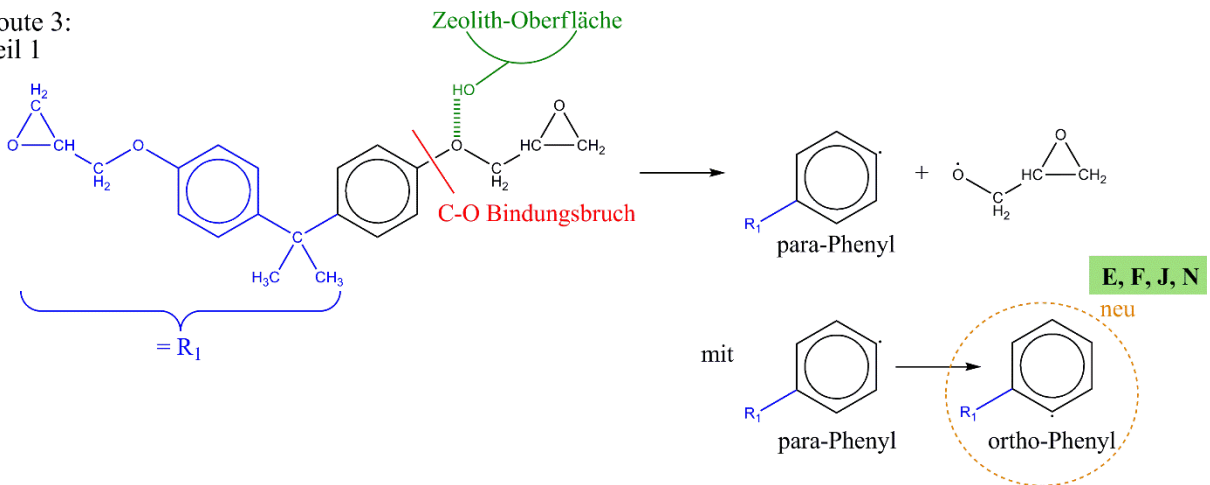


Abbildung 7.12: Route 2: Mögliche Zersetzungsprodukte des DGEBA-Moleküls (wie Aldehydgruppen und CO) unter Anwesenheit des Zeoliths beim Aufheizen unter N_2 -Atmosphäre

Route 3:
Teil 1



Route 3:
Teil 2

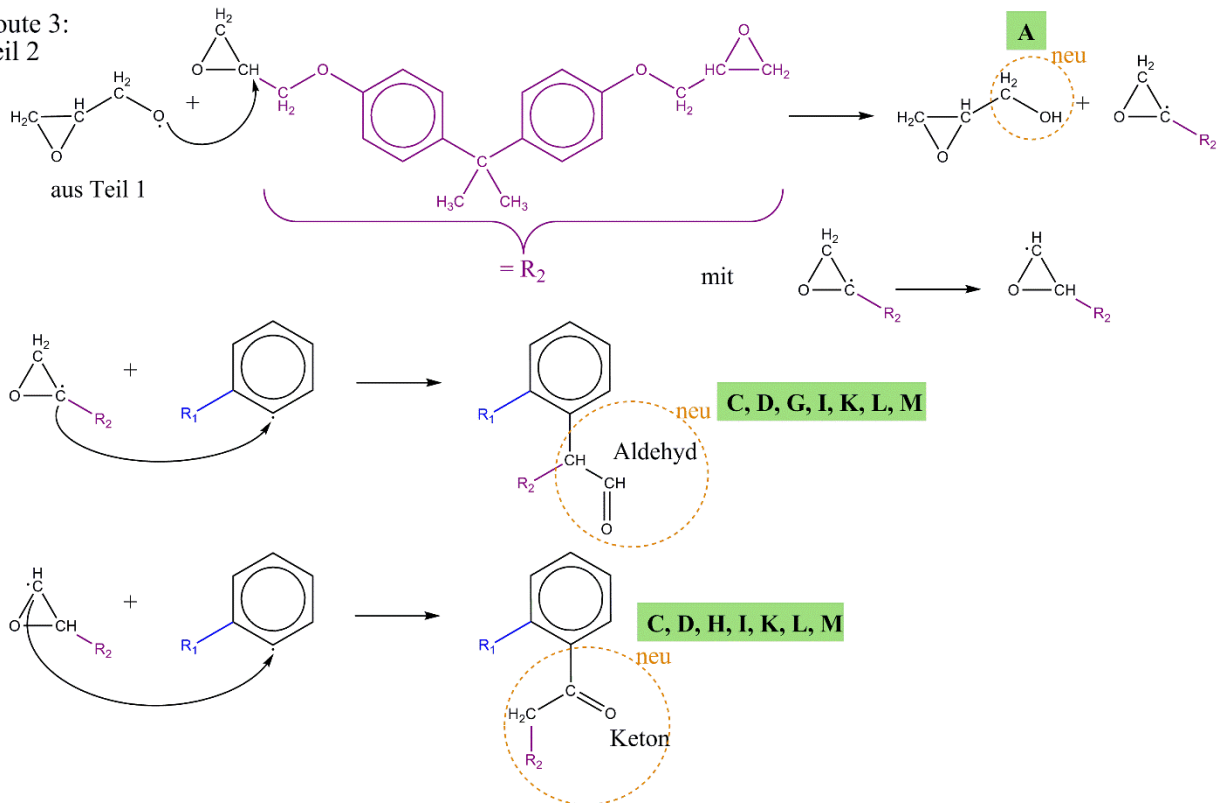


Abbildung 7.13: Route 3: Mögliche Zersetzungsprodukte des DGEBA-Moleküls (wie ortho-Phenyl, Aldehyd- und Ketogruppen) unter Anwesenheit des Zeoliths beim Aufheizen unter N₂-Atmosphäre

Anmerkung:

Nachfolgend wird die durch den Zeolith und die erhöhte Temperatur bedingte Entstehung der Verkokungsprodukte des DGEBA-Moleküls im D.E.R. 332 anhand verschiedener Zersetzungsreaktionen unter N₂-Atmosphäre erläutert - Routen 1-3. Die Bandenzuordnung erfolgte mittels [109]. Auch wenn Literaturangaben und eine sinnvolle Bandenzuordnung berücksichtigt wurden, hat die nachfolgende Diskussion keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Route 1 - Abbildung 7.11:

Die in Route 1 diskutierten Reaktionen orientieren sich an den Angaben in [262]. Auch wenn anhand der NMR-Spektren (Abschnitt 7.1.2) keine Hinweise auf Wechselwirkungen gefunden wurden, ist nicht vollständig ausgeschlossen, dass der Zeolith das DGEBA-Molekül beispielsweise über Wasserstoffbrückenbindungen an verschiedenen Stellen destabilisiert. Durch den Einfluss des Zeoliths sowie der erhöhten Temperatur ist das Auftreten eines C-O-Bindungsbruchs (zwischen Ethersauerstoff und CH₂-Gruppe) denkbar. Die dabei entstehenden Radikale können durch die Aufnahme von H⁺ zu Bisphenol A (vgl. „A“, ν-OH bei 3647 cm⁻¹) und 2-Methyloxiran (vgl. „D“, δ-CH_x) weiterreagieren.⁹⁷ Durch einen Bindungsbruch zwischen der Isopropyleneinheit und dem Phenylring in Verbindung mit Protonentransfer können zudem Phenol (vgl. „A“, ν-OH) und eine C=C-Doppelbindung (vgl. „D“ δ-CH_x und „I“ bei ca. 900 cm⁻¹) entstehen.

Route 2 - Abbildung 7.12:

Aus [263] werden die Reaktionen der Route 2 abgeleitet. Es wird bei der Zersetzung von einem C-C-Bindungsbruch ausgegangen, wobei aus dem entstandenen Oxiranradikal ein Aldehyd entstehen kann, welches durch die Zersetzung zu Kohlenstoffmonoxid (CO) die Banden „B“ bei 2100 cm⁻¹ und 2170 cm⁻¹ erklärt. Außerdem kann aus diesem Zerfallsprozess auch Acetaldehyd (Banden „C, D, G, I, K, L, M“) hervorgehen - Route 2, Teil 2. Infolge eines C-O-Bindungsbruchs am zurückgebliebenen Phenylring-haltigen Radikal kann Formaldehyd (Banden „C, D, G, I, K, L, M“) gebildet werden und die entstehenden Radikalstellen am Phenylring können entweder weiterreagieren oder ein Proton von einer anderen Struktur aufnehmen.

Route 3 - Abbildung 7.13:**Teil 1:**

Anhand des Bereichs von 2000-750 cm⁻¹ (vgl. Abbildung 7.9) ist zu erkennen, dass die Unterschiede in den Gasphasenspektren beispielsweise die Phenyl-Banden betreffen. Wenn - wie in diesem Fall - neue Banden im Spektrum auftreten, müssen andere verschwinden, oder an Intensität verlieren. Bei 748 cm⁻¹ („J“) werden die out-of-plane Deformationsschwingung und bei 1331 cm⁻¹ („E“) die entsprechende Oberschwingung des neu entstandenen ortho-Phenyls beobachtet. Die Entstehung von ortho-Phenylen durch die Aufspaltung der C-O-Bindung zwischen dem Phenylring und der Ethergruppe [264] sowie eine intramolekulare Radikalübertragung sind in Abbildung 7.13 illustriert.

⁹⁷ Der Ursprung der Protonen kann in den Zeolith-Gitterkationen, den Si-OH- und Al-OH Gruppen oder organischen Molekülen liegen.

Wegen des C-O-Bindungsbruchs treten die Deformationsschwingungen der Phenylenringe bei 1296 cm^{-1} („F“) und die Phenylen-Ether-Schwingungen bei 1232 cm^{-1} („F“) im Gasphasenspektrum der Suspension nicht mehr auf. Ebenso ist in Abbildung 7.10 zu erkennen, dass die Phenylen-Streckschwingungen bei 3038 cm^{-1} eine andere Bandenlage und –form besitzen, was ebenfalls auf die Existenz von ortho-Phenylen sowie auf eine veränderte chemische Umgebung zurückschließen lässt. Eine Weiterreaktion des ortho-Phenylens in der Gasphase ist nicht ausgeschlossen. Ebenso kann das ortho-Phenyl-Radikal ein Proton aus einer anderen organischen Struktur aufnehmen.

Teil 2:

Darüber hinaus kann das Sauerstoffradikal der Ethergruppe, welches über die CH_2 -Gruppe mit dem Oxiranring verknüpft ist, das Radikal an eine andere Oxirangruppe weitergeben. Dadurch entstehen eine Hydroxylgruppe (vgl. Bande A bei 3647 cm^{-1}) sowie ein neues Radikal. Je nach Position des neu gebildeten Radikals im Oxiranring kann durch eine Weiterreaktion mit einem anderen Radikal, wie beispielsweise dem ortho-Phenyl-Radikal, eine Keto- bzw. Aldehydgruppe entstehen. In Abbildung 7.9 und Abbildung 7.10 lassen sich die Ketogruppen anhand der Banden „C, D, H, I, K, L, M“ und die Aldehydgruppen mit den Banden „C, D, G, I, K, L, M“ identifizieren.

Der weitere Zerfall der organischen Strukturen - auch unter der Abspaltung von H_2 - wird zu der beobachteten Verkokung führen. Das Zeolithpulver kann durch die Pyrolyse der Kohlenstoffrückstände zurückgewonnen werden (bei 800 °C unter O_2 -haltiger Atmosphäre). Die Zeolithpartikel werden somit bei den beschriebenen Reaktionen nicht verbraucht.

7.1.4 Kalorische Eigenschaften

Der Einfluss der beta-BEA Zeolithpartikel auf die kalorische Glasübergangstemperatur sowie das Schmelzereignis des gewalzten, festen D.E.R. 332 wird mittels DSC charakterisiert. Die Suspensionen bestehen aus D.E.R. 332 und unterschiedlichen Massenanteilen an Zeolith und sind nach dem Walzen in einem Zeitraum von circa zwölf Stunden erstarrt.⁹⁸

Die linke Abbildung 7.14 zeigt den Glasübergangsbereich von ca. -34 °C bis -13 °C für ungefülltes D.E.R. 332 (blau, 1. Heizlauf) mit einer mittleren Glasübergangstemperatur T_g von $(-21,5 \pm 0,7)$ °C. Der breite Schmelzpeak (ca. 23-58 °C) des ungefüllten D.E.R. 332 ist in der rechten Abbildung 7.14 zu erkennen ($T_m = (42,7 \pm 0,2)$ °C).⁹⁹ Die Glasübergangstemperatur T_g der Nanosuspension (rot) liegt mit $(-16,3 \pm 0,3)$ °C höher als für das D.E.R. 332 - linke Abbildung 7.14. Zudem ist der stufenförmige GÜ des ungefüllten D.E.R. 332 schwächer ausgeprägt als jener des D.E.R. 332 in der Nanosuspension. Dies bedeutet, dass der Anteil an amorphem D.E.R. 332 in der Nanosuspension höher ist als im ungefüllten Monomer. Die Zeolithpartikel verhindern nicht die Kristallisation des Monomers, aber sie *behindern* die Bildung von Kristallen (geringerer Kristallisationsgrad, s. auch Abbildung 7.17). Der GÜ-Bereich erstreckt sich für beide Probenarten über das gleiche Temperaturintervall. Die Enthalpieretardation (Abschnitt 3.1.2), welche in der linken Abbildung 7.14 für beide Probenarten im Bereich von ca. -13 °C bis -5 °C liegt, ist in der Nanosuspension ausgeprägter. Die Schmelztemperatur T_m (rechte Abbildung 7.14) liegt für die Suspension deutlich niedriger als jene des ungefüllten D.E.R. 332. Diese Aspekte werden nachfolgend detaillierter interpretiert.

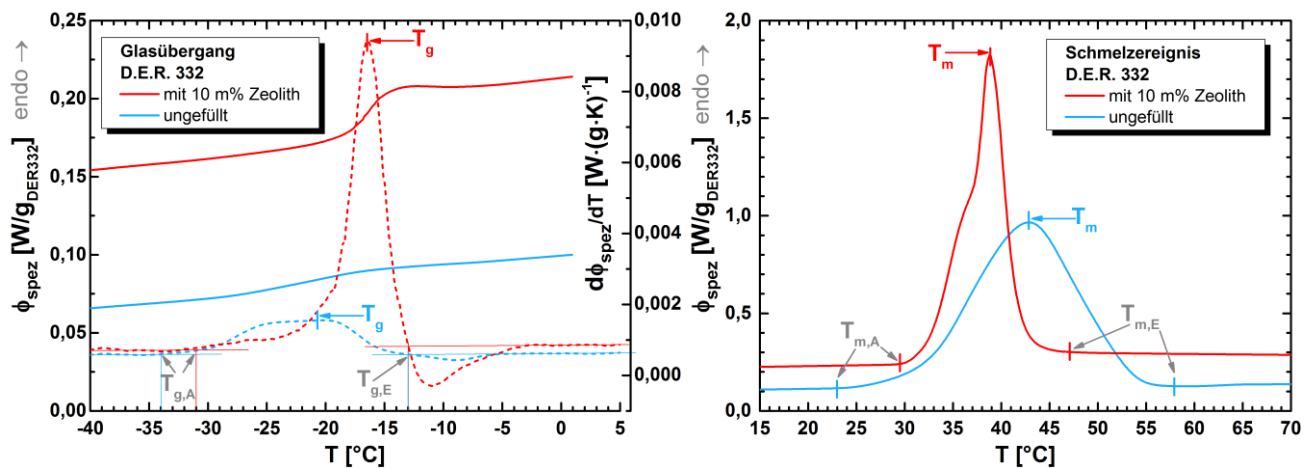


Abbildung 7.14: Spezifischer Wärmestrom des 1. HL für D.E.R. 332 und die Suspension mit 10 m% Zeolithpartikeln links: Glasübergang, rechts: Schmelzereignis

⁹⁸ Eine reproduzierbare Probenmasse ($5,0 \pm 0,16$) mg ist entscheidend für die DSC-Ergebnisse, da sonst die Streuung der Messwerte infolge von Variationen der Wärmekapazität und -leitung eine Interpretation unmöglich macht.

⁹⁹ Beim Abkühlen mit 10 K/min kristallisiert D.E.R. 332 nicht, sodass im 2. und 3. Heizlauf (nicht gezeigt) nur der GÜ auftritt. Der 2. und 3. Heizlauf verlaufen deckungsgleich. Die drei Kühlläufe (nicht dargestellt) überlagern sich ebenfalls.

Die beschriebenen Effekte finden sich bei allen untersuchten Nanosuspensionen aus D.E.R. 332 und den Zeolithpartikeln. Diesbezüglich sind in Abbildung 7.15 die Glasübergangstemperaturen T_g des ungefüllten D.E.R. 332 sowie der verschiedenen Nanosuspensionen in Abhängigkeit vom Zeolithgehalt im ersten (rot) sowie im zweiten und dritten (blau) Heizlauf dargestellt.¹⁰⁰ Der zweite und dritte Heizlauf sind gemeinsam aufgetragen, da sie dasselbe Ergebnis liefern. In allen Heizläufen steigt die Glasübergangstemperatur des D.E.R. 332 mit steigendem Zeolithgehalt an. Die T_g -Abhängigkeit vom Zeolithgehalt ist ein Zeichen für die Affinität zwischen den Zeolithpartikeln und dem D.E.R. 332.¹⁰¹ Eine Beschränkung der molekularen Beweglichkeit um die Zeolithpartikel und/oder in den Kanälen des Zeoliths kann das Resultat einer solchen Zeolith-D.E.R. 332-Affinität sein. Der Effekt der abnehmenden molekularen Mobilität in der D.E.R. 332-Matrix gibt somit einen weiteren Hinweis auf einen Interphasenbereich in der Nanosuspension.¹⁰²

Die niedrigere T_g im ersten Heizlauf (rot) im Vergleich zum zweiten und dritten Heizlauf (blau) hat ihre Ursache in der Teilkristallinität der Probe im ersten Heizlauf. In [35] wurde verifiziert, dass die Kristallite die Beweglichkeit der amorphen Phase beeinflussen. Teilkristallines, ungefülltes D.E.R.332 besitzt eine niedrigere T_g als amorphes, ungefülltes D.E.R. 332 [35].

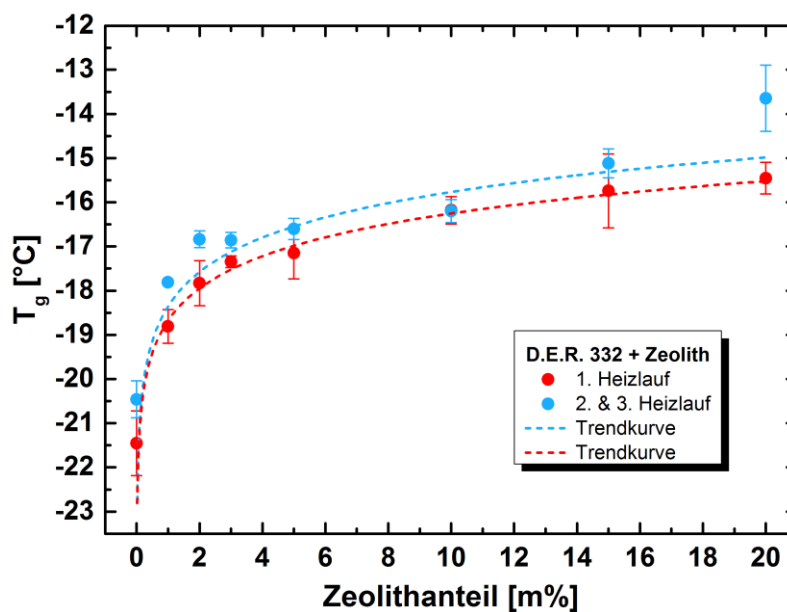


Abbildung 7.15: Kalorische Glasübergangstemperatur T_g in Abhängigkeit vom Zeolithgehalt

¹⁰⁰ Es wird nur T_g betrachtet, da $T_{GÜ,A}$ und $T_{GÜ,E}$ mit einem großen Auswertefehler behaftet sind - vgl. Abschnitt 3.1.2.

¹⁰¹ Die T_g -Abhängigkeit vom Zeolithgehalt kann nicht mit der Wärmeleitfähigkeit λ oder der spezifischen Wärmekapazität c_p des Zeoliths erklärt werden. Durch die niedrigere Wärmekapazität c_p des Zeoliths ($c_p = 0,915 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$) für Zeolithtyp 4 A bei 298,71 K [265]) im Vergleich zum Epoxid (ca. $1,5 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$) [266]) erwärmt sich der Zeolith etwas schneller als das Monomer. Durch die höhere Wärmeleitfähigkeit des Zeoliths ($\lambda = 0,8\text{-}1,01 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ für BEA-Zeolith, Modellierung in [267]) für eine reine SiO_2 -Struktur) im Vergleich zum Epoxid ($0,2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [268, 269]) wird der Wärmetransport in der Nanosuspension schneller. Dies würde den gegenteiligen Trend bewirken (Abnahme von T_g).

¹⁰² Zukünftig könnte der Zeolitheinfluss auf den Beitrag der Enthalpieretardation systematisch analysiert werden.

Die Kristallisationsfähigkeit des D.E.R. 332 eröffnet zusätzliche Parameter (z. B. Schmelztemperatur und -enthalpie), die zur Charakterisierung des Zeolitheinflusses herangezogen werden. Es wird festgestellt, dass die Zeolithpartikel einen schmaleren Schmelzpeak mit einer Schulter anstelle eines einzelnen breiten Peaks verursachen – s. rechte Abbildung 7.14.

Die Schmelztemperatur der Nanosuspension mit 10 m% Zeolithpartikeln ist mit $(38,4 \pm 0,3) \text{ }^\circ\text{C}$ niedriger als die des ungefüllten D.E.R. 332 ($(42,7 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$) und die Gestalt des Schmelzereignisses lässt für die Nanosuspension auf eine engere Kristallitgrößenverteilung mit zwei Hauptkristallitgrößen schließen. Ferner ist in Abbildung 7.16 der Trend zu erkennen, dass T_m mit steigendem Zeolithgehalt sinkt. Diese Beobachtungen zeigen, dass die Zeolithpartikel dazu führen, dass kleinere und / oder defektreichere Monomer-Kristallite wachsen.¹⁰³ Es stellt sich also die Frage, ob der Zeolith die Kristallisation des Monomers behindert. Dazu wird in Abbildung 7.17 die spezifische Schmelzenthalpie $\Delta H_{m, \text{spez}}$ betrachtet.

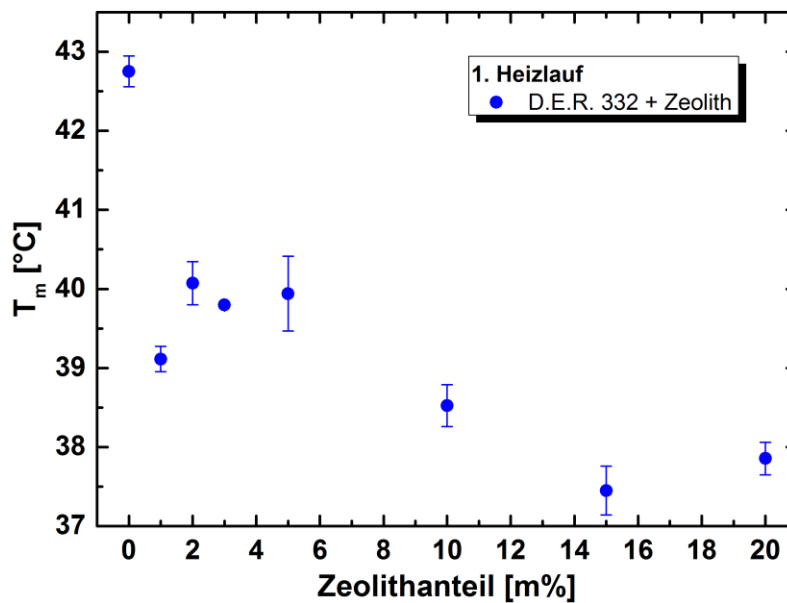


Abbildung 7.16: Schmelztemperatur T_m des D.E.R. 332 in Abhängigkeit vom Zeolithgehalt

¹⁰³ Die höhere Wärmeleitfähigkeit λ und die niedrigere spezifische Wärmekapazität c_p des Zeoliths (vgl. Fußnote 101) im Vergleich zum Epoxid leisten einen zusätzlichen Beitrag zur Senkung der Schmelztemperatur T_m in der Nanosuspension. Dadurch könnte das Schmelzereignis in der Nanosuspension zeitlich früher auftreten als im ungefüllten Monomer. Da mit einer Heizrate von 10 K/min gemessen wird, kann „zeitlich früher“ bewirken, dass das Schmelzereignis bei einer etwas niedrigeren Temperatur liegt. Nichtsdestotrotz wird bei der Betrachtung der spezifischen Schmelzenthalpie $\Delta H_{m, \text{spez}}$ (nicht durch λ und c_p beeinflusst) deutlich, dass die Unterschiede in λ und c_p nur eine untergeordnete Rolle spielen - Abbildung 7.17. Der entscheidende Aspekt ist nicht der Unterschied in λ und c_p , sondern der Einfluss der Zeolithpartikel auf die Kristallisation des DGEBA-Moleküls. Für das verwendete D.E.R. 332 und die verwendeten beta-BEA Zeolithpartikel liegen an dieser Stelle keine expliziten Messwerte für λ und c_p vor.

Die spezifische Schmelzenthalpie $\Delta H_{m, \text{spez}}$ besitzt den Vorteil, dass sie nicht durch die Wärmeleitfähigkeit λ oder die spezifische Wärmekapazität c_p beeinflusst wird. Bei der Bestimmung von $\Delta H_{m, \text{spez}}$ wird nur die Masse an D.E.R. 332 in der Nanosuspension betrachtet, da nur der Monomeranteil einen Beitrag zu diesem Schmelzereignis leistet. Schließlich wird beobachtet, dass $\Delta H_{m, \text{spez}}$ mit steigendem Füllstoffgehalt sinkt: $(66,3 \pm 0,7)$ J/g für das ungefüllte Monomer und $(49,7 \pm 4,2)$ J/g für D.E.R. 332 in der Nanosuspension mit 10 m% Partikeln. Die Nanozeolithpartikel verhindern also nicht die Kristallisation des Monomers, sondern sie behindern die Größe und Qualität der entstehenden Kristalle (geringerer Kristallisationsgrad). Ferner besteht die Möglichkeit, dass EP-Moleküle, die vollständig oder teilweise in das Zeolith-Kanalsystem eingedrungen sind, nicht kristallisieren können, wodurch ebenfalls der effektive Kristallisationsgrad sinkt. Dadurch könnte sich **um die Zeolithpartikel eine amorphe Interphase** ausbilden. Diese Überlegungen erklären auch, warum der stufenförmige GÜ des ungefüllten D.E.R. 332 schwächer ausgeprägt ist, schließlich enthält die Suspension mehr amorphe Phase - linke Abbildung 7.14. Dieses Ergebnis wird durch die Resultate anderer Nanosuspensionen mit unterschiedlichem Zeolithanteil bestätigt - Abbildung 7.17. Die Trendkurve (gestrichelt) verdeutlicht, dass $\Delta H_{m, \text{spez}}$ mit steigendem Zeolithgehalt abnimmt. Somit ist bewiesen, dass der Zeolith die Bildung eines Materials mit weniger, kleineren und fehlerbehafteten Kristalliten verursacht. In den Nanosuspensionen liegt deutlich weniger kristallines und mehr amorphes D.E.R. 332 vor. Die spezifische Schmelzenthalpie der Nanosuspension mit 20 m% an Zeolithpartikeln ist um ca. 36 % niedriger als jene des ungefüllten D.E.R. 332.

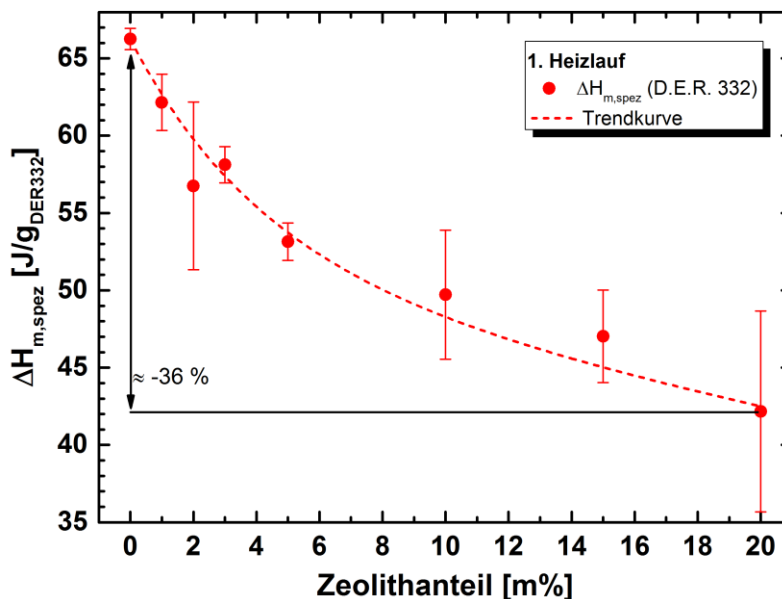


Abbildung 7.17: Spezifische Schmelzenthalpie $\Delta H_{m, \text{spez}}$ in Abhängigkeit vom Zeolithgehalt

De facto kann resümiert werden, dass die beta-BEA Zeolithpartikel sowohl den Glasübergang, als auch das Schmelzereignis beeinflussen. Die dokumentierten Veränderungen der strukturellen Eigenschaften (T_g , T_m , Kristallinitätsgrad) weisen dabei auf die Ausbildung einer amorphen Interphase im Epoxidharz um die Nanopartikel hin.

7.1.5 Molekulare Beweglichkeit

Da zuvor festgestellt wurde, dass DGEBA-Moleküle in der Lage sind in die beta-BEA Zeolithporen einzudringen, ist es interessant die Moleküldynamik in der Nanosuspension zu untersuchen. Die auf molekularer Ebene ablaufenden Umorientierungen von Ladungen und Dipolen werden makroskopisch mittels dielektrischer Spektroskopie gemessen. Zudem wird die quasielastische Neutronenstreuung eingesetzt, um einen Zugang zur molekularen Dynamik des D.E.R. 332 auf mikroskopisch lokaler Ebene zu erhalten.

7.1.5.1 Dielektrische Eigenschaften

Das dielektrische Spektrum des amorphen, ungefüllten D.E.R. 332¹⁰⁴ wird im Frequenzbereich von 10^{-2} Hz bis $2 \cdot 10^6$ Hz bei 25 °C unter N₂-Atmosphäre gemessen - linke Abbildung 7.18.¹⁰⁵ Oberhalb 10^3 Hz ist die Kapazität des ungefüllten D.E.R. 332 so niedrig, dass sie außerhalb des Messbereichs liegt, weshalb diese Messpunkte fehlen. Wegen der niedrigen Kapazität des ungefüllten Monomers sind die Messwerte von ϵ' und ϵ'' generell sehr niedrig. Dies wird insbesondere im Vergleich mit dem dielektrischen Spektrum der Nanosuspension aus D.E.R. 332 mit 20 m% Zeolithpartikeln deutlich - rechte Abbildung 7.18.

Der Speicheranteil ϵ' des ungefüllten Monomers (grün, linke Abbildung 7.18) zeigt im Frequenzbereich von ca. 10^{-1} – 10^1 Hz eine schwach ausgeprägte Relaxation. Der Wendepunkt der Relaxationsstufe in ϵ' sollte mit einem Maximum in ϵ'' bei ca. 2 Hz korrelieren. Dieses Maximum ist allerdings wegen des nahezu linearen Anstiegs von ϵ'' (blau) nicht zu identifizieren. Diese Beobachtungen deuten an, dass sich im Frequenzbereich um 2 Hz Beiträge der Ohm'schen Leitfähigkeit, Hopping-Prozesse quasi-freier Ladungsträger (Elektronen, Ionen) sowie Polarisationsmechanismen (z. B. Dipol-, Elektrodenpolarisation) überlagern. Die einzelnen Mechanismen können im Spektrum nicht unterschieden werden. Der Anstieg im Speicheranteil bei Frequenzen kleiner 10^{-1} Hz wird in der Literatur [6, 71, 110, 114, 121, 210, 213] der Elektrodenpolarisation zugeschrieben.

Der Speicher- und Verlustanteil der amorphen Nanosuspension zeigen ebenfalls ein Relaxationsgebiet, welches aber ein anderes Erscheinungsbild als im ungefüllten Monomer besitzt - rechte Abbildung 7.18. Der Speicheranteil ϵ' (grün) und der Verlustanteil ϵ'' (blau) erreichen in der Nanosuspension prinzipiell deutlich höhere Werte als im ungefüllten D.E.R. 332 - s. Skalierung der y-Achse. Dies kann durch den zusätzlichen Beitrag einer Grenzflächenpolarisation (Ladungs-

¹⁰⁴ Das ungefüllte D.E.R. 332 und die Nanosuspension werden vor der DES-Messung im Ofen aufgeschmolzen und zudem in der Messkammer bei 60°C temperiert, damit keine Kristallite in den Proben vorliegen.

¹⁰⁵ Es wurde versucht eine quantitative Analyse der dielektrischen Spektren des D.E.R. 332 / der Nanosuspension durchzuführen (Parameter in Abschnitt 3.3.4). Es zeigte sich, dass die verwendete Debye-Fitprozedur nicht geeignet ist, um die Relaxationsgebiete herauszuarbeiten. Nachfolgende Arbeiten könnten eine geeignete Fitprozedur entwickeln.

trägeraufstau an den Nanopartikeln) erklärt werden. Außerdem können wegen der Zeolithpartikel zusätzliche quasi-freie Ladungsträger (z. B. Gitterkation H^+) und Dipole vorliegen.

Es werden nicht nur höhere Messwerte für ϵ' und ϵ'' erhalten, auch der Frequenzbereich des Relaxationsgebietes wird durch die Zeolithpartikel beeinflusst. Im Vergleich zum ungefüllten Monomer (Relaxation von ca. $10^{-1} - 10^1$ Hz) ist das Relaxationsgebiet in der Nanosuspension für ϵ' und ϵ'' nicht nur verbreitert, sondern auch bei höheren Frequenzen, also kleineren Relaxationszeiten, zu finden (ca. $10^0 - 2 \cdot 10^6$ Hz). Der Wendepunkt der Relaxationsstufe in ϵ' liegt für das ungefüllte EP bei etwa 2 Hz - linke Abbildung 7.18. In der Nanosuspension liegt dieser bei etwa 10^2 Hz - rechte Abbildung 7.18. Zudem deutet sich in der Suspension oberhalb 10^4 Hz eine weitere Relaxation an.

Das breitere Relaxationsgebiet in der Nanosuspension, spricht für eine breitere Verteilung an unterschiedlichen molekularen Beweglichkeiten durch die Anwesenheit des Zeoliths. Darüber hinaus deutet die Verschiebung zu höheren Frequenzen (kürzere Relaxationszeiten) an, dass es mehr Strukturen in der Nanosuspension gibt, die schnell auf eine Änderung des elektrischen Wechselfeldes reagieren – z. B. schnell bewegliche, quasi-freie Ladungsträger (wie H^+ -Gitterionen) und Dipole. Auch für die Nanosuspension ist bei Frequenzen kleiner 10^{-1} Hz ein Anstieg in ϵ' zu erkennen, welcher der Elektrodenpolarisation zugeordnet werden kann - [6, 71, 110, 114, 121, 210, 213].

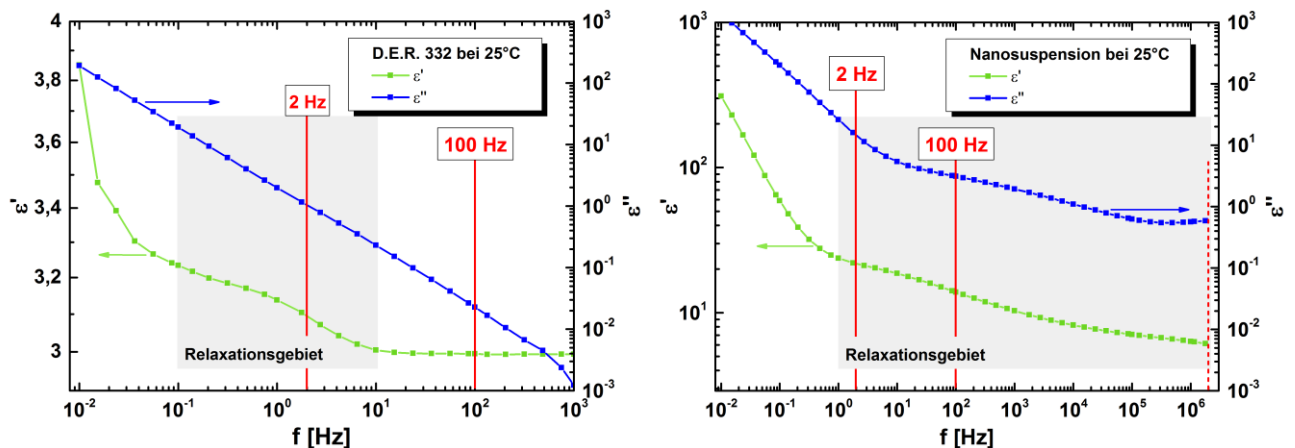


Abbildung 7.18: Speicher- und Verlustanteil (ϵ' und ϵ'') der dielektrischen Funktion des ungefüllten D.E.R. 332 und der Nanosuspension aus D.E.R. 332 mit 20 m% Zeolithpartikeln (bei 25 °C)

Fazit:

Im Detail können die verschiedenen Beiträge aus Ohm'scher Leitfähigkeit, Hopping-Prozessen und Polarisationsmechanismen (z. B. Dipol-, Elektroden-, Grenzflächenpolarisation) nicht unterschieden werden. Trotzdem liefern die dielektrischen Spektren Anzeichen dafür, dass durch die Zeolithpartikel in der Nanosuspension eine höhere Anzahl an schnell beweglichen Strukturen, wie quasi-freie Ladungsträger / Dipole, vorliegt. Ferner werden Indizien für eine „dielektrische Interphase“, also eine Grenzflächenpolarisation an den Nanopartikeln durch Ladungsträgeraufstau, gefunden.

7.1.5.2 Quasi-elastische Neutronenstreuung

Die Ergebnisse in diesem Abschnitt wurden im Rahmen des Papers „*Molecular motion in viscous DGEBA with nano-particles as seen by quasi-elastic neutron scattering*“ [36] veröffentlicht. Die Abbildungen werden in der gleichen Formatierung wie in der Veröffentlichung verwendet. Daher wird die Temperatur in den Abbildungen in Kelvin angegeben. Die Bezeichnung DGEBA-NP steht für die Nanosuspension aus D.E.R. 332 mit 10 m% an Zeolithpartikeln. Ferner wurde für die Abbildungen das englische Zahlenformat gewählt.

Auf der Grundlage der Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte wird auch für die Analysen mittels quasielastischer Neutronenstreuung (QENS) erwartet, dass sich die mikroskopische Dynamik zwischen ungefülltem D.E.R. 332 und der Nanosuspension unterscheidet. Die QENS-Experimente ermöglichen den Zugriff auf die Dynamik von Monomeren und Polymerketten auf den entsprechenden mikroskopischen Zeit- und Längenskalen [270]. Um den Einfluss der porösen Zeolithpartikel auf die Moleküldynamik beurteilen zu können, werden identische Experimente an ungefülltem D.E.R. 332 und an der Nanosuspension durchgeführt. Eine geeignete Modellierung der beobachteten molekularen Prozesse sowie deren mikroskopische Beschaffenheit im Hinblick auf Interphasen- und Immobilisierungseffekte werden nachfolgend diskutiert.

Die Untersuchungen konzentrieren sich auf die **Protonendiffusionsdynamik** des aromatischen Epoxids D.E.R. 332 mit und ohne poröse Nanozeolithpartikel.¹⁰⁶ Diese Dynamiken sind mit den Bewegungen der Moleküle gekoppelt. Da das D.E.R. 332 mehrheitlich aus DGEBA besteht (vgl. Unterkapitel 5.1) können die Molekül-Mobilitäten anhand der **stark inkohärenten Streuung von ^1H in DGEBA** relativ zu den Si- und Al-Atomen der Zeolithstruktur untersucht werden.

Die quasi-elastischen Neutronenstreuexperimente werden am Heinz-Maier-Leibnitz-Zentrum (MLZ) in Garching mit dem Flugzeitspektrometer **TOFTOF** [271, 272] mit einer einfallenden **Neutronenwellenlänge $\lambda_i = 10 \text{ \AA}$** durchgeführt. Die apparative Auflösung beträgt $\sim 50 \text{ \mu eV}$ (volle Halbwertsbreite), und die Beobachtung von Molekülbewegungen ist auf einer maximalen Zeitskala von $t_0 \sim 300 \text{ ps}$ möglich. Für die TOFTOF-Experimente werden D.E.R. 332 und die Nanosuspension in dünnwandige Aluminium-Hohlzylinder gegeben. Die Probendicke misst $0,1 \text{ mm}$. Um zusätzlich auf die Nanosekundendynamik ($t_0 \sim 5,5 \text{ ns}$) Zugriff zu haben, werden hochauflösende QENS-Untersuchungen am Rückstreuenspektrometer SPHERES durchgeführt [273, 274]. SPHERES bietet eine Energieauflösung von $0,66 \text{ \mu eV}$ und deckt einen Dynamikbereich von $\pm 30 \text{ \mu eV}$ ab. Mit der jeweiligen Wellenlänge, die auf dem entsprechenden Spektrometer verwendet wird, kann der nutzbare q -Bereich (Streuvektor) bei Null-Energie-Transfer bestimmt werden. Für das TOFTOF ergibt sich $0,25 \leq q \leq 1,1 \text{ \AA}^{-1}$ und für **SPHERES** $0,6 \leq q \leq 1,66 \text{ \AA}^{-1}$ ($\lambda_i = 6,27 \text{ \AA}$).

¹⁰⁶ Weitere experimentelle Details sind in [271-274] zu finden.

Die SPHERES-Experimente werden mit einer flachen rechteckigen Zellgeometrie durchgeführt (Probendicke = 0,1 mm). Die QENS-Experimente beobachten die Moleküldynamik über einen breiten Temperaturbereich von der Gleichgewichtsschmelze bis hin zum tief unterkühlten Zustand der Probe. Um einen kristallinen Anteil von DGEBA zu vermeiden, beginnt jedes Experiment bei der höchsten gemessenen Temperatur (393 K \approx 120 °C oder 373 K \approx 100 °C), deutlich oberhalb der Schmelztemperatur des DGEBA (ca. 316 K \approx 43 °C). Entsprechend den TGA-Ergebnissen sind das D.E.R. 332 und die Nanosuspension bei diesen Temperaturen thermisch beständig - Abschnitt 7.1.3. Die Abkühlgeschwindigkeit zwischen allen isothermen Messungen (Dauer je Einzeltemperatur \approx 6 h für SPHERES und ca. 2 h für TOFTOF) liegt zwischen 1 K/min und 10 K/min. Unter diesen Bedingungen (Messstart in der Schmelze) wird mittels DSC keine Kristallisation des DGEBA verzeichnet. Außerdem werden in der Beugungsintensität (hier nicht gezeigt), die bei kleineren Wellenlängen gemessen wird, keine Anzeichen für eine Kristallisation gefunden. Alle Rohspektren sind auf einen Vanadiumstandard normiert, um die Detektoreffizienz zu korrigieren. Die Transformation in den dynamischen Strukturfaktor $S(q, \omega)$ mit der Größe des Streuvektors q und der Energieübertragung ω erfolgt unter Verwendung des Programms SLAW [275]¹⁰⁷. Zur Anpassung der Daten wird das Programm FRIDA verwendet [276].

Zusätzliche Messungen bei 200 K (\approx -73 °C) an einer nahezu ausschließlich inkohärent¹⁰⁸ streuenden Vanadiumprobe (TOFTOF) und an ungefülltem D.E.R. 332 bei 30 K (\approx -243 °C) (SPHERES) ergeben die instrumentelle Auflösungsfunktion $R(q, \omega)$ des jeweiligen Spektrometers. Zusätzlich zu den Messungen an D.E.R. 332 und an der Nanosuspension werden Messungen zur Hintergrundkorrektur bei jeder Temperatur unter Verwendung identischer leerer Al-Halter mit und ohne Zeolithpartikel durchgeführt. Diese Hintergrundkorrektur wird bei jeder Temperatur durchgeführt, indem das Signal des Probenhalters mit der gleichen Zeolithmenge wie in der Nanosuspension subtrahiert wird.

Die Beschreibung der Transportmechanismen in komplexen molekularen Flüssigkeiten wie dem D.E.R. 332 und der Nanosuspension ist aufgrund der unterschiedlichen Arten von internen Bewegungen schwierig. Eine solche Superposition von Bewegungen verursacht komplexe Neutronenstreuungsfunktionen [277]. Für solch komplexe molekulare Flüssigkeiten wird die Vielzahl denkbarer dynamischer Prozesse in $S(q, \omega)$ reflektiert. Daher wird $S(q, \omega)$ durch eine Linienform angenähert, die sich z. B. aus Translations- und Rotationsbewegungen von Molekülen zusammensetzt [270].

¹⁰⁷ An dieser Stelle sei Herrn Dr. Z. Evenson und Frau M. Zamponi für die Mitwirkung an diesem Projekt gedankt.

¹⁰⁸ Es kann zwischen kohärenter und inkohärenter Streuung von Wellen unterschieden werden. Im Fall von inkohärenter Streuung gibt es keine feste Phasenbeziehung zwischen der einfallenden und der gestreuten Welle. Da es im Falle von kohärenter Streuung eine feste Phasenbeziehung zwischen einfallender und gestreuter Welle gibt, können die gestreuten Wellen miteinander interferieren.

Im Falle der **langreichweitigen translatorischen Diffusion**, wie sie durch das Ficksche Gesetz für $q \rightarrow 0$ erhalten wird, gibt die hydrodynamische Theorie die spektrale Linienform von $S(q, \omega)$ als Lorentzfunktion an [278]:

$$S_T(q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_T(q)}{\Gamma_T(q)^2 + (\hbar\omega)^2} \quad (7.1)$$

Dabei sind $\Gamma_T(q)$ die Halbwertsbreite bei halbem Maximum (HWHM) und $\hbar = h/(2\pi)$ mit der Planck'schen Konstante h . Der translatorische Selbstdiffusionskoeffizient kann somit direkt über

$$D_T = \frac{\Gamma_T(q)}{\hbar \cdot q^2} \quad (7.2)$$

bestimmt werden. Diese Translationskomponente ist im Allgemeinen der langsamste dynamische Prozess, der in QENS-Spektren beobachtet wird. Sie entspricht einer langreichweitigen Diffusion aufgrund der Bewegung des Massenschwerpunkts der untersuchten Moleküle [133]. Es sind oft hochauflösende Messungen erforderlich, um die kleine Linienverbreiterung in der Größenordnung von „einigen zehn μeV “ aufzulösen, die aus der langsamen molekularen Dynamik in viskosen Flüssigkeiten resultiert.

Die Rotationskomponente wird **lokalen intramolekularen, schnellen Bewegungen** zugeschrieben. Die resultierende Linienform kann modelliert werden als:

$$S_R(q, \omega) = A_0(q)\delta(\omega) + \frac{1 - A_0(q)}{\pi} \frac{\Gamma_R(q)}{\Gamma_R(q)^2 + (\hbar\omega)^2} \quad (7.3)$$

Dabei ist $\Gamma_R(q)$ die Halbwertsbreite bei halbem Maximum (HWHM) der breiteren Lorentzfunktion. $A_0(q)$ ist als *elastischer inkohärenter Strukturfaktor – EISF* - bekannt und ist für die extra elastische Streuung verantwortlich, die sich aus der räumlichen Beschränkung der lokalisierten Bewegung ergibt. Der ideal elastische Anteil wird durch die Delta-Funktion $\delta(\omega)$ in Gleichung (7.3) beschrieben. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass eine scheinbare elastische Komponente in QENS-Spektren nicht notwendigerweise ein Zeichen eingeschränkter Dynamik ist. Jede Bewegung, die zu langsam ist, um mit dem Spektrometer aufgelöst zu werden, trägt ebenfalls zu einer zusätzlichen Streuintensität an der elastischen Linie bei. Um diese beiden Phänomene voneinander zu unterscheiden, werden die Informationen der hochauflösenden Neutronenrückstreuungsspektroskopie genutzt.

Ergebnisse der Energieübertragungsdomäne:

Abbildung 7.19 repräsentiert das QENS-Spektrum von D.E.R. 332 bei zwei q -Werten ($0,6 \text{ \AA}^{-1}$ und 1 \AA^{-1}), welches bei 373 K (ca. $100 \text{ }^\circ\text{C}$) mit $\lambda_i = 10 \text{ \AA}$ auf dem TOFTOF aufgenommen wurde. Die QENS-Spektren werden unter der Annahme ausgewertet, dass die langreichweitigen translatorischen Bewegungen sowie die kurzreichweitigen Rotationsbewegungen der Moleküle im D.E.R. 332 entkoppelt sind. Aus diesem Grund wird das gemessene Signal durch eine Summe verschiedener Funktionen modelliert. Die elastische Komponente wird durch eine δ -Funktion modelliert (vgl. Gleichung (7.4)), wobei sie hier durch eine Gauß-Funktion approximiert wird. Außerdem wird gemäß den verschiedenen Populationstypen der Moleküle im D.E.R. 332 (vorwiegend DGEBA) die notwendige Anzahl an Lorentz-Funktionen gewählt. Die Spektren werden mit einem Modell aus zwei Lorentz-Funktionen unter der Annahme einer Überlagerung von langreichweitiger Translationsdiffusion (Index „T“) und lokaler (Rotations-)Bewegung (Index „R“) modelliert:

$$S(q, \omega) = S_T(q, \omega) \otimes S_R(q, \omega) = f(q) \left[\frac{A_0(q)}{\pi} \frac{\Gamma_T(q)}{\Gamma_T(q)^2 + (\hbar\omega)^2} + \frac{1-A_0(q)}{\pi} \frac{\Gamma_i(q)}{\Gamma_i(q)^2 + (\hbar\omega)^2} \right] \quad (7.4)$$

Dabei ist \otimes die Faltungsoperation und $\Gamma_i(q) = \Gamma_T(q) + \Gamma_R(q)$. Der Faktor $f(q)$ umfasst eine Skalierungskonstante (wegen Ungenauigkeiten im makroskopischen Streuquerschnitt der Probe) sowie den Lamb-Mössbauer-Faktor $\exp[-q^2 \langle u^2 \rangle]$, wobei $\langle u^2 \rangle$ die mittlere quadratische Verschiebung eines Teilchens (MSD: mean squared displacement) beschreibt. In der Fitprozedur wird das vorgeschlagene Modell von $S(q, \omega)$ mit der instrumentellen Auflösungsfunktion $R(q, \omega)$ gefaltet. Außerdem wird ein Hintergrundterm - konstanter y-Achsenabschnitt - hinzugefügt (hier nicht gezeigt), um die Dynamiken zu erfassen, die schneller als die minimale Beobachtungszeit des Spektrometers ablaufen.

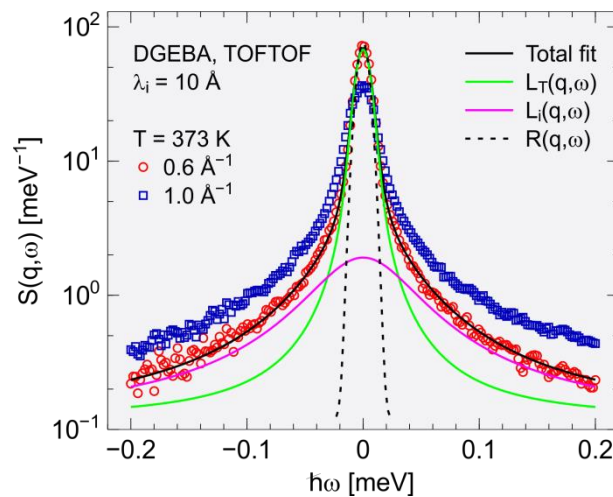


Abbildung 7.19: QENS-Spektren von D.E.R. 332 (DGEBA) bei 373 K ($\approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$) (TOFTOF für $0,6$ und $1,0 \text{ \AA}^{-1}$) Gesamtanpassung bei $q = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ (durchgezogene schwarze Linie), Auflösungsfunktion (gestrichelt) sowie schmale (grün) und breite (magenta) Lorentz-Komponenten

Um die Änderung der Dynamik in Abhängigkeit von der Temperatur besser hervorzuheben, zeigt Abbildung 7.20 eine Reihe von Spektren, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden und die jeweils auf ihren Wert bei $S(q,\omega=0)$ normiert wurden. Der Effekt der Temperaturerhöhung äußert sich in der merklichen Verbreiterung der quasi-elastischen Linie sowie in einem zunehmenden Hintergrundbeitrag.

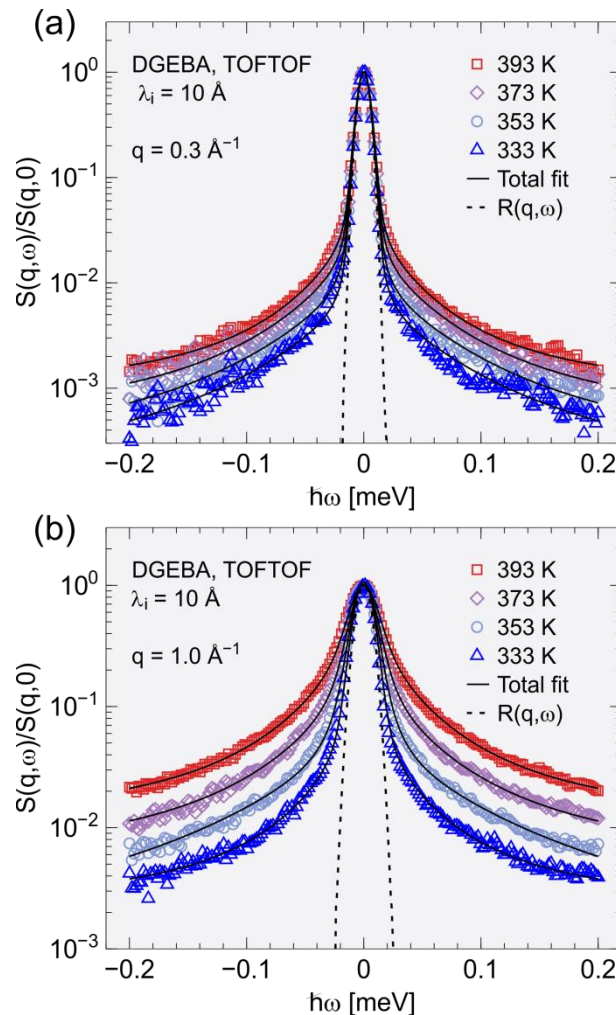


Abbildung 7.20: Temperaturabhängige QENS-Spektren von ungefülltem D.E.R. 332 (DGEBA) bei

- (a) $q = 0,3 \text{ \AA}^{-1}$
 (b) $q = 1,0 \text{ \AA}^{-1}$ (TOFTOF)

Die QENS-Spektren von D.E.R. 332, die mittels SPHERES gemessen wurden, sind in Abbildung 7.21 als Funktion der Temperatur gezeigt (normiert auf das Signal des elastischen Kanals). Nur bei den zwei niedrigsten untersuchten Temperaturen, 298 K ($\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$) und 333 K ($\approx 60 \text{ }^\circ\text{C}$) liefert das Modell aus zwei Lorentz-Funktionen mit einem flachen Hintergrund (konstanter y-Achsenabschnitt) eine ausreichende Anpassung an die SPHERES-Daten. Bei höheren Temperaturen wird die Verbreiterung beider Lorentzfunktionen ausgeprägter, sodass die breitere Lorentz-Funktion in den

Hintergrund übergeht. Für die höchste Temperatur von 373 K (≈ 100 °C) muss ein affin-linearer Hintergrund (hier nicht gezeigt) in das Modell aufgenommen werden.

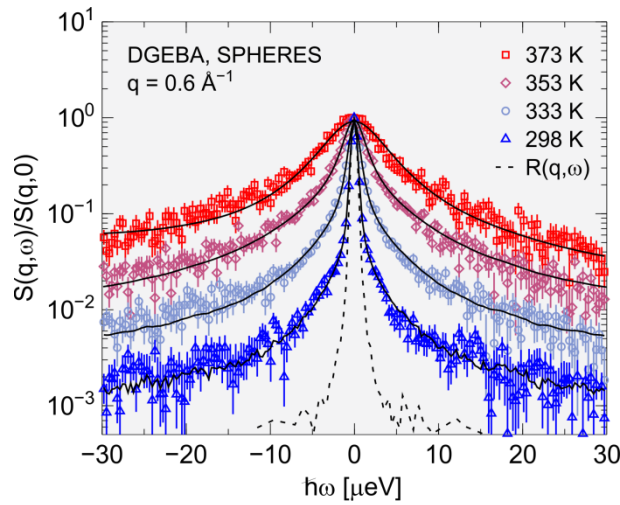


Abbildung 7.21: Temperaturabhängige QENS-Spektren von D.E.R. 332 (DGEBA) bei $q = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ (SPHERES) Gesamtanpassung (Fit): schwarze, durchgezogene Kurven

Um eine Vorstellung von der Entwicklung der Kurvenform von $S(q, \omega)$ beim Abkühlen zu erhalten, wird die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite $\Gamma_T(q)$ der TOFTOF- und SPHERES-Spektren für zwei verschiedene q -Werte ermittelt - vgl. Abbildung 7.22. Bei 353 K und 373 K (80 °C und 100 °C) stimmen die Halbwertsbreite der schmalen Lorentz-Funktion aus den TOFTOF-Spektren, und die Halbwertsbreite der Lorentz-Funktion aus den SPHERES-Spektren gut überein. Dies deutet darauf hin, dass in diesem Temperaturbereich und für diese q -Werte derselbe Selbstdiffusionsprozess im Energieübertragungsbereich beider Spektrometer beobachtet wird.¹⁰⁹

Unterhalb von 353 K wird jedoch die Temperaturabhängigkeit der schmalen Lorentz-Funktion aus den TOFTOF-Spektren deutlich schwächer - vgl. Abbildung 7.22. Dies ist im Wesentlichen ein Auflösungseffekt, da die quasi-elastische Linie zu schmal wird, um bei der gegebenen instrumentellen Auflösung genau erkannt zu werden [279]. Im Gegensatz dazu ist SPHERES in der Lage, eine viel schmalere Linienbreite aufzulösen, wodurch die Entwicklung der langsamen Diffusionsdynamik bei weiterer Unterkühlung des D.E.R. 332 (unterhalb der Schmelztemperatur) genau verfolgt werden kann.

¹⁰⁹ Selbst mit einer TOFTOF-Auflösung von 50 μeV ist es möglich, während der Fit-Prozedur eine viel schmalere Linienbreite (ca. 10 μeV) aufzulösen, die eine sehr gute Übereinstimmung mit der einzelnen, breiten Lorentz-Funktion zeigt, die mit den höher aufgelösten SPHERES-Messungen bei 373 K und 353 K bestimmt wurde.

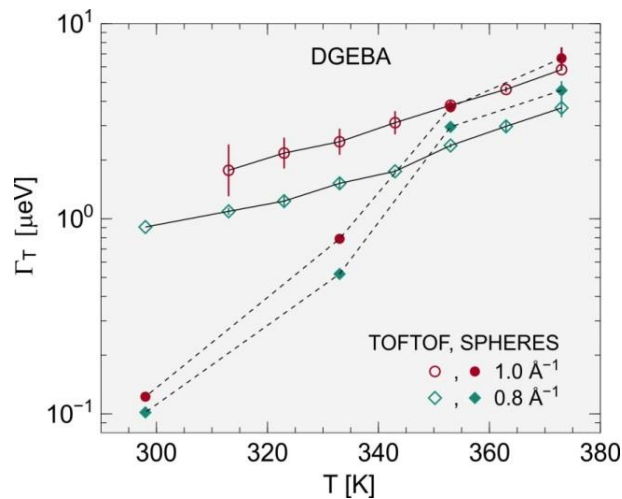


Abbildung 7.22: Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite Γ_T der Lorentz-Funktionen für D.E.R. 332 (DGEBA) für zwei verschiedene q -Werte. Unterhalb 353 K (80 °C) ist die quasi-elastische Linie zu schmal, um mit der instrumentellen Auflösung von TOFTOF (ca. 50 μeV) beobachtet werden zu können. Im Gegensatz dazu ist SPHERES in der Lage, die Entwicklung der langsamen Diffusionsdynamik mit abnehmender Temperatur zu verfolgen. Die durchgezogenen und gestrichelten Linien sind Trendlinien.

Zudem entsteht unterhalb von 353 K eine breitere, zweite Lorentz-Komponente in den SPHERES-Spektren des D.E.R. 332. Diese wird auf molekulare Rotationsbewegungen zurückgeführt, welche auf einer schnelleren Zeitskala ablaufen, als die langsame, translatorische Diffusion.

Einfluss der beta BEA-Nanozeolithpartikel:

Nachfolgend wird der Einfluss von 10 m% Zeolithpartikeln auf die translatorische Diffusion des D.E.R. 332 (DGEBA) charakterisiert. Zunächst wird untersucht, ob und in welchem Ausmaß DGEBA-Moleküle aufgrund spezifischer Wechselwirkungen mit den Zeolithpartikeln oder aufgrund des Eindringens in die Zeolithporen eine reduzierte Mobilität aufweisen.

Diese Art der eingeschränkten Dynamik lässt sich am besten mit der Rückstreutechnik untersuchen, bei der ein elastischer Beitrag zu $S(q, \omega)$ aufgrund der hohen Auflösung von SPHERES und der breiten Lorentz-Funktion des DGEBA-QENS-Signals leicht zu identifizieren ist (Abbildung 7.23 (a)). Abbildung 7.23 zeigt die QENS-Spektren von D.E.R. 332 (DGEBA) und der Nanosuspension (DGEBA-NP) bei 373 K (100 °C) und $q = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$. Im Gegensatz zu ungefülltem D.E.R. 332 enthält das Spektrum der Nanosuspension eine deutliche elastische Komponente, deren Beitrag als gestrichelte Linie in Abbildung 7.23 (b) dargestellt ist. Diese elastische Komponente resultiert nicht aus dem Nanozeolith selbst, da dieser Beitrag bereits aus den Daten subtrahiert wurde. Die stark elastische Komponente stellt die Dynamik eines Volumenanteils an H-Atomen dar, deren Bewegungen zu langsam sind, um vom Spektrometer aufgelöst zu werden.

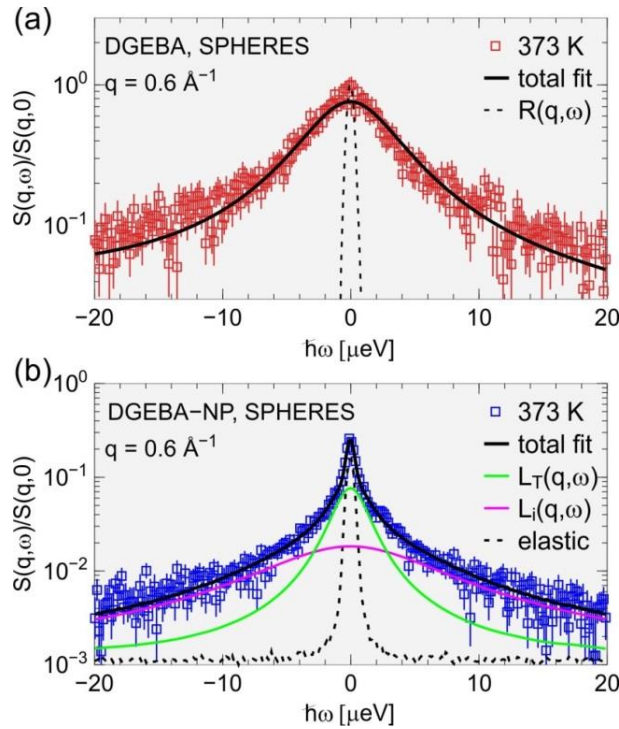


Abbildung 7.23: Normierte QENS-Spektren (SPHERES, bei $q = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ und $373 \text{ K} \approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$) von:
 (a) ungefülltem D.E.R. 332 (DGEBA) (b) Nanosuspension (DGEBA-NP)

Zusammen mit der elastischen Komponente werden zwei Lorentz-Funktionen gefunden, die die quasi-elastischen Spektren gut beschreiben. Die schmale Lorentz-Funktion $L_T(q, \omega)$ beschreibt die langreichweitige translatorische Selbstdiffusion, während die breite Lorentz-Funktion $L_i(q, \omega)$ einer anderen Art von Molekularbewegung zugeschrieben wird, die auf einer mittleren Zeitskalen stattfindet. Die normierten QENS-Spektren der Nanosuspension bei jeder untersuchten Temperatur sind in Abbildung 7.24 für $q = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ mit der instrumentellen Auflösungsfunktion $R(q, \omega)$ dargestellt.

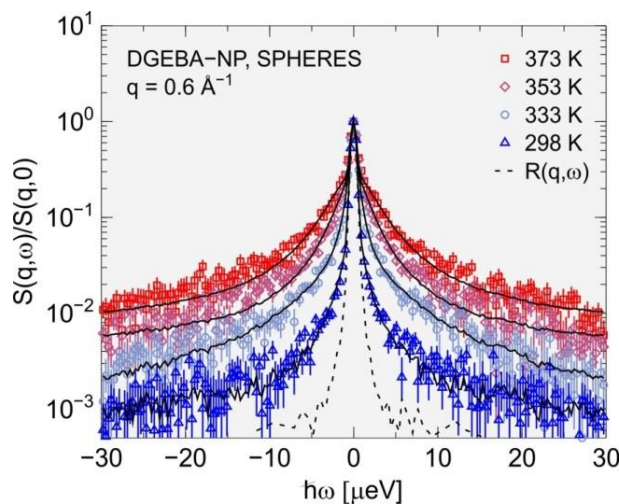


Abbildung 7.24: Normierte QENS-Spektren der Nanosuspension (DGEBA-NP), SPHERES $q = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$
 Gesamtanpassung (Fit): schwarze, durchgezogene Kurven

Diffusion:

Detaillierte Informationen über die weiträumige Selbstdiffusion des DGEBA lassen sich aus der Analyse der q -Abhängigkeit der auf beiden Spektrometern gemessenen Halbwertsbreiten (Abbildung 7.25) sowie dem translatorischen Diffusionskoeffizient D_T (Abbildung 7.26) gewinnen.

Abbildung 7.25 (a) zeigt $\Gamma_T(q)$ des ungefüllten D.E.R. 332 als Funktion von q^2 für beide Spektrometer bei ausgewählten Temperaturen. Werden zunächst die TOFTOF-Daten im Bereich von $q^2 \geq 0,3 \text{ \AA}^{-2}$ betrachtet, so scheint $\Gamma_T(q)$ der für die langreichweitige Diffusion erwarteten q^2 -Abhängigkeit zu folgen. Bei niedrigeren q -Werten flacht $\Gamma_T(q)$ jedoch ab und zeigt eine systematische Abweichung vom q^2 -Verhalten. Dieser Effekt könnte als Zeichen einer eingeschränkten Dynamik interpretiert werden. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass die Linienbreite schmäler ist, als die instrumentelle Auflösung - ähnlich zu Abbildung 7.22 - [280]. Dieser Effekt wurde für QENS-Messungen an Phospholipidmembranen ausführlich diskutiert [277].

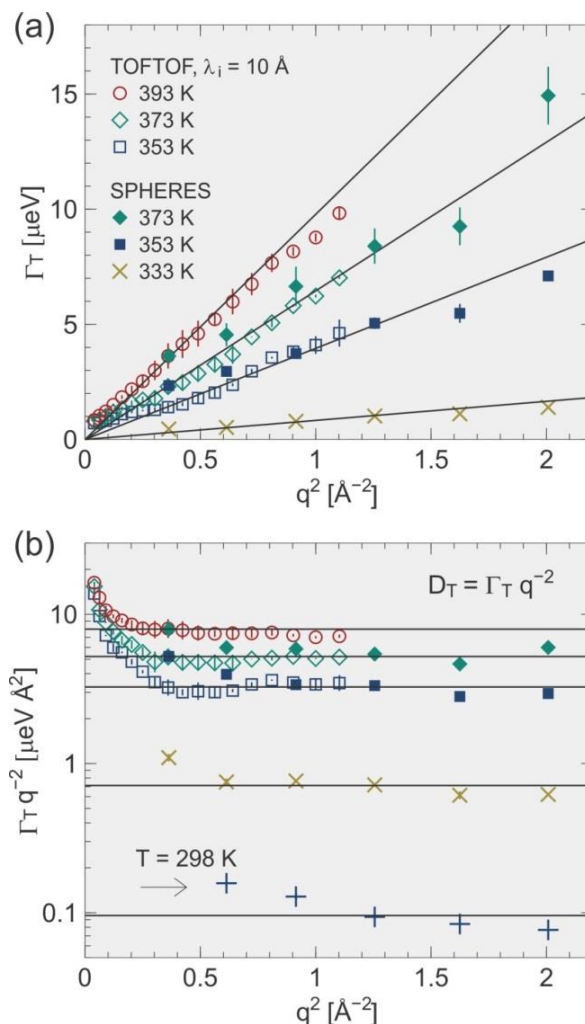


Abbildung 7.25: Halbwertsbreiten von (a) der Translationskomponente Γ_T des D.E.R. 332 (TOFTOF und SPHERES) (b) Γ_T/q^2 als Funktion von q^2 für ausgewählte Temperaturen (+ entspricht Daten für 298 K)

Die an SPHERES über einen breiteren q -Bereich erhaltenen Werte für $\Gamma_T(q)$ stimmen gut mit dem extrapolierten q^2 -Verhalten (durchgezogene Linien) überein.¹¹⁰

Abbildung 7.25 (b) zeigt $\Gamma_T(q)/q^2$ als Funktion von q^2 . Die zuvor erwähnten Artefakte, die bei niedrigen q -Werten auftreten, sind dadurch besser zu erkennen. Oberhalb von $q^2 \geq 0,3 \text{ \AA}^{-2}$ können alle Daten durch horizontale Geraden beschrieben werden. Daher wird der translatorische Selbstdiffusionskoeffizient D_T mittels Division durch \hbar bestimmt (Abbildung 7.26).

In Abbildung 7.26 ist ein Überblick über die Temperaturabhängigkeit des translatorischen Selbstdiffusionskoeffizienten D_T gegeben. Zunächst werden die Daten für das **ungefüllte Monomer** (grüne und rote Symbole) betrachtet:

- Bei 373 K (100 °C) und 353 K (80 °C) stimmen die Werte aus den TOFTOF (grüne Symbole) und den SPHERES-Messungen (rote Symbole) sehr gut miteinander überein.
- Bei niedrigeren Temperaturen (298 K und 333 K) verlangsamt sich die langreichweitige molekulare Mobilität des DGEBA so stark, dass die relevanten Linienbreiten weit außerhalb des Auflösungsfensters von TOFTOF liegen, weshalb die grünen Symbole für diese Temperaturen fehlen.
- Aufgrund der wesentlich besseren Auflösung von SPHERES ist es möglich, die langreichweitige Selbstdiffusion des ungefüllten Monomers bis zu 298 K (25 °C) zu beobachten.

Die Verlangsamung der langreichweitigen Mobilität bei 333 K und 298 K könnte das Resultat einer sehr langsam einsetzenden Kristallisation sein (vgl. Abschnitt 7.1.4: kalorisches Schmelzereignis bei ca. 295-335 K). Auch wenn in dem Zeitfenster, welches für die QENS-Messungen benötigt wurde, keine Kristallisation mittels DSC beobachtet wurde (sehr langsame Kristallisation), so wird sich dennoch dem Zustand einer unterkühlten Flüssigkeit genähert. Wegen der Kristallisationsneigung könnte eine Verlangsamung der Mobilität auf langsame Umorientierungseffekte und auch auf steigende intermolekulare WW hindeuten.

Darüber hinaus ist in Abbildung 7.26 über den Vergleich des ungefüllten Monomers (grüne und rote Symbole) mit der Nanosuspension (DGEBA-NP, blaue Punkte) festzustellen, dass der Langzeit-Diffusionskoeffizient D_T oberhalb 333 K offenbar nicht durch die Zeolithpartikel beeinflusst wird. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass jene Lorentz-Komponente, welche die langreichweitige, translatorische Mobilität erfasst, in der Nanosuspension auch Beiträge von Bulk-Molekülen enthält, die nicht durch die Zeolithpartikel beeinflusst werden. Der einzige Unterschied zwischen beiden Probenotypen besteht darin, dass für die Nanosuspension die Linienbreite bei 298 K (25 °C) zu schmal ist, um eine Bestimmung des translatorischen Selbstdiffusionskoeffizienten D_T durchzuführen. Diese Beobachtung kann aus einer eingeschränkten Dynamik oder der begrenzten instrumentellen Auflösung resultieren.

¹¹⁰ Bei 298 K (25 °C) und 333 K (60 °C) werden nur die hochauflösenden Daten von SPHERES berücksichtigt.

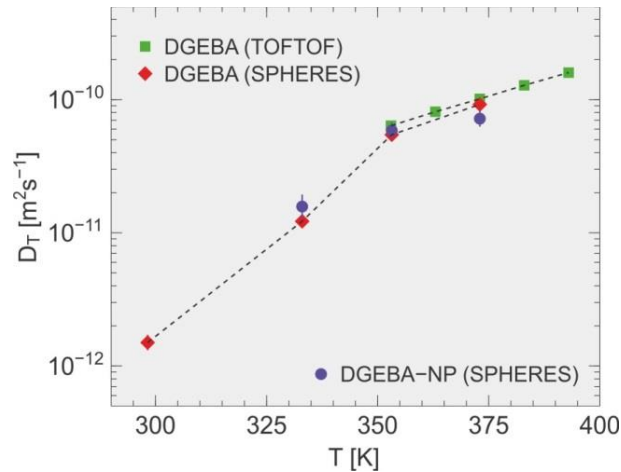


Abbildung 7.26: Langreichweitiger translatorischer Diffusionskoeffizient D_T des D.E.R. 332 (DGEBA)
 TOFTOF: gefüllte Quadrate, SPHERES :gefüllte Diamanten
 Gefüllte Kreise: D_T -Werte aus dem „jump diffusion- Modell“ für die Nanosuspension (DGEBA-NP)
 gestrichelte Linien = Trendlinien

Außerdem scheinen die Zeolithpartikel hinsichtlich der schnelleren Rotationsbewegungen keinen erkennbaren Einfluss auf die breite Lorentz-Komponente $R(q)$ zu haben (**TOFTOF-Messungen**, 10 \AA). Dies ist in Abbildung 7.27 dargestellt, wobei die durchschnittliche Halbwertsbreite Γ_R von ca. 45 \mu eV einer Relaxationszeit von etwa 15 ps entspricht.

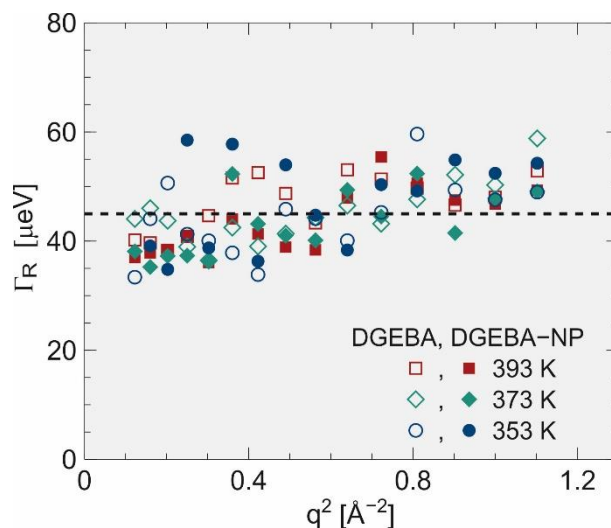


Abbildung 7.27: TOFTOF: Halbwertsbreiten der Rotationskomponente Γ_R als Funktion von q^2 von:
 ungefülltem D.E.R. 332 (DGEBA, ungefüllte Symbole) und
 der Nanosuspension (DGEBA-NP, gefüllte Symbole)

Aus den in Abbildung 7.23 gezeigten **SPHERES**-Rückstreuungsspektren wird die q -Abhängigkeit der Halbwertsbreite $\Gamma_T(q)$ analysiert, die zu der schmalen Lorentz-Funktion $L_T(q, \omega)$ gehört. Abbildung 7.28 vergleicht die aus den Nanosuspensionsspektren (DGEBA-NP) entnommenen Werte von $\Gamma_T(q)$ mit denen von Bulk-D.E.R. 332, die an **SPHERES** für drei Temperaturen gemessen wurden. Im

Vergleich zu ungefülltem D.E.R. 332 (DGEBA) wird deutlich, dass die Zugabe der Zeolithpartikel die Werte von $\Gamma_T(q)$ reduziert und auch die q -Abhängigkeit verändert. Ungefülltes D.E.R. 332 zeigt ein „ q^2 -Verhalten“, welches auf eine Ficksche Langstreckendiffusion hindeutet. Im Gegensatz dazu erreicht $\Gamma_T(q)$ der Nanosuspension bei größeren q -Werten ein deutliches Plateau. Dieses Plateau ist charakteristisch für das bekannte „jump diffusion-Verhalten“ (Sprungdiffusionsverhalten) [281]:

$$\Gamma(q) = \frac{\hbar D_T q^2}{1 + D_T q^2 \tau_0} \Rightarrow \lim_{q \rightarrow \infty} \Gamma(q) = \frac{\hbar D_T}{0 + D_T \tau_0} = \frac{\hbar}{\tau_0} \quad (7.5)$$

Dabei ist D_T der translatorische Diffusionskoeffizient auf langen Zeitskalen und τ_0 repräsentiert eine Verweilzeit mit $\tau_0 = \hbar/\Gamma_\infty$. Γ_∞ wird aus dem asymptotischen Verhalten der gemessenen Halbwertsbreiten bei großen q^2 -Werten erhalten.

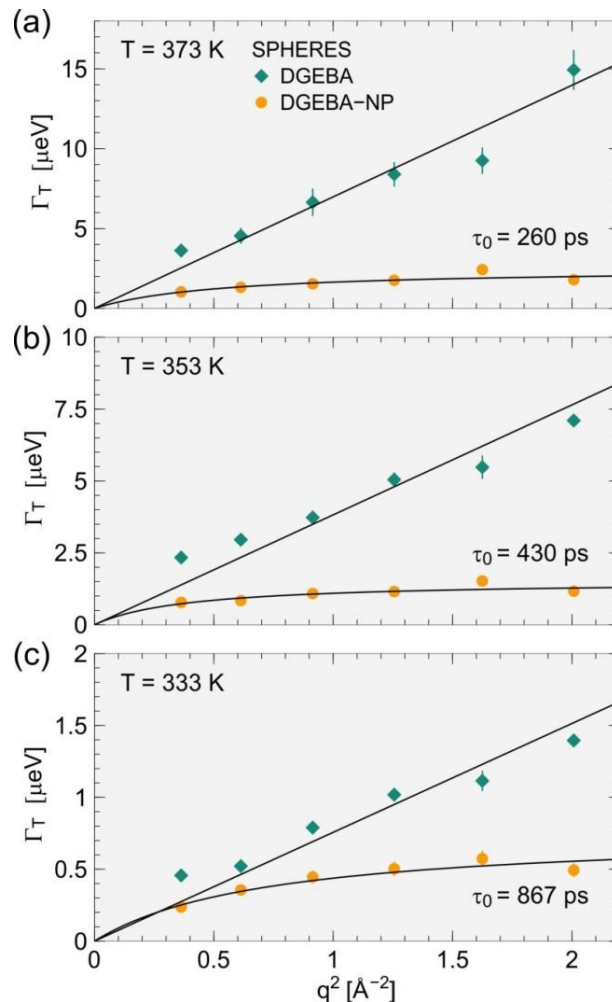


Abbildung 7.28: Γ_T -Werte von SPHERES als Funktion von q^2 für drei verschiedene Temperaturen q^2 -Skalierung (Ficksche Diffusion) für D.E.R. 332 / DGEBA (linearer Fit) und Sprungdiffusionsmodell (jump diffusion) mit Verweilzeit τ_0 für die Nanosuspension DGEBA-NP

Der lineare Fit für das q^2 -Verhalten - schwarze Linien in Abbildung 7.28 - stellt die kontinuierliche, translatorische Diffusion, wie sie durch das Ficksche Gesetz beschrieben wird, für ungefülltes D.E.R. 332 (DGEBA) dar – vgl. Gleichung (7.2). Für die Nanosuspension (DGEBA-NP) kann die Wasserstoffdiffusion nicht mit dem Fickschen Gesetz dargestellt werden. Allerdings hat sich das nicht kontinuierliche Sprung-Diffusionsgesetz (jump diffusion) für das gefüllte D.E.R. 332 als geeignetes Modell herausgestellt. Somit erfolgt ein Teil der ^1H -Diffusion in der Nanosuspension in Form von aufeinanderfolgenden Sprüngen. Die Fitparameter ermöglichen die Berechnung einer effektiven Sprungweite der Diffusionsbewegung mit $l_{\text{eff}} = \sqrt{6D_T\tau_0}$, wodurch sich eine Sprungweite von $l_{\text{eff}} = 3,4 \pm 1,5 \text{ \AA}$ ergibt, bevor es zu einer erneuten Verweilzeit τ_0 kommt.¹¹¹ Auch in der Literatur [282, 283] wird die Wasserstoffdiffusion in Festkörpern, wie beispielsweise die Beschreibung des Teilchentransports in porösen Zeolithen, durch einen Sprung-Diffusions-Mechanismus beschrieben. Die Tatsache, dass unterschiedliche Modelle für die beiden Probenotypen benötigt werden, spricht für die Tatsache, dass die Nanozeolithpartikel die Transportmechanismen im D.E.R. 332 signifikant beeinflussen. Die Werte für τ_0 (Abbildung 7.28) zeigen den erwarteten Trend eines Anstiegs von τ_0 mit sinkender Temperatur.

Durch die Zeolithzugabe werden also teilweise behinderte Bewegungen im und am Zeolith durch das Sprungdiffusionsverhalten identifiziert - Abbildung 7.28. Gleichzeitig gibt es aber auch in der Nanosuspension Populationen des Hauptbestandteils DGEBA, deren Langzeit-Diffusionskoeffizient der translatorischen Bewegung nicht durch den Zeolith beeinflusst wird - Abbildung 7.26. Zusätzliche systematische Experimente mit unterschiedlichem Zeolithgehalt könnten zum weiteren Verständnis der Diffusionsmechanismen beitragen.

Elastisch inkohärenter Strukturfaktor (EISF):

Die Größe der elastischen Streuung, die aus der eingeschränkten Mobilität resultiert, wird durch den EISF angegeben, dessen q -Abhängigkeit Auskunft über die räumliche Ausdehnung der eingeschränkten, lokalen Molekularbewegungen gibt. Der EISF ist hier definiert als:

$$EISF = \frac{I^{el}}{I^{el} + I^{qel}} \quad (7.6)$$

Mit I^{el} : integrierte elastische Intensität
 I^{qel} : integrierte quasi-elastische Intensität

¹¹¹ Die Sprungweite l_{eff} bei 333 K beträgt im Mittel ca. 4,3 Å bei einer Verweildauer von ca. 867 ps. Bei 373 K ergibt sich im Mittel nur $l_{\text{eff}} \approx 1,6 \text{ \AA}$ bei einer Verweildauer von etwa 260 ps. Dies bedeutet, dass mit steigender Temperatur eine kürzere Sprungdistanz sowie eine kürzere Verweildauer vorherrschen. Die Struktur des Zeoliths - als möglichem Wechselwirkungspartner - ändert sich nicht in diesem Temperaturbereich. Somit gehen die Wasserstoffatome des D.E.R. 332 bei steigender Temperatur auf gleicher Strecke mit mehr aktiven Zentren kürzere Wechselwirkungen ein. Für zukünftige Untersuchungen könnten weitere Temperaturen gemessen werden, um dieses Bild zu vervollständigen.

Abbildung 7.29 zeigt den EISF für die Nanosuspension als Funktion von q für jede untersuchte Temperatur. Bei 333, 353 und 373 K (60, 80 und 100 °C) zeigt der EISF - innerhalb der Fehlerbalken - wenig Veränderung als Funktion von q und weist eine schwache Temperaturabhängigkeit auf.¹¹²

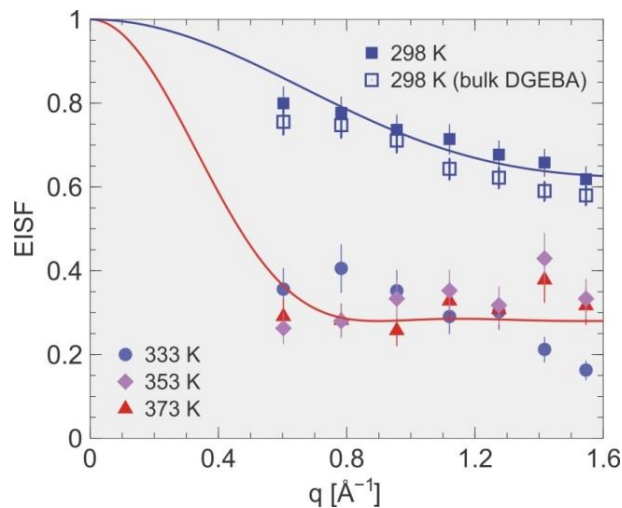


Abbildung 7.29: EISF für die Nanosuspension als Funktion von q für jede untersuchte Temperatur (gefüllte Symbole). Die durchgezogenen Linien sind an ein Modell angepasst, welches eine Art von Diffusion beschreibt, deren Bewegung auf das Innere einer Kugel beschränkt ist. Bei 298 K (25 °C) wird der EISF von einer langsamen Gesamtdynamik geprägt (unterkühlte Schmelze).

Für einen approximativen Ansatz kann der EISF mit dem Modell von Volino und Dianoux [284] gemäß einer eingeschränkten Diffusion innerhalb einer Kugel analysiert werden:

$$EISF = \left[\frac{3j_1(qr_c)}{qr_c} \right]^2 \quad (7.7)$$

Dabei ist j_1 eine Bessel-Funktion¹¹³ der ersten Ordnung und r_c der Kugelradius, also der Radius der effektiven Restriktion. Mangels ausreichender Datenpunkte für niedrigere q -Werte kann die untere Grenze der Längenskala der eingeschränkten Beweglichkeit nur näherungsweise bestimmt werden. Zu diesem Zweck werden alle Hochtemperatur-Datenpunkte ($T \geq 333$ K) gemeinsam mittels Gleichung (7.7) gefittet - rote Kurve in Abbildung 7.29. Dies ergibt eine durchschnittliche untere Grenze von $r_c = (6,5 \pm 1,0)$ Å bzw. $d_c = (13,0 \pm 2,0)$ Å. Ungeachtet der Näherung erscheint dieser Wert physikalisch sinnvoll unter Betrachtung der Porendurchmesser der beta-BEA Zeolithkanäle von 11,2 Å bis 15,4 Å. Andererseits entspricht der d_c -Wert auch den charakteristischen Längen des DGEBA-Moleküls mit 16,7 Å bzw. 11,5 Å - Abbildung 7.1. Die Daten zeigen somit, dass ein Teil

¹¹² In den hochauflösenden SPHERES-Messungen verschwindet bei hohen Temperaturen die elastische Linie von Bulk-DGEBA, wie sie mittels TOFTOF gemessen wurde, sodass nur das elastische Signal der immobilisierten Fraktion sowie ein breiter QENS-Beitrag zurückbleiben (siehe z. B. Abbildung 7.23).

¹¹³ Die Bessel-Funktionen (Zylinderfunktionen) sind Lösungen der Bessel-Gleichung (Differentialgleichung).

der Moleküle an die Zeolithpartikel gebunden ist, wahrscheinlich sowohl an deren äußerer Oberfläche als auch im Inneren der Poren.

Bei der niedrigsten Temperatur (298 K \approx 25 °C) steigt der EISF signifikant an und zeigt ähnliche Werte wie das ungefüllte D.E.R. 332 (DGEBA). Auch eine merkliche q -Abhängigkeit wird für diese Temperatur beobachtet. Die Feststellung, dass die Dynamik bei 298 K im Vergleich zu 333 K (\approx 60°C) deutlich träger ist, kann darauf zurückgeführt werden, dass im Bereich von ca. 296-328 K der Schmelzbereich des D.E.R. 332 vorliegt – vgl. Kalorik in Abschnitt 7.1.4. Somit kann die Temperaturabhängigkeit in Abbildung 7.29 auf langsam einsetzende Kristallisationsvorgänge der unterkühlten Schmelze zurückgeführt werden. An dieser Stelle sei angemerkt, dass auf der gleichen Zeitskala *keine* Kristallisation des D.E.R. 332 mit Hilfe der DSC beobachtet wurde.

Fazit:

Die Interpretation der QENS-Ergebnisse der Nanosuspension ergibt somit verschiedene Arten von Molekularbewegungen, die verschiedenen Populationen des Hauptbestandteils DGEBA zugeordnet werden können:

- Schnelle intramolekulare Bewegungen, die durch die Zugabe von Zeolithpartikeln unbeeinflusst bleiben
- Langreichweitiges Sprungdiffusionsverhalten, möglicherweise aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Zeolithpartikeln und DGEBA
- Langreichweitige Diffusion von Bulk-DGEBA, das durch die Zugabe der Nanopartikel unbeeinflusst bleibt

Grundsätzlich sinkt die Beweglichkeit der DGEBA-Populationen im ungefüllten und im gefüllten Monomer mit steigender Unterkühlung.

Ausblick:

Das aliphatische Epoxidharz D.E.R. 736 sowie der aminische Vernetzer Jeffamine D-230, die das untersuchte Klebstoffsystem komplettieren, sollten in einer Folgestudie untersucht werden. Da Monomer-Zeolith-Wechselwirkungen die Netzwerkbildung beeinflussen können, sollte auch das reaktive Epoxidnetzwerk mit und ohne Nanozeolithpartikel mittels QENS analysiert werden. Dann wäre es möglich, den Einfluss der porösen beta-BEA Zeolithpartikel auf die molekulare Dynamik des Amin-Epoxid-Netzwerks während und nach dem Vernetzungsprozess zu beschreiben.

7.2 D.E.R. 736-Zeolith Nanosuspension

In diesem Unterkapitel wird der Effekt der beta-BEA Zeolithpartikel auf die Eigenschaften der D.E.R. 736-Zeolith Nanosuspension untersucht. Zugleich werden die Zusammenhänge und Ähnlichkeiten zwischen den Epoxidharzen D.E.R. 332 (aromatisch) und D.E.R. 736 (aliphatisch) sowie deren Nanosuspensionen herausgearbeitet.¹¹⁴

7.2.1 Voraussetzungen für D.E.R. 736-Zeolith Wechselwirkungen:

Chemische Oberflächenstruktur:

Die Diskussion bezüglich möglicher Zeolith-Epoxid-WW aufgrund der chemischen Oberflächenstruktur des verwendeten Zeoliths ist analog zur Erörterung in Abschnitt 7.1.1 gültig.

Verhältnis zwischen Porengeometrie des Zeoliths und der Molekülgröße des DGEPEG:

Um der Frage nachzugehen, ob oligomeres DGEPEG in die Poren des beta-BEA Zeoliths eindringen kann, wird die dreidimensionale Struktur eines DGEPEG Moleküls mit einer Wiederholeinheit $n=2$ modelliert (Kraftfeldmodellierung, ChemBio3D Ultra 11.0). Abbildung 7.30 illustriert die Abstände zwischen bestimmten Atomen und den Oxiranringen sowie die Gesamtabmessungen der ausgewählten DGEPEG-Konformation. Das weitporige Kanalsystem des beta-BEA Zeoliths kann Gastmoleküle aufnehmen, die kleiner sind als die Kanaldurchmesser - Abschnitt 4.2.1.

In Abbildung 7.30 wird deutlich, dass DGEPEG mit einer Wiederholeinheit von $n=2$ eine Monomerlänge von ca. 12,8 Å und eine Breite von etwa 7,3 Å besitzt. Die DGEPEG-Moleküle mit einer Wiederholeinheit von $n=1$ bzw. $n=2$ sind somit die Einzigen, die in ihrer Länge und Breite kleiner sind als der mittels N_2 -Gasadsorption gemessene maximale Porendurchmesser von ca. 13,3 Å - vgl. Abschnitt 4.2.3.¹¹⁵ Mittels ESI-Massenspektroskopie wurden aber DGEPEG-Isomere mit Wiederholeinheiten von $n=1$ bis $n=8$ nachgewiesen - Unterkapitel 5.2. Die Monomere können mit zunehmender Monomerlänge ($n > 2$) nicht mehr quer in die Kanäle eindringen, dafür möglicherweise aber längs in einen Kanal passen oder zumindest zum Teil in einen Kanal hineinragen.¹¹⁶

¹¹⁴ Die Untersuchung der kalorischen Eigenschaften ist hier nicht von Interesse, weil D.E.R. 736 und seine Nanosuspension nicht kristallisieren. Zudem liegt der Glasübergang außerhalb des DSC-Messbereichs. Eine Variation des Zeolithgehalts gäbe Aufschluss über deren Wirkung. Jedoch nimmt der Messaufwand dadurch so stark zu, dass dies nicht umgesetzt wurde.

¹¹⁵ Laut Literatur gibt es im beta-BEA Zeolith Kanaldurchmesser von 11,2 Å bis 15,4 Å - Abschnitt 4.1.1.

¹¹⁶ Für diese Betrachtung wurden geringfügige Auswirkungen möglicher Konformationsänderungen ignoriert.

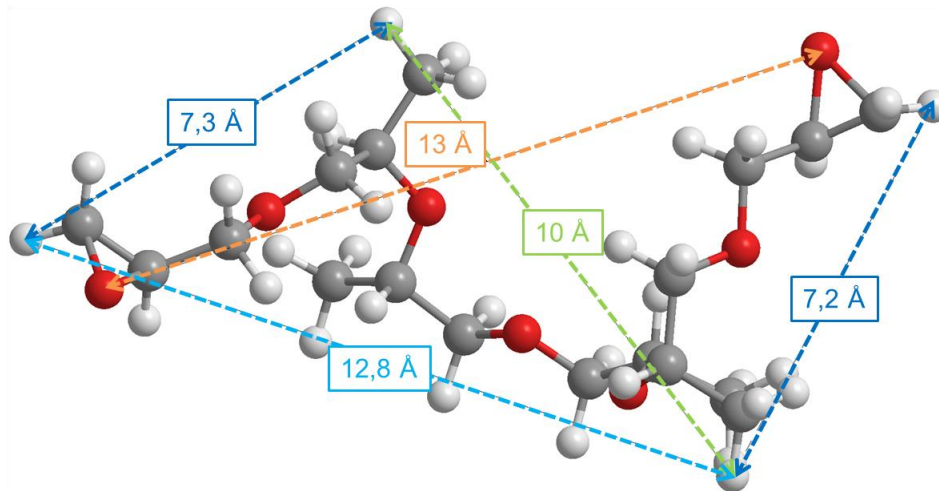


Abbildung 7.30: Kraftfeldmodellierung der Struktur und Größe eines DGEPEG Moleküls (mit Wiederholeinheit $n=2$)
Die roten Kugeln repräsentieren Sauerstoffatome, grau steht für Kohlenstoff und weiß für Wasserstoff

Die beschriebenen geometrischen Voraussetzungen sind für eine Sorption von DGEPEG-Oligomeren im Kanalsystem des beta-BEA Zeoliths notwendig. Zusätzlich sind aber auch spezifische Anziehungskräfte zwischen den Zeolithpartikeln und dem Epoxidharz zwingend erforderlich. Aufgrund der genannten Aspekte ist ein Eindringen von DGEPEG-Molekülen in die poröse Zeolithstruktur vorstellbar.

Relevanz der Interphase:

Wenn die Zeolithpartikel die Eigenschaften der DGEPEG-Moleküle *weiträumig* in die Matrix hinein beeinflussen, bildet sich eine *Interphasenregion* um die Partikel aus. Je gleichmäßiger die Partikel verteilt sind, desto größer ist der Volumenanteil an Interphasen, und umso bedeutender ist der Interphaseneinfluss auf die effektiven Compositeigenschaften. Über eine geometrische Betrachtung wird der theoretische, mittlere Partikelabstand für die D.E.R. 736-Nanosuspension mit 10 m% an Zeolithpartikeln abgeschätzt. Dies gibt eine Vorstellung, ob der Einfluss des Interphasenanteils im Vergleich zu Bulk-DGEPEG relevant sein könnte. Dabei wird eine „ideale“ Verteilung der einzelnen Partikel angenommen. Außerdem werden die Dichte des Zeoliths ($1,94 \text{ g/cm}^3$) und des D.E.R. 736 ($1,13 \text{ g/cm}^3$) bei 25°C mit einem Gay-Lussac-Pyknometer gemessen. Der durchschnittliche Zeolithdurchmesser wird mit etwa 30 nm bemessen - Abschnitt 4.2.2. Für diese Parameter ergibt sich schließlich ein Partikelabstand von etwa 74 nm unter Annahme einer kubischen flächenzentrierten Anordnung sphärischer Partikel. Im Vergleich dazu ergibt sich für 10 m% Zeolithpartikel im D.E.R. 332 ein Partikelabstand von etwa 73 nm (Abschnitt 7.1.1). Der niedrige Abstand demonstriert, dass der Interphasenanteil eine bedeutende Rolle für die Gesamteigenschaften der Nanosuspension spielen kann. Sollte ein Teil der Moleküle im D.E.R. 736 in die Kanäle des beta-BEA Zeoliths eindringen, so verkleinert dies den Abstand zwischen den Partikeln weiter. Die physikalischen, chemischen und strukturellen Eigenschaften beider Bestandteile bieten somit gute Voraussetzungen für Zeolith-D.E.R. 736 Wechselwirkungen.

7.2.2 Chemische und physikalische Wechselwirkungen

Das aliphatische Epoxidharz D.E.R. 736 sowie die Nanosuspension (D.E.R. 736 mit 10 m% Zeolithpartikeln) werden mittels IR-ATR-Spektroskopie ($4000-400\text{ cm}^{-1}$, p-polarisiertes IR-Licht, Einfallswinkel: 60°) bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ in getrockneter, CO_2 -reduzierter Luft analysiert. Mit den Ergebnissen wird beurteilt, ob innerhalb von 12 h nach der Herstellung (Unterkapitel 6.2) der Nanosuspension Interaktionen zwischen dem D.E.R. 736 und den Zeolithpartikeln stattfinden. Die Lagerung erfolgt währenddessen bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ in getrockneter Luft. Für die Interpretation wird zudem das *IR-Transmissionsspektrum* des Presslings aus thermisch konditionierten Zeolithpartikeln und KBr hinzugezogen – s. Abschnitt 4.3.2.3. Dieses Spektrum dient nur dem qualitativen Vergleich.

Die IR-Spektren der thermisch konditionierten Zeolithpartikel (rot), des D.E.R. 736 (schwarz) und der Nanosuspension (D.E.R. 736 + 10 m% Zeolithpartikel) (blau) sind in Abbildung 7.31 sowie in Abbildung 7.32 in Abhängigkeit von der Wellenzahl ν gezeigt. Eine ausführliche Diskussion des IR-Spektrums des D.E.R. 736 ist in Unterkapitel 5.2 zu finden. Im Spektrum der Nanosuspension verschwinden im Vergleich zum ungefüllten D.E.R. 736 keine Absorptionsbanden und es sind auch keine neuen Banden zu verzeichnen.¹¹⁷

Im Wellenzahlbereich von $3800-2500\text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 7.31) unterscheiden sich die Spektren von ungefülltem D.E.R. 736 und der Nanosuspension kaum. Es ist lediglich eine Überlagerung von D.E.R. 736-Banden mit denen der Zeolithpartikel zu beobachten. Wegen der OH-Bande der Zeolithpartikel (rot) ist die OH-Bande der Nanosuspension (blau) im Vergleich zum ungefüllten D.E.R. 736 (schwarz) leicht zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Weiterhin weist die Nanosuspension in den Bereichen $1250-950\text{ cm}^{-1}$ und $850-750\text{ cm}^{-1}$ eine Überlagerung von D.E.R. 736-Banden ($\delta\text{-CH}_x$ und Etherbanden) mit denen der Zeolithpartikel ($\nu_{\text{asym-T-O-T}}$ sowie $\nu_{\text{sym-T-O-T}}$ mit $T = \text{Al, Si}$) auf - Abbildung 7.32. Auch die Intensitätsverhältnisse der Banden sind im Rahmen einer qualitativen Auswertung gleich. Folglich verändern die Zeolithpartikel unter den vorherrschenden Bedingungen nicht die chemische Struktur des D.E.R. 736.

Hinweise für chemische / physikalische Wechselwirkungen oder gar eine chemische Reaktion zwischen dem D.E.R. 332 und den Zeolithpartikeln sind mittels IR-Spektroskopie (innerhalb 12 h nach der Zeolithzugabe) also nicht nachweisbar.

Um die Charakterisierung des Zustands der Nanosuspension bei RT zu ergänzen, wird innerhalb von 48 h nach der Probenpräparation ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Nanosuspension (mit 10 m% Zeolithpartikeln) aufgenommen und mit dem Spektrum des ungefüllten Monomers verglichen – vgl. Abbildung 7.33 und Abbildung 7.34.

¹¹⁷ Die Nanosuspension zeigt insgesamt eine etwas höhere Intensität, was auf die unterschiedlichen Referenzmessungen und auf eine leicht schwankende Detektorkühlung zurückzuführen ist.

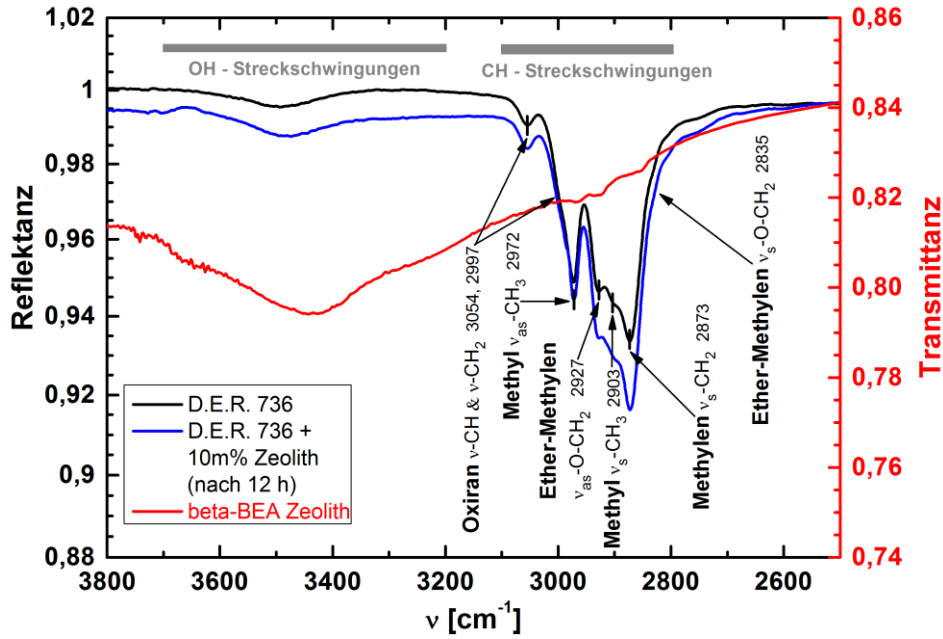


Abbildung 7.31: IR- Spektren 3800-2500 cm^{-1} : D.E.R. 736 (schwarz), Nanosuspension (blau), konditionierte Zeolithpartikel (rot), gemessen bei RT

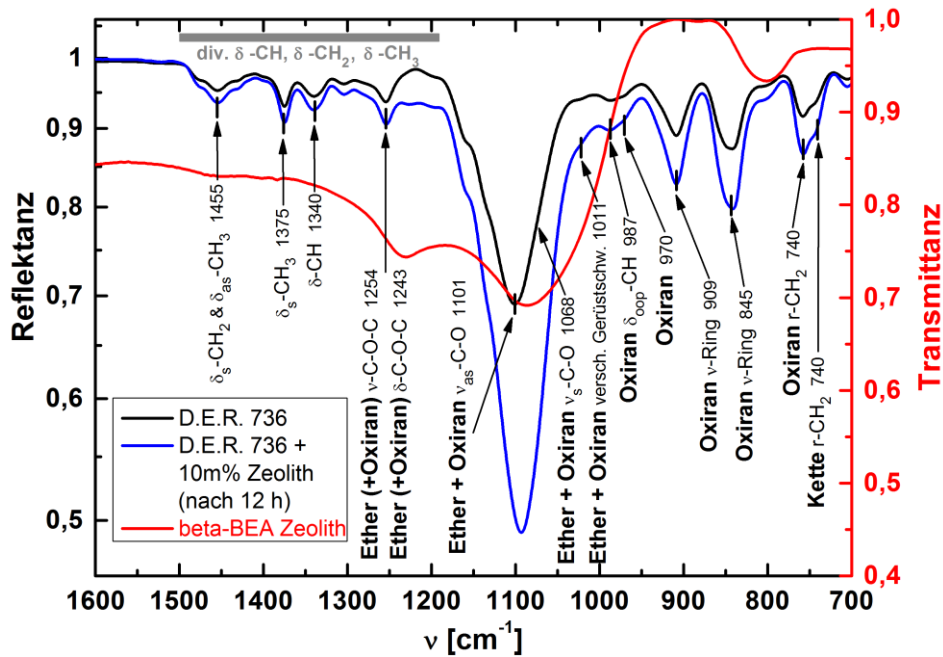


Abbildung 7.32: IR-Spektren 1600-700 cm^{-1} : D.E.R. 736 (schwarz), Nanosuspension (blau), konditionierte Zeolithpartikel (rot), gemessen bei RT

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des D.E.R. 736 (Abbildung 7.34) wurde in Unterkapitel 5.2 diskutiert. Im Vergleich dazu zeigt das Spektrum der Nanosuspension (Abbildung 7.33) einige Gemeinsamkeiten, aber auch Unterschiede. Beide Proben zeigen die gleichen Peaks bei den gleichen chemischen Verschiebungen (blaue Zahlen). Hätte eine chemische Reaktion oder eine signifikante Veränderung

der chemischen Umgebung stattgefunden, so wären neue, intensive Peaks mit deutlich veränderten chemischen Verschiebungen aufgetreten. Der Peak bei 1,87 ppm in Abbildung 7.34 resultiert aus einer leichten Verunreinigung mit THF. Auch die Peakflächen (hellrote Linien, Zahlen unter den Peaks) der Peaks „1,9“ und „2,8“ sind für beide Proben typen identisch. Die Zeolithpartikel haben somit weder die chemische Struktur des Monomers noch dessen chemische Umgebung modifiziert.

Es bleibt die Frage offen, ob DGEPG-Moleküle mit kleiner Wiederholeinheit (z. B. $n = 1$) in das Kanalsystem des beta-BEA Zeoliths eindringen. Daher werden die Peaks „6“ und „3, 4, 5, 7“, welche vorwiegend aus der Wiederholeinheit des DGEPG resultieren, näher betrachtet. Diese Peaks befinden sich in beiden Proben typen bei der gleichen chemischen Verschiebung. Allerdings unterscheiden sich die Peakflächen und somit die Anzahl an detektierten ^1H -Atomen:

- Für „3, 4, 6, 7“ ergibt sich in der Nanosuspension im Mittel eine Peakfläche von 19,03 (vgl. Abbildung 7.33), die einer Anzahl von 19 ^1H -Atomen entspricht. Im ungefüllten D.E.R. 736 wird lediglich der Wert 16,06 erhalten - Abbildung 7.34. Für die Positionen „3, 4, 6, 7“ werden im ungefüllten Monomer im Mittel also drei H-Atome pro Molekül weniger gemessen. Somit werden für die Nanosuspension im Mittel längere Wiederholeinheiten detektiert als für das ungefüllte Monomer. An dieser Stelle kann nicht zugeordnet werden, welches ^1H -Atom der Positionen „3, 4, 6, 7“ im Einzelnen betroffen ist. Ferner sind Unterschiede in der Gestalt der Peaks „3, 4, 6, 7“ bei ca. 3,7 ppm zu finden.
- Der Peak „6“ wird den ^1H -Atomen in den CH_3 -Gruppen in der Wiederholeinheit zugeordnet. Im ungefüllten D.E.R. 736 werden im Mittel 6,67 ^1H -Atome aus CH_3 -Gruppen pro Wiederholeinheit detektiert. In der Nanosuspension handelt es sich um 7,68 ^1H -Atome. Dies verdeutlicht, dass das Epoxidharz DGEPG-Moleküle mit unterschiedlich langen Wiederholeinheiten n besitzt. Es liegt also eine Verteilung vor, wobei mittels ^1H -NMR-Spektroskopie ein Mittelwert aus allen Wiederholeinheiten gemessen wird. Dies bedeutet auch hier, dass in der Nanosuspension längere Wiederholeinheiten vorliegen, als im ungefüllten Monomer. Darüber hinaus unterscheidet sich die Gestalt des Peaks in den beiden Proben typen - s. „Fuß“ zwischen 1,15-1,25 ppm in Abbildung 7.33.
- Der Peak bei 1,87 ppm im Spektrum der ungefüllten D.E.R. 736 ist sehr schwach ausgeprägt und könnte aus einer Verunreinigung stammen - Abbildung 7.34.

Hypothese:

Kleinere DGEPG-Moleküle im D.E.R. 736 ($n = 1$), die tief in die Zeolithkanäle eingedrungen sind, werden nicht mehr im ^1H -NMR-Spektrum detektiert. Somit liegen in der Monomermatrix im Verhältnis weniger Moleküle mit kurzer Wiederholeinheit vor. Dadurch steigt im Mittel die Länge der Monomer-Wiederholeinheit in der Nanosuspension im Vergleich zum ungefüllten D.E.R. 736. In der Nanosuspension findet also durch den Zeolith eine „Größenselektion“ der Moleküle statt. Dieser Effekt ist nicht für das DGEBA in der D.E.R. 332-Zeolith Nanosuspension zu beobachten. Es muss jedoch bedacht werden, dass das DGEBA-Molekül keine Wiederholeinheit besitzt. Daher verfügen alle Moleküle über nahezu die gleiche Länge und dieselbe Anzahl an ^1H -Atomen. Somit wird das ^1H -

NMR-Spektrum nicht beeinflusst, wenn DGEBA-Moleküle vollständig in das Kanalsystem des Zeoliths eindringen.

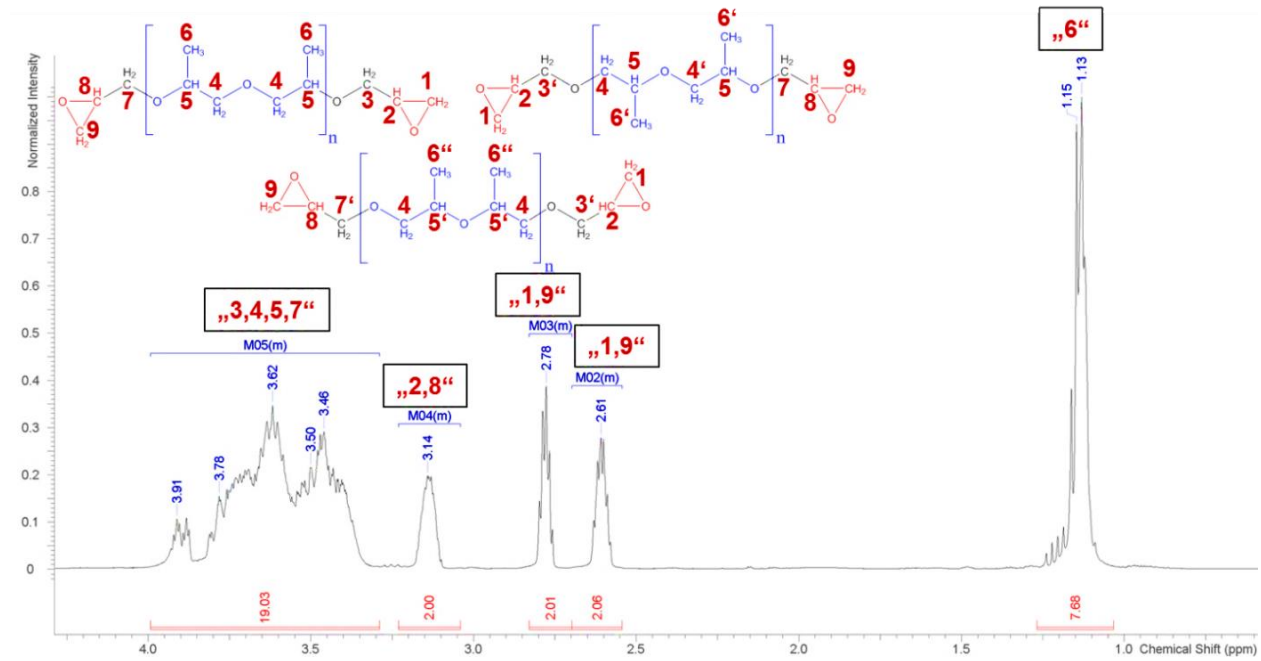


Abbildung 7.33: ¹H-NMR-Spektrum der Nanosuspension aus D.E.R. 736 mit 10 m% beta-BEA Zeolithpartikeln bei RT

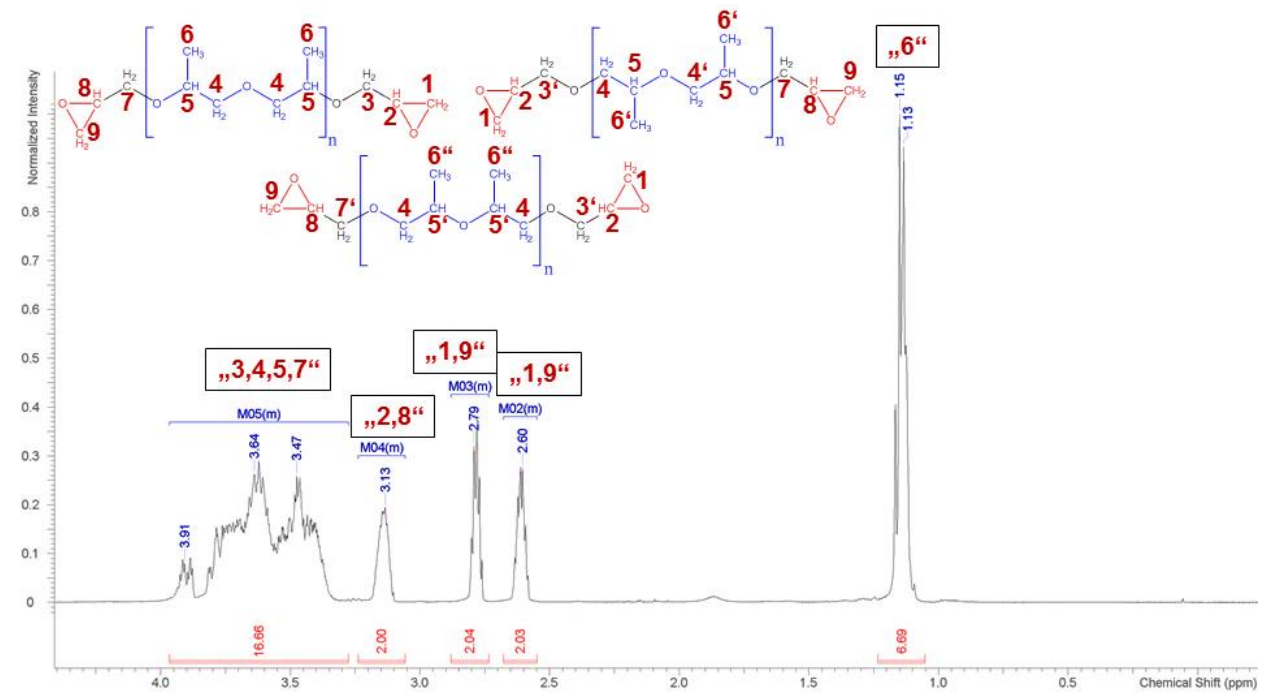


Abbildung 7.34: ¹H-NMR-Spektrum des ungefüllten D.E.R. 736 (vgl. Unterkapitel 5.2) bei RT

7.2.3 Thermische Beständigkeit

Die thermogravimetrische Analyse mit gekoppelter IR-Spektroskopie wird eingesetzt, um den Einfluss der Zeolithpartikel auf die thermische Stabilität des Epoxidharzes D.E.R. 736 zu beschreiben. Es wird ein hoher Zeolithgehalt (20 m%) eingesetzt, um die Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen hervorzuheben. Um Ähnlichkeiten und Unterschiede zwischen den beiden EP-Harzen und ihren Nanosuspensionen herauszuarbeiten, wird dasselbe Messprogramm (Abschnitt 3.1.1) wie für die D.E.R. 332-Zeolith-Nanosuspension verwendet. Dabei wird auch eine Pyrolyse unter sauerstoffhaltiger, getrockneter Luft durchgeführt [154].

Die Ergebnisse der TGA-Messungen sind in Abbildung 7.35 dargestellt. Auf den ersten Blick zeigen das ungefüllte Bulk-D.E.R. 736 (schwarze, durchgezogene Kurve) sowie die Nanosuspension (rote, durchgezogene Kurve) beide einen einstufigen Masseverlust unter N₂-Atmosphäre. Die dm/dT-Kurven (gestrichelt) verdeutlichen jedoch die Unterschiede zwischen den beiden Kurvenverläufen. Die Ableitung der D.E.R. 736-Messkurve dokumentiert eine Schulter (241 °C) und einen Peak (höchste Massenverlustrate bei 268 °C). Die Ableitung der Messkurve der Nanosuspension demonstriert hingegen eine Schulter (262 °C), einen Peak (höchste Massenverlustrate bei 286 °C) und wieder eine schwache Schulter - ca. 320 °C. Für beide Probenotypen sind also unterschiedliche Verläufe der Massenverlustraten zu verzeichnen, was durch den Zeolitheinfluss verursacht wird.

Beim Aufheizen der D.E.R. 736-Zeolith Nanosuspension bis 800 °C wird eine Zersetzung / Verkokung unter N₂-Atmosphäre beobachtet - s. auch [183]. Die Nanosuspension weist bei 800 °C unter N₂-Atmosphäre eine Restmasse von 22 m% auf, wobei das Umschalten auf getrocknete Luft bei 800 °C einen Massenverlust bis auf 20 m% (Zeolithanteil) verursacht.¹¹⁸ Dies lässt sich der Pyrolyse des verkokten Kohlenwasserstoffrestes (2 %) zuordnen. Der Sauerstoff in der getrockneten Luft führt zur Oxidation des Kohlenstoffs zu CO und CO₂. Diese Verkokung signalisiert nicht nur die Existenz einer Interphase, sondern auch, dass die Überreste der Interphase mindestens 2 m% betragen. Auch wenn es sich bei den 2 % nur um den verkokten Teil der Interphase handelt, so gibt dies einen Eindruck über die Bedeutung der Interphase in der Probe. Des Weiteren spricht die Tatsache, dass für die Nanosuspension aus einer Probenmasse von ausgangs nur 30 mg die 20 m% an Zeolithpartikeln reproduzierbar zurückgewonnen werden, für eine makroskopisch gleichmäßige Partikelverteilung.

Im Vergleich dazu lassen sich für das *ungefüllte* D.E.R. 736 anhand der TGA-IR-Spektren keine Hinweise für eine thermische Zersetzung finden - Abbildung 7.36 und Abbildung 7.37. Die Ausbildung einer Schulter und eines Peaks in der dm/dT-Kurve des ungefüllten D.E.R. 736 kann daraus resultieren, dass Moleküle mit unterschiedlich langer Wiederholeinheit im Monomer vorliegen - Abbildung 7.35. Die kurzkettigen Monomere können dann vor den langkettigen Molekülen verdampfen. Das *ungefüllte* Monomer ist bereits bei 400 °C vollständig verdampft - vgl. TGA-IR. Auch der Messtiegel zeigt im Falle des *ungefüllten* Monomers keine Rückstände.

¹¹⁸ Die Reproduzierbarkeit der Verkokungs- und Nanopartikelrückstände ist im Anhang gezeigt – vgl. Tabelle 12.2.

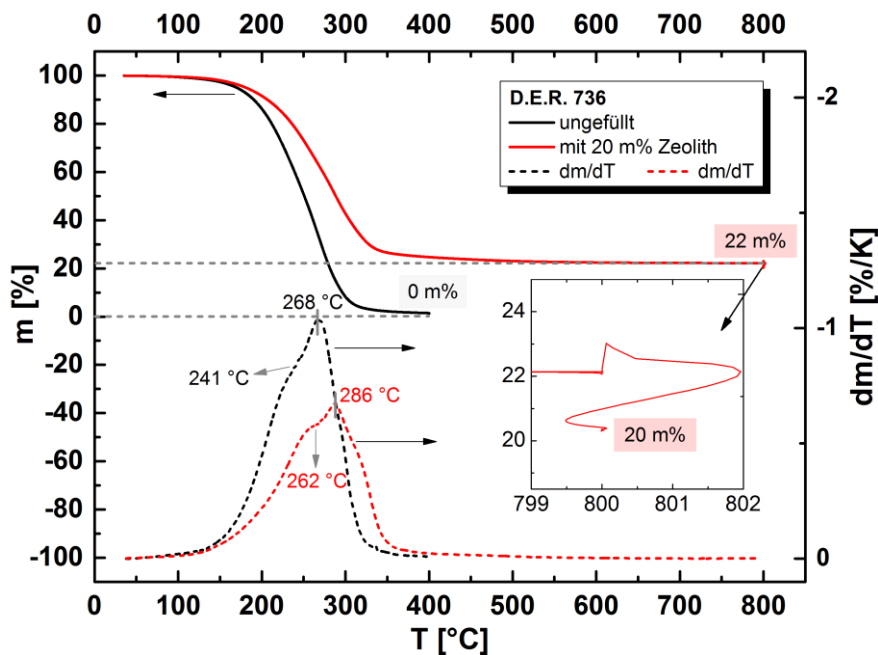


Abbildung 7.35: TGA-Kurven des D.E.R. 736 (schwarz), der Nanosuspension (rot) und der Ableitungen (gestrichelt)

Parallel zur TGA-Messung werden die IR-Gasphasenspektren unter N_2 -Atmosphäre aufgezeichnet. In Abbildung 7.36 und Abbildung 7.37 sind die Gasphasenspektren des *ungefüllten* D.E.R. 736 (schwarz) sowie der Nanosuspension (rot) gezeigt. Es werden die Spektren ausgewählt, die mit der Temperatur der maximalen Verdampfungsrate (ca. 270 $^{\circ}\text{C}$) des ungefüllten Monomers korrelieren. Durch den Vergleich der Gasphasenspektren des *ungefüllten* D.E.R. 736 mit dem IR-ATR-Spektrum des *ungefüllten*, flüssigen D.E.R. 736 (Abbildung 5.24, Abbildung 5.25) wird deutlich, dass das *ungefüllte* D.E.R. 736 unter N_2 -Atmosphäre verdampft. Bei 400 $^{\circ}\text{C}$ ist es vollständig verdampft.

Die Gasphasenspektren der D.E.R. 736 Nanosuspension belegen von Beginn an die Präsenz von Zersetzungsprodukten des D.E.R. 736.¹¹⁹ Diese Beobachtung bestätigt, dass Epoxid-Zeolith-Wechselwirkungen in der Nanosuspension vorliegen, die zur Ausbildung einer bedeutenden Interphase führen. Insbesondere bei 270 $^{\circ}\text{C}$ zeigt das Gasphasenspektrum der Nanosuspension andere Banden als beim ungefüllten Monomer – **grüne** Markierungen.¹²⁰ Diese Unterschiede kommen durch die kombinierte Einwirkung von Zeolithpartikeln und Temperatur zustande. Durch die Anwesenheit der Zeolithpartikel können die Mechanismen in Abbildung 7.38 und Abbildung 7.39 ausgelöst werden. Es können dabei keine Rückschlüsse auf das Verdampfen von D.E.R. 736 in der Nanosuspension gezogen werden, weil die Zersetzungsprodukte von Anfang an in den Spektren präsent sind (hier nicht gezeigt). Ebenso schwierig ist die Beurteilung, ob eine Öffnung der Oxiranringe abläuft. Eine mehrheitliche Öffnung der Oxiranringe müsste einerseits zu einer sehr intensiven OH-Bande im Bereich 3800-3400 cm^{-1} und andererseits zu einer sehr starken Intensitäts-

¹¹⁹ Ab ca. 150 $^{\circ}\text{C}$ werden im IR-Spektrometer gasförmige Stoffe detektiert.

¹²⁰ Das Spektrum der Suspension zeigt keine Zeolithbanden, da dieser bis 800 $^{\circ}\text{C}$ weder verdampft, noch sich zersetzt.

abnahme bzw. zu einem Verschwinden der Oxiran-Banden führen. Im Bereich von 1000-750 cm^{-1} liegen aber einige Banden vor, die eindeutig die Existenz von Oxiranringen in der Gasphase belegen.

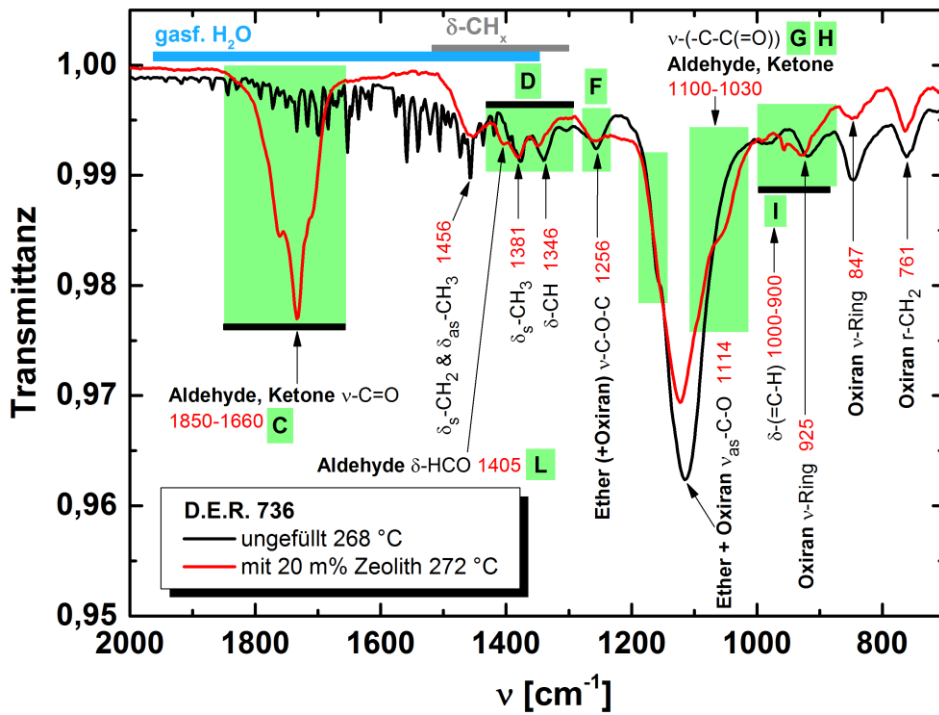


Abbildung 7.36: TGA-IR-Gasphasenspektren des ungefüllten D.E.R. 736 und der Nanosuspension von 2000-700 cm^{-1}

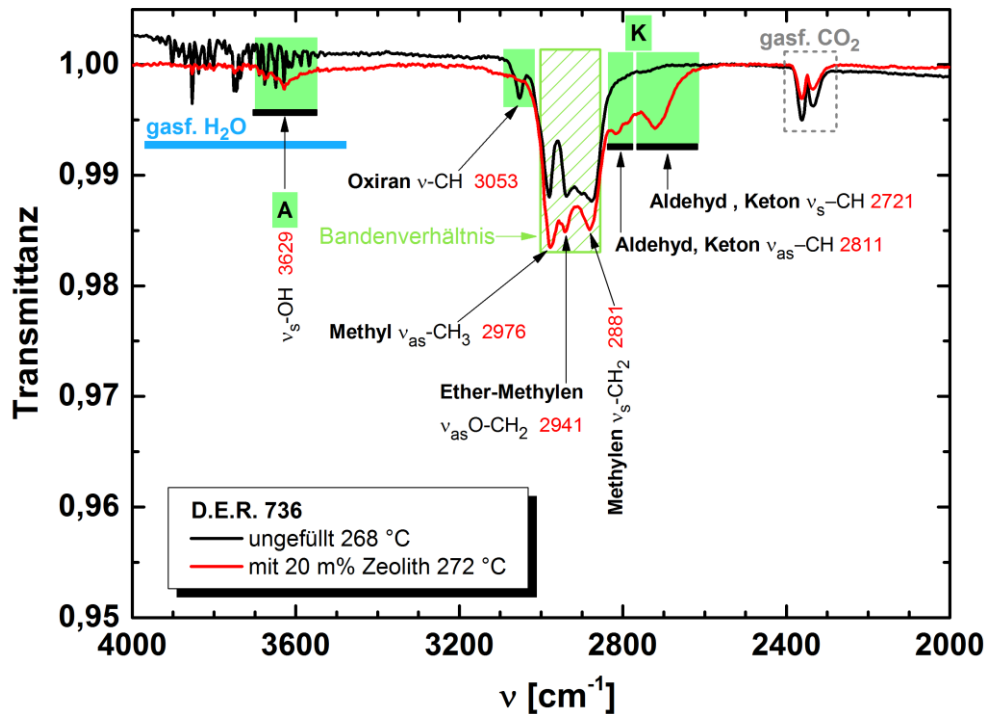


Abbildung 7.37: TGA-IR-Gasphasenspektren des ungefüllten D.E.R. 736 und der Nanosuspension von 4000-2000 cm^{-1}

Für die D.E.R. 736-Suspension wird somit bei einer Temperaturerhöhung – analog zur D.E.R. 332-Suspension – die Destabilisierung der chemischen Struktur durch die Zeolithpartikel beobachtet. Ein Unterschied in der thermischen Beständigkeit der beiden EP-Nanosuspensionen besteht jedoch im Nachweis von verdampfendem, bulkartigem Monomer:

- Für die D.E.R. 332-Nanosuspension wird neben Zersetzungsprodukten auch das Verdampfen von bulkartigem D.E.R. 332 nachgewiesen.
- Bei der D.E.R. 736-Nanosuspension kann diesbezüglich keine Aussage getroffen werden, weil die IR-Spektren von den Zersetzungsprodukten des D.E.R. 736 dominiert werden.

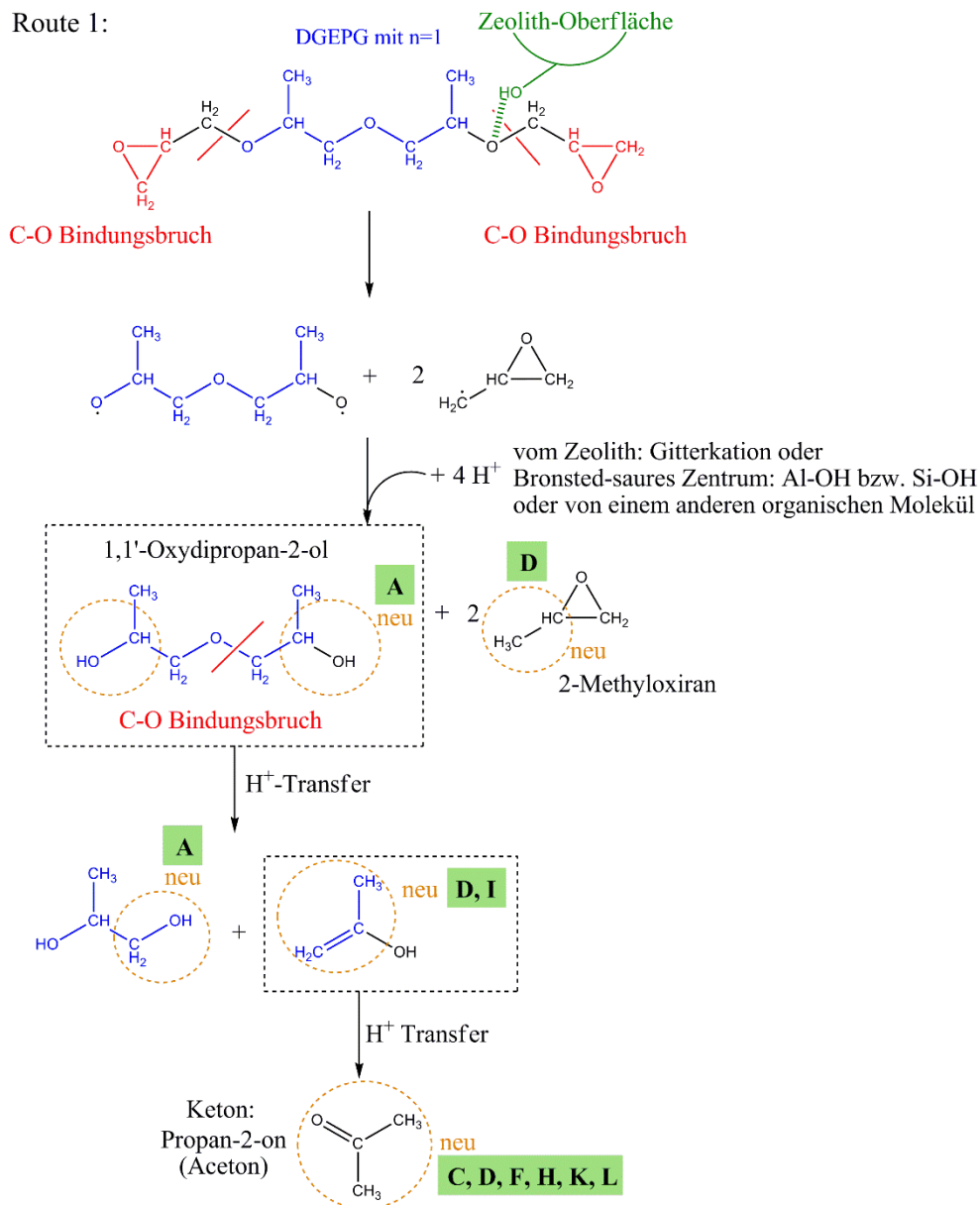
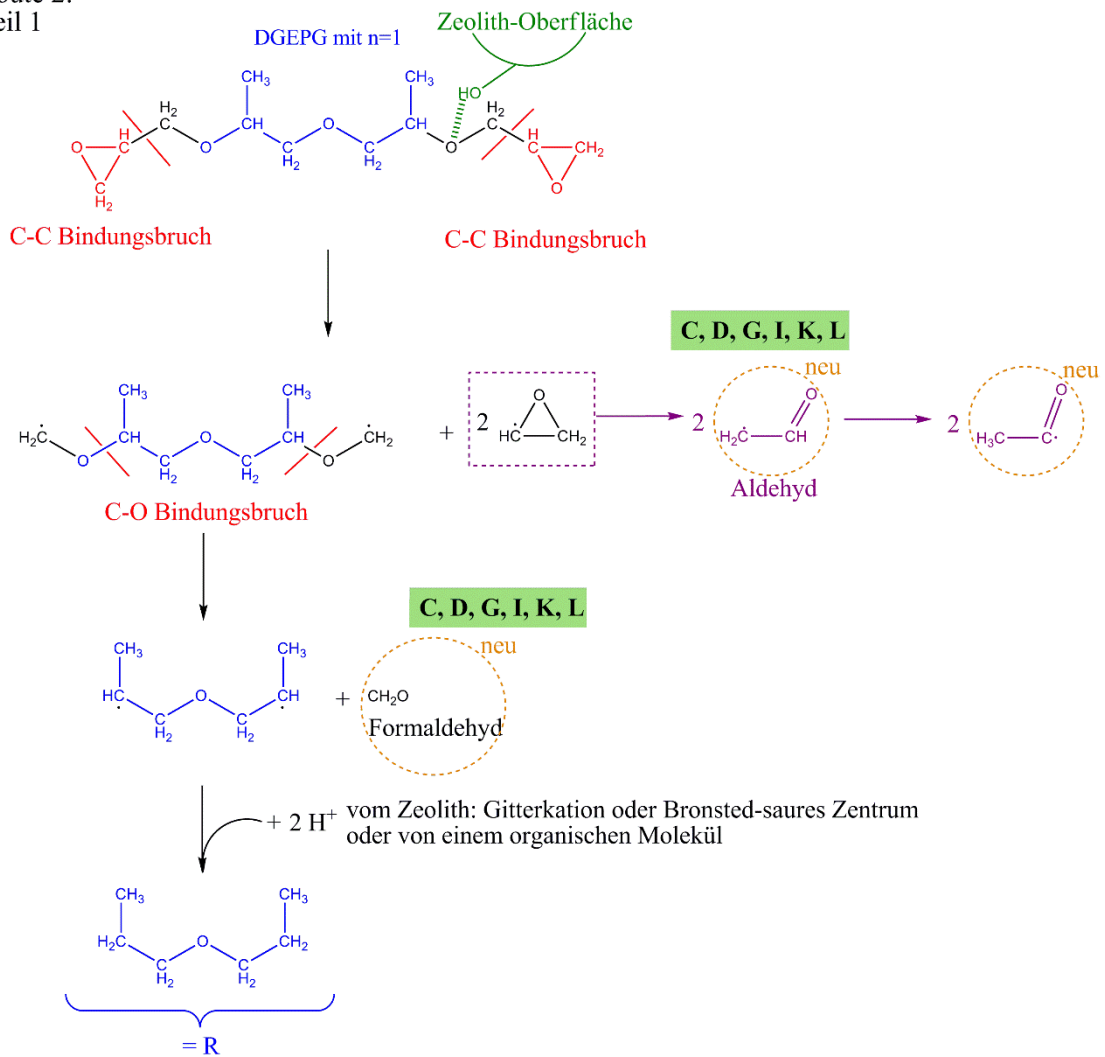


Abbildung 7.38: Route 1: Mögliche Zersetzungsprodukte des DGEPEG-Moleküls unter Anwesenheit der Zeolithpartikel beim Aufheizen unter N₂-Atmosphäre

Route 2:
Teil 1



Route 2:
Teil 2

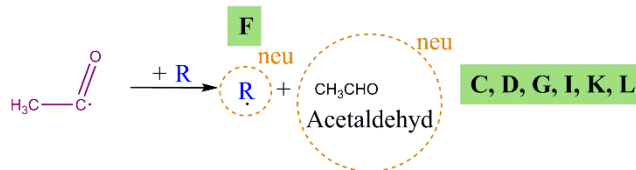


Abbildung 7.39: Route 2: Mögliche Zersetzungsprodukte des DGEPEG-Moleküls (wie Aldehyde) unter Anwesenheit der Zeolithpartikel beim Aufheizen unter N₂-Atmosphäre

Anmerkung:

Nachfolgend wird die durch den Zeolith und die erhöhte Temperatur bedingte Zersetzung des DGEPEG-Moleküls im D.E.R. 736 (unter N₂-Atmosphäre) anhand verschiedener Reaktionen (Routen 1 und 2) erläutert. Die Bandenzuordnung erfolgte mittels [109]. Auch wenn Literaturangaben und eine sinnvolle Bandenzuordnung berücksichtigt wurden, hat die nachfolgende Diskussion keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Route 1 - Abbildung 7.38:

Die in Route 1 diskutierten Reaktionen orientieren sich an den Mechanismen, die für die D.E.R. 332-Nanosuspension in Abschnitt 7.1.3 diskutiert wurden sowie an den Angaben in [262]. Anhand der NMR-Spektren wurden erste Hinweise für Wechselwirkungen (Physisorption) zwischen den Zeolithpartikeln und dem D.E.R. 736 gefunden – Abschnitt 7.2.2. Daher ist es naheliegend, dass der Zeolith das DGEPG-Molekül - ähnlich wie beim DGEBA - über Wasserstoffbrückenbindungen, Van der Waals-WW und Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen (Brønsted- und Lewis-saure Zentren) an verschiedenen Stellen destabilisiert. Durch die erhöhte Temperatur und die Präsenz der Zeolithpartikel ist ein C-O-Bindungsbruch (zwischen Ethersauerstoff und CH₂-Gruppe) denkbar. Die entstandenen Radikale können durch die Aufnahme von H⁺ (Ursprung: z. B. Zeolith-Gitterkation, Si-OH / Al-OH Gruppen oder organische Moleküle) Hydroxylgruppen („A“ ν-OH bei 3629 cm⁻¹) und 2-Methyloxiran („D“ δ-CH_x) bilden. Ferner können durch einen C-O-Bindungsbruch an einem weiteren Ethersauerstoff in Verbindung mit einem Protonentransfer eine weitere OH-Gruppe („A“ ν-OH) und eine C-C-Doppelbindung („D“ δ-CH_x und „I“ bei 1000-900 cm⁻¹) entstehen.

Route 2 - Abbildung 7.39:

Aus Abschnitt 7.1.3 und [263] werden die Reaktionen der Route 2 abgeleitet. Es wird von einem C-C-Bindungsbruch ausgegangen, wobei aus dem entstandenen Oxiranradikal ein Aldehyd entstehen kann - Banden „C, D, G, I, K, L“. Außerdem können bei diesem Zerfallsprozess Formaldehyd und Acetaldehyd (Route 2, Teil 2) entstehen - Banden „C, D, G, I, K, L“. Sämtliche Radikalstellen können weiterreagieren, rekombinieren oder ein Proton von einer anderen Struktur aufnehmen. Durch die Fragmentierung des Moleküls und die dadurch veränderte chemische Umgebung ändern sich ebenfalls die Gestalt und Position der Absorptionsbanden des Oxiranringes.

Die für die D.E.R. 332-Nanosuspension diskutierte „**Route 3**“ bezieht sich auf Reaktionen, die die Phenylenringe im DGEBA betreffen und ist daher für das aliphatische DGEPG nicht relevant.

Der weitere Zerfall der entstandenen, organischen Strukturen - auch unter der Abspaltung von H₂ - führt zu der beobachteten Verkokung. Die Zeolithpartikel können durch eine Pyrolyse der Kohlenstoffrückstände in ihren Ausgangszustand zurückgeführt werden (bei 800 °C unter O₂-haltiger Atmosphäre). Folglich werden die Zeolithpartikel bei den beschriebenen Reaktionen nicht verbraucht.

7.2.4 Molekulare Beweglichkeit

Nachfolgend wird überprüft, ob die dielektrischen Eigenschaften des aliphatischen Epoxidharzes D.E.R. 736 durch die Zeolithpartikel (Anteil 20 m%) modifiziert werden.¹²¹ Der Speicheranteil ϵ' (grün) und der Verlustanteil ϵ'' (blau) erreichen in der Nanosuspension ähnliche Werte wie im ungefüllten D.E.R. 736 – linke, rechte Abbildung 7.40. Diese Beobachtung stellt einen Unterschied zum aromatischen D.E.R. 332 und dessen Nanosuspension dar. Für das D.E.R. 332 wurde durch die Zeolithpartikel ein signifikanter Beitrag der Grenzflächenpolarisation (Ladungsträgeraufstau an den Nanopartikeln) identifiziert. Diese Beobachtung wird für das D.E.R. 736 auf den ersten Blick nicht getätigt. Dies bedeutet jedoch nicht, dass in der D.E.R. 736-Suspension keine Grenzflächenpolarisation an den Partikeln auftritt. Um dies beurteilen zu können, müssen die Messwerte im untersuchten Frequenzbereich detaillierter betrachtet werden – Tabelle 7.2.

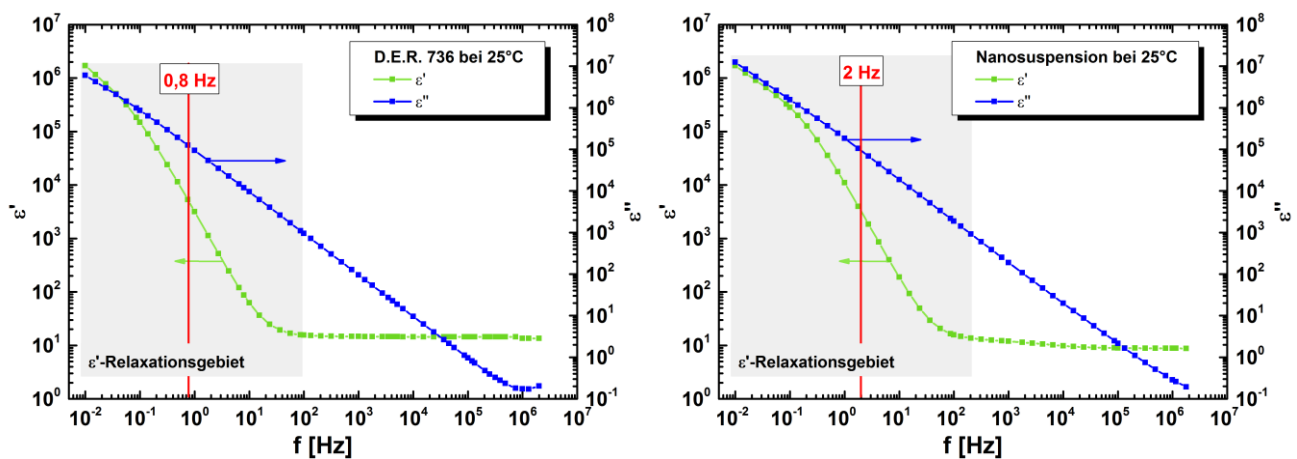


Abbildung 7.40: Spektren des D.E.R. 736 und der Suspension aus D.E.R. 736 mit 20 m% Zeolithpartikeln (bei 25 °C)

Tabelle 7.2: Bereich der ϵ' -Messwerte für die ungefüllten Monomere sowie deren Nanosuspensionen mit 20 m% Zeolith

	ungefülltes, aromatisches D.E.R. 332	D.E.R. 332- Zeolith- Nanosuspension	ungefülltes, aliphatisches D.E.R. 736	D.E.R. 736- Zeolith- Nanosuspension
ϵ' -Messwerte [-]	ca. 3-3,8	ca. 4-200	ca. 20-2·10 ⁶	ca. 20-2·10 ⁶

Tabelle 7.2 zeigt, dass die ϵ' -Werte bereits für ungefülltes D.E.R. 736 mehrere Potenzen über jenen des D.E.R. 332 liegen. Daher wird davon ausgegangen, dass der Beitrag der Grenzflächenpolarisation an den Zeolithpartikeln in der D.E.R. 736-Nanosuspension von anderen Beiträgen verdeckt wird, während er in der D.E.R. 332-Nanosuspension sichtbar wird.

¹²¹ Eine quantitative Analyse der dielektrischen Spektren mit der in Abschnitt 3.3.4 beschriebenen Debye-Fitprozedur ist für das ungefüllte D.E.R. 736 und dessen Nanosuspension nicht erfolgreich. Die Relaxationsgebiete im Speicher- und Verlustanteil konnten nicht herausgearbeitet werden. Zukünftige Arbeiten könnten eine geeignete Fitprozedur entwickeln.

Eine Gemeinsamkeit des ungefüllten D.E.R. 736 und dessen Nanosuspension besteht darin, dass beide ein ausgeprägtes Relaxationsgebiet zeigen (vgl. Abbildung 7.40). Es lassen sich jedoch auch einige Unterschiede durch die Präsenz der Zeolithpartikel beobachten:

- Der Frequenzbereich der ε' -Relaxation (Stufe) ist in der Nanosuspension mit 10^{-2} - $2 \cdot 10^2$ Hz im Vergleich zum ungefüllten Monomer (10^{-2} - $8 \cdot 10^1$ Hz) verbreitert.
- Der Wendepunkt der ε' -Stufe liegt für ungefülltes D.E.R. 736 bei etwa 0,8 Hz - linke Abbildung 7.40. Der Wendepunkt der Relaxationsstufe in ε' sollte mit einem Maximum in ε'' bei ca. 0,8 Hz korrelieren. Dieses Maximum ist jedoch wegen des nahezu linearen Anstiegs des Verlustanteils ε'' nicht zu erkennen. Das Relaxationsgebiet in ε'' erstreckt sich über einen größeren Frequenzbereich (10^{-2} - $6 \cdot 10^5$ Hz) als das Relaxationsgebiet in ε' . Diese Beobachtungen sprechen für eine Überlagerung verschiedener Polarisationsmechanismen mit Hopping-Prozessen und Ohm'scher Leitfähigkeit.
- In der Nanosuspension befindet sich der Wendepunkt in ε' bei ca. 2 Hz – rechte Abbildung 7.40. Dies entspricht einer etwas niedrigeren Relaxationszeit als im ungefüllten D.E.R. 736. Auch in diesem Fall ist in ε'' kein Maximum festzustellen und das ε'' -Relaxationsgebiet umfasst den gesamten Messbereich.
- Die verbreiterten Relaxationsgebiete von ε' und ε'' in der Nanosuspension resultieren aus einer breiteren Verteilung an molekularen Beweglichkeiten durch die Präsenz der Zeolithpartikel. Da es sich für die Nanosuspension um eine Verbreiterung zu höheren Frequenzen (kürzere Relaxationszeiten) handelt, spricht dies für die Existenz von zusätzlichen Ladungsträgern / Dipolen, die schnell auf eine Änderung des elektrischen Wechselfeldes reagieren.
- Für beide Probenotypen ist bei Frequenzen kleiner 10^{-1} Hz ein Anstieg in ε' zu erkennen, welcher der Elektrodenpolarisation zugeordnet werden kann [6, 71, 110, 114, 121, 210, 213].

In den dokumentierten Relaxationsgebieten überlagern sich Ohm'sche Leitfähigkeit und Hopping-Prozesse quasi-freier Ladungsträger mit verschiedenen Polarisationsmechanismen. Weder im dielektrischen Spektrum des D.E.R. 736 noch in der Nanosuspension können die einzelnen Mechanismen voneinander unterschieden werden. Folglich ist auch der Beitrag einer Grenzflächenpolarisation an den Zeolithpartikeln nicht isoliert erkennbar.

Die Unterschiede in den dielektrischen Spektren des ungefüllten D.E.R. 736 und dessen Nanosuspension sind weniger stark ausgeprägt als beim D.E.R. 332 und dessen Nanosuspension. Dennoch verbreitern die Zeolithpartikel auch beim D.E.R. 736 die beobachtete Relaxation zu höheren Frequenzen. Dies ist - im Vergleich zum ungefüllten Monomer - ein Nachweis für die Präsenz *zusätzlicher* Dipole / Ladungsträger, die schneller auf das elektrische Wechselfeld antworten.

7.3 Jeffamine D-230-Zeolith Nanosuspension

Die Eigenschaften des Monomers Jeffamine D-230 werden mit dessen Nanosuspension verglichen, um die Auswirkungen möglicher Amin-Zeolith-Wechselwirkungen zu untersuchen.¹²²

7.3.1 Voraussetzungen für Jeffamine D-230-Zeolith Wechselwirkungen:

Chemische Oberflächenstruktur:

Der verwendete beta-BEA Zeolith ist wegen des hohen Al-Gehaltes, den Brønsted- und Lewis-sauren Zentren sowie Gitter- und Oberflächendefekten für Wechselwirkungen mit dem Amin prädestiniert. Da die Zeolithoberfläche Gemeinsamkeiten mit einer nativen Aluminiumoxidoberfläche besitzt, dienen einige Schlussfolgerungen aus Adsorptionsexperimenten [252, 253, 285-287] als Inspiration für das System aus Amin mit Zeolith. Im Gegensatz zu den Epoxidharzen konnten bei Adsorptionsversuchen mit Aminen auf Metallsubstraten - wie nativem Aluminium - chemisorbierte Aminogruppen nachgewiesen werden [252, 253, 285-287]. Als Grund hierfür wird der Brønsted-basische Charakter primärer und sekundärer Aminogruppen diskutiert. Die Aminogruppen können von sauren OH-Gruppen aus der Reaktionsschicht (Oxidschicht) der Metalloberfläche protoniert werden und Wasserstoffbrücken Metall-OH...N formen. Zudem erfüllen die Stickstoffatome der primären, sekundären und tertiären Amine die Definition von Lewis-Basen, da das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen (Metall...N) mit den oxidierten Lewis-sauren Metallatomen eingehen kann. Diese Gedankengänge können auf die vorliegende Nanosuspension übertragen werden.

Verhältnis zwischen Porengeometrie des Zeoliths und der Molekülgröße des Jeffamine D-230:

Abbildung 7.41 veranschaulicht die 3D-Struktur eines Jeffamine D-230 Moleküls mit einer Wiederholeinheit $n=2$. Die Kraftfeldmodellierung und Bestimmung der Abstände zwischen bestimmten Atomen erfolgte mittels „ChemBio3D Ultra 11.0“. Diese Darstellung in Abbildung 7.41 zeigt, dass Jeffamine D-230 mit einer Wiederholeinheit von $n=2$ eine Monomerlänge von ca. 11,6 Å und eine Breite von etwa 4,2 Å besitzt. Monomere mit einer Wiederholeinheit von $n=1$ und $n=2$ sind somit aufgrund ihrer Länge und Breite in der Lage, in die Kanäle mit Durchmessern von ca. 13,3 Å (s. N₂-Gasadsorptionsmessungen) einzudringen. Gemäß der Analyse des Herstellers beträgt die mittlere Wiederholeinheit rechnerisch $n=2,5$. Anhand der Ergebnisse der ESI-Massenspektroskopie ist die Präsenz von Jeffamine D-230 Molekülen mit Wiederholeinheiten von $n=1$ bis $n=10$ plausibel. Mit zunehmender Monomerlänge werden die Moleküle nur noch längs und nicht mehr quer in die Kanäle passen. Außerdem könnten die Moleküle partiell in einen Kanal hineinragen.¹²³

¹²² Wegen der niedrigen kalorischen T_g (< -90 °C) ist eine Analyse mittels DSC nicht sinnvoll. Für zukünftige Studien bieten sich quasielastische Neutronenstreuexperimente sowie eine Variation des Zeolithgehalts an.

¹²³ Für diese Betrachtung wurden mögliche Konformationsänderungen ignoriert, welche das Vordringen in die Kanäle des beta-BEA Zeoliths unterstützen können.

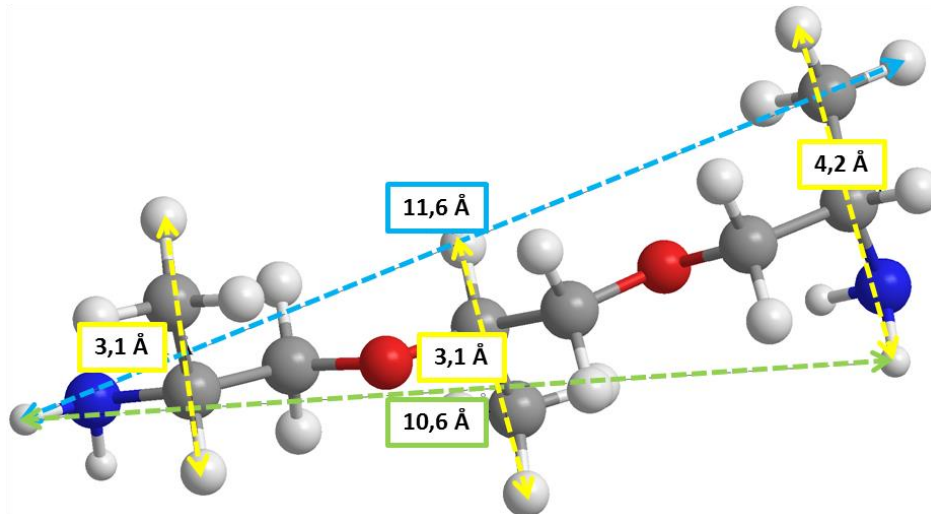


Abbildung 7.41: Kraftfeldmodellierung der Struktur und Größe des Jeffamine D-230 (mit Wiederholeinheit $n=2$)
Die roten Kugeln repräsentieren Sauerstoffatome, grau steht für Kohlenstoff und weiß für Wasserstoff

Insgesamt gibt es also einige Aspekte, die eine Chemi- / Physisorption des Jeffamine D-230 im oder am Zeolith begünstigen. Hierzu zählt auch die **erfolgreiche Beladung der Zeolithpartikel mit Jeffamine D-230**, weil dies für attraktive Amin-Zeolith-Wechselwirkungen spricht - Unterkapitel 6.3. Die hier vorgestellten Untersuchungen gestatten allerdings keine Unterscheidung zwischen Aminmolekülen, die an der inneren bzw. an der äußeren Oberfläche der Zeolithpartikel sorbiert sind.

Relevanz der Interphase:

Zeolith-Amin-WW können den Ausgangspunkt für eine weiträumig modifizierte Moleküldynamik und Morphologie der Aminmoleküle in der Umgebung der Zeolithpartikel bilden. Es stellt sich die Frage, ob diese Interphase dominant genug ist, um die effektiven Eigenschaften der Nanosuspension messbar zu verändern. Sollte in der Nanosuspension bulkähnliches Jeffamine D-230 überwiegen, so kann es sein, dass kein Zeolitheinfluss bemerkt wird. Nachfolgend wird anhand einer geometrischen Berechnung abgeschätzt, ob der Interphasenanteil eine relevante Rolle spielt.

Hierfür wird der mittlere Zeolithpartikelabstand für eine Nanosuspension aus Jeffamine D-230 mit 10 m% an „ideal“ verteilten Zeolithpartikeln abgeschätzt. Mit einem Pyknometer werden bei 25 °C die Dichte des verwendeten Zeoliths ($1,94 \text{ g/cm}^3$) und des Jeffamine D-230 ($0,95 \text{ g/cm}^3$) bestimmt. Die Berechnung erfolgt für einen durchschnittlichen Zeolithdurchmesser von 30 nm unter Annahme einer kubischen flächenzentrierten Anordnung sphärischer Partikel. Dadurch ergibt sich ein theoretischer Zeolithabstand von etwa 80 nm in Jeffamine D-230. Somit ist der Teilchenabstand nur unwesentlich größer als in der Zeolith-D.E.R. 736 Nanosuspension (74 nm) und der Zeolith-D.E.R. 332 Nanosuspension (73 nm) - vgl. Abschnitte 7.1.1 und 7.2.1. Daher wird auch hier der Schluss gezogen, dass ein möglicher Interphasenanteil einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Eigenschaften der Nanosuspension hat. Weiterhin gilt, dass sich der Partikelabstand weiter verringert, wenn Jeffamine D-230 Moleküle in die Zeolithkanäle eindringen.

7.3.2 Chemische und physikalische Wechselwirkungen

Um mögliche Amin-Zeolith-Wechselwirkungen und / oder chemische Reaktionen zu identifizieren, werden Unterschiede zwischen den NMR- und IR-Spektren des Jeffamine D-230 und der Nanosuspension gesucht. Das Polyetheramin Jeffamine D-230 und die entsprechende Nanosuspension mit 10 m% Zeolithpartikeln werden zwölf Stunden nach der Probenpräparation charakterisiert (Lagerung bei 25 °C in getrockneter Luft, Unterkapitel 6.2).

In Abbildung 7.42 ist das ^1H -NMR-Spektrum der Nanosuspension dargestellt. Das ^1H -NMR-Spektrum des ungefüllten Jeffamine D-230 (vgl. Abbildung 7.43) wurde bereits in Unterkapitel 5.3 erörtert. Für die Nanosuspension wird im Vergleich zum ungefüllten Monomer deutlich, dass sich die Peaks der ^1H -Atome an den Kohlenstoffatomen 1-6 hinsichtlich der Feinstruktur der Multiplets unterscheiden. Insbesondere für die Peaks der ^1H -Atome aus den CH_3 -Gruppen („2, 6“) wird in der Nanosuspension bei ca. 1,1 ppm ein „Fuß“ sichtbar, welcher im ungefüllten Monomer nicht beobachtet wird. Dies deutet auf einen veränderten Wechselwirkungszustand der Methylgruppen in der Nanosuspension hin.¹²⁴ Hinsichtlich der Position (blaue Zahlen), Breite und der Fläche (hellrote Linien und Zahlen: $\frac{3,00}{3,00}$) der ^1H -Peaks der Kohlenstoffatome 1-6 sind keine signifikanten Unterschiede zu identifizieren.

Der Peak bei 1,78 ppm im Spektrum der Nanosuspension (Abbildung 7.42) bzw. bei 1,4 ppm für das ungefüllte Jeffamine D-230 (Abbildung 7.43) wird den ^1H -Atomen der primären Aminogruppe (NH_2) zugeordnet. Die Tatsache, dass die chemische Verschiebung der ^1H -Atome der NH_2 -Gruppe in der Nanosuspension größer ist, deutet auf die Ausbildung / Veränderung von Wasserstoffbrückenbindungen hin, da die ^1H -Atome dadurch schwächer gegen das äußere Magnetfeld abgeschirmt sind. Hierfür spricht auch die Beobachtung, dass der NH_2 -Peak in der Nanosuspension deutlich verbreitert ist. Weil neben der Peakverbreiterung in der Nanosuspension aber auch eine niedrigere normierte NH_2 -Peakintensität vorliegt, unterscheiden sich die NH_2 -Peakflächen (0,97 für die Nanosuspension bzw. 1,04 für das ungefüllte Monomer) nicht signifikant. Somit unterscheidet sich die Anzahl an Wasserstoffatomen aus den NH_2 -Gruppen in beiden Proben nicht. Um z. B. das Eindringen von NH_2 -Gruppen in die Zeolithporen beurteilen zu können, sollten die NMR-Untersuchungen mit dem aufgereinigten Monomer und dessen Nanosuspension durchgeführt werden.

Wenn also Polyetheramin-Moleküle an / in Zeolithpartikeln über H-Brückenbindungen (ad)sorbieren, dann gibt es neue chemische Umgebungen durch die Präsenz des Zeoliths und somit auch angepasste Konformationen. Da von diesem Effekt das ganze Molekül und nicht nur die NH_2 -Gruppen betroffen sind, könnte dies auch die Unterschiede bzgl. der ^1H -Peaks an den C-Atomen erklären.

¹²⁴ Welche Rolle dabei Verunreinigungen im Jeffamine D-230 spielen, kann an dieser Stelle nicht abgeschätzt werden. Hierzu sollten zukünftig das aufgereinigte Monomer und die entsprechende Nanosuspension charakterisiert werden.

Außerdem gilt es zu bedenken, dass bereits im ungefüllten Jeffamine D-230 Wasserstoffbrückenbindungen der Aminogruppen vorliegen. Durch die ausgeprägte NH₂-Peakverschiebung in der Nanosuspension ist die Vermutung naheliegend, dass die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Amin und Zeolith „auf Kosten“ der Wasserstoffbrückenbindungen im bulkartigen Amin entstanden sind. Dies würde bedeuten, dass zwischen den NH₂-Gruppen und dem Zeolith eine höhere Affinität besteht als zwischen den einzelnen Amin-Molekülen. Die Wasserstoffbrückenbindungen können sich beispielsweise zwischen den primären Aminogruppen des Jeffamine D-230 und den endständigen Al-OH und Si-OH-Gruppen bzw. den verbrückten OH-Gruppen des Zeoliths ausbilden.

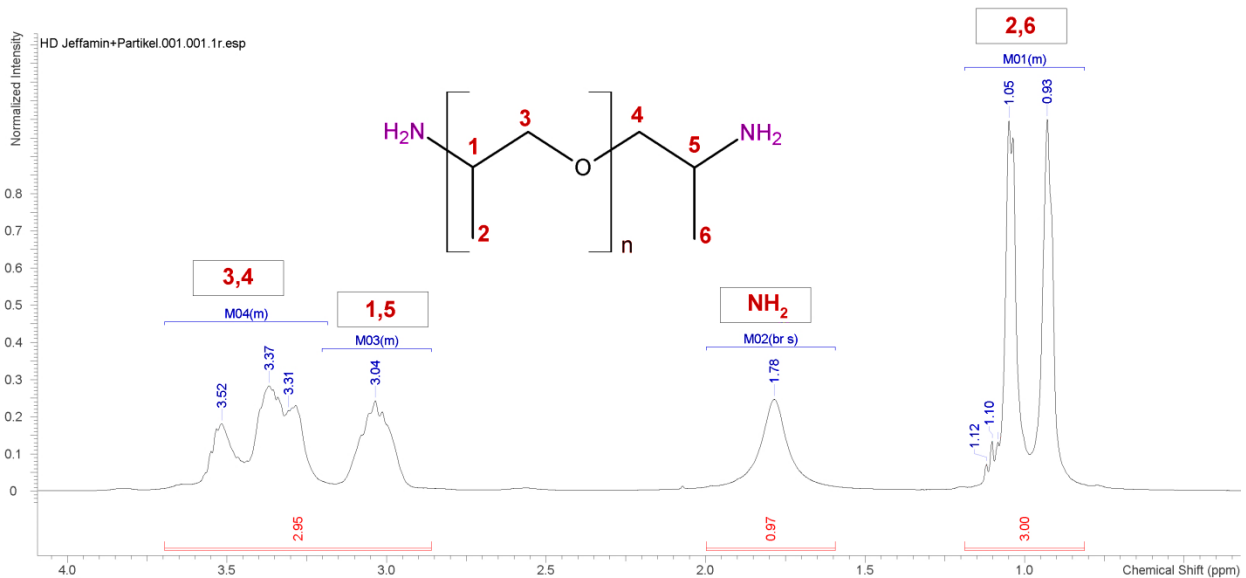


Abbildung 7.42: ¹H-NMR-Spektrum der Nanosuspension aus Jeffamine D-230 mit 10 m% Zeolithpartikeln bei RT

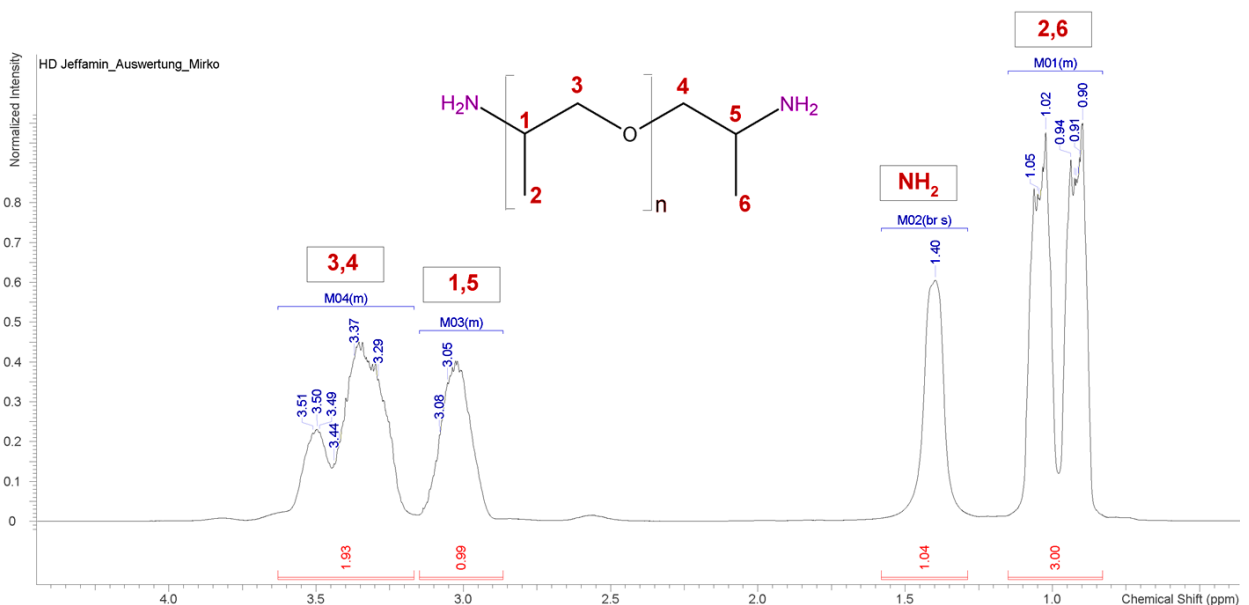


Abbildung 7.43: ¹H-NMR-Spektrum des ungefüllten Jeffamine D-230 (vgl. Unterkapitel 5.3) bei RT

Neben den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren werden das Jeffamine D-230 und die entsprechende Nanosuspension auch mittels IR-ATR-Spektroskopie ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, p-polarisiertes IR-Licht, Einfallswinkel: 60°) bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ in getrockneter, CO_2 -reduzierter Luft untersucht. Um mögliche Monomer-Zeolith-Wechselwirkungen zu identifizieren, werden Unterschiede zwischen den MIR-Spektren des Jeffamine D-230 und der Nanosuspension gesucht.

Der Vergleich der drei Spektren ist in Abbildung 7.44 und in Abbildung 7.45 in Abhängigkeit von der Wellenzahl ν gezeigt.¹²⁵ Im IR-Spektrum der Nanosuspension mit 10 m% an Zeolithpartikeln (blau) lassen sich im Vergleich zum ungefüllten Jeffamine D-230 (schwarz) grundsätzlich keine neuen Absorptionsbanden beobachten, und es sind auch keine Banden weggefallen.¹²⁶ Lediglich im Bereich von $1300\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ und $850\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ lassen sich Unterschiede erkennen - Abbildung 7.45. In diesem Bereich überlagern sich die Banden des Jeffamine D-230 ($\delta\text{-CH}_x$ und Etherbanden) mit jenen der Zeolithpartikel ($\nu_{\text{asym-T-O-T}}$ sowie $\nu_{\text{sym-T-O-T}}$ mit $\text{T} = \text{Al, Si}$). Daher sind Unterschiede in der Bandenposition, -gestalt sowie den Bandenintensitäten zu verzeichnen. Dies betrifft für die Nanosuspension insbesondere die scharfe Bande bei 1225 cm^{-1} , die durch die Bandenüberlagerung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist und auch eine deutlich stärkere Intensität als im ungefüllten Monomer besitzt. Schließlich kann festgehalten werden, dass die Veränderungen im IR-Spektrum der Nanosuspension in jenem Bereich liegen, in welchem eine Superposition der Monomer- und Zeolithbanden erfolgt. Unter den gegebenen Bedingungen lassen sich im IR-Spektrum der Nanosuspension im Vergleich zum ungefüllten Monomer keine unmittelbaren Hinweise für physikalische Wechselwirkungen oder gar eine chemische Reaktion zwischen den Zeolithpartikeln und dem Vernetzer finden.¹²⁷

Dies bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, dass keine Monomer-Zeolith-Wechselwirkungen existieren. Die mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesenen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den primären Aminogruppen und den Zeolithpartikeln werden auch während der IR-Messungen präsent sein und somit den Wechselwirkungszustand sowie die chemische Umgebung des Monomers verändern. Es stellt sich allerdings die Frage, ob und inwiefern diese im IR-Spektrum identifiziert werden können. Dieser Nachweis gestaltet sich im IR-Spektrum schwierig, da die NH_2 -Gruppen grundsätzlich niedrige Bandenintensitäten aufweisen und zudem bereits im ungefüllten Monomer H-Brückenbindungen ausbilden. Wenn die H-Brückenbindungen des ungefüllten Jeffamine D-230 (zum Teil) durch H-Brückenbindungen zwischen NH_2 und aktiven Plätzen am / im Zeolith ersetzt werden, so könnte dies z. B. zu einer niederfrequenten Schulter oder einer Verschiebung der NH_2 -Banden zu niedrigeren Wellenzahlen führen. Die durchgeführten IR-Messungen können diese Hypothese jedoch

¹²⁵ Die Bandenzuordnung des Jeffamine D-230 ist in Unterkapitel 5.3 erläutert. Das IR-Transmissionsspektrum der konditionierten Zeolithpartikel im KBr-Pressling ist in Abschnitt 4.3.2.3 erklärt.

¹²⁶ Leichte Intensitätsunterschiede in den übrigen Bereichen ($4000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ und $950\text{-}700\text{ cm}^{-1}$) lassen sich nicht interpretieren, da diese durch den optischen Kontakt und eine leicht verkippte Basislinie verursacht werden.

¹²⁷ Im IR-Spektrum sind keine Hinweise für eine Reaktion der NH_2 -Gruppen des Jeffamine D-230 mit den OH-Gruppen, dem H^+ -Gitterkation oder anderen Säuregruppen des Zeoliths zu finden.

nicht bestätigen. Für den Nachweis solcher H-Brückenbindungen ist in diesem Fall die NMR-Spektroskopie besser geeignet als die IR-Spektroskopie.¹²⁸

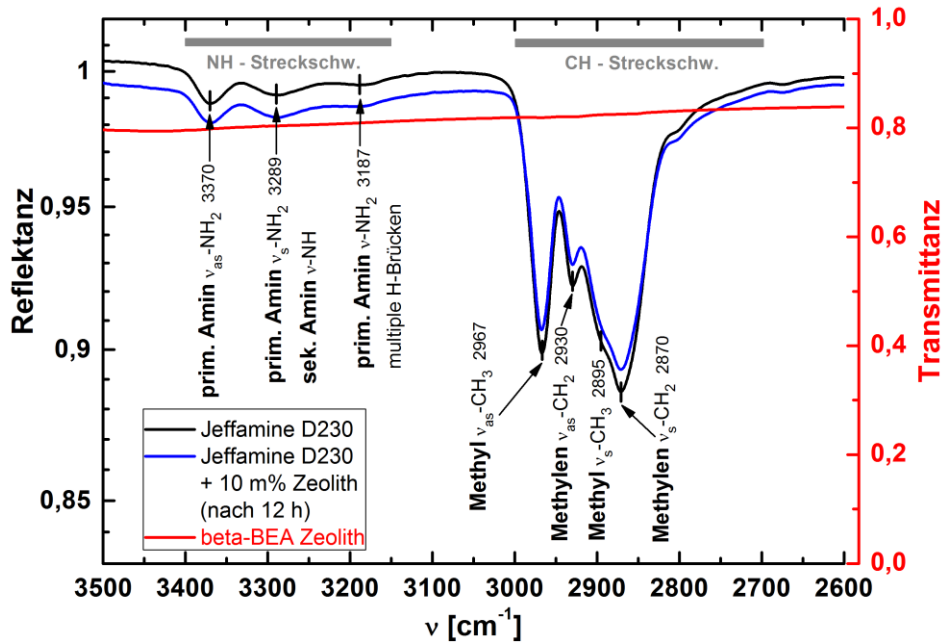


Abbildung 7.44: MIR- Spektren (3500-2600 cm⁻¹): Jeffamine D-230 (schwarz), Nanosuspension (blau), konditionierte Zeolithpartikel (rot), gemessen bei RT

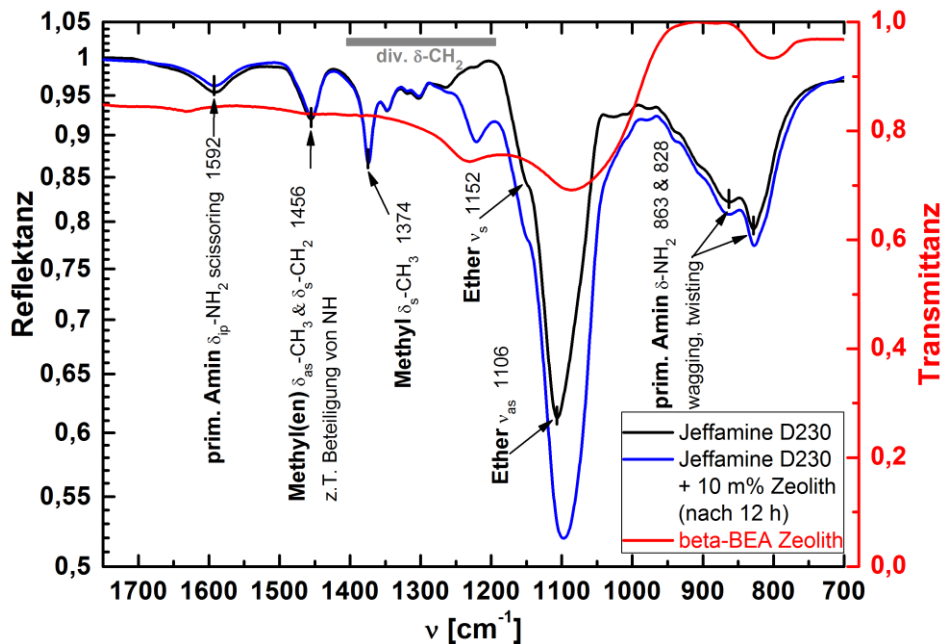


Abbildung 7.45: MIR-Spektren (1750-700 cm⁻¹): Jeffamine D-230 (schwarz), Nanosuspension (blau), konditionierte Zeolithpartikel (rot), gemessen bei RT

¹²⁸ Es wurden keine spezifischen Hinweise für WW der Ethergruppen des Vernetzers mit den Zeolithpartikeln gefunden.

7.3.3 Thermische Beständigkeit

Mittels thermogravimetrischer Analyse und gekoppelter Infrarotspektroskopie wird die thermische Beständigkeit des ungefüllten Amins mit seiner Nanosuspension (mit 20 m% Zeolithpartikeln) verglichen. Durch den hohen Zeolithgehalt sollen die Amin-Zeolith Wechselwirkungen hervorgehoben werden. Das Messprogramm ist in Abschnitt 3.1.1 zu finden.

Die Ergebnisse der TGA-Messungen unter N_2 -Atmosphäre sind in Abbildung 7.46 gezeigt. Das ungefüllte Jeffamine D-230 (schwarze Kurve) zeigt einen einstufigen Masseverlust, wohingegen die Nanosuspension (rot) einen zweistufigen Masseverlust besitzt. Dabei ist die zweite Stufe bei höheren Temperaturen deutlich schwächer ausgeprägt als die erste. Die Ableitungen dm/dT (gestrichelt) der Messkurven veranschaulichen, dass die höchste Massenverlustrate für ungefülltes Jeffamine D-230 bei 180 °C auftritt und für die Nanosuspension bei 183 °C.¹²⁹ Diese Abweichung ist reproduzierbar. Außerdem sollte beachtet werden, dass sich auch die Form der Ableitung für das ungefüllte Monomer (Schulter bei ca. 200 °C) von der Nanosuspension in diesem Temperaturbereich unterscheidet.

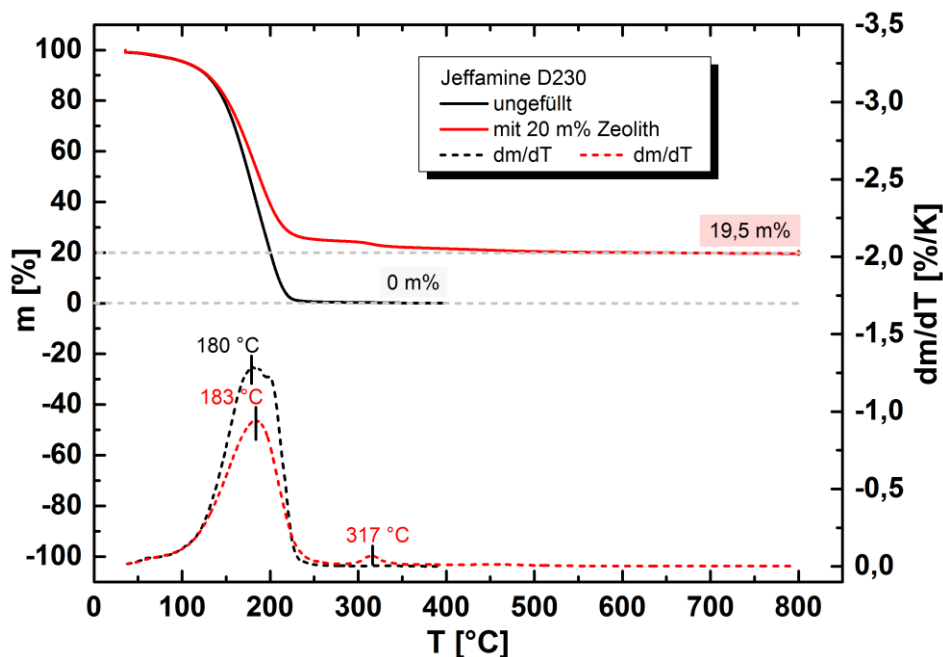


Abbildung 7.46: Vergleich der TGA-Kurven des ungefüllten Jeffamine D-230 (schwarz) und der Nanosuspension (rot) sowie Vergleich der Ableitungen dm/dT (gestrichelt)

Die Nanosuspension zeigt eine zweite hohe Massenverlustrate bei ca. 317 °C. Im Vergleich dazu ist das ungefüllte Monomer bei 317 °C fast vollständig verdampft - s. nachfolgende IR-Spektren. Diese Beobachtungen sind ein deutliches Anzeichen für einen Zeolitheinfluss bei erhöhter Temperatur. Für

¹²⁹ Diese Feststellung ist für die Nanosuspension nicht auf die Wärmeleitfähigkeit oder der spezifische Wärmekapazität des Zeoliths zurückzuführen. Diese würden bewirken, dass das thermische Ereignis früher einsetzt – vgl. Fußnote 101.

die Nanosuspension wird beim Aufheizen bis 800 °C unter N₂-Atmosphäre eine Verkokung beobachtet (s. [183]).¹³⁰ Der Masseverlust, welcher bei 800 °C durch das Einleiten von getrockneter Luft erzielt wird, beträgt 0,25 % (Verkokung der Interphase). Auch hier erfolgt eine Pyrolyse des Kohlenwasserstoffrestes in CO und CO₂. Der Tiegel zeigt beim ungefüllten Monomer keine Rückstände und im Falle der Nanosuspension bleibt das weiße Zeolithpulver zurück. Der Fakt, dass aus einer Probenmasse von nur 30 mg die 20 m% an Zeolithpartikeln reproduzierbar regeneriert werden, spricht für eine makroskopisch gleichmäßige Partikelverteilung.

Die bei 198 °C aufgenommenen Gasphasenspektren liefern keine signifikanten Unterschiede zwischen dem ungefüllten Amin und der Nanosuspension (s. Anhang: Abbildung 12.3 und Abbildung 12.4). Deshalb werden in Abbildung 7.47 (4000-2000 cm⁻¹) und Abbildung 7.48 (2000-700 cm⁻¹) zusätzlich die IR-Gasphasenspektren verglichen, die bei 317 °C unter N₂-Atmosphäre gemessen werden.¹³¹ Für das ungefüllte Jeffamine D-230 sind 317 °C die Obergrenze, bei der noch gasförmige Stoffe im IR-Spektrometer detektiert werden. Danach ist das gesamte Monomer verdampft. Der Vergleich mit den MIR-ATR-Spektren des flüssigen Jeffamine D-230 (s. Unterkapitel 5.3) zeigt, dass das ungefüllte Monomer unter N₂-Atmosphäre verdampft (keine Zersetzungsprodukte). Im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum der Gasphase der Nanosuspension diverse Unterschiede – vgl. **grüne** Markierungen in Abbildung 7.47 und Abbildung 7.48.

Die Tatsache, dass sich der Zeolitheinfluss in der Nanosuspension erst ab ca. 290 °C in den TGA-IR-Spektren zeigt, ist ein Beweis dafür, dass in der Nanosuspension „zwei Monomer-Typen“ vorliegen:

- Bulk-ähnliche Aminmoleküle, die von der Präsenz des Zeoliths unbeeinflusst sind
- Aminmoleküle, die in WW mit den Zeolithpartikeln stehen

Während die Bulk-ähnlichen Aminmoleküle - wie das ungefüllte Jeffamine D-230 - verdampfen, findet ab ca. 290 °C eine Zersetzung jener Aminmoleküle statt, die in WW mit dem Zeolith stehen. Die genannten Beobachtungen kommen also durch die kombinierte Einwirkung von Zeolithpartikeln und Temperatur zustande und sprechen für die Existenz einer Interphase zwischen dem Polyetheramin und dem beta-BEA Zeolith. Es stellt sich also die Frage, wie der Zeolith die chemische Struktur desamins destabilisiert, sodass die thermische Beständigkeit herabgesetzt wird. Um das Fundament zur Beantwortung dieser Frage zu legen, sind in Abbildung 7.49 Mechanismen dargestellt, welche die in den IR-Spektren markierten Unterschiede erklären könnten.

¹³⁰ Die Reproduzierbarkeit der Verkokungs- und Nanozeolithrückstände ist im Anhang gezeigt – vgl. Tabelle 12.3.

¹³¹ Es werden keine Zeolithbanden beobachtet, da dieser bei 800 °C weder verdampft, noch sich zersetzt.

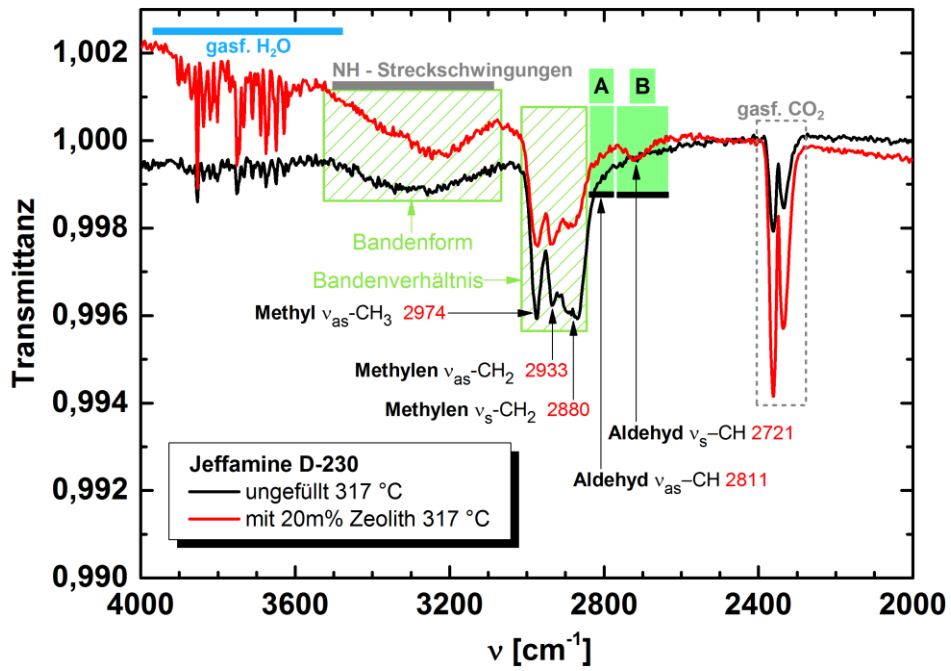


Abbildung 7.47: TGA-IR-Gasphasenspektren des Jeffamine D-230 und der Nanosuspension bei 317 °C, 4000-2000 cm⁻¹

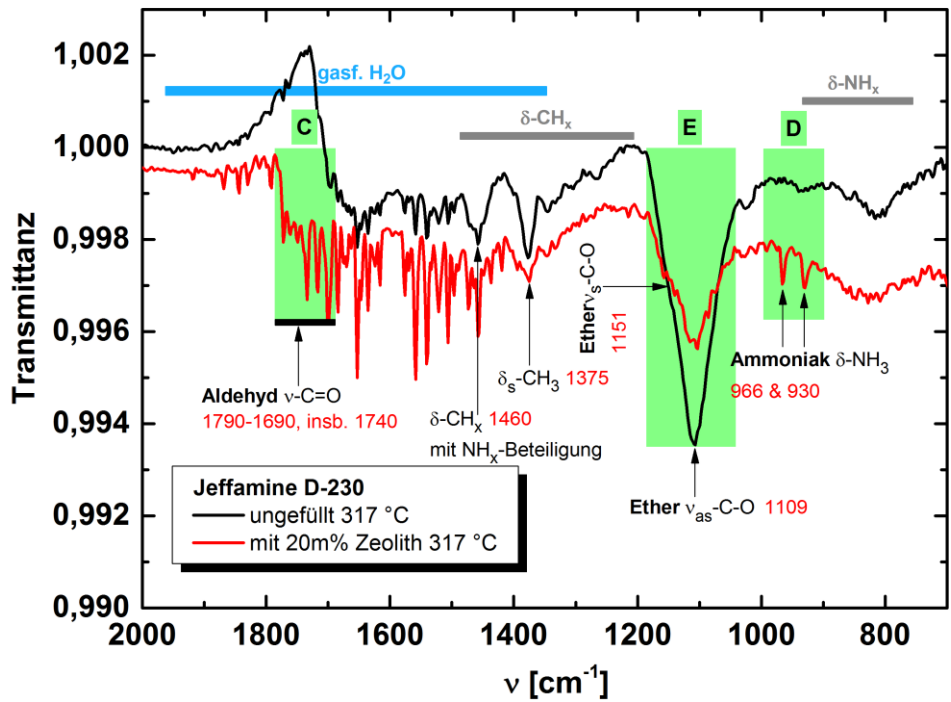


Abbildung 7.48: TGA-IR-Gasphasenspektren des Jeffamine D-230 und der Nanosuspension bei 317 °C, 2000-700 cm⁻¹

Anmerkung:

Nachfolgend wird die durch den Zeolith und die erhöhte Temperatur bedingte Entstehung der Zersetzungsprodukte des Polyetheramins im Jeffamine D-230 anhand verschiedener Reaktionen unter N₂-Atmosphäre erläutert – vgl. Route 1 und 2. Die Bandenzuordnung erfolgte mittels [109]. Auch wenn Literaturangaben und eine sinnvolle Bandenzuordnung berücksichtigt wurden, hat diese Darstellung keinen Anspruch auf Vollständigkeit. In der Praxis besteht die Möglichkeit, dass viele verschiedene Reaktionen parallel ablaufen.

Route 1 - Abbildung 7.49:

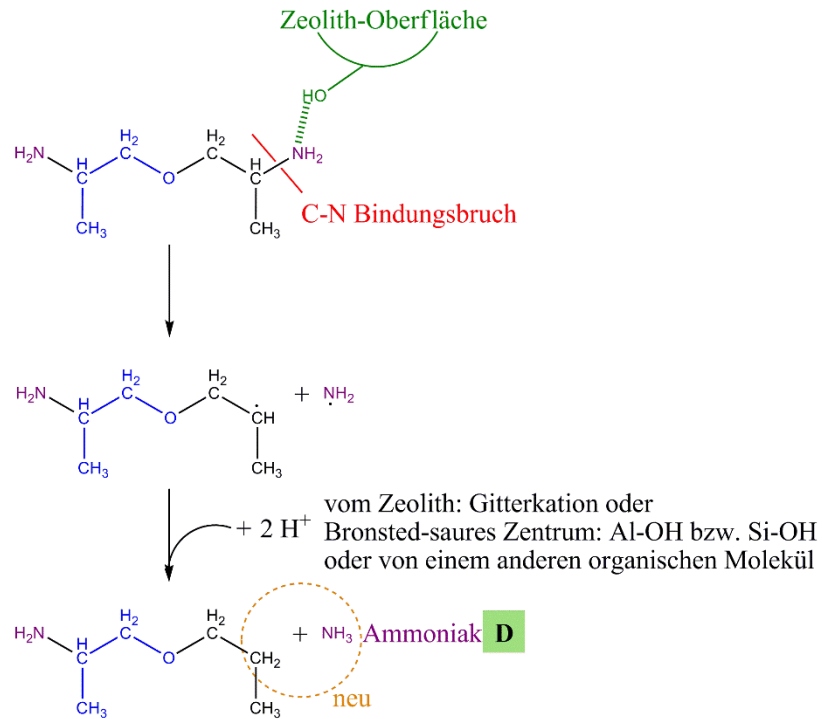
Durch Wasserstoffbrückenbindungen oder Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen (Brønsted- und Lewis-saure Zentren) zwischen der primären Aminogruppe und dem Zeolith wird die C-N-Bindung im Polyetheramin geschwächt. Diese Destabilisierung bewirkt die Abspaltung einer primären Aminogruppe, wodurch zunächst zwei Radikale entstehen [288]. Beide Radikale können ein Proton von einem organischen Molekül aus der Umgebung oder ein Proton aus der Zeolithstruktur (z. B. H⁺-Gitterkation oder aus OH-Gruppen) aufnehmen. Dadurch werden Veränderungen im Bereich der Streck- und Deformationsschwingungen der CH_x-Gruppen erklärt. Ferner wird aus dem Aminradikal durch Protonentransfer Ammoniak gebildet. Die Bildung von Ammoniak wird anhand der charakteristischen δ-NH₃ bei 930 cm⁻¹ und 966 cm⁻¹ eindeutig nachgewiesen - „D“ in Abbildung 7.48. Auch im Bereich der NH_x-Streckschwingungen (ca. 3500-3100 cm⁻¹) wird eine veränderte Bandengestalt beobachtet.

Route 2 - Abbildung 7.49:

Da das Aufheizen bis 800 °C unter Sauerstoffausschluss und in Anwesenheit eines möglichen Katalysators erfolgt, kann es zur unimolekularen Dekomposition des Ethylethers kommen [289]. Die Bindung wird dabei am Sauerstoffatom aufgespalten, wodurch sich eine Aldehydgruppe sowie eine neue Methylgruppe ausbilden. Eine Intensitätsabnahme der Etherstreckschwingungen ist für die aus der Nanosuspension entweichenden gasförmigen Stoffe bei 1109 cm⁻¹ und 1151 cm⁻¹ festzustellen - „E“ in Abbildung 7.48. Dieser Zerfall hat ebenso Veränderungen im Bereich der Streck- und Deformationsschwingungen der CH_x-Gruppen zur Folge. Darüber hinaus lassen sich die Streckschwingungen der entstandenen Aldehydgruppe im IR-Gasphasenspektrum der Nanosuspension nachweisen – vgl. Banden „A, B, C“ in Abbildung 7.47 für ν_s-CH bei 2721 cm⁻¹ sowie ν_{as}-CH bei 2811 cm⁻¹ und ν_s-C=O bei ca. 1740 cm⁻¹. Die Bande der C=O-Streckschwingung ist dabei mit den ausgeprägten Banden des gasförmigen Wassers überlagert.

Der weitere Zerfall hin zu immer kleineren, Kohlenwasserstoff-haltigen Molekülen, auch unter der Abspaltung von H₂, wird dann zu der beobachteten Verkokung führen. Das Zeolithpulver wird durch eine Pyrolyse der Kohlenstoffrückstände bei 800 °C unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre zurückgewonnen. Folglich werden die Zeolithpartikel bei den beschriebenen Reaktionen nicht verbraucht.

Route 1: Jeffamine D-230 mit n=1



Route 2: Jeffamine D-230 mit n=1

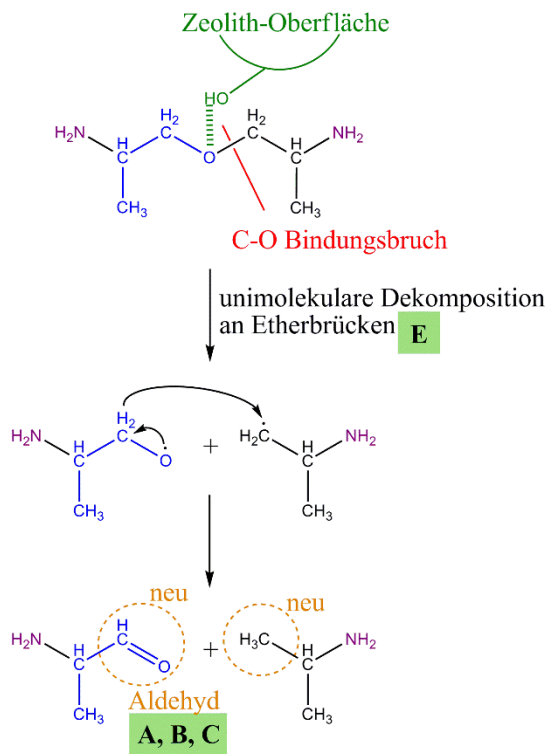


Abbildung 7.49: Mögliche Zerfallsprozesse im Jeffamine D-230 beim Erwärmen in N₂ unter Zeolitheinfluss

7.3.4 Molekulare Beweglichkeit

Die dielektrische Spektroskopie wird eingesetzt, um herauszufinden, ob die molekulare Beweglichkeit im Jeffamine D-230 durch die Zeolithpartikel beeinflusst wird. Dazu werden die dielektrischen Spektren (25 °C, N₂-Atmosphäre) des ungefüllten Amins und der Nanosuspension (Amin mit 20 m% Zeolithpartikeln) verglichen – vgl. Abbildung 7.50.¹³²

Die Messwerte des Verlustanteil ϵ'' (blau) liegen in der Nanosuspension (rechte Abbildung 7.50) im Mittel eine Dekade höher als im ungefüllten Amin (linke Abbildung 7.50). Dieser Effekt wird durch die Präsenz der Zeolithpartikel ausgelöst und wird einem zusätzlichen Beitrag durch Grenzflächenpolarisation an den Nanopartikeln zugeschrieben. Auch eine höhere Anzahl an quasi-freien Ladungsträgern und Dipolen kann dabei eine Rolle spielen. In beiden Probenotypen zeichnet sich ϵ'' durch einen näherungsweise geraden Anstieg mit abnehmender Frequenz aus. Der Speicheranteil ϵ' (grün) erreicht im Frequenzbereich von 10^3 - 10^7 Hz in beiden Probenotypen sehr ähnliche Werte. Allerdings unterscheiden sich das ungefüllte Amin und die Nanosuspension im Bereich von 10^{-2} - 10^3 Hz hinsichtlich der Relaxationserscheinung in ϵ' :

- Der Frequenzbereich der ϵ' -Relaxation (Stufe) ist in der Nanosuspension (rechte Abbildung 7.50) mit 10^{-2} - $4 \cdot 10^2$ Hz im Vergleich zum ungefüllten Jeffamine D-230 (10^{-2} - $3 \cdot 10^1$ Hz, linke Abbildung 7.50) zu höheren Frequenzen (kürzere Relaxationszeiten) verbreitert. Dies spricht für die Existenz zusätzlicher Ladungsträger / Dipole in der Nanosuspension, die schnell auf eine Änderung des elektrischen Wechselfeldes reagieren, wie z. B. Gitterkationen aus der Zeolithstruktur.
- Zudem erreicht die Nanosuspension im ϵ' -Relaxationsgebiet deutlich höhere Messwerte als das ungefüllte Amin. In diesem Relaxationsgebiet überlagern sich die Ohm'sche Leitfähigkeit und Hopping-Prozesse quasi-freier Ladungsträger mit Polarisationsmechanismen wie Dipol- und Elektrodenpolarisation. Darüber hinaus ergibt sich im Falle der Nanosuspension ein zusätzlicher Beitrag durch eine Grenzflächenpolarisation (Ladungsträgeraufstau an den Nanopartikeln).
- Der Wendepunkt der ϵ' -Stufe liegt für das ungefüllte Amin bei etwa 0,5 Hz und sollte mit einem Maximum in ϵ'' bei dieser Frequenz korrelieren - linke Abbildung 7.50. Dieses Maximum ist aber wegen des nahezu linearen Anstiegs des Verlustanteils ϵ'' nicht zu erkennen. Das Relaxationsgebiet in ϵ'' scheint sich über einen deutlich größeren Frequenzbereich (10^{-2} – 10^7 Hz) zu erstrecken als das Relaxationsgebiet in ϵ' . Auch diese Beobachtungen sprechen für eine Überlagerung verschiedener Polarisations- und Hopping-Prozesse mit einem Beitrag der Ohm'schen Leitfähigkeit.

¹³² Die quantitative Analyse der dielektrischen Spektren mit der in Abschnitt 3.3.4 beschriebenen Debye-Fitprozedur war für das ungefüllte Jeffamine D-230 und dessen Nanosuspension nicht erfolgreich. Insbesondere die Relaxationsgebiete im Verlustanteil konnten nicht herausgearbeitet werden. Zukünftige Arbeiten könnten sich diesem Aspekt widmen.

- In der Nanosuspension befindet sich der Wendepunkt in ε'' bei ca. 4 Hz - rechte Abbildung 7.50. Dies entspricht einer etwas niedrigeren Relaxationszeit als im ungefüllten Amin. Auch in diesem Fall ist in ε'' kein Maximum festzustellen und das ε'' -Relaxationsgebiet umfasst den gesamten Messbereich.
- Insbesondere für die Nanosuspension ist bei Frequenzen kleiner 10^{-1} Hz ein weiterer Anstieg in ε' zu erkennen, welcher der Elektrodenpolarisation (vgl. [6, 71, 110, 114, 121, 210, 213]) zugeordnet wird – rechte Abbildung 7.50.

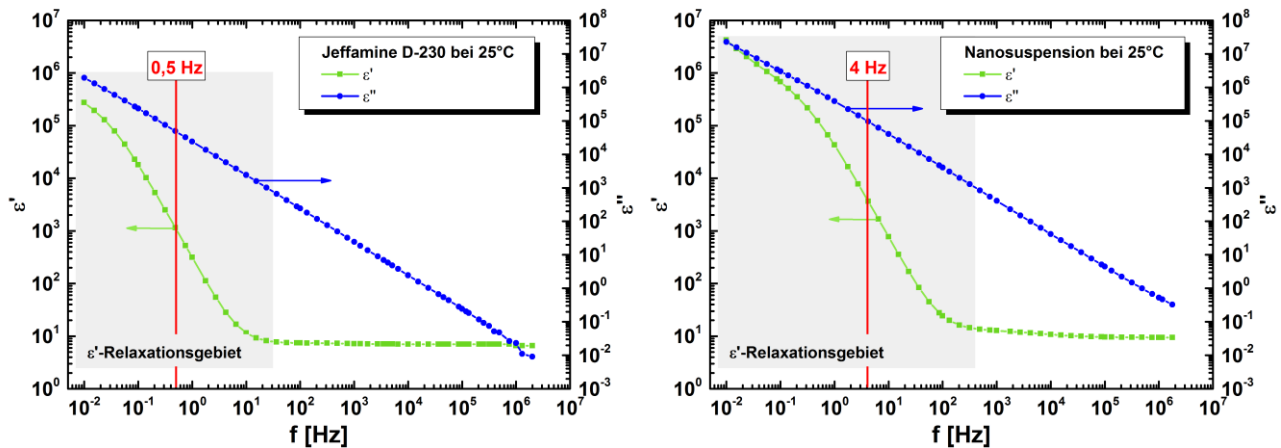


Abbildung 7.50: Speicher- und Verlustanteil (ε' und ε'') der dielektrischen Funktion des ungefüllten Jeffamine D-230 und der Nanosuspension aus Jeffamine D-230 mit 20 m% Zeolithpartikeln (bei 25 °C)

Fazit:

Aus den genannten Beobachtungen wird abgeleitet, dass die Zeolithpartikel beim Jeffamine D-230 einen signifikanten Einfluss auf die beobachtete dielektrische Relaxation und somit auf die molekulare Beweglichkeit nehmen. Aufgrund der Überlagerung verschiedener Prozesse können weder im dielektrischen Spektrum des Jeffamine D-230 noch in der Nanosuspension die einzelnen Mechanismen voneinander unterschieden werden. Dennoch deutet sich in den Messergebnissen an, dass in der Nanosuspension durch die Präsenz der Zeolithpartikel eine höhere Anzahl an schnell beweglichen quasi-freien Ladungsträgern / Dipolen vorliegt. Ebenso werden Anzeichen für eine „dielektrische Interphase“, eine Grenzflächenpolarisation an den Nanopartikeln durch Ladungsträgeraufstau, gefunden.

7.4 Fazit zum Zeolitheinfluss in den Nanosuspensionen

Die Ergebnisse aus Kapitel 7 verdeutlichen den Einfluss der porösen Morphologie und der vielfältigen chemischen Funktionalität des beta-BEA Nanozeoliths auf die Ausbildung von adhäsiven Zeolith-Monomer-Wechselwirkungen. Diese WW werden über die veränderten Eigenschaften der Nanosuspensionen im Vergleich zu den ungefüllten Monomeren identifiziert. Die Monomer-Zeolith-WW sind also die Grundlage für die Ausbildung von Interphasen mit modifizierten Eigenschaften um die Zeolithpartikel herum. In den untersuchten Nanosuspensionen werden aber auch z. T. bulkartige Monomer-Moleküle nachgewiesen, deren Verhalten nicht durch die Zeolithpartikel beeinflusst wird. Je nach Zeolithgehalt und Verhältnis von Interphasen zu bulkartigem Monomer ergeben sich die effektiven Eigenschaften der entsprechenden Nanosuspension.

Epoxid-Zeolith Nanosuspensionen:

D.E.R. 332-Zeolith Nanosuspension:

Die experimentellen Beobachtungen zeigen, dass durch die Anwesenheit der Zeolithpartikel verschiedene Eigenschaften des D.E.R. 332 beeinflusst werden. Dies wird unter anderem durch die Ergebnisse der quasi-elastischen Neutronenstreuung verdeutlicht, welche die Auswirkungen der Zeolithpartikel auf die Transportmechanismen im D.E.R. 332 dokumentieren. Unter Einfluss der Zeolithpartikel werden eingeschränkte, lokale Molekularbewegungen nachgewiesen, die mit der DGEBA-Molekülgröße und dem Zeolithporendurchmesser korrelieren, was ein deutliches Anzeichen für eine Physisorption darstellt. Zudem bewirkt die Präsenz der Zeolithpartikel eine sprunghafte Diffusion von DGEBA-Molekülen. Dieser Sprung-Diffusions-Mechanismus wird aktiven WW-Zentren der Zeolithpartikel zugeschrieben. Der Zeolith übt also eine Affinität auf das D.E.R. 332 aus, da die EP-Moleküle sorbieren und ihre Beweglichkeitsmodi ändern. Diese Erkenntnisse stellen Hinweise für die Ausbildung von Interphasen mit reduzierter molekularer Beweglichkeit um die Partikel herum dar.

In der Nanosuspension existieren Bulk-DGEBA-Moleküle, die bei einer Temperaturerhöhung unter N_2 wie ungefülltes D.E.R. 332 verdampfen und dabei nicht von den Zeolithpartikeln beeinflusst werden. Es gibt aber auch DGEBA-Moleküle, die bei der Temperaturerhöhung durch die Sorption auf / in den Zeolithpartikeln am Verdampfen gehindert werden. Somit herrschen Zeolith-DGEBA-Wechselwirkungen wie H-Brückenbindungen / Donor-Akzeptor-WW vor, die die chemische Struktur des EP-Moleküls destabilisieren und schließlich zu dessen Zersetzung / Verkokung unter N_2 führen. Die mittels IR-Spektroskopie identifizierten Zerfallsprodukte zeigen, dass die Zeolithpartikel nicht nur die Etherbindung im DGEBA, sondern auch die C-C-Bindungen zwischen der Methylen- und

Oxirangruppe schwächen.¹³³ Darüber hinaus nimmt der Zeolitheinfluss mit steigendem Zeolithanteil zu. Diese Beobachtungen sind Indikatoren für die Existenz einer Interphase um jeden Zeolithpartikel herum, die von Monomer-Zeolith Wechselwirkungen geprägt ist.

Der Einfluss der Zeolithpartikel auf die molekulare Beweglichkeit im D.E.R. 332 äußert sich nicht nur in den QENS-Untersuchungen, sondern auch in den kalorischen Eigenschaften. Dabei bewirkt die mit steigendem Zeolithgehalt behinderte molekulare Beweglichkeit eine Verschiebung der kalorischen Glasübergangstemperatur hin zu höheren Temperaturen. Ferner wird der Einfluss der Zeolithpartikel durch eine veränderte Morphologie demonstriert. Diesbezüglich verhindert der Zeolith die Kristallisation nicht vollständig, aber der Kristallinitätsgrad sinkt mit steigendem Zeolithgehalt merklich. In der Nanosuspension liegen weniger, kleinere und mehr fehlerbehaftete Kristalle vor. Aus diesen Erkenntnissen wird geschlossen, dass sich um die Partikel eine amorphe Interphase aus Molekülen ausbildet, die ggf. auch teilweise in die Zeolithporen eingedrungen sind und somit die effektive Beweglichkeit und Morphologie des D.E.R. 332 beeinflussen.

Die Zeolithpartikel bewirken im flüssigen, amorphen D.E.R. 332 eine Verbreiterung der dielektrischen Relaxationserscheinung hin zu höheren Frequenzen. Dies ist ein Hinweis für einen Anteil an Ladungsträgern / Dipolen in der Nanosuspension, die eine erhöhte molekulare Beweglichkeit besitzen. Darüber hinaus werden Hinweise für dielektrische Interphasen gefunden, die in Form eines Ladungsträgeraufstaus an den Partikeln zu einer Grenzflächenpolarisation führen.

D.E.R. 736-Zeolith Nanosuspension:

Bei Raumtemperatur werden mittels IR-ATR- und ¹H-NMR-Spektroskopie keine Anzeichen gefunden, dass der beta-BEA Zeolith die chemische Struktur des D.E.R. 736 oder dessen chemische Umgebung signifikant modifiziert. Im Gegensatz zur D.E.R. 332-Nanosuspension werden im ¹H-NMR-Spektrum der D.E.R. 736-Nanosuspension Hinweise identifiziert, die für eine Größenselektion der unterschiedlich langen DGEPG-Moleküle in den Zeolithkanälen sprechen.¹³⁴

Während das ungefüllte D.E.R. 736 bei Temperaturerhöhung unter N₂-Atmosphäre verdampft, liegen in der D.E.R. 736-Nanosuspension EP-Moleküle vor, die bei einer Temperaturerhöhung durch die Sorption auf / in den Zeolithpartikeln am Verdampfen gehindert werden. In der D.E.R. 736-Nanosuspension dominieren DGEPG-Zeolith-Wechselwirkungen, die die chemische Stabilität des EP-Moleküls schwächen und dadurch bei erhöhten Temperaturen dessen Zersetzung / Verkokung unter N₂ verursachen. Ob neben den Zerfallsprodukten auch bulk-ähnliches DGEPG – analog zum DGEBA - verdampft, konnte nicht eindeutig geklärt werden, da die Zerfallsprodukte die

¹³³ Mittels IR-ATR- und ¹H-NMR-Spektroskopie werden bei RT 48 h nach der Herstellung der Suspension keine physikalischen / chemischen WW oder chemische Reaktionen zwischen dem D.E.R. 332 und dem Zeolith nachgewiesen.

¹³⁴ Die DGEBA-Moleküle im D.E.R. 332 haben alle die gleiche Länge, da sie keine Wiederholeinheit besitzen. Selbst wenn DGEBA-Moleküle vollständig in das Kanalsystem der Zeolithpartikel eindringen, so hat dies – im Gegensatz zu den unterschiedlich langen DGEPG-Molekülen – keinen Einfluss auf das NMR-Spektrum.

Gasphasenspektren dominieren. Die Zeolithpartikel schwächen, sowohl im DGEBA als auch im DGEPG, die Etherbindung sowie die C-C-Bindungen zwischen der Methylen- und Oxirangruppe - z. B. über H-Brückenbindungen / Donor-Akzeptor-WW. Es werden also vielfältige Indikatoren gefunden, die für die Existenz einer Interphase um die Zeolithpartikel herum sprechen. Innerhalb dieser Interphase ist die thermische Beständigkeit der beiden Epoxidharze deutlich geschwächt.

Darüber hinaus prägen die Zeolithpartikel ebenfalls die molekulare Beweglichkeit in der D.E.R. 736-Nanosuspension. Die Effekte sind in der D.E.R. 736-Suspension zwar nicht so stark ausgeprägt wie in der D.E.R. 332-Suspension, dennoch äußert sich der Zeolitheinfluss in einer veränderten dielektrischen Relaxationserscheinung sowie im Auftreten einer Grenzflächenpolarisation. Zudem gibt es einen Anteil an Ladungsträgern / Dipolen in der Nanosuspension, die im Vergleich zum ungefüllten D.E.R. 736 eine erhöhte molekulare Beweglichkeit besitzen.

Amin-Zeolith Nanosuspension:

Durch die Präsenz des beta-BEA Zeoliths wird für die Jeffamine D-230-Nanosuspension im Vergleich zum ungefüllten Monomer ein veränderter Wechselwirkungszustand mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Davon sind insbesondere die H-Brückenbindungen der primären Aminogruppen betroffen. Es bilden sich Amin-Zeolith-WW auf Kosten von Amin-Amin-WW aus, was bedeutet, dass eine größere Affinität zwischen den aktiven Zentren des Zeoliths und den Aminogruppen vorliegt als zwischen den einzelnen Amin-Molekülen. Die Beobachtung der attraktiven WW spricht für eine Sorption des Amins in / an den Zeolithpartikeln.¹³⁵ Die damit unvermeidlich veränderte chemische Umgebung zeigt sich auch in anderen Bereichen des ¹H-NMR-Spektrums, wodurch Hinweise auf eine Anpassung der Konformationen des Amins erhalten werden.¹³⁶

Das ungefüllte Jeffamine D-230 verdampft bei Temperaturerhöhung unter N₂-Atmosphäre vollständig. In der Nanosuspension werden neben verdampfendem, bulkartigen Jeffamine D-230 auch Zersetzungsprodukte nachgewiesen. Die auf / in den Zeolithpartikeln sorbierten Amin-Moleküle werden über H-Brückenbindungen bzw. Donor-Akzeptor-WW am Verdampfen gehindert. Die Zeolith-Amin-WW schwächen also die chemische Stabilität des Polyetheramins und verursachen dadurch dessen Verkokung bei Temperaturerhöhung. Der beta-BEA Zeolith destabilisiert die Etherbindung sowie die C-N-Bindungen der endständigen Aminogruppen. Dadurch kommt es bei einer Temperaturerhöhung zum C-O- bzw. C-N-Bindungsbruch. Aufgrund der teilweise modifizierten thermischen Beständigkeit in der Nanosuspension wird auf die Präsenz von bulkartigem Monomer sowie auf die Existenz von Interphasen um die Zeolithpartikel herum geschlossen.

¹³⁵ Die erfolgreiche Beladung der beta-BEA-Zeolithpartikel mit gasförmigem Jeffamine D-230 wurde belegt.

¹³⁶ Bei RT werden mittels IR-ATR-Spektroskopie keine Anzeichen gefunden, dass der beta-BEA Zeolith die chemische Struktur des Jeffamine D 230 oder dessen chemische Umgebung modifiziert.

Der Zeolitheinfluss äußert sich zudem in einer modifizierten molekularen Beweglichkeit. Im Vergleich zum ungefüllten Monomer zeigt die Jeffamine D-230-Nanosuspension eine zu höheren Frequenzen verbreiterte dielektrische Relaxation. Es liegen also Ladungsträger / Dipole vor, die besonders schnell auf das elektrische Wechselfeld reagieren. Daneben gibt es Hinweise, die für das Auftreten einer Grenzflächenpolarisation an den Partikeln bzw. einer „dielektrische Interphase“ sprechen.

Um also zukünftig das Verhalten der Nanosuspensionen im Vergleich zu den Bulk-Monomeren zu beschreiben, muss neben den Bulk-Monomer-Eigenschaften auch ein Interphasenanteil mit modifizierten Eigenschaften berücksichtigt werden. Um die Wirkweise des Zeoliths im Detail zu verstehen, sollten sich zukünftige Studien weiter der Charakterisierung der Natur dieser Monomer-Zeolith-WW widmen. Dabei kann auch der Fragestellung nachgegangen werden, ob und wann der Einfluss der Zeolithporen oder der Säurezentren die resultierenden Eigenschaften der Interphase dominiert. Auch eine Hierarchie bezüglich der Wechselwirkungen zwischen den Zeolithpartikeln und den Monomeren ist zu diesem Zeitpunkt nicht festlegbar. Eine weiterführende Studie könnte sich diesem Thema widmen. Die Beziehungen zwischen den Monomeren und den Zeolithpartikeln sind jedenfalls die Basis für die Eigenschaften des reaktiven und des vernetzten Komposits. Es lässt sich an dieser Stelle nicht abschätzen, in welchem Maße diese Wechselwirkungen im vernetzten Komposit wirken. Im reagierenden System stehen die Monomer-Zeolith Interaktionen zudem in Konkurrenz zur Vernetzung - s. Kapitel 8.

8 Einfluss der Nanozeolithpartikel auf die Vernetzung

Nur eine überschaubare Anzahl an Publikationen beschäftigten sich mit dem Einfluss von Zeolithpartikeln auf die Aushärtung von Epoxidsystemen. Die in Kapitel 1 diskutierten Beispiele dienten als Inspiration für die in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen. Es wird der Einfluss der thermisch konditionierten beta-BEA Nanozeolithpartikel auf den chemischen Vernetzungsprozess des Epoxidsystems ermittelt. Dabei wird auch die Entwicklung der kalorischen und dielektrischen Eigenschaften mit steigender Vernetzungsdichte unter dem Einfluss der Zeolithpartikel analysiert. Für jede Untersuchung wird das ungefüllte Bulk-EP mit dem Komposit EP_{nano10}, das 10 m% Zeolithpartikel enthält, verglichen. Die Eigenschaften der (un)gefüllten Proben nach der Vernetzung dienen als Ausgangszustände der Alterung (s. Kapitel 9). Zunächst werden die möglichen Grundreaktionen und die Struktur des Bulk-Epoxidsystems vorgestellt.

8.1 Netzwerkgenese - Grundlagen

8.1.1 Grundreaktionen

Die Probenpräparation sowie die Vernetzung finden im Handschuhkasten unter getrockneter Luftatmosphäre statt (s. nachstehende Tabelle), um die Nebenreaktionen der primären bzw. sekundären Aminogruppen des Jeffamine D-230 mit H₂O / CO₂ auszuschließen (s. Abbildung 5.29).

Tabelle 8.1: Reaktionsbedingungen und verwendetes Reaktivsystem

	Bulk-EP	EP_{nano10}
Bestandteile: stöchiometrisches Verhältnis von Oxiranringen und reaktiven H-Atomen	D.E.R. 332, D.E.R. 736 Jeffamine D-230	D.E.R. 332, D.E.R. 736 Jeffamine D-230 thermisch konditionierte Zeolithpartikel (10 m%)
Massenverhältnis von D.E.R. 332 : D.E.R. 736	65:35	
RT-Vernetzung 25 °C, 7 d	Handschuhkasten, Taupunkt = -60 °C	
Nachvernetzung 80 °C, 7 d	Ofen im Handschuhkasten, Taupunkt = -60 °C	

Die Epoxidharze D.E.R. 332 und D.E.R. 736 bilden zusammen mit dem aliphatischen Jeffamine D-230 ein bei RT vernetzendes Duromer, also ein dreidimensionales polymeres Netzwerk. Die Polyaddition läuft ab, sobald die Harze mit dem Vernetzer in Kontakt geraten. Die wesentlichen Aspekte dieser Netzwerkbildung werden nachfolgend diskutiert. Für weitere Informationen können

[4-6, 215, 216, 290, 291] zu Rate gezogen werden. Die Reaktion beruht auf der Öffnung des Epoxidrings, wobei die Oxiranringe der Harze mit dem reaktiven Wasserstoffatom der primären Aminogruppen zu sekundären Aminen und Hydroxylgruppen reagieren. Durch die Entstehung von sekundären Aminen kommt es zunächst nur zur Kettenverlängerung. Die entstandenen sekundären Amine können dann wiederum mit einem Oxiranring reagieren, wodurch ein tertiäres Amin als Netzwerkknoten entsteht [292]. Diese Verzweigung / Quervernetzung ist auf den dreidimensionalen Raum übertragbar [4-6, 114, 210]. Die genannten Reaktionen sind schematisch in Abbildung 8.1 gezeigt. Der Mechanismus der nukleophilen Substitution ist im Anhang gezeigt – Kapitel 12.

Die vorgestellten Reaktionen laufen während der Vernetzung zwar parallel ab, aber dennoch mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und auch mit verschiedener Temperaturabhängigkeit. Zu Beginn ist der Umsatz primärer Amine mit den Epoxidgruppen die dominierende Teilreaktion [293]. Schließlich müssen erst sekundäre Amine gebildet werden, ehe diese weiterreagieren können. Somit überwiegt zunächst die Kettenverlängerung bis die Netzwerkknotenbildung - die Entstehung tertiärer Amine - durch die zunehmende Konzentration an sekundären Aminen an Bedeutung gewinnt.

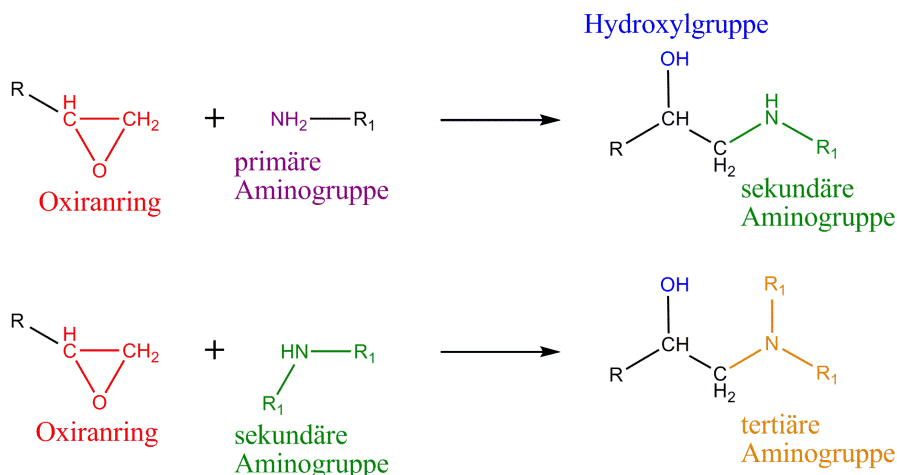


Abbildung 8.1: Epoxid-Amino-Reaktionen

Entsprechend den Angaben in [294, 295] katalysieren die bei der Öffnung des Oxiranrings entstehenden organischen Hydroxylgruppen (s. blaue Schrift in Abbildung 8.1) die Reaktion der primären und sekundären Amine mit dem Epoxid. Die OH-Gruppen erleichtern dabei die Protonierung des Oxiranringes über die Ausbildung von H-Brückenbindungen zu den primären und sekundären Aminen. Der Gedankengang der katalytisch wirkenden organischen OH-Gruppen kann auf die anorganischen Hydroxylgruppen der Zeolithpartikel übertragen werden. Darüber hinaus führen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einer Hydroxylgruppe und dem Oxiransauerstoff zu einer Schwächung der CO-Bindung, welche dadurch leichter aufgebrochen wird [215, 216, 294, 296, 297]. Ferner stabilisieren OH-Gruppen die Alkoholatgruppe, die als Zwischenstufe bei der nukleophilen Substitution entsteht. Auch diese beiden Mechanismen können auf die OH-Gruppen der Zeolithpartikel übertragen werden.

Des Weiteren haben auch die tertiären Amine eine katalytische Wirkung auf die Epoxid-Amino Reaktionen [298]. Allerdings sind die tertiären Amine sterisch gehindert, da sie als Netzwerkknoten fungieren, die von raumerfüllenden Gruppen umgeben sind [227, 291, 299]. Die radikalische Homopolymerisation von Oxiranringen mit tertiären Aminen wird für diese Arbeit als nicht relevant eingestuft, da hierfür Temperaturen oberhalb 150 °C nötig wären [291, 299, 300].

Nach dem Mechanismus der nukleophilen Substitution könnten die organischen OH-Gruppen, die durch die Ringöffnung entstehen, auch mit den Oxiranringen unter Ausbildung einer Etherbrücke reagieren. Diese Reaktion ist in Abbildung 8.2 schematisch wiedergegeben. Darüber hinaus gilt es in dieser Arbeit auch zu überprüfen, ob die anorganischen OH-Gruppen der Zeolithpartikel, die anderer chemischer Natur sind, auf diese Art mit den Oxiranringen reagieren. Aus der Literatur ist bislang bekannt, dass die Reaktivität von organischen OH-Gruppen geringer ist als die Reaktivität von Aminen [301], wodurch die Etherbildung erst bei erhöhter Temperatur sehr langsam abläuft [4, 5, 216, 227, 294, 297, 301, 302].¹³⁷

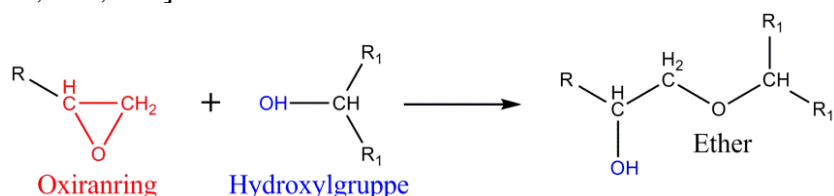


Abbildung 8.2: Epoxid-Hydroxyl-Reaktion mit Etherbildung

Anmerkungen:

- Vorangegangene Arbeiten an ähnlichen aminischen Epoxidsystemen ohne Zeolithpartikel [4, 5] zeigen, dass nur die Reaktionen in Abbildung 8.1 mittels IR-Spektroskopie nachweisbar sind.
- In Kapitel 7 wurden Monomer-Zeolith-Wechselwirkungen nachgewiesen, aber es gab keine Hinweise für den Ablauf chemischer Reaktionen zwischen den Monomeren und den Zeolithpartikeln bei RT. Daher wird die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen den Zeolithpartikeln und dem EP-Netzwerk bei RT als unwahrscheinlich eingestuft. Dennoch wird bei den nachfolgenden Untersuchungen auch dieser Aspekt beachtet.
- Auch wenn die Nanozeolithpartikel nicht über kovalente Bindungen mit dem Netzwerk verknüpft sind, können sie den Reaktionsablauf beeinflussen. Bislang ist noch nicht bekannt, ob die Zeolithpartikel bestimmte Reaktionen im gewählten Epoxidsystem begünstigen.

¹³⁷ Laut [6] nimmt auch die Wahl des Vernetzers einen Einfluss auf die Bildung von Etherbrücken. Die verschiedenen Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Zeit und die Wahl des Reaktivsystems sind entscheidend, ob Ether gebildet werden, oder nicht. In vielen Arbeiten – z. B. [4, 5, 291, 294, 297] - wird, im Rahmen der methodischen Nachweisgrenzen, die Etherbildung unter moderaten Reaktionsbedingungen ausgeschlossen.

8.1.2 Struktur und Homogenität des Netzwerks

In technischen Epoxidsystemen rufen Additive, wie Füllstoffe, Ruß, Pigmente und andere Zusatzstoffe eine heterogene(re) Struktur hervor. Das in dieser Arbeit untersuchte Komposit EP_{nano10} besitzt aufgrund der Zugabe von 10 m% Nanozeolithpartikeln per se eine heterogene Struktur. Aber selbst in Modellsystemen, die keine Additive enthalten, wie in dem hier verwendeten Bulk-EP, können Inhomogenitäten beispielsweise durch Entmischung von Monomeren auftreten. Ein unzureichendes Durchmischen der Bestandteile eines Reaktivsystems (z. B. mit einem Spatel) kann bereits strukturelle Inhomogenitäten bewirken. In dieser Arbeit wird nicht nur wegen der Dispergierung der Nanopartikel ein großer Wert auf die Durchmischung der Proben gelegt (vgl. Kapitel 6), sondern auch, weil das aliphatische Epoxidharz D.E.R. 736 und das aromatische Epoxidharz D.E.R. 332 zur Entmischung neigen. Dieser Aspekt ist leicht zu identifizieren und äußert sich bei mangelhafter Durchmischung in ausgeprägten Schlieren im ausgehärteten Polymer.

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Additionsreaktionen von di- bzw. multifunktionellen Epoxidharzen mit multifunktionellen Aminen führen zur Ausbildung von polymeren Netzwerken. Solche Netzwerke können sehr unterschiedliche Struktursegmente aufweisen, entsprechend der chemischen Struktur der Monomere und aufgrund diverser Phänomene (Mischbarkeit und Mischungszustand, physikalische, chemische und thermodynamische Triebkräfte sowie stochastische Effekte), die während der Vernetzung auftreten. Eine universelle Beurteilung der Struktur und Homogenität von Epoxidnetzwerken ist daher nicht uneingeschränkt zulässig.

So resultieren für die hier gewählte Epoxidmatrix aus der Kombination der drei Monomere mit unterschiedlich langen Wiederholeinheiten bereits ohne Zeolithzugabe sehr unterschiedliche Struktureinheiten. Die nachfolgend gezeigten und diskutierten Strukturen sollen einen Eindruck geben, wie vielseitig die reale Netzwerkstruktur ist. Die Netzwerkknoten (tertiäre Amine) sind in orange dargestellt. Die sekundären Amine (grün) und Oxiranringe (rot) können bei fortschreitender Vernetzung weiterreagieren.

In Abbildung 8.3 ist ein schematischer Netzwerkausschnitt gezeigt, welcher aus zwei Jeffamine D-230 und vier DGEPG Molekülen besteht. Solch eine Struktur kann in einem Bereich entstehen, in welchem lokal ein Mangel an D.E.R. 332 (DGEBA) vorliegt, wodurch lediglich das aliphatische Epoxidharz D.E.R. 736 (DGEPG) mit dem Vernetzer in das Netzwerk eingebaut wird. In der dargestellten Skizze werden für das Jeffamine D-230 eine Wiederholeinheit von $n = 3$ und für das DGEPG eine Wiederholeinheit von $n = 2$ gewählt. Dadurch *kann* sich beispielsweise, wie in Abbildung 8.3 zu erkennen ist, eine geschlossene Netzwerkmasche ausbilden. Es gilt auch zu bedenken, dass das Netzwerk umso weitmaschiger wird, je länger die Wiederholeinheiten der Monomere sind. Durch die Mischung der Monomere mit unterschiedlicher Molmasse (Monomerlänge) entstehen zwangsläufig viele verschiedene Struktureinheiten, die über das in Abbildung 8.3 veranschaulichte Beispiel weit hinausgehen. Die mittels „ChemBio3D Ultra 11.0“ erstellte dreidimensionale Kraftfeldmodellierung der Strukturformel aus Abbildung 8.3 ist in

Abbildung 8.4 zeigt. Auch in der dreidimensionalen Struktur ist die Netzwerkmasche zu erkennen, durch die im Zuge weiterer Polyadditionsreaktionen weitere Netzwerkelemente hindurchpolymerisieren können. Außerdem lässt die Kraftfeldsimulation erkennen, dass das Netzwerk keinesfalls ausschließlich solche geordneten Maschen aufweist, sondern auch verschlungene und unübersichtliche Knäuelstrukturen besitzt – s. rechter Teil in Abbildung 8.4.

Im Vergleich zu dem in Abbildung 8.3 dargestellten Netzwerksegment, ist in Abbildung 8.5 eine Variante aus zwei Jeffamine D-230 Molekülen ($n = 3$) und jeweils zwei angebundenen DGEBA und DGEPEG Molekülen visualisiert. Solch eine Struktur liegt dann vor, wenn eine gute Durchmischung der beiden Epoxidharze sichergestellt wird. Durch den Austausch der beiden aliphatischen DGEPEG-Moleküle gegen zwei aromatische DGEBA-Einheiten ergibt sich eine völlig andere 3D- Netzwerkstruktur. Das Mischungsverhältnis von Epoxidharzen unterschiedlicher chemischer Struktur hat also zwangsläufig Auswirkungen auf die resultierende Netzwerkstruktur und die Materialeigenschaften. Zudem setzen die Phenylringe aus der Struktur des DGEBA die molekulare Beweglichkeit der Netzwerksegmente herab. Die 3D-Kraftfeldmodellierung der chemischen Strukturformel aus Abbildung 8.5 ist in Abbildung 8.6 zu erkennen. Die dreidimensionale Struktur zeichnet sich dabei durch komplexe Knäuelstrukturen aus, wobei lediglich einige Phenylenringe der DGEBA-Einheit als Orientierung in der 3D-Struktur dienen.

Die Netzwerkvariante mit ausschließlich DGEBA (D.E.R. 332) und Jeffamine D-230 Molekülen ($n = 3$) (Abbildung 8.7) besitzt einen deutlich geringeren Abstand zwischen den Netzwerkknoten (tertiäre Amine, orange), da das verwendete DGEBA keine Wiederholeinheit besitzt. Eine derartige Struktur wird sich dann ausbilden, wenn eine Entmischung dazu führt, dass sich lokal D.E.R. 332 anreichert (Mangel an D.E.R. 736). Die 3D-Modellierung der chemischen Struktur aus Abbildung 8.7 ist in Abbildung 8.8 gezeigt. Die 3D-Struktur wirkt sehr kompakt. Die große Anzahl an Phenylenringen dominiert die Struktur, wodurch die molekulare Beweglichkeit noch weiter eingeschränkt ist als in den beiden vorherigen Beispielen. Die Auswirkungen solcher sterischen Behinderungen auf den kalorischen Glasübergang wurden bereits in Unterkapitel 5.4 anhand einiger Messergebnisse erläutert.

Die drei diskutierten Strukturbeispiele geben einen Eindruck über die möglichen Variationen der lokalen Beschaffenheit des Polymernetzwerkes und verdeutlichen, dass die (In)homogenität dieser Systeme nicht nur aus den Monomeren und ihren Reaktionsprodukten abgeleitet werden kann. Ein wichtiger Faktor ist, ob eine homogene Mischung der Monomere hergestellt wird. Von großer Bedeutung ist außerdem, ob eine Entmischung der Reaktanden während der Vernetzung abläuft. Aufgrund der Komplexität der physikalischen, chemischen und thermodynamischen Prozesse im sich ständig verändernden Reaktionsgemisch werden nachfolgend einige ausgewählte Aspekte diskutiert, die Inhomogenitäten von reaktiven Epoxid-Amin-Systemen dokumentieren.

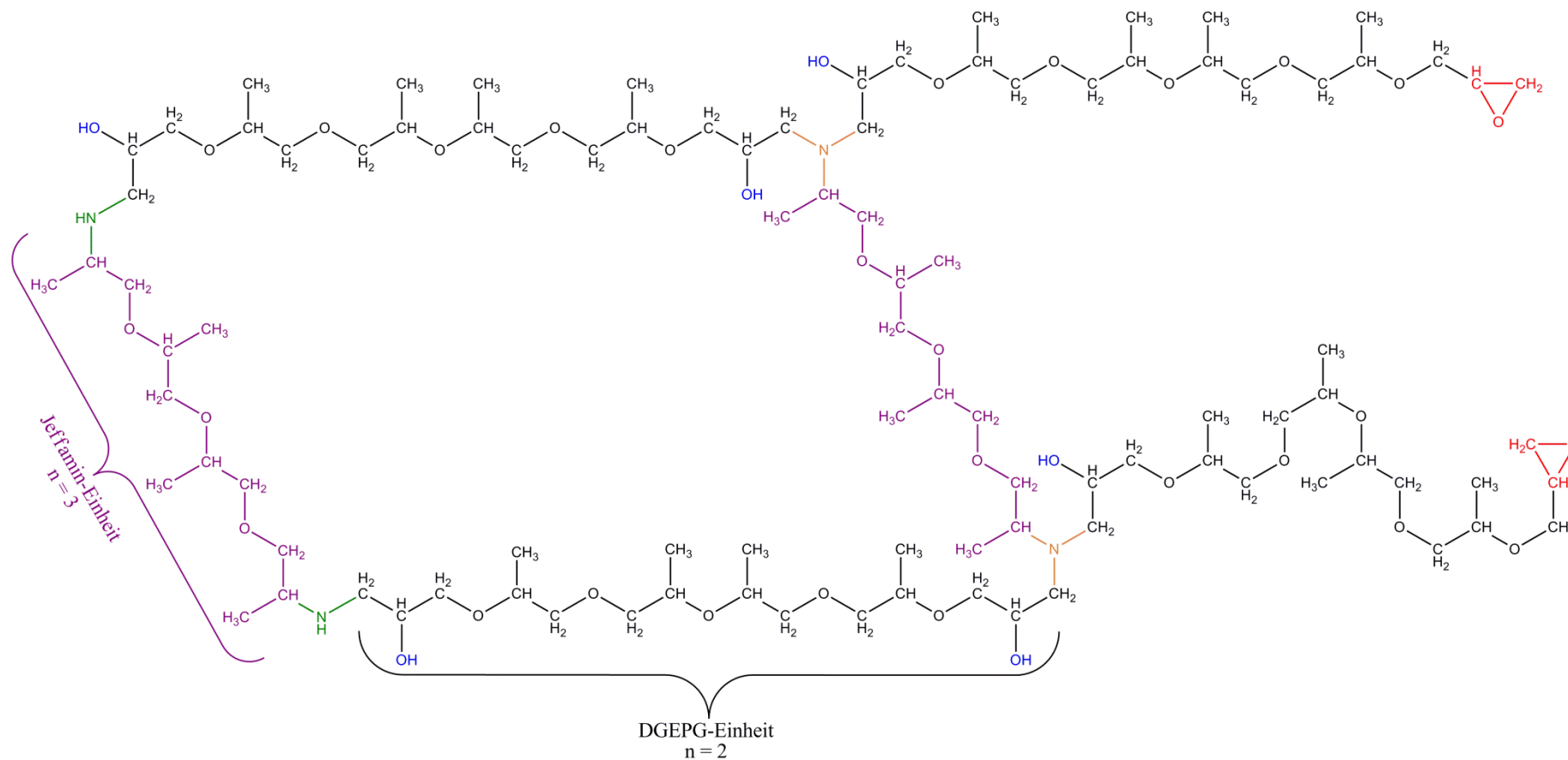


Abbildung 8.3: Schematischer Netzwerkausschnitt aus zwei Jeffamine D-230 Einheiten (mit jeweils $n = 3$) und vier DGEPG-Einheiten (mit jeweils $n = 2$)

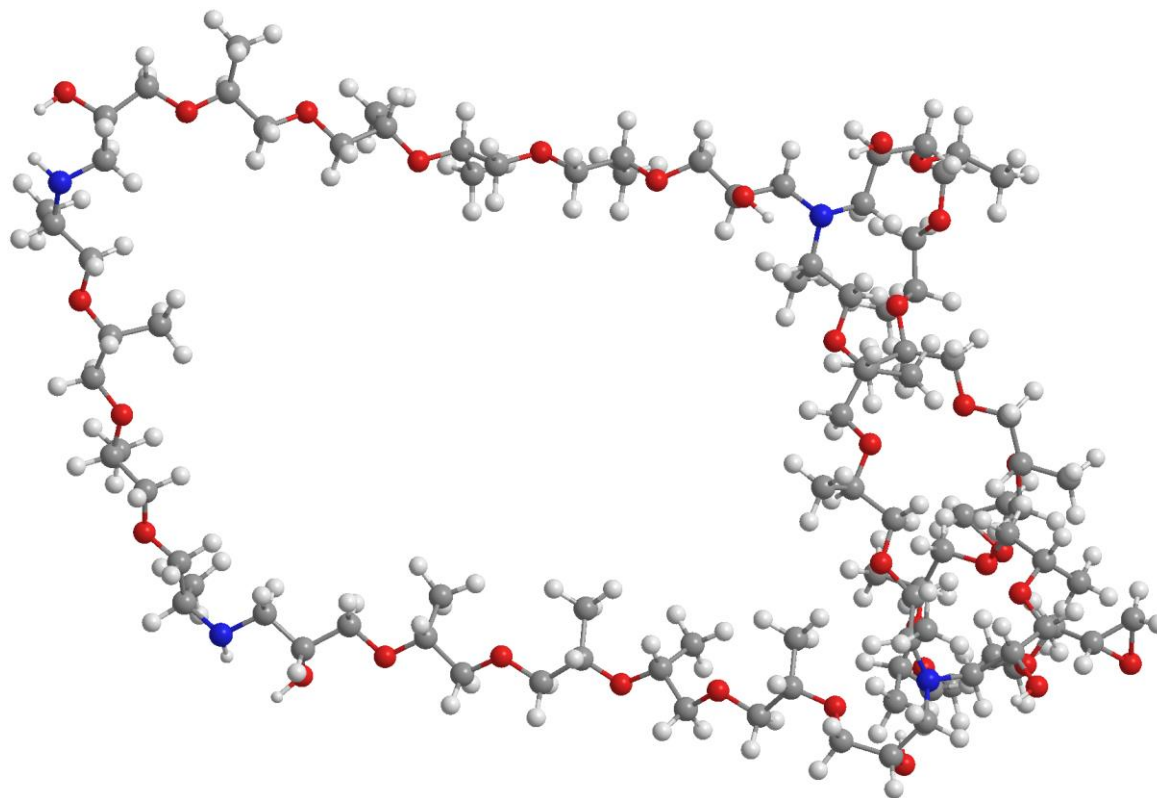


Abbildung 8.4: Schematischer dreidimensionaler Netzwerkausschnitt (adäquat zu Abbildung 8.3) aus zwei Jeffamine D-230-Einheiten (mit jeweils $n = 3$) und vier DGEPEG-Einheiten (mit jeweils $n = 2$); diese 3D-Kraftfeldsimulation wurde mittels „ChemBio3D Ultra 11.0“ erstellt

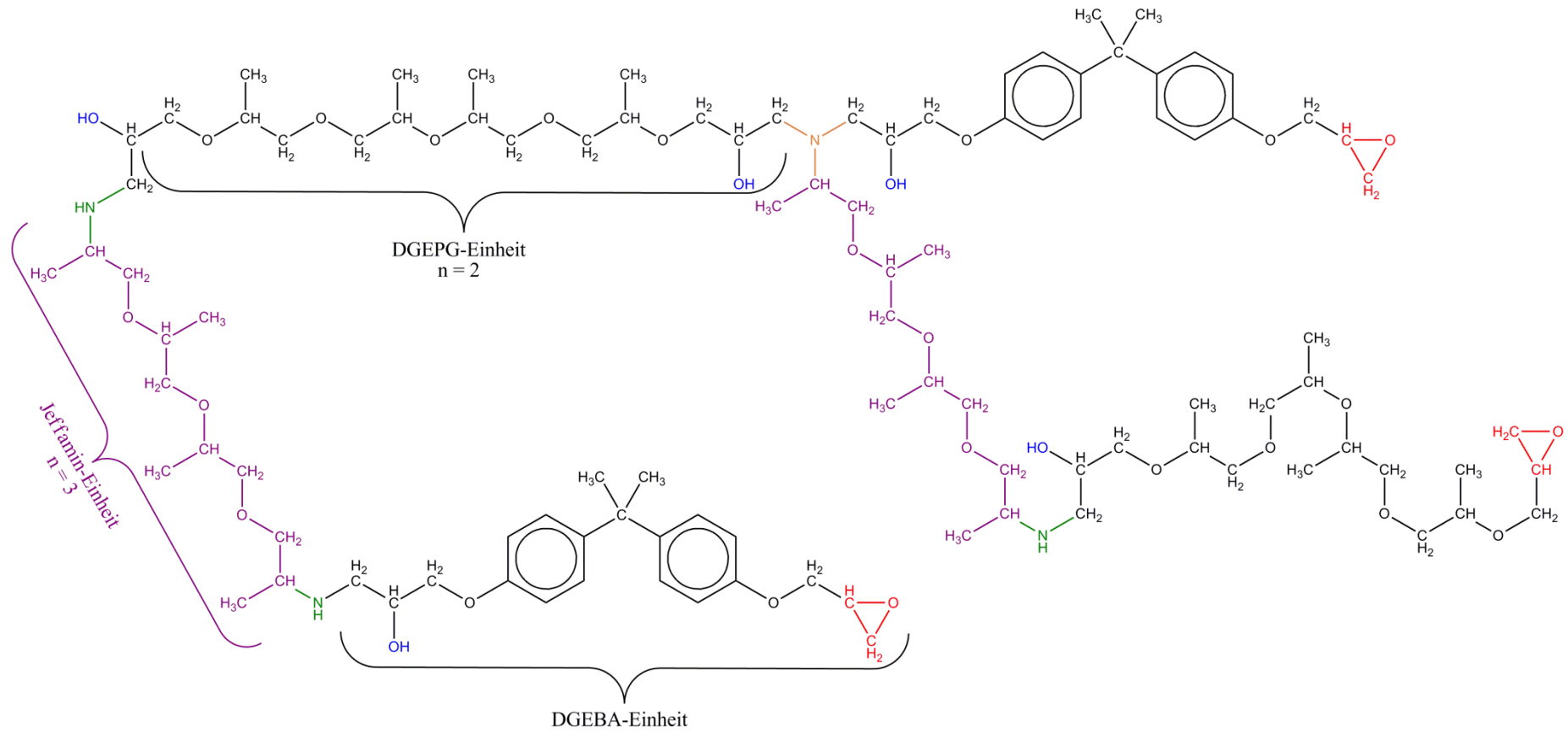


Abbildung 8.5: Schematischer Netzwerkausschnitt mit zwei Jeffamine D-230-Einheiten (jeweils mit $n = 3$) und jeweils zwei angebotenen DGEBA- und DGEPG-Einheiten (für DGEPG mit $n = 2$)

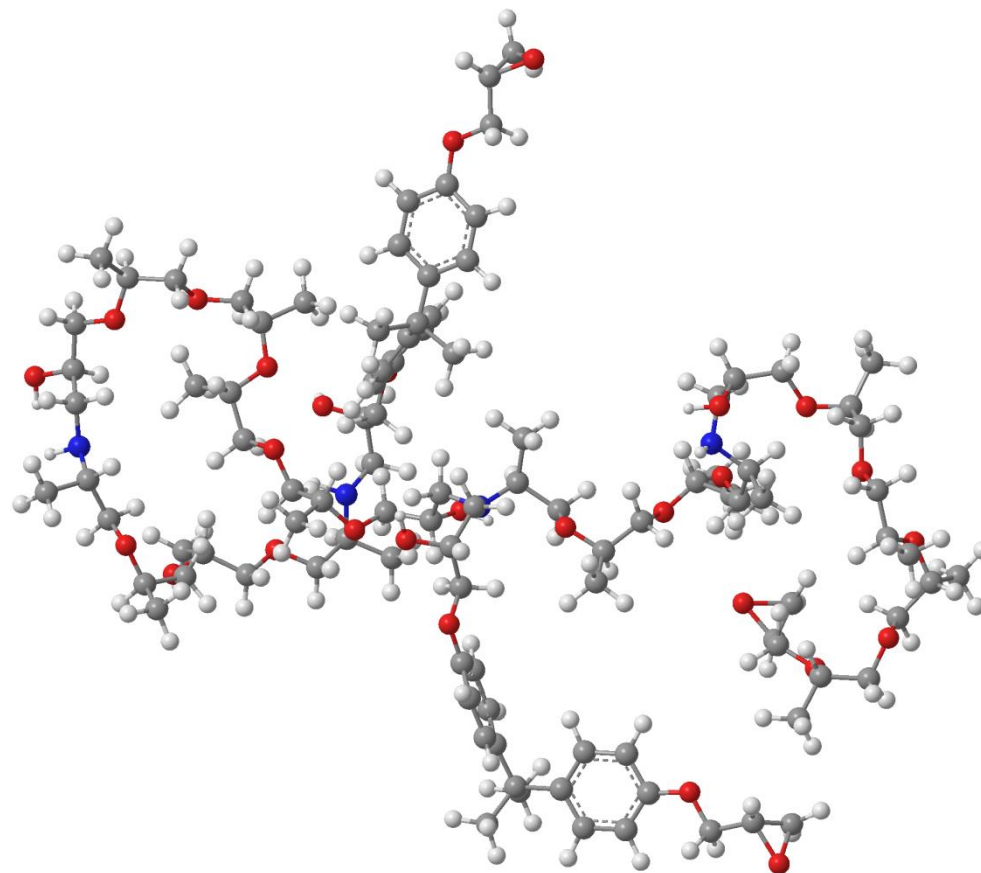


Abbildung 8.6: 3D-Netzwerkausschnitt (adäquat zu Abbildung 8.5) mit zwei Jeffamine D-230-Einheiten (jeweils mit $n = 3$) und jeweils zwei angebotenen DGEBA- und DGEPEG-Einheiten (für DGEPEG mit $n = 2$); diese 3D-Kraftfeldsimulation wurde mittels „ChemBio3D Ultra 11.0“ erstellt

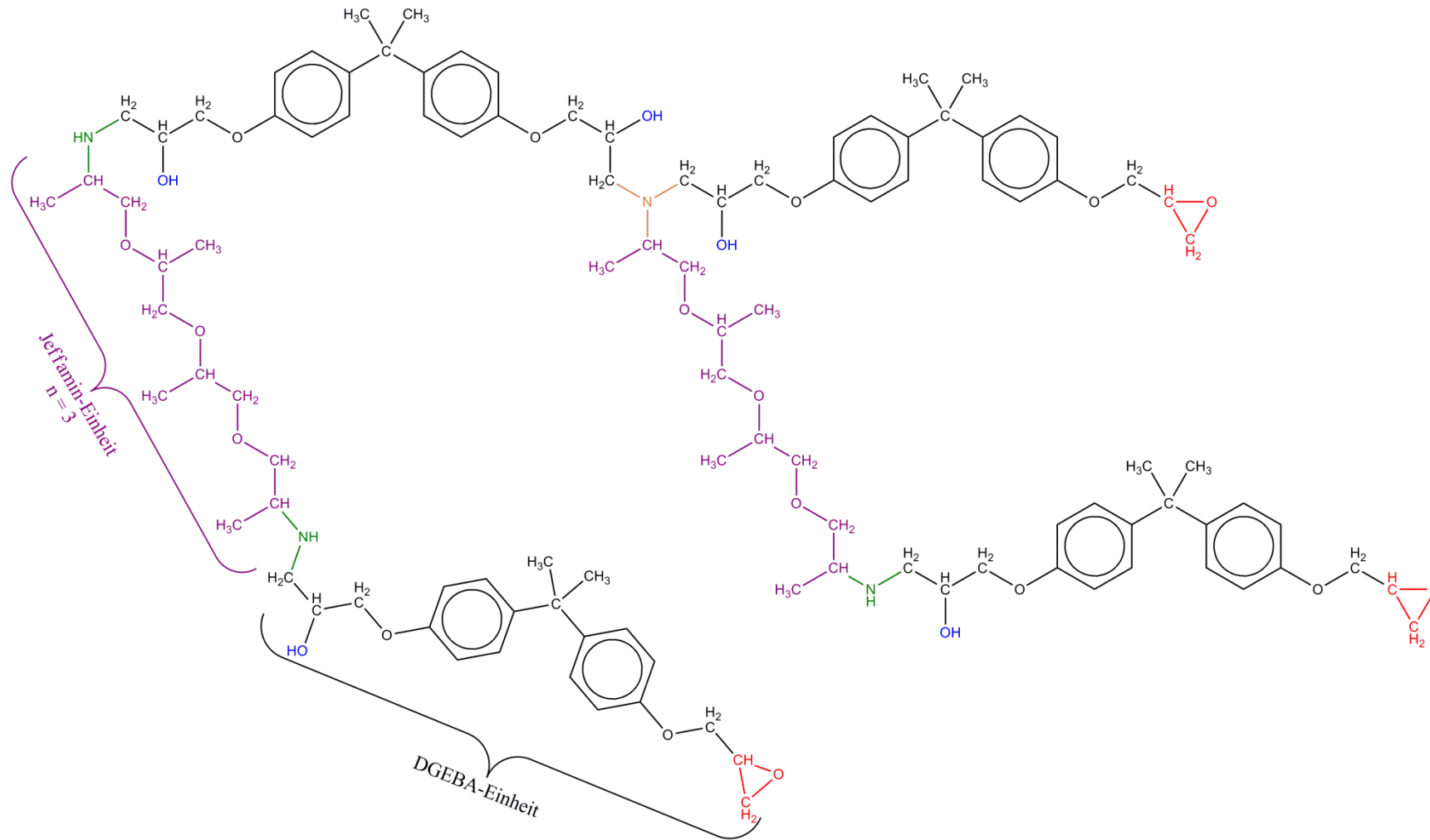


Abbildung 8.7: Schematischer Netzwerkausschnitt mit zwei Jeffamine D-230 Einheiten (jeweils mit $n = 3$) und insgesamt vier DGEBA-Einheiten

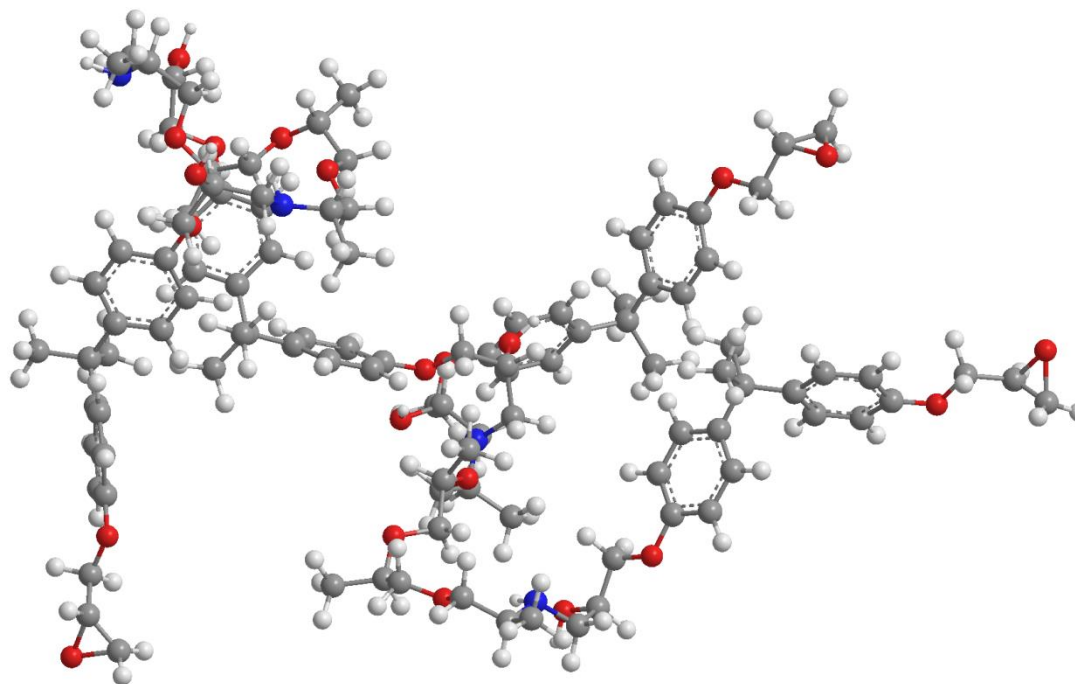


Abbildung 8.8: 3D-Netzwerkausschnitt (adäquat zu Abbildung 8.7) mit zwei Jeffamine D-230 Einheiten (jeweils mit $n = 3$) und vier DGEBA-Einheiten
Diese 3D-Kraftfeldsimulation wurde mittels „ChemBio3D Ultra 11.0“ erstellt.

Es muss berücksichtigt werden, dass während des Herstellungsprozesses durch das Mischen und Abgießen des Reaktionsansatzes in PTFE-Formen (s. Abschnitt 6.3.4) Poren, Risse und innere Spannungen entstehen können. Solche Effekte zählen ebenfalls als Heterogenität. Ein erstes Anzeichen für eine heterogene Probe ist deren Opazität trotz glatter Oberfläche. Dabei sind Dichteschwankungen in der Probe mit Schwankungen in den optischen Eigenschaften (Brechungsindex) verbunden, was zur Lichtstreuung führen kann. Damit die Probe opak erscheint, müssen die Dichteschwankungen größer als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes ($> 200 \text{ nm}$) sein. In dieser Arbeit ist das Komposit $\text{EP}_{\text{nano}10}$ opak - vgl. linke Probe in Abbildung 8.9. Diese Opazität wird durch Agglomerate von Zeolithpartikeln mit Durchmessern von 30 nm bis ca. $1 \text{ }\mu\text{m}$ verursacht (s. TEM-Aufnahmen in Unterkapitel 6.3).

Darüber hinaus wird in der Literatur [303, 304] die Ausbildung einer sichtbaren Phasenseparation in verschiedenen Epoxid-Amin-Systemen geschildert. Dabei werden sphärische Flöckchen beobachtet - $\varnothing \approx 50\text{-}100 \text{ }\mu\text{m}$ [304]. Zudem wird nahe der Oberfläche ein Eigenschaftsgradient verzeichnet, welcher mehrere $100 \text{ }\mu\text{m}$ in die Probe hineinreicht. Es wird diskutiert, dass es sich hierbei um atmosphärisch induzierte Phasenseparationen handelt [303]. Verschiedene Quellen führen diese Beobachtungen auf die in Unterkapitel 5.3 diskutierten Reaktionen von Aminen mit H_2O und CO_2 zurück [228, 239-242], die in dieser Arbeit wegen der Präparation an getrockneter Luft / Argonatmosphäre ausgeschlossen sind – vgl. Unterkapitel 5.3 und Abschnitt 8.2.1.

Die zuvor diskutierten Aspekte implizieren jedoch nicht, dass in transparenten Proben, wie dem Bulk-EP (rechte Probe in Abbildung 8.9), keine Heterogenität vorliegt. Diese können entweder kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes sein oder wegen eines zu geringen Volumenanteils oder eines zu niedrigen Unterschieds im Brechungsindex nicht sichtbar sein.

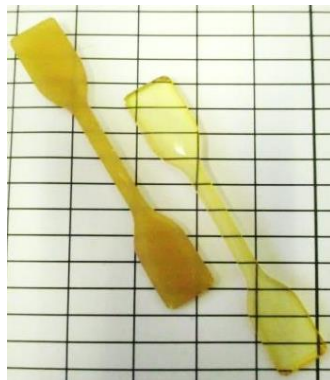


Abbildung 8.9: Opakes Komposit $\text{EP}_{\text{nano}10}$ (links) und transparentes Bulk-EP (rechts)

Neben der mit bloßem Auge sichtbaren Heterogenität können auch Inhomogenitäten im Größenbereich von $<100 \text{ nm}$ vorliegen, die dann mittels elektronenmikroskopischer Methoden (REM, TEM) untersucht werden müssen. Diese lokalen Störungen können sich durchaus auf die effektiven Materialeigenschaften auswirken. Eine Variation der Dichte kann im Vergleich zur übrigen Matrix

ein lokal modifiziertes Quellverhalten und / oder veränderte mechanische Eigenschaften hervorrufen [30]. Grundsätzlich gibt es verschiedene Ursachen für solch heterogene Netzwerkstrukturen im Nanometerbereich (bis ca. 100 nm) [30, 305-307].

Thermodynamische Entmischungstendenzen der drei verwendeten Monomere bzw. ihrer Reaktionsprodukte (z. B. Oligomere) können eine Entmischung des Reaktionsansatzes bewirken. Auch in der Literatur wird die strukturelle Inhomogenität von transparenten Epoxidsystemen [308-310] vor dem Hintergrund der Entmischung der einzelnen Komponenten [297, 304] sowie eines Überschusses von Harz oder Härter debattiert [306]. Als Konsequenz der Entmischung schwankt lokal die Konzentration der funktionellen Gruppen in den harz- bzw. vernetzereichen Bereichen, wodurch letztlich auch die Vernetzungsdichte variiert. In [311] wurde beispielsweise mit Hilfe der Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) über die Untersuchung der Aufnahme von Aceton dokumentiert, dass die Mikrostruktur des untersuchten Epoxids von Domänen aus stärker und schwächer vernetzten Bereichen besteht.

Da in der hier vorliegenden Arbeit eine Mischung aus zwei Epoxidharzen (langkettig aliphatisch vs. kurzkettig aromatisch) verwendet wird, die bereits eine Entmischungstendenz zeigen, können sich zudem auch die harzreichen Phasen voneinander unterscheiden. Dies begünstigt die Entstehung von Bereichen, in denen aromatische Strukturen (wegen DGEBA) dominieren (vgl. Abbildung 8.7), oder die aufgrund der Wiederholeinheit des DGEPEG eine deutlich niedrigere Vernetzungsdichte besitzen. Darüber hinaus steht die Entmischung in Konkurrenz zur chemischen Vernetzung, welche die Diffusion der Monomere und Oligomere zunehmend hemmt und dadurch die entstandenen Nichtgleichgewichtszustände konserviert – vgl. Abschnitt 8.1.3. Je nach Geschwindigkeit von Vernetzung und Entmischung kann die „Landschaft“ (Größe, Art, Verteilung) an Heterogenitäten divergieren. Außerdem verändert jede Temperaturänderung – von außen über die Reaktionstemperatur oder von innen über exotherme Reaktionswärme - die Geschwindigkeit aller Reaktions-, Entmischungs- und Transportprozesse. D. h., wenn die bei der exothermen Vernetzung entstehende Wärme nicht schnell genug abgeführt wird (z. B. bei großen Ansatzvolumina), steigt die Temperatur im Ansatz, wodurch die Geschwindigkeit aller Prozesse verändert wird [297]. Zudem sollte nicht vergessen werden, dass die Präsenz der Nanozeolithpartikel im Verbundwerkstoff EP_{nano10} mögliche Entmischungstendenzen durch Vorzugswechselwirkungen weiter befeuert.¹³⁸

Die einzelnen Prozesse, die in ihrer Gesamtheit zur Ausbildung der Netzwerkstruktur beitragen, sind noch nicht gänzlich verstanden. Ein weiterer Schritt in diese Richtung könnte die Untersuchung der Abhängigkeit der resultierenden Strukturen / Eigenschaften vom Harz-Vernetzer-Verhältnis darstellen. Auch eine orts aufgelöste Bestimmung der mechanischen Eigenschaften des Bulk-EP und des

¹³⁸ In der Literatur werden auch intramolekulare Vernetzungsprozesse diskutiert [297], die auf die Ausbildung von H-Brückenbindungen zwischen den OH-Gruppen der Oligomere zurückgehen sollen. Solche Wasserstoffbrückenbindungen könnten sich auch mit den Hydroxylgruppen des Zeoliths ausbilden. Auch solche WW sind nicht statisch, sondern stellen sich immer als temperaturabhängiges Gleichgewicht von Bildung und Öffnung der Wechselwirkungen dar.

Komposit EP_{nano10} mittels Rasterkraftmikroskop (AFM) könnte interessante Unterschiede zwischen beiden Probenotypen aufzeigen. Dies ist jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Die in Unterkapitel 8.2 präsentierten Untersuchungen der Raumtemperaturvernetzung und der Nachvernetzung können lokale Inhomogenitäten (≤ 100 nm) nicht auflösen. Die IR-Spektroskopie misst einen Mittelwert des durchstrahlten Probenvolumens, keine lokalen Strukturen. Auch die Kalorik und die Dielektrik spiegeln die effektiven und nicht die lokalen Materialeigenschaften wider. Die Frage nach der Homogenität einer Epoxidmatrix erreicht zudem eine neue Dimension, wenn dem System – so, wie in dieser Arbeit - poröse Nanopartikel hinzugegeben werden. **Aussagen über das Komposit können also nicht zwangsläufig aus den Eigenschaften des Bulk-EP abgeleitet werden, da zusätzlich spezifische Wechselwirkungen mit den Zeolithpartikeln eine Rolle spielen.**

8.1.3 Chemische Verglasung

In diesem Abschnitt wird der Zusammenhang zwischen Netzwerkbildung und chemischer Verglasung des entstehenden Polymers betrachtet:

Durch die Reaktion der Monomere entstehen immer weiter wachsende Strukturen, die wegen der Multifunktionalität der Monomere reaktionsfähig bleiben. Zu Beginn ist die Reaktion vorrangig chemisch kontrolliert, d. h. die Geschwindigkeitskonstanten der Polyadditionsreaktionen bestimmen den Fortschritt der Vernetzung. Die fortschreitende Vernetzung bewirkt die Ausbildung immer längerer (Seiten)ketten / Oligomere sowie eine steigende Anzahl an Netzwerkknoten, welche über eine deutlich niedrigere molekulare Beweglichkeit verfügen als die Monomere. Für diese entstehenden Netzwerk-Oligomere nimmt daher die Bedeutung der *kooperativen* molekularen Beweglichkeit drastisch zu. Darüber hinaus sinkt die Dichte der Edukte mit Fortschritt der chemischen Reaktionen, weshalb der Transport der Reaktanden immer bestimmender wird. Der Transport der verbliebenen Reaktanden wird durch das sich ausbildende Netzwerk zunehmend behindert. Dies liegt u. a. an dem abnehmenden freien Volumen für die Edukte, an der Verringerung der Fluktuationen („Durchlässigkeit“ für die Edukte sinkt) und an neuen Edukt-Produkt-WW.

Wenn das Reaktivsystem bei einer gegebenen Vernetzungstemperatur durch diese Prozesse selbst seinen weiteren Strukturaufbau nahezu zum Erliegen bringt, wird wegen der „chemischen Induzierung“ dieser Effekte von der „*chemischen Verglasung*“ des Polymers gesprochen. Der GÜ liegt dann im Bereich der gewählten Vernetzungstemperatur.

Eine sehr langsame Weiterreaktion im verglasten Epoxidsystem ist aber dennoch möglich. Dafür müssen weiterhin chemische Strukturen vorliegen, deren Beweglichkeit im Gerüst des Netzwerkes ausreicht, um Reaktionspartner zu finden. Dabei kann es sich um Edukte und sehr kleine Oligomere handeln. In diesem Stadium ist die weitere Vernetzung daher maßgeblich durch Transportprozesse geprägt (diffusionsgesteuert) [312].

Auch Vorzugsadsorptionen (z. B. zwischen dem Amin und dem Zeolith) können durch die räumliche Trennung der Reaktanden einen Beitrag dazu leisten, dass die Vernetzungsreaktionen nahezu zum Stillstand kommen, auch wenn noch reaktionsfähige funktionelle Gruppen existieren.

Während der zuvor beschriebenen Prozesse strebt das System (alle Bestandteile des reagierenden Klebstoffsystems, inklusive der Zeolithpartikel im Komposit) zu einem thermodynamischen (ggf. metastabilen) Gleichgewichtszustand, indem die freie Enthalpie G minimiert wird. Dabei spielen bei einer gegebenen Temperatur T und einem konstanten Druck p die Minimierung der Enthalpie H ¹³⁹

¹³⁹ Die Enthalpie H enthält z. B. Beiträge aus physikalischen und chemischen WW sowie chemischen Bindungen.

sowie die Maximierung der Entropie S eine Rolle ($G = H - T \cdot S$).¹⁴⁰ Die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichtes benötigt jedoch ausreichend Zeit. Auch die räumlichen Dimensionen und die Probenform haben einen Einfluss auf die Ausbildung des Gleichgewichts. In der Praxis führt die zuvor beschriebene Verglasung dazu, dass kein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht wird, da die strukturellen Relaxationsprozesse gehindert werden (= metastabiler Nichtgleichgewichtszustand). Der Zustand des reagierenden Epoxidsystems / Komposits hängt somit von vielen Parametern und Prozessen ab, die in Konkurrenz zueinander stehen.

Sobald die Vernetzungstemperatur jedoch über die Glasübergangstemperatur erhöht wird, ist die molekulare Beweglichkeit ausreichend hoch für Strukturrelaxationen. Gleichzeitig wird durch die erhöhte Temperatur auch die „diffusionskontrollierte“ Vernetzung beschleunigt. Diese endet erst bei einer erneuten chemischen Verglasung oder einem Mangel an Reaktionspartnern (maximale Vernetzung für stöchiometrische Systeme). Dies bedeutet in der Praxis, dass eine RT-Vernetzung in EP-Systemen gewöhnlich nicht ausreicht und, dass für jedes Reaktivsystem eine geeignete (Nach)Vernetzungstemperatur gefunden werden muss, damit die gewünschte maximale Vernetzung innerhalb eines wirtschaftlich sinnvollen Zeitrahmens erreicht wird. Dabei müssen nicht nur die angestrebten Eigenschaften im Blick behalten werden, sondern auch die Verarbeitungszeit eines solchen Reaktivsystems. Die Reaktionskinetik darf also nicht zu hoch sein, da das Polymer / der Klebstoff sonst nicht mehr verarbeitet werden kann (s. Topfzeit).

Anmerkung:

Der Nichtgleichgewichtszustand, welcher sich durch die chemische Verglasung während der Vernetzung ausbildet, ist nicht mit dem Begriff der „physikalischen Alterung“ (vgl. Unterkapitel 9.4) gleichzusetzen. Zwar sind in beiden Fällen Enthalpierreaxationen zu beobachten (z. B. kalorische Enthalpierreaxation). Allerdings haben die Strukturrelaxationen, die beim Aufheizen einer chemisch verglasten, also nicht ausreagierten Probe beobachtet werden, andere Ursachen als jene, die aus einer physikalischen Alterung resultieren. Bei der physikalischen Alterung führen Änderungen der Umgebungsbedingungen wie z. B. Druck- Temperatur- und Luftfeuchteschwankungen zur Änderung des Nichtgleichgewichtszustands eines chemisch ausreagierten Polymers.

¹⁴⁰ Die Minimierung der Entropie S wird allerdings z. B. durch die Netzwerkknoten, Konformationen, Verschlaufungen und die Verteilung der einzelnen Strukturen behindert.

8.2 Netzwerkbildung: Polymer versus Komposit (Raumtemperatur- und Nachvernetzung)

Um den Einfluss der beta-BEA Nanozeolithpartikel auf die Netzwerkbildung des aminvernetzten Epoxidharzes zu untersuchen, wird der reine Bulk-Epoxidklebstoff (Bulk-EP) mit dem Komposit (EP_{nano10}) mit 10 m% Zeolithpartikeln verglichen. Für beide Systeme werden die Eigenschaften während der siebentägigen Raumtemperaturvernetzung (RTV) und während der siebentägigen Nachvernetzung bei 80 °C (NV) diskutiert.¹⁴¹ Bei der Interpretation der Ergebnisse spielt die Korrelation der Erkenntnisse aus den IR-spektroskopischen Untersuchungen mit denen aus der Kalorik und aus der dielektrischen Spektroskopie eine Schlüsselrolle.¹⁴²

8.2.1 Chemische Vernetzung

Die IR-ATR-Spektroskopie wird durchgeführt, um die ablaufenden chemischen Reaktionen zu identifizieren und, um die spektroskopische Oxiran-Umwandlung zu bestimmen.¹⁴³ Das zunächst flüssige Monomergemisch wird mit der Basisfläche einer ZnSe-Halbkugel in Kontakt gebracht. Die in-situ-RT-Vernetzung in getrockneter Luft mit reduziertem CO₂-Gehalt bei (25 ± 0,5) °C wird während 7 d überwacht. Danach wird die Probe bei (80 ± 0,5) °C in einem Trockenschrank für weitere 7 d nachvernetzt und erneut gemessen.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen ausgewählte Details der IR-Spektren und betrachten signifikante Banden funktioneller Gruppen, die sich während der EP-Netzwerkbildung verändern. Bei RT werden Oxirangruppen, primäre und sekundäre Aminogruppen verbraucht, während OH-Gruppen gebildet werden. Der Oxiranverbrauch lässt sich durch die Intensitätsabnahme der Bande bei 915 cm⁻¹ bestimmen. Die Entwicklung dieser Oxiranbande ist in Abbildung 8.10 im Detail dargestellt. Dabei ist für das Bulk-EP und das Komposit EP_{nano10} ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Nach 7 Tagen bei RT haben die Vernetzungsreaktionen noch keine vollständige Umsetzung der Oxirangruppen erreicht. Die IR-Spektren des Bulk-EP und insbesondere des Komposits zeigen noch eine schwache Schulter bei 915 cm⁻¹ aufgrund der verbleibenden Oxirangruppen nach der siebentägigen RTV – s. hellgrüne Kurven. Diese Schulter ist bereits nach einem Tag Nachvernetzung bei 80 °C nicht mehr in den IR-Spektren zu identifizieren - s. orange Kurven. Diese Beobachtung wird durch die Spektren nach 7 Tagen NV (rote Kurven) bestätigt. Damit ist die Umsetzung der Oxirangruppen gemäß den IR-Spektren bereits nach einem Tag Nachvernetzung beendet.¹⁴⁴

¹⁴¹ Die Reproduzierbarkeit aller Messungen ist gegeben; sie wurde jeweils an mindestens drei Proben verifiziert.

¹⁴² Für eine gleichmäßige Partikelverteilung werden die Partikel im Reaktivsystem dispergiert (Route 5, Abschnitt 6.3).

¹⁴³ Messgerät: Bruker IFS66 v/S, mittleres Infrarot „MIR“: 4000-400 cm⁻¹, Einfallswinkel 60° (Abschnitt 3.3.3)

¹⁴⁴ Es kann ein kleiner, nicht mehr umsetzbarer Rest an Oxiranringen (unterhalb der Nachweisgrenze) vorliegen.

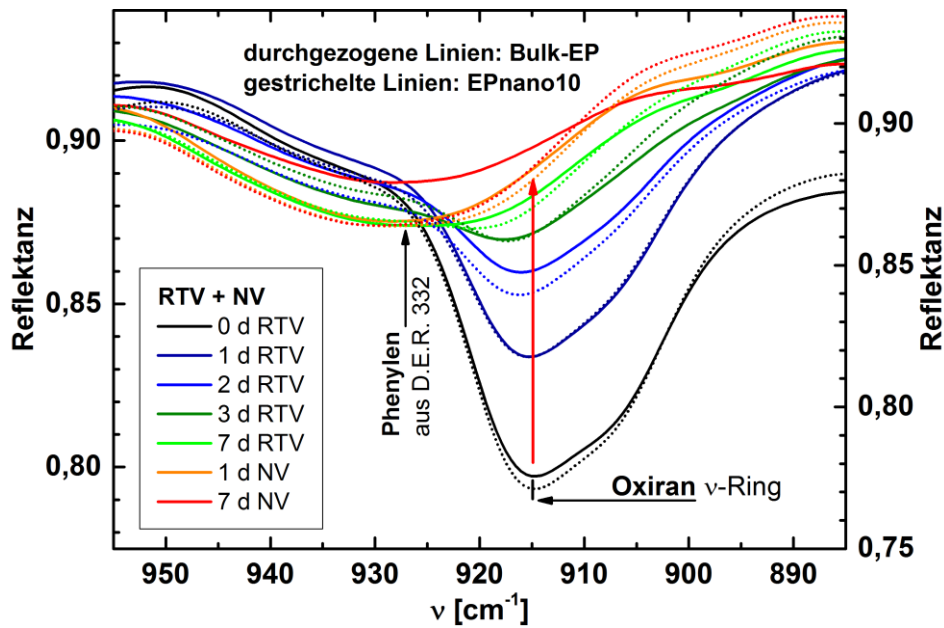


Abbildung 8.10: Abnehmende Intensität der Oxiranbande während 7 d RT-Vernetzung bis zum Ende der NV

Die Analyse des Aminverbrauchs im MIR ist schwierig, da sich die charakteristischen Aminbanden mit anderen Banden überlappen. Es überlagern sich die Intensitätsabnahme der Banden der NH-Streckschwingungen der primären und sekundären Aminogruppen zwischen $3400\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$ mit der Bildung der Hydroxylbande ($3550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) - Abbildung 8.11. Die Bildung der OH-Gruppen verifiziert, dass die Additionsreaktion von Oxirangruppen und primären und / oder sekundären Amingruppen stattfindet. Dies wird sowohl für das ungefüllte Bulk-EP als auch für das EP_{nano10} beobachtet.

Mit Abbildung 8.12 wird für Bulk-EP (links) und EP_{nano10} (rechts) nachgewiesen, dass keine Additionsreaktion von OH-Gruppen mit Oxiranringen zu Ethergruppen abläuft:

- Die Normierung erfolgt mit der D.E.R. 332-Phenylenbande bei 1510 cm^{-1} . Daher beträgt deren normierte Intensität dauerhaft den Wert „1“. Die Phenylenbande wird als Referenzbande verwendet, da der aromatische Ring nicht an den Vernetzungsreaktionen teilnimmt. Diese Bande ist somit zeitlich und örtlich konstant und anhand ihrer Höhe gut auszuwerten.
- Die normierte Intensität der Oxiranbande (915 cm^{-1}) nimmt reaktionsbedingt stark ab.
- Die Etherbande bei 1103 cm^{-1} bleibt im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Minimale Fluktuationen ergeben sich aus der veränderten chemischen Umgebung der Ether und der regelmäßigen Detektorkühlung. D. h. weder die sekundären OH-Gruppen aus den Vernetzungsreaktionen noch die OH-Gruppen der Zeolithpartikel reagieren nachweisbar mit Oxiranringen.

Die beobachteten Reaktionen beschränken sich also auf die in Abbildung 8.1 vorgestellte Addition von Oxiranringen an primäre und sekundäre Amine.

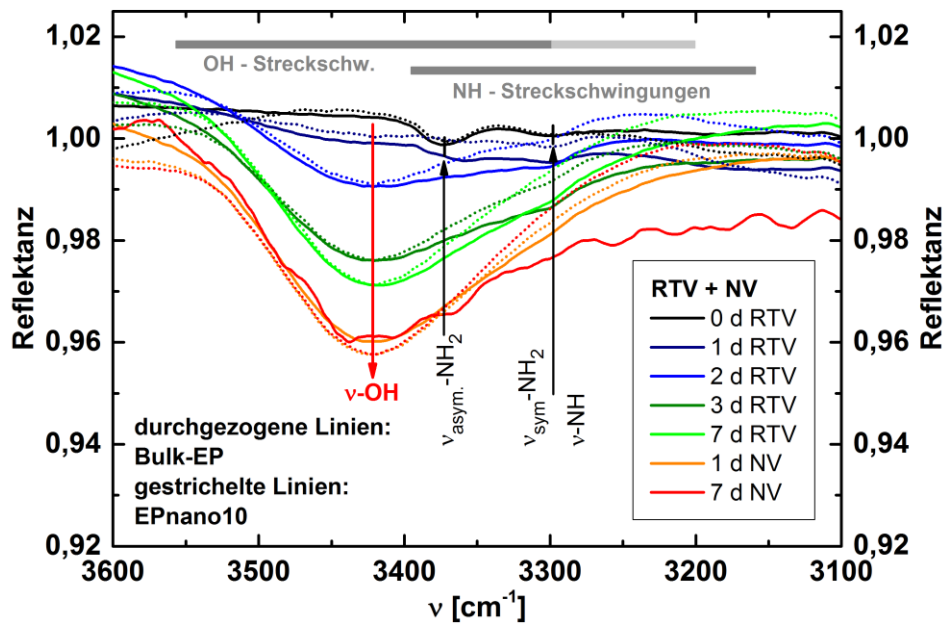


Abbildung 8.11: MIR-ATR-Spektrumsausschnitt von reagierendem Bulk-EP und EP_{nano10}, RTV und NV

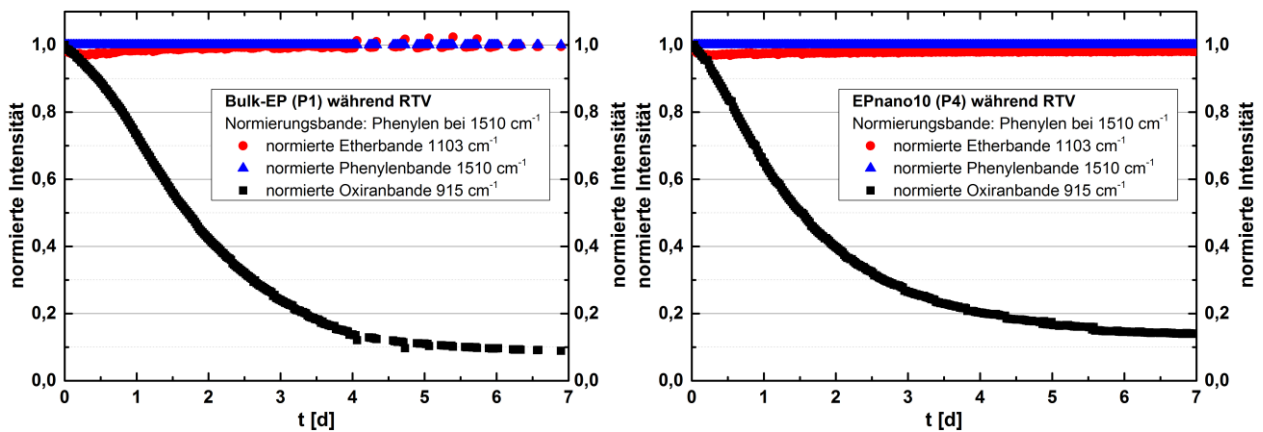


Abbildung 8.12: Normierte Intensitäten verschiedener Banden des Bulk-EP und des Komposits EP_{nano10} während der siebentägigen Raumtemperaturvernetzung „RTV“ (Referenz: 1510 cm⁻¹)

Für das gewählte EP-Reaktivsystem kann nur die Oxiranbande bei 915 cm⁻¹ zuverlässig als quantitatives Maß (Peakhöhe) für den Reaktionsverlauf gewählt werden. Die Auswertung des Oxiranumsatzes $U_{\text{Epoxid}}^{\text{MIR}}(t)$ wird für alle gemessenen Spektren (ein Spektrum alle 30 min über 7 d) gemäß Gleichung (8.1) durchgeführt.

$$U_{\text{Epoxyd}}^{\text{MIR}}(t) = \left(1 - \frac{I_{915}(t) / I_{1510}(t)}{I_{915}^0 / I_{1510}^0} \right) \cdot 100\% \quad (8.1)$$

Mit $I_{915}(t)$: aktuelle Oxiran-Peakhöhe bei 915 cm^{-1}

$I_{1510}(t)$: aktuelle Phenylen-Peakhöhe bei 1510 cm^{-1}

I_{915}^0 : anfängliche Oxiran-Peakhöhe (Messstart) bei 915 cm^{-1}

I_{1510}^0 : anfängliche Phenylen-Peakhöhe (Messstart) bei 1510 cm^{-1}

Abbildung 8.13 zeigt den spektroskopischen Umsatz von Oxiranringen für das ungefüllte Bulk-Epoxyd (schwarze und graue Punkte) im Vergleich zum Komposit mit 10 m% Zeolithpartikeln (orange und rote Punkte) über den Zeitraum der siebentägigen Raumtemperaturvernetzung im Spektrometer. Insgesamt lässt sich festhalten, dass der Oxiranverbrauch im ungefüllten sowie im gefüllten Epoxyd während dieser Zeit relativ langsam verläuft. Ferner kann der Verlauf der Umsatzkurven in drei Bereiche eingeteilt werden, wobei die Unterschiede zwischen den Proben auf die Anwesenheit der Nanozeolithpartikel zurückzuführen sind. Zu Beginn der Vernetzung (0-1,75 d, Bereich ①) beschleunigen die beta-BEA Nanozeolithpartikel die spektroskopische Oxiranumsetzung bei 25 °C . Nach einem Tag sind etwa 26,7 % der Oxiranringe für das Bulk-EP und 34,7 % für das gefüllte EP_{nano10} umgesetzt. Nach einer kurzen zeitlichen Überlappung (Bereich ②, $t = 1,75\text{-}2,25 \text{ d}$) kehrt sich dieser Effekt bis zum Ende der siebentägigen RT-Vernetzung um, und der Oxiranumsatz des Komposits (86 %) bleibt hinter dem des Bulk-EP (90,8 %) zurück (Bereich ③, $t \geq 2,25 \text{ d}$).¹⁴⁵

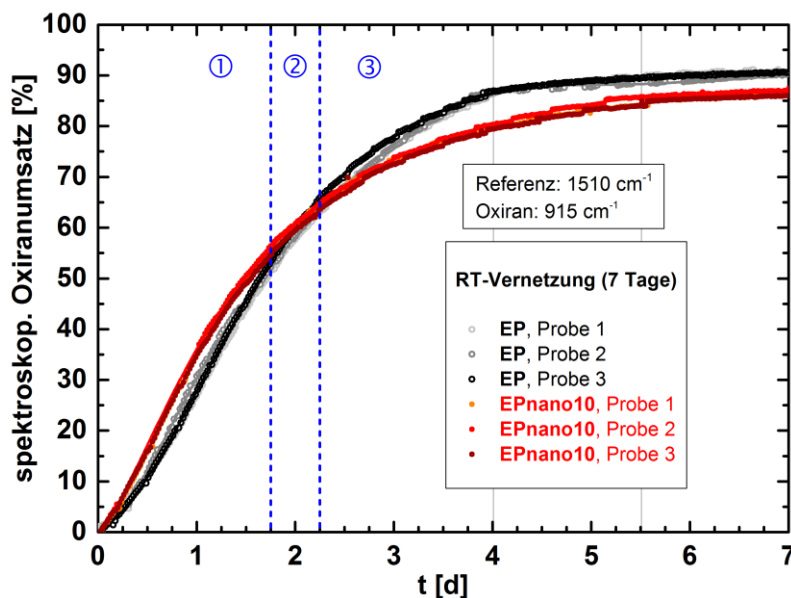


Abbildung 8.13: Spektroskopischer Oxiranumsatz für das ungefüllte Bulk-EP (schwarze, graue Punkte) und das Komposit EP_{nano10} (orange, rote Punkte). Jeder Punkt entspricht der Auswertung eines Spektrums alle 30 min während 7 d.

¹⁴⁵ Ein Oxiranumsatz von 100 % würde bedeuten, dass alle verfügbaren Oxiranringe umgesetzt wurden. Dadurch wäre die Vernetzung des stöchiometrisch angesetzten Epoxydsystems abgeschlossen.

Zudem ist in Abbildung 8.13 ab Tag 4 der RTV ein starkes Abflachen der Umsatzkurven beider Probenotypen zu beobachten. Trotz der Andeutung eines Plateaus besitzen die Umsatzkurven ab Tag 5,5 der RTV weiterhin eine positive Steigung. Um diesen Effekt zu erklären, ist ein Vorgriff auf die Ergebnisse der Kalorimetrie notwendig. Anhand der Entwicklung der kalorischen Glasübergangstemperatur T_g während der Vernetzung (Abbildung 8.18), können die abgeflachten Umsatzkurven mit der einsetzenden chemischen Verglasung verknüpft werden. Weil die Umsatzkurven am Ende der RTV weiterhin eine positive Steigung aufweisen, existieren also noch Monomere / sehr kleine Oligomere mit ausreichender molekularer Beweglichkeit für den Fortschritt der Reaktion. Es ist also wahrscheinlich, dass die Vernetzung nach der siebentägigen RTV sehr langsam bei RT diffusionsgesteuert weiterläuft (hier nicht gezeigt).

In Abbildung 8.14 sind die korrespondierenden Umsatzraten als Funktion der Zeit und in Abbildung 8.15 als Funktion des spektroskopischen Oxiranumsatzes dargestellt. Die Umwandlungsrate ergibt sich aus der ersten Ableitung der Umsatzkurve über die Zeit. Die zuvor diskutierten Effekte werden durch die Maxima der Umsatzraten (vgl. Abbildung 8.14) bei etwa 12 h für das Komposit und 24 h für das Bulk-EP sichtbar. Dies gilt auch für die Auftragung der Umsatzraten über den Oxiranumsatz. Es ergibt sich ein Maximum bei einem Umsatz von etwa 15 % für das Komposit und bei ca. 30 % für das ungefüllte Bulk-EP – Abbildung 8.15. In der Literatur [290, 293, 294] wird der Anstieg der Umsatzrate von Epoxidsystemen zu Beginn der Vernetzung der exothermen Reaktion und autokatalytischen Effekten zugeschrieben. Die Autokatalyse wird sekundären OH-Gruppen und tertiären Aminen zugewiesen, die während der Vernetzung entstehen und dann ihre weitere Bildung unterstützen – Abschnitt 8.1.1.

Angesichts der stark beschleunigten Reaktion im Komposit während der ersten 48 h müssen die Nanozeolithpartikel einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben – Abbildung 8.14 und Abbildung 8.15. Den Angaben in der Literatur folgend [313-316], ist es naheliegend, dass die große Oberfläche der porösen beta-BEA Zeolithpartikel sowie die aktiven Säurezentren die beschleunigte Reaktion zu Beginn der Vernetzung bewirken. Werden die Überlegungen aus [215, 216, 294, 296, 297] auf das Amin-Epoxid-Zeolith-System übertragen, so bedeutet dies, dass H-Brückenbindungen zwischen den OH-Gruppen des Zeoliths und den Aminogruppen die Protonierung des Oxiranrings während der Vernetzung erleichtern. Außerdem bewirken H-Brückenbindungen zwischen OH-Gruppen des Zeoliths und dem Oxiransauerstoff eine Schwächung der CO-Bindung, wodurch diese leichter geöffnet wird. Zusätzlich zu den sekundären OH-Gruppen und tertiären Aminen des EP-Netzwerkes wirken im Komposit also auch die aktiven Zeolithzentren katalytisch.¹⁴⁶

¹⁴⁶ Intrinsische Materialeigenschaften des Zeoliths, wie dessen Wärmeleitfähigkeit λ und Wärmekapazität c_p , beeinflussen die Temperaturhomogenität in der Probe. Durch die niedrigere Wärmekapazität c_p des Zeoliths ($c_p = 0,915 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ für „Zeolith 4 A“ bei 298,71 K [265]) im Vergleich zum Epoxid (ca. $1,5 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ [266]) erwärmt sich der Zeolith etwas schneller als das EP. Durch die höhere Wärmeleitfähigkeit des Zeoliths ($\lambda = 0,8\text{-}1,01 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ für BEA-Zeolith, Modellierung in [267] für eine reine SiO_2 -Struktur) im Vergleich zum Epoxid ($0,2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [268, 269]) wird der Wärmetransport (z. B. von exothermer Reaktionswärme) in der Probe schneller. Lokale Temperaturspitzen werden dadurch abgeschwächt. Dadurch spielen λ und c_p des Zeoliths eine untergeordnete Rolle für die *Beschleunigung* der Vernetzungsreaktion durch die Zeolithpartikel.

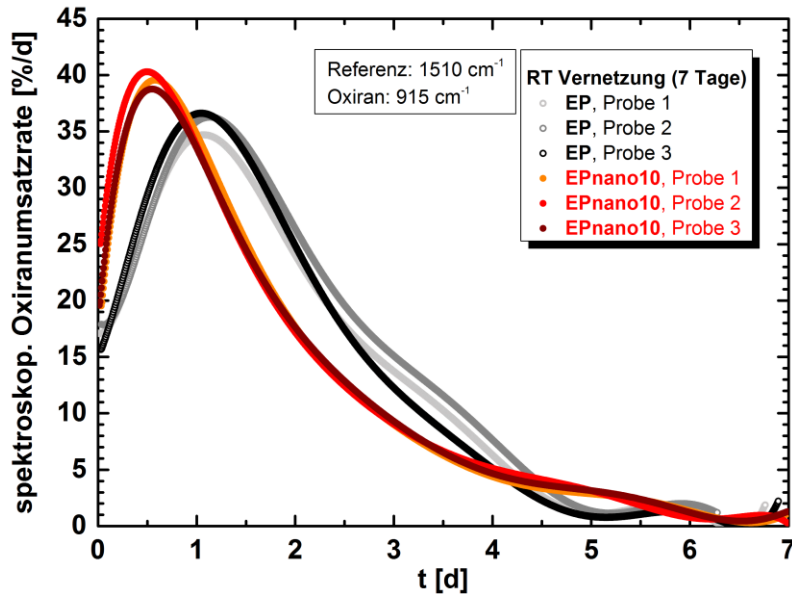


Abbildung 8.14: Oxiranumsatzrate über die Zeit bei RT für Bulk-EP (schwarz, grau) und das Komposit (orange, rot)

Im Anschluss an das Maximum nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit im Bulk-EP und im Komposit schnell ab – Abbildung 8.14 und Abbildung 8.15. Diese Beobachtung wird auf die chemisch induzierte Verglasung zurückgeführt - vgl. Ergebnisse in Abschnitt 8.2.2 und [317]. Infolge der intensiven katalytischen Vorgänge im Komposit und dem damit stark beschleunigten Oxiranumsatz, setzt schließlich auch die chemische Verglasung zeitlich früher ein. Diese Relation erklärt, warum der Oxiranumsatz des Komposits EP_{nano10} am Ende der siebentägigen RTV trotz beschleunigter Reaktion hinter dem Bulk-EP liegt. Diese Hypothese wird mit den nachfolgenden kalorischen und dielektrischen Untersuchungen überprüft.

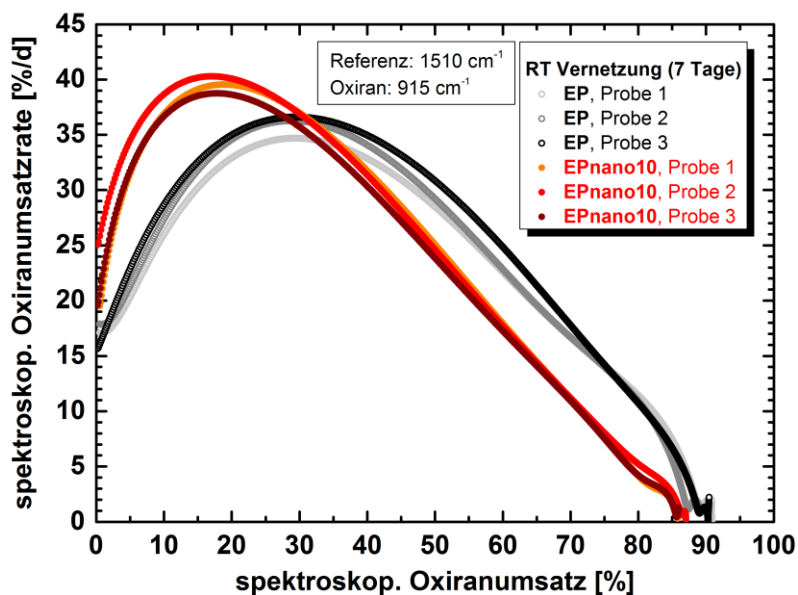


Abbildung 8.15: Oxiranumsatzrate über den Umsatz für Bulk-EP (schwarz, grau) und das Komposit (orange, rot)

Darüber hinaus ist ein weiterer Prozess denkbar: Eine räumliche Behinderung durch die Nanopartikel, welche sich erst bei steigendem Molekulargewicht der Netzwerksegmente äußert, kann ein weiterer Grund für die verlangsamte Reaktion bei steigendem Umsatz sein. Auch diese Hypothese wird in den nachfolgenden Untersuchungen weiter bedacht.

Fazit:

Im Vergleich zum ungefüllten Bulk-EP beschleunigen die beta-BEA Nanozeolithpartikel zu Beginn die Vernetzungsreaktionen und bewirken anschließend eine Hemmung der Vernetzung. Dies bewirkt, dass der Oxiranumsatz im Komposit EP_{nano10} am Ende der RTV hinter jenem des ungefüllten Bulk-EP zurückliegt. Die siebentägige Nachvernetzung bei 80 °C gleicht die diskutierten Unterschiede zwischen dem Bulk-EP und dem EP_{nano10} qualitativ aus und führt für beide Probenotypen zu einem *maximalen* Umsatz.¹⁴⁷

Anmerkung zu maximaler Vernetzung:

Die Aussage, dass durch die NV der maximale Vernetzungsgrad erreicht wird, bedeutet nicht, dass keine reaktionsfähigen funktionellen Gruppen (hier: Oxiranringe und primäre / sekundäre Aminogruppen) mehr vorliegen. Die Konzentration dieser Spezies kann unterhalb der Nachweisgrenze der IR-Spektroskopie liegen. Diese Hypothese wird anschaulich, wenn die komplexe, stochastische Netzwerkstruktur mit in Betracht gezogen wird. Es sind Bereiche vorstellbar (z. B. Seitenketten), die nur teilweise über Netzwerkknoten in das Netzwerk eingebunden sind („offene Kettenenden“). Wenn solche reaktiven Kettenenden, deren Beweglichkeit gewissen Restriktionen unterliegt, räumlich zu weit voneinander entfernt sind, können sie nicht miteinander reagieren. Es wird also deutlich, dass es nicht möglich ist ein vollständig ausreagiertes Polymernetzwerk herzustellen. In dieser Arbeit wird die Formulierung „maximal vernetzt“ verwendet, weil mit den gewählten Bedingungen (Stöchiometrie, Umgebungsparameter, Nachvernetzungstemperatur, -dauer) sehr darauf geachtet wurde, dass möglichst wenige Funktionalitäten übrig bleiben. Dieser Umstand bietet stabilere und reproduzierbarere Bedingungen und somit fundierte Ergebnisse für anschließende Stabilitäts- und Alterungsuntersuchungen – s. Unterkapitel 9.4.

¹⁴⁷ Um beurteilen zu können, ob dieser maximale Umsatz für Bulk-EP und EP_{nano10} auch quantitativ exakt derselbe ist, müssen zukünftig in-situ IR-Messungen während der NV durchgeführt werden, die dann quantitativ ausgewertet werden.

8.2.2 Kalorische Eigenschaften

Der Einfluss der Zeolithpartikel auf die Vernetzung wird durch die Entwicklung der kalorischen Glasübergangstemperatur T_g analysiert. Auf eine Interpretation der Anfangs- und Endtemperatur und somit der Breite des GÜ wird aufgrund der Fehleranfälligkeit der Auswertung verzichtet. Zudem werden die Reaktionstemperatur T_{reakt} und die spezifische Reaktionsenthalpie pro Masse an Epoxidklebstoff $\Delta H_{R,\text{spez}}$ untersucht. Die Vorgehensweise für die Auswertung ist in Abschnitt 3.1.2 nachzulesen. Direkt nach der Probenherstellung (Unterkapitel 6.3) werden goldbeschichtete DSC-Pfännchen mit dem Reaktivsystem gefüllt.¹⁴⁸ Während der siebentägigen RTV und den folgenden sieben Tagen der NV bei 80 °C, werden täglich zwei Proben jedes Probentyps gemessen. Alle Experimente laufen unter N₂-Atmosphäre von -80 °C bis 230 °C (Rate: 10 K/min, Q100 TA Instruments).¹⁴⁹ Um den Vernetzungsfortschritt abzubilden, wird der erste Heizlauf interpretiert.

Abbildung 8.16 zeigt beispielhafte Wärmestromkurven für das ungefüllte Bulk-EP und EP_{nano10} in verschiedenen Stadien der Vernetzung. Die Proben liegen mit steigender Vernetzungsdauer in anderen Zuständen vor, da die Reaktionen entsprechend weiter fortgeschritten sind.

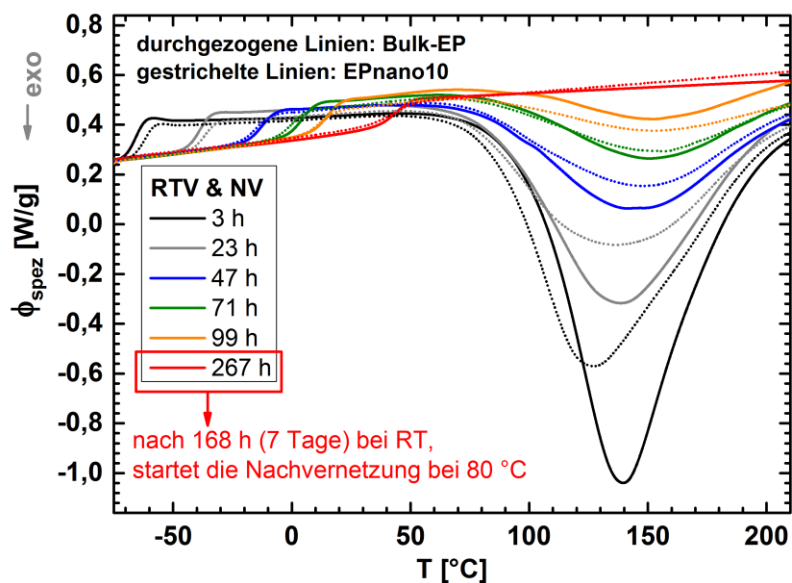


Abbildung 8.16: Glasübergang und exothermer Reaktionspeak beim 1. Heizlauf von ungefülltem Bulk-EP und dem Komposit EP_{nano10} bei verschiedenen Vernetzungszeiten

¹⁴⁸ Die Ergebnisse sind stark von den Messbedingungen, der Probenherstellung und -lagerung abhängig. Die Einwaage muss im Bereich von $5 \pm 0,5$ mg liegen, und die Proben müssen bei konstanter Temperatur unter getrockneter Luft gelagert werden. Die diskutierten Effekte werden für *alle* drei Ansätze *innerhalb* des jeweiligen Ansatzes beobachtet. Werden die Messwerte verschiedener Ansätze gemittelt, so gehen wichtige Informationen verloren.

¹⁴⁹ Zudem wurden isotherme Messungen bei 25 °C mittels temperaturmodulierter DSC (MDSC) durchgeführt. Allerdings kann das verwendete Gerät diese Temperatur nicht stabil über einen Zeitraum von sieben Tagen halten. Dieser Effekt ist auf die Bauweise des Gerätes zurückzuführen. Wegen der notwendigen, dauerhaften Kühlung der Messzelle kommt es zu einer Vereisung der N₂-Zuleitung, welche einen Abbruch der Messung zur Folge hat. Es ist daher nicht möglich, den Zeolith Einfluss auf die isotherme chemische Verglasung des EP-Netzwerkes mit Hilfe dieser MDSC zu untersuchen.

Die Kurven in Abbildung 8.16 zeigen alle einen stufenartigen Glasübergang, der mit zunehmender Vernetzung zu höheren Temperaturen verschoben wird, da die kooperative Beweglichkeit im System sinkt - s. Abschnitt 8.1.3. Der exotherme Reaktionspeak nimmt für beide Probentypen mit der Zeit ab, da die restliche spezifische Reaktionsenthalpie (Peakfläche) mit der Umsetzung der funktionellen Gruppen abnimmt. Für die beiden Messkurven aus der Nachvernetzung (rot) ist kein exothermes Ereignis mehr zu erkennen, was für eine maximale Aushärtung beider Probentypen spricht.

Trotz der genannten Gemeinsamkeiten zeigt die kalorische Glasübergangstemperatur T_g bemerkenswerte Unterschiede zwischen dem ungefüllten Bulk-EP und dem EP_{nano10} – s. Abbildung 8.17.¹⁵⁰ Bis etwa zum zweiten Tag der Aushärtung besitzt das Komposit eine etwas höhere Glasübergangstemperatur als das Bulk-EP (Bereich ①). Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie zeigten bereits, dass die beta-BEA Nanozeolithpartikel die Oxiraniumsetzung in der frühen Phase ① der RT-Vernetzung beschleunigen - s. auch Abbildung 8.17. Die kalorischen Eigenschaften und der IR-spektroskopische Oxiraniumsatz stehen also miteinander im Einklang – Bereich ①.

Auch für den anschließenden Part der RTV verlaufen die Trends parallel: Sowohl der Oxiraniumsatz als auch die T_g -Entwicklung fallen im Komposit zurück (Bereiche ②, ③). Damit ist die Korrelation der zeitlichen Entwicklung des Oxiraniumsatzes und der kalorischen Glasübergangstemperatur T_g gegeben. Auch die Synchronizität von Oxiraniumsatz und Verglasung, d. h. ($T_g \approx RT$) wird ab ca. 5,5 d deutlich. Am Ende der RT-Vernetzung liegt T_g des Komposits (23 °C) um ca. 5 K niedriger als T_g des Bulk-EP (28 °C).

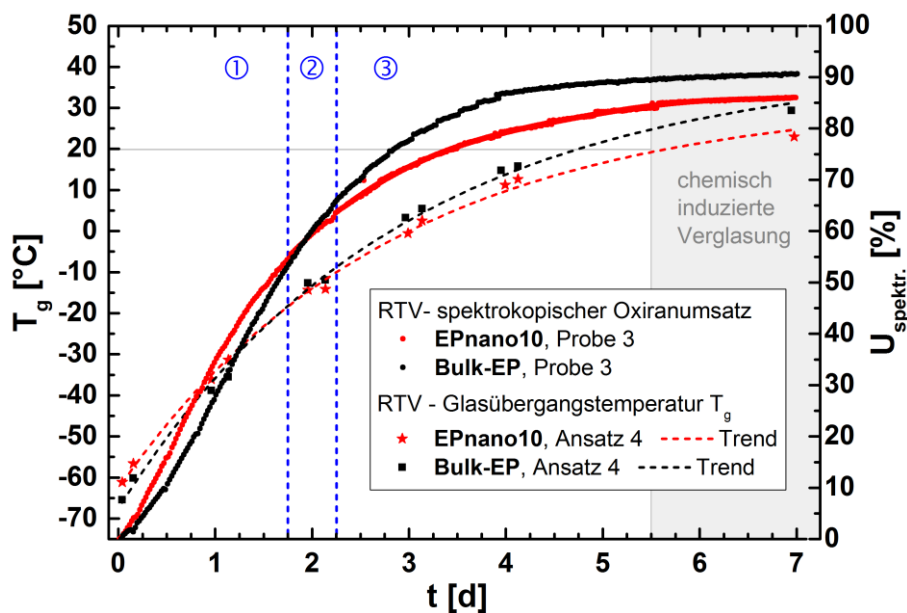


Abbildung 8.17: Wachstum von T_g (gestrichelte Trendkurven) sowie spektroskopischer Oxiraniumsatz innerhalb von sieben Tagen Raumtemperaturvernetzung (RTV) für das ungefüllte Bulk-EP (schwarz) und das Komposit EP_{nano10} mit 10 m% Zeolithpartikeln (rot)

¹⁵⁰ Das Maximum der ersten Ableitung des spezifischen Wärmeflusses im GÜ-Bereich dient der Bestimmung von T_g .

Durch die Nachvernetzung bei 80 °C steigt die Glasübergangstemperatur im ungefüllten EP und im Komposit an – s. Abbildung 8.18. Dabei verschwindet der Unterschied zwischen dem gefüllten und dem ungefüllten Epoxid. Auch diese Feststellung passt zu den Ergebnissen der IR-Spektroskopie, da die Absorptionsbanden der Oxiranringe während der NV verschwinden. Für beide nachvernetzten Probenotypen beträgt T_g etwa (45 ± 2) °C. Die Nachvernetzung bei 80 °C ist in beiden Systemen notwendig, da die Glasübergangstemperaturen nach der siebentägigen RTV die Vernetzungstemperatur erreicht haben und die Reaktivsysteme somit chemisch induziert verglasen (vgl. Abschnitt 8.1.3). Eine Erhöhung der Temperatur auf 80 °C bewirkt, dass die Vernetzungstemperatur wieder deutlich oberhalb des GÜ beider Probenotypen liegt. Durch die Temperaturerhöhung wird die Mischbarkeit verbessert und die Diffusionsgeschwindigkeit erhöht, wodurch für beide Probenotypen ein maximaler Reaktionsumsatz aufgrund des stöchiometrischen Ansatzes erreicht wird - vgl. auch Abschnitt 8.2.1. Dadurch wäre auch die Vernetzungsdichte in beiden Systemen sehr ähnlich, was sich in der identischen T_g beider Probenotypen widerspiegelt.

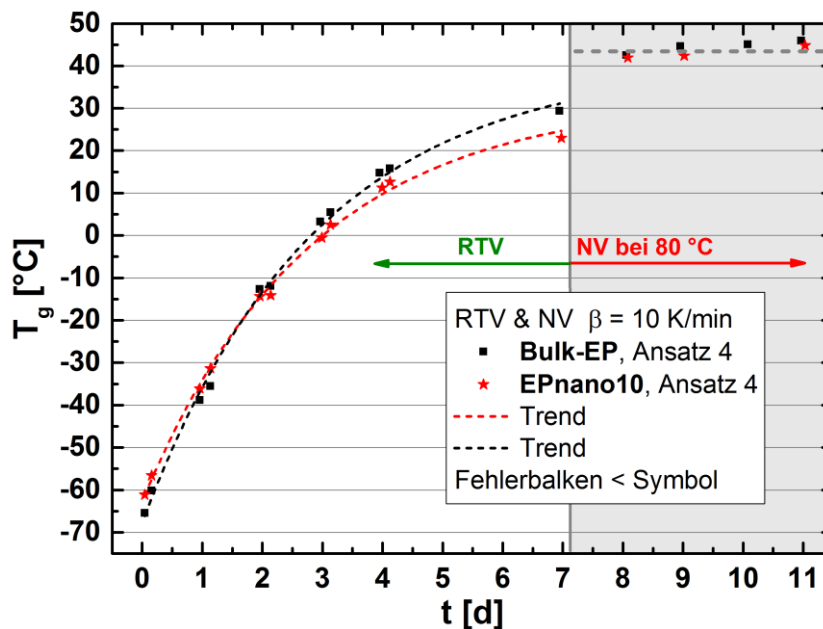


Abbildung 8.18: Entwicklung der Glasübergangstemperatur T_g innerhalb von sieben Tagen RT-Vernetzung sowie während der Nachvernetzung NV für das ungefüllte Bulk-EP (schwarz) und das Komposit EP_{nano10} mit 10 m% Zeolithpartikeln (rot)

Bislang wurde sich auf die Interpretation der Entwicklung der Glasübergangstemperatur fokussiert. Nachfolgend wird T_{reakt} des exothermen Reaktionsereignisses betrachtet. Es handelt sich um jene Temperatur, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit am höchsten ist - vgl. Minimum der Reaktionsenthalpie in Abbildung 8.16. Die Entwicklung von T_{reakt} ist für das ungefüllte Bulk-EP (blau) sowie das Komposit EP_{nano10} (rot) in Abbildung 8.19 gezeigt.

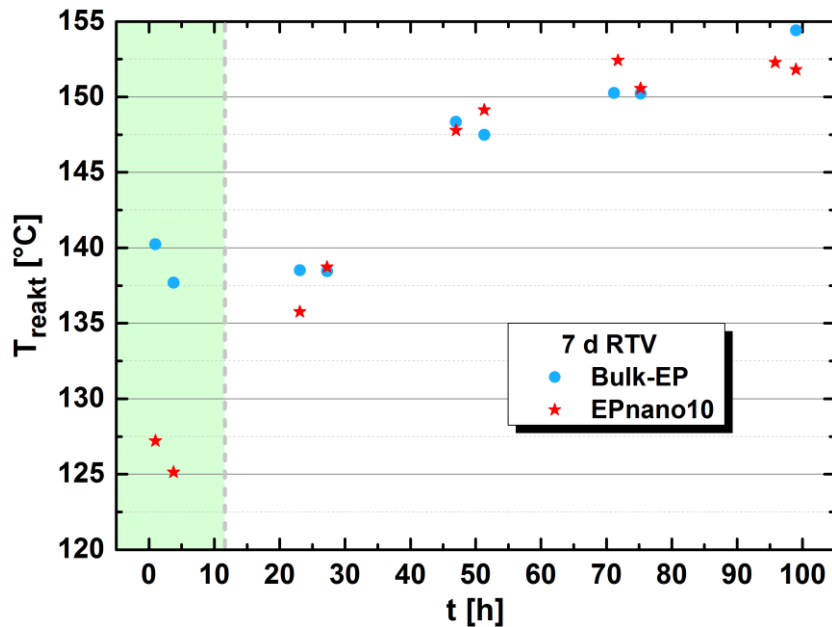


Abbildung 8.19: RTV-Entwicklung der Temperatur mit der höchsten Reaktionsgeschwindigkeit

Am ersten Tag der RTV ist deutlich zu erkennen, dass T_{reakt} des Komposits EP_{nano10} sehr viel niedriger liegt als T_{reakt} des Bulk-EP. Dieser Effekt ist für alle Ansätze reproduzierbar. Somit benötigt das Komposit aufgrund der Präsenz der Zeolithpartikel eine niedrigere Temperatur, um die höchste Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen. Diese Feststellung untermauert die Annahme, dass der verwendete beta-BEA Zeolith eine katalytische Wirkung besitzt. Nach dem ersten Tag der RTV steigt T_{reakt} so weit an, dass für die beiden Proben typen kein systematischer Unterschied mehr existiert. Diese Beobachtung stützt ebenfalls die Hypothese einer Katalyse, welche mit fortschreitender Vernetzung durch eine ausreagierte Epoxidhülle um die Zeolithpartikel gehemmt wird. Es können dann keine Reaktanden die Zeolithoberfläche erreichen, was den katalytischen Effekt zum Erliegen bringt.¹⁵¹

Zur Bestimmung der exothermen spezifischen Reaktionsenthalpie $\Delta H_{R,\text{spez}}$ werden die Kompositproben auf die reaktionsfähige Nennmasse (90% der Einwaage) normiert, da die Zeolithpartikel keinen Beitrag liefern. Die Werte von $\Delta H_{R,\text{spez}}$ während der siebentägigen RTV sind in Abbildung 8.20 dargestellt. Während der ersten drei Tage ist die spezifische Reaktionsenthalpie des ungefüllten Bulk-EP deutlich größer als die des Komposits EP_{nano10}. Ab Tag vier kommt es zu einer Nivellierung beider Verläufe. Eine Interpretation der freiwerdenden Reaktionswärme gestaltet sich schwierig, da keine isotherme Messung erfolgt, sondern mit einer Heizrate von 10 K/min gemessen wird. Zudem wurde in Abbildung 8.16 deutlich, dass wegen der Heizrate nicht bis zum Ende des Reaktionspeaks gemessen werden kann, da sonst die Zersetzung der Proben einsetzt. Auf eine Korrelation der Entwicklung der Glasübergangtemperatur mit der Reaktionsenthalpie wird verzichtet, da T_g die

¹⁵¹ Die Wärmeleitfähigkeit und -kapazität des Zeoliths sowie Entmischungerscheinungen können die Beobachtungen bzgl. T_{reakt} nicht erklären.

Eigenschaften des entstandenen Polymers vor der Messung widerspiegelt (besser geeignet zur Beurteilung des Vernetzungsverlaufs) und $\Delta H_{R, \text{spez}}$ von einer Probe produziert wird, die sich während dem Aufheizen kontinuierlich verändert. Nichtsdestotrotz zeigt der Vergleich der entstehenden Reaktionswärmen des Bulk-EP und EP_{nano10} bei gleicher Heizrate einen Zeolitheinfluss.

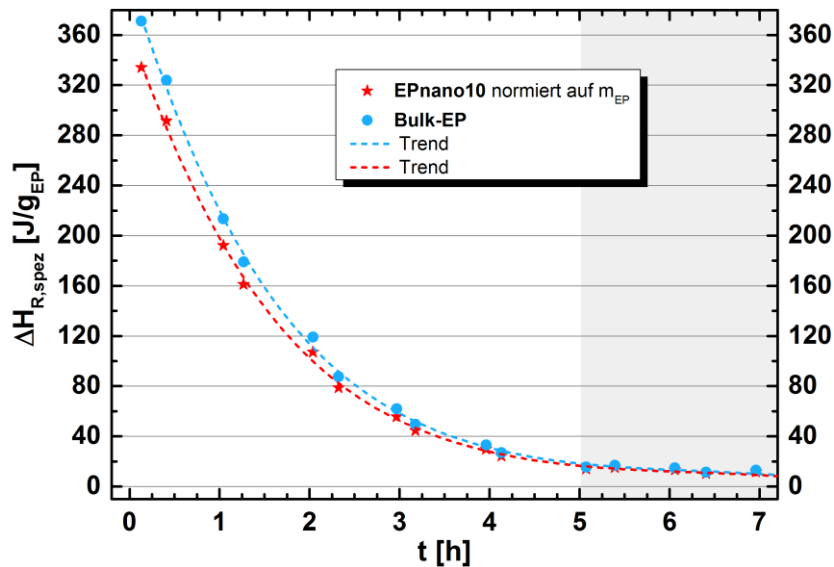


Abbildung 8.20: Änderung der spezifischen Reaktionsenthalpie während 7 d RTV für Bulk-EP und das Komposit

Schlussfolgerungen:

Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie (Oxiranumsatz) und der kalorischen Eigenschaften beweisen, dass die verwendeten beta-BEA Nanozeolithpartikel die Reaktionen während der ersten 48 h der Vernetzung beschleunigen. Danach kommt es im Komposit im Vergleich zum Bulk-EP zu einer gehemmten Vernetzung. Dies wird als Beweis für die Existenz von Interphasen im Nanokomposit interpretiert. Verschiedene Messgrößen und –methoden sind also in der Lage den Interphaseneinfluss nachzuweisen. Nachfolgend werden verschiedene Erklärungsansätze für die beobachteten Eigenschaften beurteilt:

- Ein Einfluss der **Wärmeleitfähigkeit und –kapazität des Zeoliths** wird nicht explizit identifiziert, weil diese beiden Materialeigenschaften hier nicht differenziert betrachtet werden können. In Abschnitt 8.2.1 wurde erläutert, dass diese beiden Größen nicht die Beschleunigung der Vernetzungsreaktion und deren anschließende Hemmung im EP_{nano10} erklären können. Außerdem ist dadurch nicht das Absenken von T_{reakt} (ausschließlich während des ersten Tages der Vernetzungsreaktion) zu begründen.

- Der **maßgebliche Erklärungsansatz** für die beschleunigte und anschließend gehemmte Vernetzung im Komposit basiert auf der **katalytischen Fähigkeit der beta-BEA Zeolithpartikel** durch die große Partikeloberfläche und die Vielzahl an OH-Gruppen / Säurezentren. Die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse zeigen, dass die anorganischen OH-Gruppen des beta-BEA Zeoliths die Oxiran-Amin-Reaktionen beschleunigen. Die dadurch höhere Oxiransatzrate im Komposit bewirkt einen schnelleren Anstieg der mittleren Molmassenverteilung und somit eine höhere Glasübergangstemperatur zu einem gegebenem Vernetzungszeitpunkt.

Ein solcher katalytischer Effekt verliert mit fortschreitender Reaktion zunehmend an Einfluss, da vermehrt Oligomere vorliegen, wodurch die Bildung des katalytisch wirkenden Amin-Oxiran-OH Übergangszustandes aus **sterischen Gründen** behindert wird. Ferner bewirkt eine **ausreagierte Epoxidhülle** um die Partikel, dass keine „neuen“ Monomere die Zeolithpartikel erreichen, was den katalytischen Effekt zum Erliegen bringt. Dies erklärt, warum T_{reakt} des Komposits nur während des ersten Tages der RTV niedriger ist als im Bulk-EP, und warum T_g des Komposits nach dem zweiten Tag der RTV unterhalb T_g des Bulk-EP liegt. Bei den genannten Prozessen wird auch das Größenverhältnis zwischen den Partikeln / Agglomeraten und der bereits entstandenen Netzwerkstruktur eine Rolle spielen.

- Die unterschiedlichen Monomer-Zeolith Affinitäten werden zu Beginn der Vernetzung **lokale Entmischungen** verursachen. Aufgrund der starken Amin-Zeolith-WW ist es wahrscheinlich, dass sich bevorzugt der aminische Vernetzer an den Zeolithpartikeln anreichert. Die lokale Entmischung wird erst mit fortschreitender Zeit die katalytische Wirkung dominieren, da die Entmischung nicht instantan auftritt sondern diffusionskontrolliert abläuft. Durch die Ausbildung eines lokalen Konzentrationsgradienten um die Partikel herum entstehen über- und unterstöchiometrische Bereiche (variierendes Amin-Oxiran-Verhältnis). Es wurde gezeigt [318], dass im Vergleich zu stöchiometrischen EP-Reaktivsystemen überstöchiometrische Systeme einen schnelleren und unterstöchiometrische Systeme einen langsameren Umsatz aufzeigen. Dies wurde auch für das in dieser Arbeit verwendete EP-Reaktivsystem bestätigt (nicht gezeigt). Parallel zu solchen Entmischungen schreitet die Vernetzung voran, was zu einer stetigen **Verlängerung der Diffusionswege** der verbliebenen Edukte und zur **chemischen Verglasung** des Systems führt. Dadurch wird der entmischte Zustand stabilisiert. Die finale Bedeutung von lokalen Entmischungen hängt von der **Diffusionsgeschwindigkeit** der Reaktanden und der **Reaktionskinetik** ab. Beide Prozesse werden maßgeblich von der **Temperatur** beeinflusst.
-

8.2.3 Molekulare Beweglichkeit

Die in-situ dielektrische Spektroskopie wird zur Charakterisierung der Polymerdynamik verwendet, welche durch die Vernetzungsreaktionen und die damit verbundenen strukturellen Veränderungen maßgeblich verändert wird. In regelmäßigen Zeitabständen werden isotherme dielektrische Spektren während sieben Tagen bei 25 °C aufgezeichnet. Während der ersten 20 h nach der Probenpräparation wird jede 30 min ein Spektrum von 10^{-2} Hz bis 10^7 Hz aufgenommen. Danach wird stündlich eine Messung durchgeführt. Im Anschluss an die siebentägige RTV erfolgt auch hier eine isotherme Nachvernetzung bei 80 °C für weitere sieben Tage.

Die Entwicklung der dielektrischen Spektren während der siebentägigen RTV ist für das reaktive Bulk-Epoxidsystem in Abbildung 8.21 und für das Komposit mit 10 m% an Zeolithpartikeln in Abbildung 8.22 dargestellt.¹⁵² Die fortschreitende Vernetzung ist mit einer Abnahme der molekularen Beweglichkeit gekoppelt, was sich in den dielektrischen Spektren in einer Verschiebung der Dipolrelaxationsgebiete zu längeren Relaxationszeiten und sinkender ohmscher Leitfähigkeit äußert. Um den Zeolitheinfluss herauszuarbeiten, werden die Spektren gemäß der Beschreibung in Abschnitt 3.3.4 gefittet, um die Relaxationszeitverteilungen zu bestimmen. Die Tatsache, dass das gewählte Epoxidsystem langsam reagiert (vgl. Abschnitte 8.2.1 und 8.2.2), ist äußerst vorteilhaft, weil dadurch keine signifikanten Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften während der Aufnahme des Spektrums auftreten.

Nach etwa 25 h Reaktionszeit setzen sich die dielektrischen Spektren des Bulk-EP und des Komposits aus verschiedenen Beiträgen zusammen – dunkelgrüne Spektren in Abbildung 8.21 und Abbildung 8.22. Hierbei handelt es sich einerseits um Relaxationen, die sich in Form einer Stufe in ϵ' sowie als Verlustmaximum in ϵ'' äußern (Maxima bei ca. $5 \cdot 10^5$ Hz für EP_{nano10} und ca. $2 \cdot 10^6$ Hz für Bulk-EP). Die unterschiedlichen Positionen der ϵ'' -Maxima sind ein erstes Anzeichen für den Zeolitheinfluss im EP_{nano10}. Andererseits spielen aufgrund der Präsenz diverser Ladungsträger auch Leitfähigkeitsbeiträge wie Ohm'sche Leitfähigkeit und Hopping-Prozesse eine Rolle. Darüber hinaus leistet auch die Elektrodenpolarisation bei Frequenzen unterhalb ca. < 10 Hz einen Beitrag in den dielektrischen Spektren beider Probentypen. Ein deutlicher Unterschied zwischen dem Komposit und dem Bulk-EP wird durch die Flanke in ϵ' des EP_{nano10} bei < 10 Hz sichtbar (rosa Bereich in Abbildung 8.22). Im Komposit liegt in diesem Frequenzbereich ein neues Relaxationsgebiet vor. Die Beobachtung, dass dieser Effekt bei niedrigen Frequenzen auftritt, spricht für eine Grenzflächenpolarisation an den Nanozeolithpartikeln.

¹⁵² Auf eine quantitative Korrelation der dielektrischen Spektren mit dem spektroskopischen Oxiranumsatz wird verzichtet, da die Präparation der DES-Proben zeitintensiver ist und das dielektrische Spektrometer auch mehr Zeit zur Temperaturstabilisierung benötigt. Die IR-Messungen werden somit ca. 45 min nach der Zugabe des Härterers gestartet, während die DES-Messungen erst nach ca. 90 min beginnen. Aus Gründen der experimentellen Vorgehensweise sind die DES-Proben auch länger der Laboratmosphäre ausgesetzt (maximal jedoch 30 min).

Das zu der ϵ'' -Flanke korrespondierende Maximum in ϵ'' wird jedoch durch Beiträge anderer Mechanismen verdeckt.¹⁵³ Da es sich um eine Überlagerung der angesprochenen Mechanismen handelt, ist deren strikte Trennung anhand der dielektrischen Spektren nicht möglich.

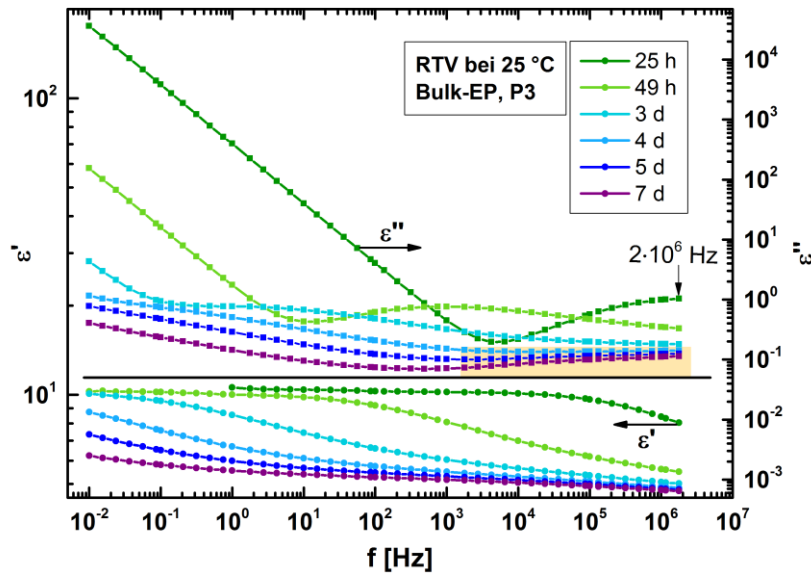


Abbildung 8.21: Dielektrische Spektren des Bulk-EP während 7 d RTV; neuer Relaxator (orangener Bereich)

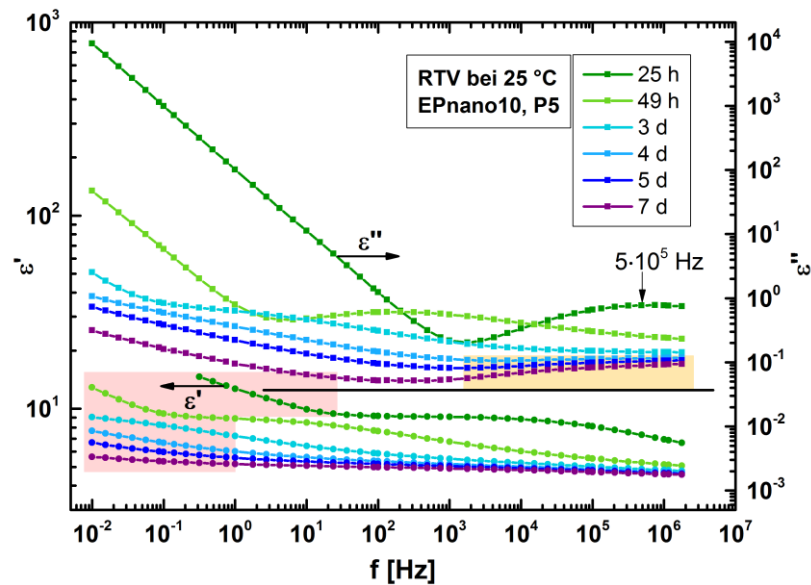


Abbildung 8.22: Dielektrische Spektren des Komposits während 7 d RTV; Bereiche neuer Relaxatoren (orange, rosa)

Mit steigender Vernetzungsdauer sinken die Leitfähigkeitsbeiträge sowie der Beitrag der Elektrodenpolarisation in beiden Probenotypen. Zudem nimmt auch der Anteil der Grenzflächenpolarisation im Komposit ab. Die Abnahme der Leitfähigkeit während der Vernetzung lässt sich

¹⁵³ Es kann dabei nicht unterschieden werden, ob die Grenzflächenpolarisation durch Ladungsträger (Ionen / Elektronen) und / oder durch Dipole ($\epsilon_{EP} \neq \epsilon_{Zeo}$) erzeugt wird.

durch die eingeschränkte molekulare Beweglichkeit und / oder einer Konzentrationsabnahme der Ladungsträger erklären. Die Bildung von Netzwerkknoten und H-Brückenbindungen schränkt zudem die Dynamik der Dipole ein. Diese Phänomene sowie das Herauswandern der „ursprünglich schnellen“ Dipolrelaxation während der RTV führen dazu, dass z. B. im Bulk-EP der Wert für ϵ'' bei 10^{-2} Hz um eine Dekade fällt (von knapp $2 \cdot 10^2$ auf knapp $2 \cdot 10^1$). Im Komposit nimmt der Wert für ϵ'' bei 10^{-2} Hz sogar um 1,5 Dekaden ab (von $8 \cdot 10^2$ auf knapp $3 \cdot 10^1$). Dabei wird auch deutlich, dass durch die Präsenz der Zeolithpartikel v. a. zu Beginn der Vernetzung höhere Werte für ϵ' und insbesondere für ϵ'' gemessen werden, was für einen höheren Anteil an Ladungsträgern / Dipolen spricht. Darüber hinaus taucht mit fortschreitender Vernetzung (ab ≈ 5 d) in beiden Probentypen eine neue Relaxation bei hohen Frequenzen auf (orangener Hintergrund in Abbildung 8.21 und Abbildung 8.22). Es gilt dabei auch zu bedenken, dass die kalorischen Untersuchungen ab etwa Tag 5,5 das Einsetzen der chemisch induzierten Verglasung für beide Probentypen nachweisen. Weil diese Verglasung u. a. einen wesentlichen Einfluss auf die molekulare Beweglichkeit hat, äußert sich dieser Prozess auch in den dielektrischen Relaxationserscheinungen. Die Verglasung beider Reaktivsysteme bei RT erklärt auch, warum die dielektrischen Spektren des Bulk-EP und EP_{nano10} nach 7 d RTV nahezu identisch verlaufen (vgl. violette Spektren in Abbildung 8.21 und Abbildung 8.22).

Nachfolgend wird die Entwicklung des Dipolrelaxationsgebiets während der RTV näher betrachtet. In Abbildung 8.21 und Abbildung 8.22 zeigt sich bereits, dass sich die Dipolrelaxation („Hochfrequenzrelaxation“) mit fortschreitender Vernetzung zu niedrigeren Frequenzen, also längeren Relaxationszeiten, verschiebt. Die Relaxationszeitverteilung des Bulk-EP wird mit jener des Komposits verglichen. Hierzu werden die dielektrischen Spektren - unter Abzug eines Leitfähigkeitsbeitrags - mit einer Summe von Debyefunktionen angepasst (Abschnitt 3.3.4). Die Positionen der Debyefunktionen (# 1-10) sind in Abbildung 8.23 beispielhaft visualisiert.

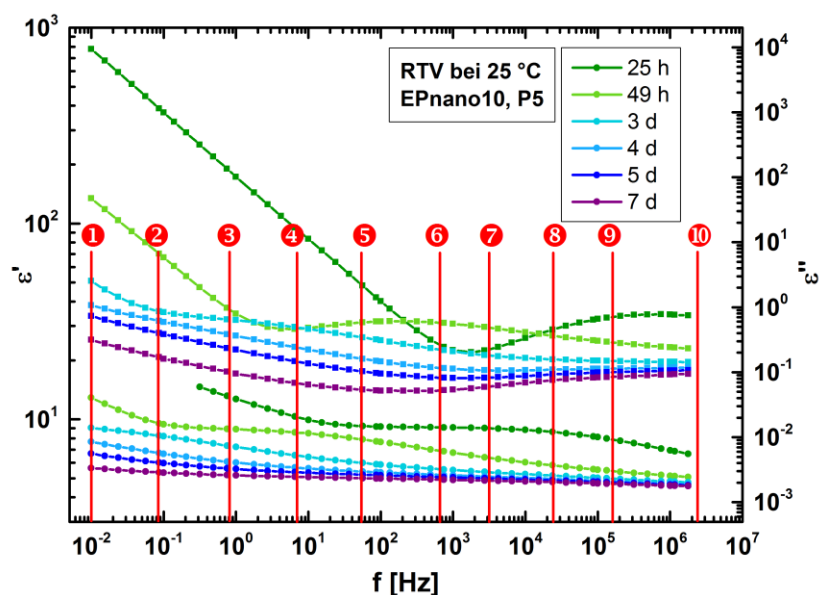


Abbildung 8.23: Beispielhafte Positionen der 10 Debyefunktionen zu Beginn der Raumtemperaturvernetzung

Die Fitergebnisse sind beispielhaft anhand des dielektrischen Spektrums des Komposits EP_{nano10} nach 25 h bei Raumtemperaturvernetzung (25 °C) illustriert – Abbildung 8.24. Durch den Vergleich des hell- und mittelblauen Spektrums des Verlustfaktors ϵ'' wird die Subtraktion des Leitfähigkeitsbeitrags deutlich. Idealerweise werden durch diese Prozedur die Relaxationen in ϵ'' als Maxima sichtbar (analog zur Stufe in ϵ') – vgl. Verlustmaximum bei ca. 3 Hz in Abbildung 8.24.

Es sei angemerkt, dass es schwierig ist den Beitrag der Leitfähigkeit während der fortschreitenden Vernetzung verlässlich abzuschätzen. Zudem sollte bedacht werden, dass für das Komposit eine Trennung der Elektroden- und Grenzflächenpolarisation in den dielektrischen Spektren nicht möglich ist. Daher wird nachfolgend keine quantitative Beurteilung vorgenommen. Der betrachtete Frequenzbereich umfasst die Debye-funktionen # 4-9, damit sowohl die Beiträge der Grenzflächen- und Elektrodenpolarisation (# 1-3) als auch die Plateauwerte ϵ_s (# 1) und ϵ_∞ (# 10) die Auswertung nicht stören. Mit steigender Amplitude der Debye-funktion # 10 sinkt der Plateauwert ϵ_∞ und umgekehrt. Ebenso sind die Debye-funktion # 1 und ϵ_s nicht entkoppelt. Deswegen werden nachfolgend jene Dipolrelaxationen ausgewertet, die bei höheren Frequenzen auftreten. Dadurch wird es möglich, Rückschlüsse auf die Polymerdynamik zu ziehen.

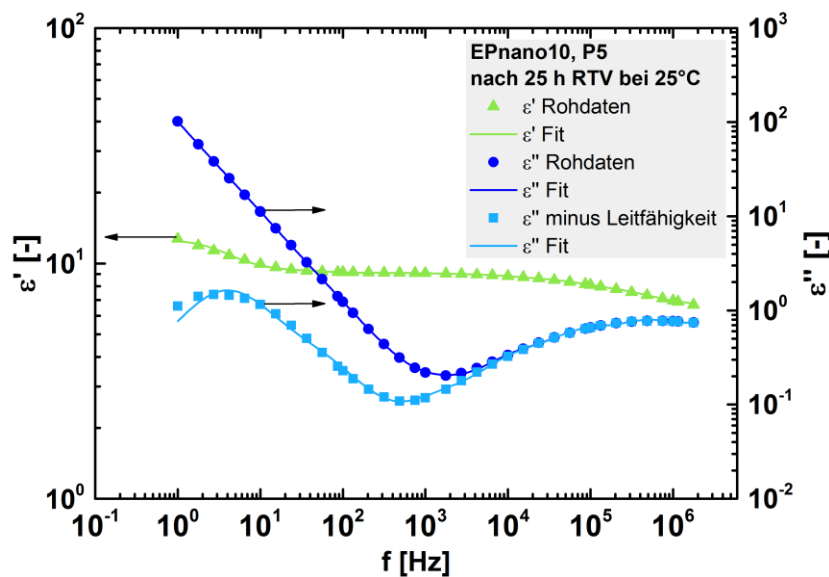


Abbildung 8.24: Dielektrische Spektren des Komposits EP_{nano10} nach 25 h Raumtemperaturvernetzung bei 25 °C
Messwerte und Fits (Summe aus 10 Debye-funktionen sowie Subtraktion der Leitfähigkeit)

Die Relaxationszeitspektren werden durch die Auftragung der Relaxationsamplituden der Fitfunktionen gegen die zugehörigen Relaxationszeiten der Debye-funktionen erhalten – vgl. Abbildung 8.25, Abbildung 8.26 und Abbildung 8.27. In diesen Abbildungen zeigt die Veränderung der Lage und Breite der Relaxationszeitverteilung der Relaxatoren # 4-9 mit steigendem Vernetzungsgrad den gleichen Trend für das ungefüllte Bulk-EP und das Komposit EP_{nano10}. In beiden Fällen wird mit steigender Reaktionszeit eine Verschiebung der Relaxationszeitspektren zu längeren Relaxationszeiten beobachtet (Verschiebung nach links). Dieser Aspekt wird insbesondere

an der Verschiebung der Maxima offensichtlich. Im Bulk-EP (ungefüllte Symbole) liegt das Maximum der Verteilung ca. 37 h nach Reaktionsstart bei etwa $2,6 \cdot 10^{-6}$ s – rechte Abbildung 8.25. Im Vergleich dazu ist das Maximum des Komposits EP_{nano10} (gefüllte Symbole) zu diesem Zeitpunkt bereits um eine Dekade zu höheren Relaxationszeiten (ca. $2,6 \cdot 10^{-5}$ s) verschoben – rechte Abbildung 8.25.

Aufgrund der höheren Relaxationszeit im gefüllten EP_{nano10} muss die molekulare Beweglichkeit im Komposit deutlich stärker eingeschränkt sein. Dieses Phänomen ist eindeutig auf die Präsenz der Zeolithpartikel zurückzuführen, da ansonsten keine Unterschiede zwischen den Proben bestehen. In Kapitel 7 wurden Beweise vorgelegt, dass die Zeolithpartikel das Verhalten der Monomere beeinflussen, weil sie Zeolith-Monomer-Wechselwirkungen eingehen. An dieser Stelle wird deutlich, dass die Nanozeolithpartikel auch die molekulare Dipol-Beweglichkeit reduzieren, weil sie Wechselwirkungen mit den Bestandteilen des Reaktivsystems eingehen. Auch eine durch die Zeolithpartikel beschleunigte Vernetzung und eine damit einhergehend beschleunigte chemische Verglasung hemmt die Dipol-Beweglichkeit. Diese Interpretation ist konsistent mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie (Abschnitt 8.2.1) und der Kalorimetrie (Abschnitt 8.2.2).

Die Verschiebung der Relaxationszeitspektren des Bulk-EP und EP_{nano10} zu längeren Relaxationszeiten kann auch für die Relaxationszeitspektren nach 49 h und 61 h Reaktionszeit bestätigt werden (Abbildung 8.26). Auch zu diesen beiden Zeitpunkten der RTV werden höhere Relaxationszeiten im EP_{nano10} als im Bulk-EP beobachtet, weil die molekulare Beweglichkeit im Komposit stärker eingeschränkt ist als im Bulk-EP. Die Maximumspositionen zu späteren Stadien der RTV sind nicht eindeutig zu identifizieren, da diese außerhalb des Spektrums liegen. Nach 7 d RTV ist für beide Probenotypen (orangene Kurven, Abbildung 8.27) nur noch die Flanke der Relaxationszeitverteilung zu erkennen. Am Ende der siebentägigen RTV liegt der Großteil der Relaxationszeitverteilung außerhalb des dargestellten Bereichs - bei über 10^{-3} s. Für das Bulk-EP und das Komposit resultiert diese ausgeprägte Verlangsamung der Bewegungsmoden aus dem Verlust der molekularen Beweglichkeit während der Vernetzung. Dabei wird die Mobilität der zur Relaxation beitragenden Kettensegmente durch chemische Netzwerkknoten und H-Brückenbindungen zwischen den entstehenden Hydroxylgruppen eingeschränkt. Es lässt sich festhalten, dass das Komposit den Zustand der gehemmten Dipol-Beweglichkeit deutlich früher erreicht, als das ungefüllte Bulk-EP.

Außerdem kann beobachtet werden, dass die Fehlerbalken für das Komposit in den meisten Fällen größer sind als jene des ungefüllten Bulk-EP. Durch die Zugabe der Zeolithpartikel sinkt die Reproduzierbarkeit zwischen den Ansätzen leicht, wodurch die Fehlerbalken etwas größer werden. Dennoch sind die durch die Zeolithpartikel hervorgerufenen Unterschiede signifikant.

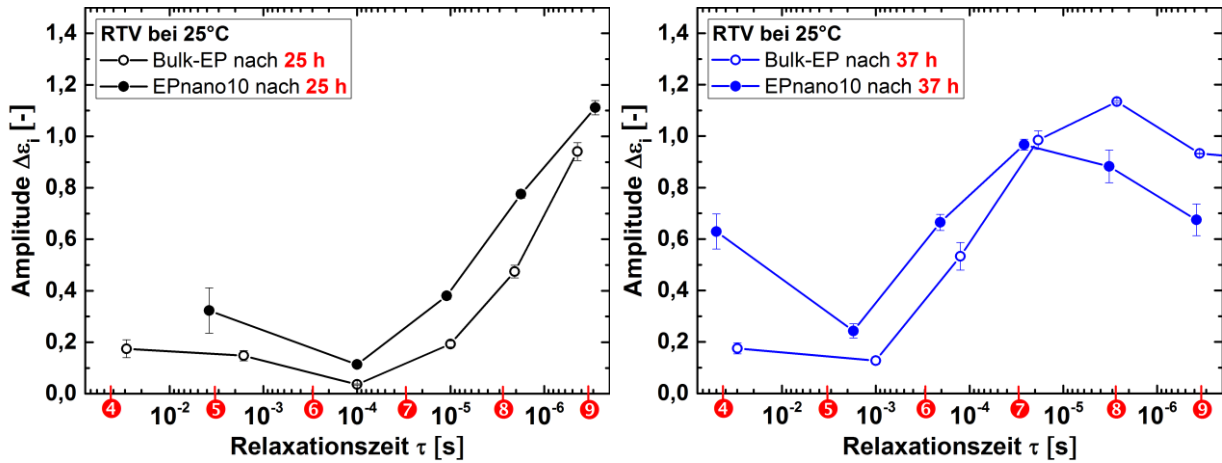


Abbildung 8.25: Relaxationszeitspektren des Bulk-EP und EP_{nano10} aus den Debyefunktionen 4-9 während der RTV links: nach 25 h RT-Vernetzung, rechts: nach 37 h RT-Vernetzung

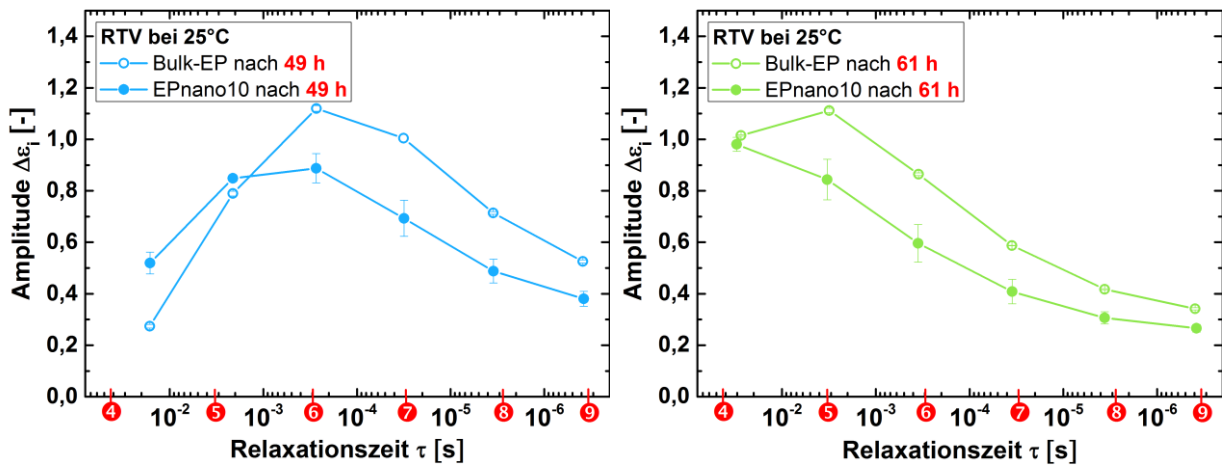


Abbildung 8.26: Relaxationszeitspektren des Bulk-EP und EP_{nano10} aus den Debyefunktionen 4-9 während der RTV links: nach 49 h RT-Vernetzung, rechts: nach 61 h RT-Vernetzung

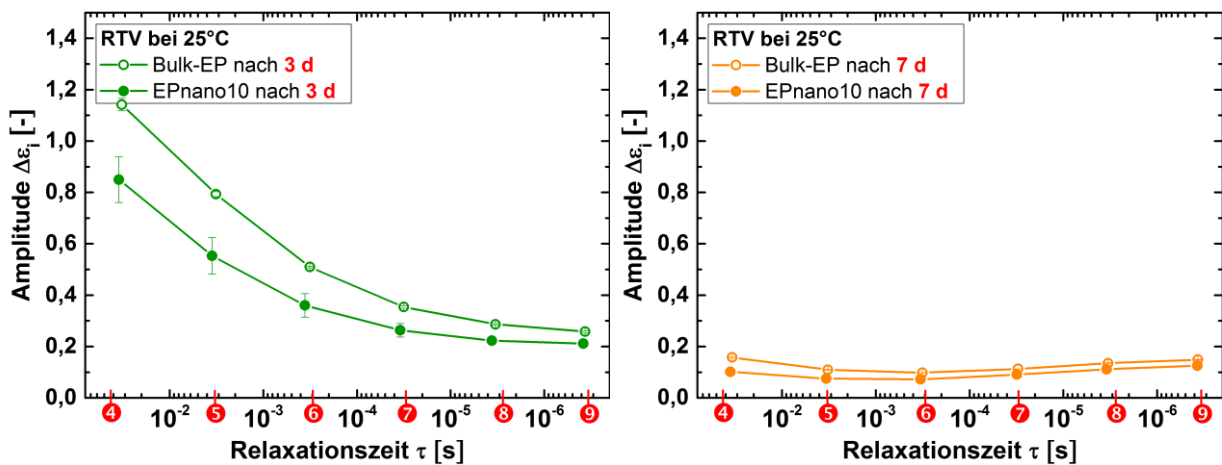


Abbildung 8.27: Relaxationszeitspektren des Bulk-EP und EP_{nano10} aus den Debyefunktionen 4-9 während der RTV links: nach 3 d RT-Vernetzung, rechts: nach 7 d RT-Vernetzung

In [110] wird für ein reaktives Polyurethan auch die **Verbreiterung der Relaxationszeitspektren** mit fortschreitender Vernetzung diskutiert. Dabei wird eine symmetrische Verteilung angenommen, da nicht das gesamte Relaxationszeitspektrum gemessen wird. In der vorliegenden Arbeit wird auf diese Auswertung verzichtet, weil die Breite des Relaxationszeitspektrums wegen des begrenzten experimentell zugänglichen Frequenzbereichs nur abgeschätzt werden kann. Für die Annahme einer mathematischen Funktion für die Relaxationszeitverteilung gibt es keine physikalische Grundlage. Somit kann auch die Änderung der Breite der Verteilung während der Vernetzung nicht zuverlässig bestimmt werden. Zudem sollte in diesem Fall keine symmetrische Verteilung angenommen werden, da bereits die Relaxationszeitspektren des Bulk-EP und des Komposits nach 49 h Reaktionszeit (dunkelblaue Kurven, Abbildung 8.25) einen asymmetrischen Verlauf zeigen. Auch die Ursprünge einer möglichen Verbreiterung des Relaxationsgebietes sind nicht eindeutig.¹⁵⁴

Da lediglich für die Spektren nach 37 h und 49 h RTV das Maximum der Relaxationszeitverteilung zu identifizieren ist, werden auch nur diese Spektren zur Auswertung der Relaxationsstärke herangezogen – Abbildung 8.28. In beiden Fällen zeigt EP_{nano10} eine schwächere Relaxationsamplitude, als das Bulk-EP. Diese Beobachtung ist nicht verwunderlich sofern diese Relaxation lediglich aus der EP-Matrix stammt. Schließlich besitzt EP_{nano10} wegen der Präsenz der Zeolithpartikel 10 m% weniger Matrixmaterial und somit weniger Edukt- / Produktdipole. Der quantitative Einfluss der Zeolithpartikel auf die Relaxationszeitspektren kann an dieser Stelle nicht eingeschätzt werden. In [110] wird diskutiert, dass die Relaxationszeitverteilung mit fortschreitender Vernetzung abflacht, weil die durch die Vernetzung entstehenden Dipole eine geringere Polarität aufweisen als die Monomere. Eine systematische Abnahme der Relaxationsstärke über die Vernetzungsdauer wird in dieser Arbeit weder für das Bulk-EP noch für das Komposit festgestellt.

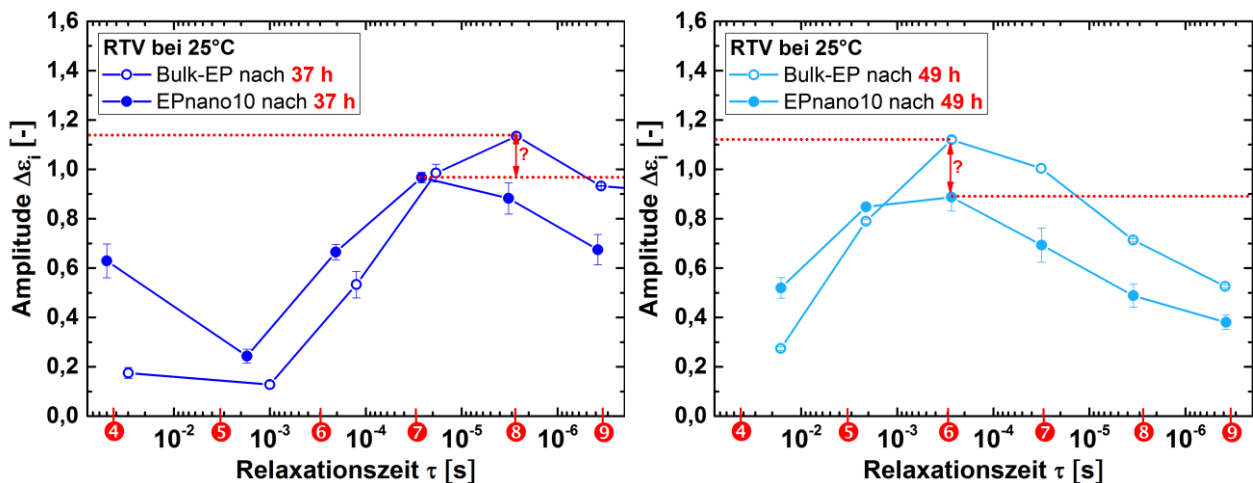


Abbildung 8.28: Relaxationszeitspektren des Bulk-EP und EP_{nano10} aus den Debye-funktionen #4-9 nach 37 h Raumtemperaturvernetzung (links) und 49 h RTV (rechts)

¹⁵⁴ Als Erklärung wäre eine verstärkt heterogene Molekül- / Segmentdynamik plausibel. Diese könnte beispielsweise durch lokale Entmischungen und / oder durch die chemische Verglasung hervorgerufen werden. Auch eine Überlagerung verschiedener Relaxationsprozesse (lokal, schnell versus langreichweitig, kooperativ) ist denkbar.

Nachvernetzung:

Durch die NV verschwinden die Unterschiede im spektroskopischen Oxiranumsatz und in der kalorischen Glasübergangstemperatur T_g zwischen dem Bulk-EP und dem Komposit (Abschnitte 8.2.1 und 8.2.2). Es stellt sich nun die Frage, welches dielektrische Verhalten für beide Proben typen während der Nachvernetzung beobachtet wird.

Die Entwicklung der dielektrischen Spektren während der siebentägigen Nachvernetzung bei 80 °C ist für Bulk-EP in Abbildung 8.29 und für das Komposit in Abbildung 8.30 gezeigt. Im Vergleich zum letzten Spektrum der RTV (Abbildung 8.21 und Abbildung 8.22) wird in den Spektren der NV der Einfluss der Messtemperatur von 80 °C deutlich. Dieser äußert sich für beide Proben typen bei Frequenzen kleiner 10^3 Hz in den wieder deutlich erkennbaren Leitfähigkeitsbeiträgen sowie dem Beitrag der Elektrodenpolarisation. Ferner bewirkt die Temperaturerhöhung, dass die Dipolrelaxation wieder im gemessenen Frequenzbereich sichtbar wird. Das Maximum zeichnet sich direkt nach dem Aufheizen auf 80 °C in beiden Proben bei etwa 10^5 Hz ab. Diese Beobachtungen resultieren aus der temperaturbedingt erhöhten molekularen Beweglichkeit.

Darüber hinaus wird aber auch ein deutlicher Unterschied zwischen dem Komposit EP_{nano10} und dem Bulk-EP verzeichnet. Im Bereich zwischen 10^{-1} - 10^3 Hz wird im EP_{nano10} ein neues Relaxationsgebiet beobachtet, welches im Bulk-EP nicht existiert (rosa Hintergrund in Abbildung 8.30). Da diese Relaxation im Komposit bei niedrigen Frequenzen auftritt, wird auf die Präsenz einer Grenzflächenpolarisation an den Nanozeolithpartikeln geschlossen.

Innerhalb der ersten 25 h der NV verringert sich die molekulare Beweglichkeit in beiden Proben typen. Dies wird deutlich, wenn die grünen und die hellblauen Kurven in Abbildung 8.29 und in Abbildung 8.30 betrachtet werden. Dies ist auf die Zunahme der Netzwerkknottedichte zurückzuführen. Nach den ersten 25 h der NV zeigt die Dipolrelaxation ($> 10^3$ Hz) im Bulk-EP sowie im Komposit kaum eine Veränderung. Lediglich unterhalb 10^3 Hz, also im Bereich, in welchem andere Mechanismen starke Beiträge liefern, lässt sich eine minimale Veränderung der Spektren während der siebentägigen Nachvernetzung feststellen. Sichtbar wird dies jeweils im Zoom in Abbildung 8.29 und in Abbildung 8.30. Zunächst sinken für beide Proben typen die ϵ'' -Werte bedingt durch die weitere Vernetzung - vgl. Spektrenunterschied zwischen 0 h und 25 h. Diese Feststellung spricht für „Phononen unterstütztes“ Hopping von Ladungsträgern, weil die reduzierte Beweglichkeit der EP-Matrix auch die Bewegungen der Ladungsträger beeinflusst. Nach 25 h nehmen in beiden Proben typen die ϵ'' -Werte minimal, aber systematisch, wieder zu. Parallel dazu zeigt sich in beiden Fällen eine leichte Zunahme der Polarisierbarkeit in ϵ' . Diese Effekte können beispielsweise auf langreichweitige Strukturrelaxationen innerhalb des polymeren Netzwerkes zurückzuführen sein, die bei erhöhter Temperatur (80 °C) und auf einer langen Zeitskala ablaufen.

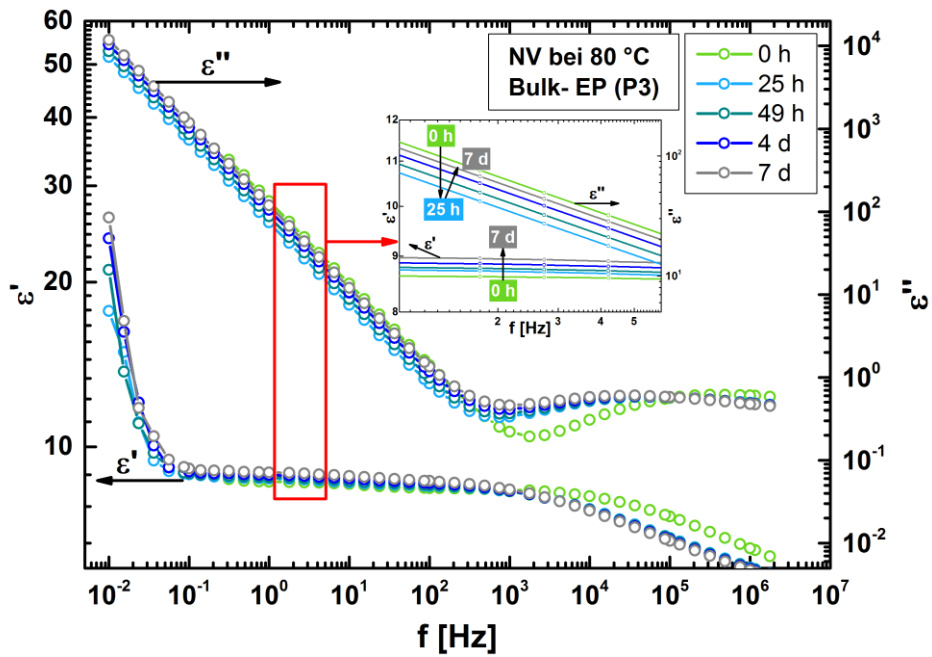


Abbildung 8.29: Ausgewählte dielektrische Spektren des ungefüllten Bulk-EP während der Nachvernetzung bei 80 °C

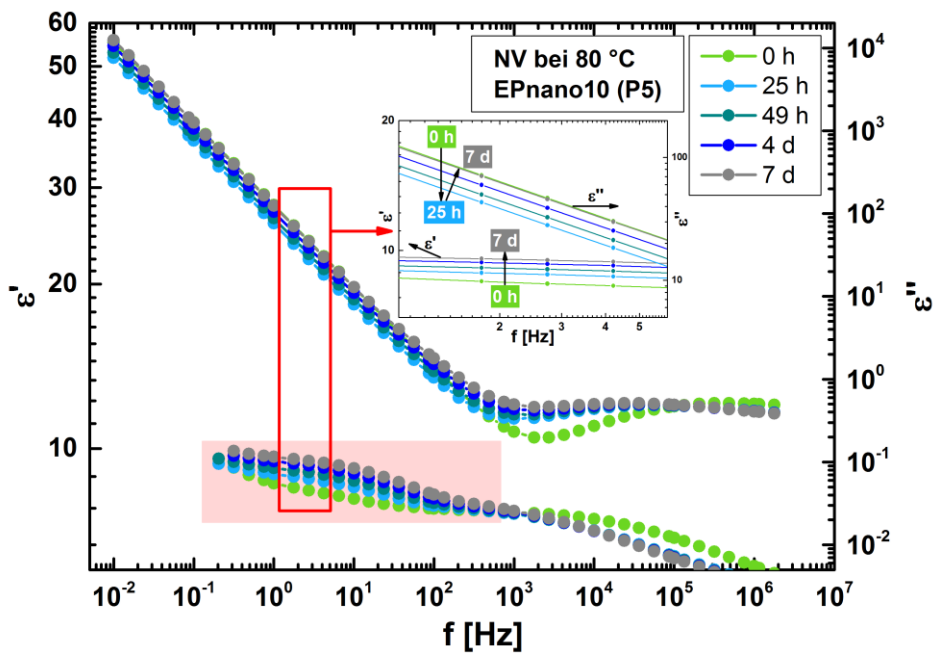


Abbildung 8.30: Ausgewählte dielektrische Spektren des Komposits während der Nachvernetzung bei 80 °C
Die ϵ' -Messpunkte $< 0,2$ Hz liegen außerhalb des Messbereichs; neue Relaxation (rosa Hintergrund)

Um den Einfluss der Zeolithpartikel auf mögliche Relaxationen während der NV besser analysieren zu können, wird auch hier eine Spektrenanpassung mit Debye-funktionen und unter Abzug eines Leitfähigkeitsbeitrags vorgenommen - analog zur RTV. Der Zeolitheinfluss auf das nachvernetzte Polymer wird anhand der gefitteten Spektren in Abbildung 8.31 für das ungefüllte Bulk-EP sowie in Abbildung 8.32 für das Komposit EP_{nano10} veranschaulicht.

Für das Komposit wird eine sehr gute Übereinstimmung der Fits mit den Rohdaten erreicht. Für das Bulk-EP demonstriert die Subtraktion des Leitfähigkeitsbeitrags im Verlustfaktor ε'' , dass die Spektrenanpassung bei Frequenzen unterhalb 1 Hz an ihre Grenzen stößt - vgl. Abbildung 8.31. Dies ist auf die schwierige Abschätzung der verschiedenen Polarisationsmechanismen in Kombination mit dem Leitfähigkeitsterm zurückzuführen (vgl. Bereiche ①, ②). Die Evaluation der Elektrodenpolarisation ist besonders kompliziert, weil die entsprechende Relaxation zu einem Großteil außerhalb des messbaren Frequenzbereiches liegt. Die Elektrodenpolarisation äußert sich im Bulk-EP und im EP_{nano10} in ähnlichem Maße. Sie wird in ε' vorwiegend im Bereich $<10^{-1}$ Hz durch einen steilen Anstieg sichtbar – vgl. grauer Bereich ① in Abbildung 8.31, Abbildung 8.32.

Zudem zeigt sich durch den Abzug des Leitfähigkeitsterms für beide Probenotypen in den hellblauen Kurven ein neues Relaxationsgebiet zwischen 10^{-1} - 10^1 Hz (vgl. orangener Bereich ②):

- Diese Relaxation äußert sich im ungefüllten Bulk-EP in Form einer leichten Steigung in ε' sowie in einer Kinke in ε'' (hellblaue Kurve) - Abbildung 8.31. Im Bulk-EP kann es sich bei der Relaxationserscheinung „②“ beispielsweise um langsame molekulare Bewegungen in dichten Netzwerkregionen handeln.
- Diese Relaxation „②“ ist im Komposit (Abbildung 8.32) stärker ausgeprägt als im Bulk-EP. In ε' zeichnet sich in diesem Bereich eine deutliche Stufe ab. Im Verlustanteil ε'' wird diese Relaxation erst durch die Spektrenanpassung sichtbar. In ε'' (hellblaue Kurve) deutet die Krümmung bei ca. 10^1 Hz ein Maximum an, welches sich mit Beiträgen anderer Prozesse überlagert. Eine Überlagerung von langsamen Bewegungen in dichten Netzwerkregionen mit der Grenzflächenpolarisation an den Nanopartikeln ist für das Komposit in diesem Frequenzbereich plausibel.

Darüber hinaus ist für beide Probenotypen im Frequenzbereich oberhalb 10^2 Hz eine breite, ausgeprägte Relaxation zu erkennen – vgl. rosa Bereich ③. Diese ist im Bulk-EP und im EP_{nano10} ähnlich stark ausgeprägt und lässt sich sowohl im Speicher- als auch im Verlustanteil deutlich erfassen. Durch die Spektrenanpassung in ε'' wird deutlich, dass sich dieses Relaxationsgebiet über einen sehr breiten Frequenzbereich erstreckt.

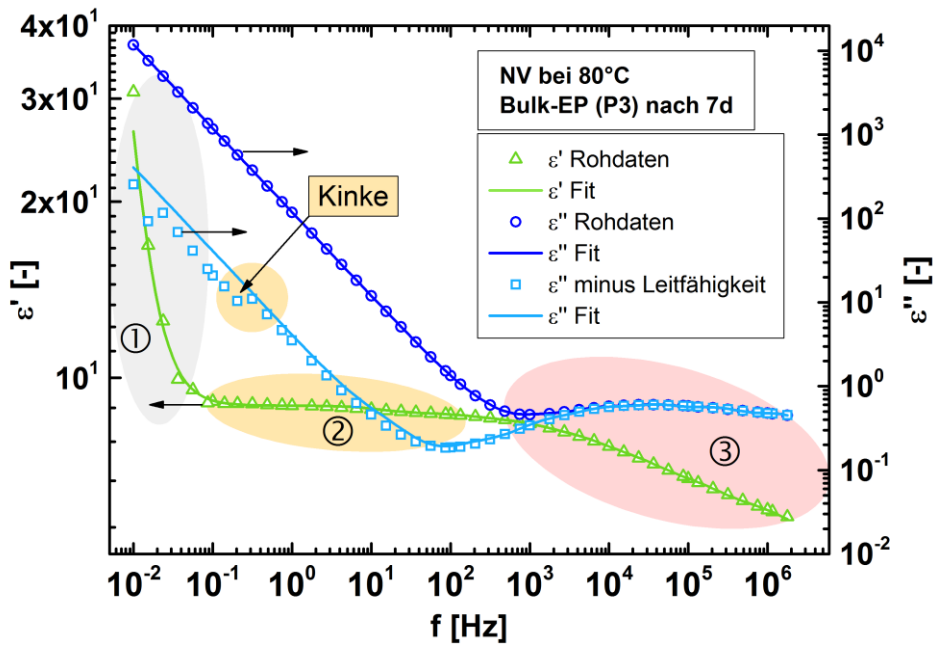


Abbildung 8.31: Rohdaten und Fits des ungefüllten Bulk-EP am Ende der Nachvernetzung (knapp 7 Tage)
Fit: Summe aus zehn Debyefunktionen und Subtraktion eines Leitfähigkeitsbeitrags

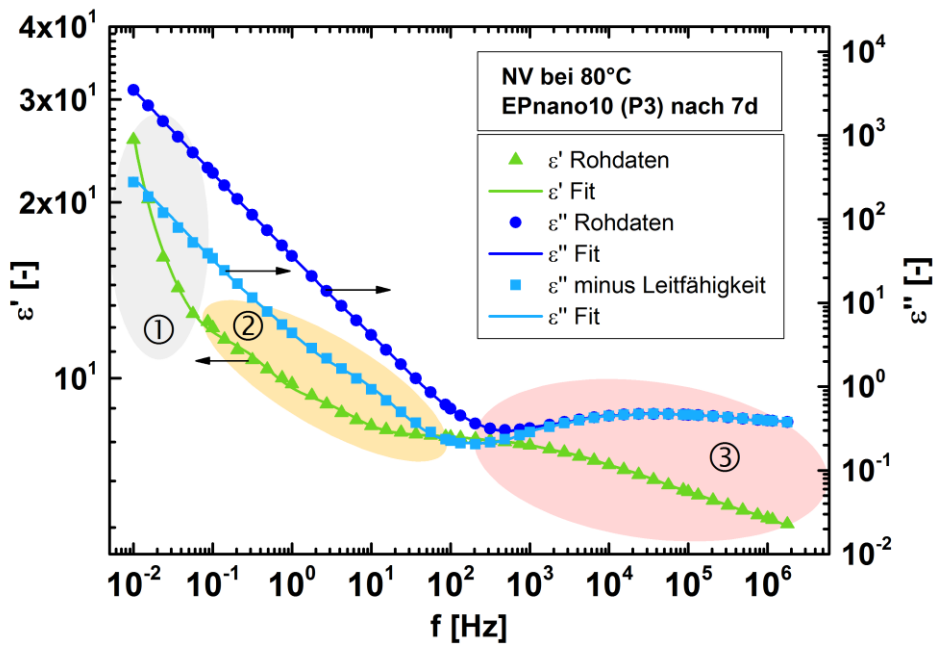


Abbildung 8.32: Rohdaten und Fitergebnisse des Komposits EP_{nano10} am Ende der Nachvernetzung (knapp 7 Tage)
Fit: Summe aus zehn Debyefunktionen und Subtraktion eines Leitfähigkeitsbeitrags

In Abbildung 8.33 sind die Relaxationszeitspektren (Debyefunktionen # 4-9) des Bulk-EP (links) und des Komposits (rechts) während der siebtägigen Nachvernetzung bei 80 °C gezeigt.¹⁵⁵ Die schwarzen Spektren zeigen für beide Probenotypen, dass wegen der Temperaturerhöhung schnellere Relaxationsprozesse ablaufen (s. letztes RTV-Spektrum, Abbildung 8.27). Außerdem verdeutlichen die Relaxationszeitspektren, dass sich die Relaxation, welche zunächst bei Relaxationszeiten kleiner 10^{-4} s gefunden wird (schwarz), innerhalb des ersten Tages der NV (hellblau) zu längeren Relaxationszeiten verschiebt (nach links in Abbildung 8.33). Die molekulare Netzwerkdynamik sinkt somit in beiden Proben innerhalb der ersten 25 h der NV. Dies korreliert mit der ansteigenden kalorischen T_g sowie dem Oxiranumsatz während des ersten Tages der NV.

Anschließend bleiben die Relaxationszeitspektren beider Probenotypen zwischen 25 h NV und 7 d NV bezüglich des „Hochfrequenz“-Relaxationsgebiets (vgl. rosa Bereich ③ in Abbildung 8.31, Abbildung 8.32) nahezu konstant, wobei das Maximum der Relaxationszeitspektren bei ca. $4 \cdot 10^{-6}$ s liegt. Durch die NV wird also ein stabiler Zustand bzgl. dieser Relaxation erreicht. Diese Konstanz der „Hochfrequenz“-Relaxation geht zudem mit einer konstanten kalorischen T_g und einem maximalen Oxiranumsatz für beide Probenotypen einher. Die Relaxationsstärke im Komposit ist auch während der NV etwas niedriger als im Bulk-EP, weil das polymere Matrixvolumen kleiner ist. Die „Niederfrequenz“-Relaxationsgebiete zeigen nach 25 h NV zwischen $\tau \approx 10^{-4}$ - 10^{-2} s in beiden Probenotypen eine Verstärkung der Relaxationsamplitude. Dies wird v. a. für das Komposit anhand des sprunghaften Anstiegs der Amplitude der Debyefunktion # 4 deutlich. Inwiefern dabei Elektroden- und Grenzflächenpolarisation und / oder langsame Strukturrelaxationen eine Rolle spielen, muss in zukünftigen Arbeiten untersucht werden.

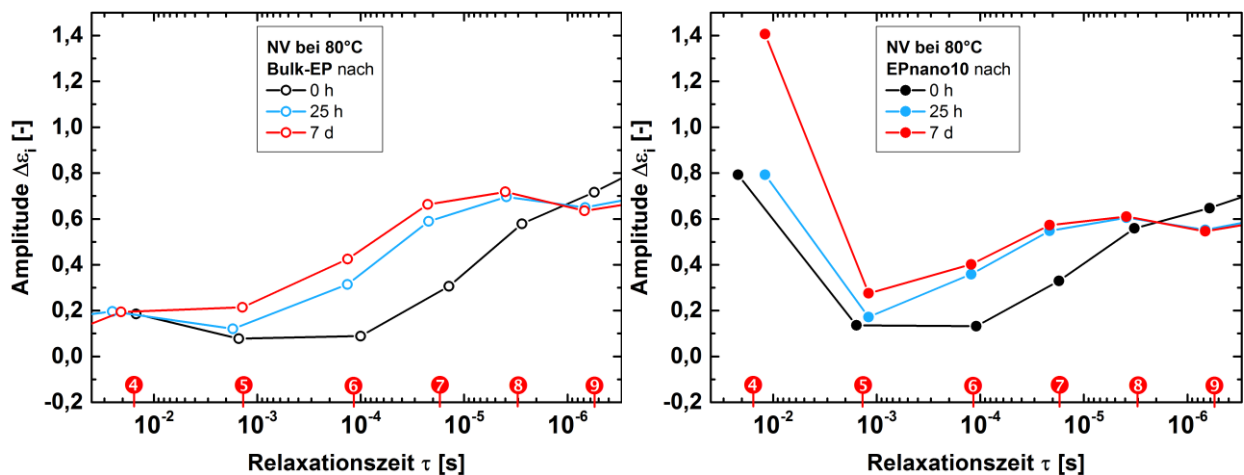


Abbildung 8.33: Relaxationszeitspektren während der siebtägigen Nachvernetzung bei 80 °C (Debyefunktionen #4-9) links: Bulk-EP, rechts: Komposit EP_{nano10}

¹⁵⁵ Wie bei der RT-Vernetzung werden die Debyefunktionen # 1 und # 10 bewusst aus der Diskussion ausgelassen, da die Plateauwerte ϵ_s und ϵ_∞ die Auswertung beeinflussen - mit steigendem ϵ_∞ sinkt beispielsweise die Amplitude der Debyefunktion # 10. Es ist zu berücksichtigen, dass es für die Debyefunktionen # 1-3 trotz der Subtraktion der ohmschen Leitfähigkeit zu einer Überlagerung vieler verschiedener Prozesse kommt. Wegen des Einflusses von Hopping-Prozessen und der Elektroden- bzw. Grenzflächenpolarisation sind Relaxationen in diesem Frequenzbereich schwer zu beurteilen.

Fazit:

Mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie ist es möglich, die Wirkung der thermisch konditionierten beta-BEA Zeolithpartikel auf die Vernetzung des Verbundwerkstoffes und auf das Spektrum der molekularen Beweglichkeit nachzuweisen.

Während der Raumtemperaturvernetzung sowie der Nachvernetzung bei 80 °C dokumentieren die dielektrischen Spektren des Bulk-EP und des Komposits mit 10 m% beta-BEA Zeolithpartikeln die Verlangsamung der molekularen Beweglichkeit im entstehenden Epoxidnetzwerk. Dies hat eine abnehmende Elektrodenpolarisation sowie eine sinkende Leitfähigkeit für beide Probenotypen zur Folge. In beiden Fällen zeigen sich zudem die Restriktionen der molekularen Beweglichkeit in der signifikanten Zunahme der Relaxationszeiten der Dipolrelaxation. Die Einschränkungen der makroskopischen Polymerdynamik durch die Vernetzung korrelieren dabei mit dem fortschreitenden IR-spektroskopischen Oxiransatz sowie der steigenden kalorischen Glasübergangtemperatur. Darüber hinaus wird in den dielektrischen Spektren des Komposits bei $f < 10^2$ Hz während der RTV und der NV ein zusätzlicher Beitrag der Grenzflächenpolarisation durch einen Ladungsträgeraufstau an den Nanopartikeln identifiziert. Diese Relaxationserscheinung kann jedoch aufgrund parasitärer Effekte in diesem Bereich des Spektrums nicht separat mithilfe der Fitprozedur herausgearbeitet werden.

Mit Hilfe der Spektrenanpassung wird festgestellt, dass das Komposit bezüglich der Zunahme der Relaxationszeit dem Bulk-EP während der gesamten RTV vorausseilt. Dieser Unterschied wird durch die NV aufgehoben. Neben den genannten Aspekten zeichnet sich während der RTV und der NV ebenfalls eine niedrigere Relaxationsstärke im Komposit ab, da wegen der enthaltenen Zeolithpartikel weniger Matrixdipole vorliegen. Es wird beobachtet, dass die Relaxationsamplitude in beiden Probenotypen während der NV etwas niedriger liegt als während der RTV, was auf die stark vorangeschrittene Vernetzung zurückgeführt wird. Während der gesamten Vernetzungsdauer wird keine systematische Verbreiterung der Relaxationszeitspektren identifiziert.

8.2.4 Fazit zur Vernetzung im Bulk-Polymer und im Komposit

Am Prozess der Vernetzung des Verbundpolymers beteiligen sich neben den Monomeren auch die beta-BEA Nanozeolithpartikel in einer bestimmten Art und Weise. Die Vernetzung des (un)gefüllten Reaktivsystems erfolgt in der ersten Woche bei Raumtemperatur (25 °C), gefolgt von einer sieben-tägigen Nachvernetzung bei 80 °C. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie, der Kalorimetrie sowie der dielektrischen Spektroskopie ist es möglich, die Wirkung der thermisch konditionierten beta-BEA Zeolithpartikel auf die Vernetzung des Verbundwerkstoffes und das Spektrum der molekularen Beweglichkeit nachzuweisen. Die Ergebnisse korrelieren dabei sehr gut und weisen grundlegende Unterschiede im Vernetzungsverhalten des ungefüllten Bulk-EP und des Komposits EP_{nano10} (enthält 10 m% Zeolithpartikel) nach.

Siebtägige Raumtemperaturvernetzung RTV:

Die beta-BEA Nanozeolithpartikel beschleunigen zu Beginn der RTV (bis ≈ 2 d) die Vernetzungsreaktionen, was durch den beschleunigten IR-spektroskopischen Oxiransatz nachgewiesen wird. Außerdem wird im Komposit während des ersten Tages der RTV durch die Präsenz der Partikel die Temperatur der höchsten Reaktionsgeschwindigkeit T_{reakt} in der DSC herabgesetzt ($\beta = +10$ K/min). Die beobachteten chemischen Reaktionen beschränken sich auf die Addition von Oxiranringen an primäre und sekundäre Amine. Der maßgebliche Erklärungsansatz für die beschleunigte Vernetzung und die niedrigere kalorische T_{reakt} im Komposit basiert auf der katalytischen Fähigkeit des beta-BEA Zeoliths. Der katalytische Effekt wird auf die große Oberfläche der porösen Zeolithpartikel und die Präsenz der verschiedenen OH-Gruppen (Säurezentren) des Zeoliths zurückgeführt. Die höhere Oxiransatzrate im EP_{nano10} bewirkt einen schnelleren Anstieg der mittleren Molmassenverteilung und somit eine höhere T_g während der ersten 2 d der RTV. Auch die langsameren Relaxationsprozesse der makromolekularen Bewegungen im EP_{nano10} (s. dielektrische Spektren) lassen sich durch den höheren Vernetzungsgrad wegen der beschleunigten Reaktionen im Komposit erklären.¹⁵⁶

Nach dem zweiten Tag der Raumtemperaturvernetzung, bis zum Ende der siebtägigen RTV, kehren sich die Effekte im Oxiransatz und in der kalorischen Glasübergangstemperatur um. Der Oxiransatz und T_g sind dann im Komposit niedriger als im ungefüllten Bulk-EP. Des Weiteren wird nach dem ersten Tag der RTV keine Systematik mehr bezüglich der Lage von T_{reakt} beobachtet. Die Restriktionen der Polymerdynamik durch die fortschreitende Vernetzung zeigen sich in beiden Probenotypen in langsameren dielektrischen Relaxationsprozessen. Das Zusammenspiel verschiedener Prozesse erklärt die gesammelten Erkenntnisse:

- Der katalytische Effekt der Zeolithpartikel wird mit fortschreitender Reaktion zunehmend an Einfluss verlieren, da vermehrt Oligomere vorliegen, wodurch die Bildung des katalytisch wirkenden Amin-Oxiran-OH Übergangszustandes aus sterischen Gründen behindert wird. Zugleich bewirkt eine ausreagierte Epoxidhülle um die Partikel, dass keine neuen Reaktanden die Zeolithpartikel mehr erreichen, was den katalytischen Effekt zum Erliegen bringt. Dies

¹⁵⁶ Darüber hinaus wird in den dielektrischen Spektren des Komposits während der RTV ein zusätzlicher Beitrag identifiziert, welcher der Grenzflächenpolarisation an den Nanopartikeln zugeschrieben wird.

erklärt, warum T_{reakt} im Komposit nur während des ersten Tages der RTV niedriger ist als im Bulk-EP. Durch die Beschleunigung der Reaktionen im Komposit wird wiederum die chemische Verglasung beschleunigt. Diese äußert sich im Komposit somit früher und intensiver als im Bulk-EP. Die Kombination beider Prozesse erklärt auch, warum das Komposit während der RTV längere dielektrische Relaxationszeiten besitzt als das Bulk-EP. Sowohl die fortgeschrittenere Vernetzung durch die beschleunigte Reaktion, als auch die Verglasung verkörpern eine reduzierte molekulare Dynamik. Da die Vernetzungsreaktionen bei RT nicht vollständig zum Erliegen kommen, verschieben sich die Relaxationszeitspektren des Komposits während der gesamten RTV zu längeren Relaxationszeiten. Die Verglasung (hier: $T_g \approx RT$) beider Reaktivsysteme erklärt, warum die dielektrischen Spektren des Bulk-EP und EP_{nano10} nach 7 d RTV nahezu identisch verlaufen.

- Darüber hinaus spielen wegen der unterschiedlichen Monomer-Zeolith Affinitäten lokale Entmischungen eine besondere Rolle im Komposit. Dabei wird die diffusionskontrollierte Entmischung nicht instantan auftreten, sondern mit fortschreitender Zeit die katalytische Wirkung dominieren. Durch die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten um die Partikel herum entstehen über- und unterstöchiometrische Bereiche mit verschiedenen Umsatzgeschwindigkeiten / Eigenschaften. Parallel dazu schreitet die Vernetzung voran, was zu einer stetigen Verlängerung der Diffusionswege der verbliebenen Edukte und zur chemischen Verglasung führt. Dadurch wird der entmischte Zustand stabilisiert. Dies trägt dazu bei, dass das Komposit am Ende der RTV eine niedrigere T_g und einen niedrigeren Umsatz als das Bulk-EP besitzt. Die finale Bedeutung von Entmischungen ist sehr komplex und hängt von der Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanden und der Reaktionskinetik ab. Beide Prozesse werden von der Temperatur beeinflusst. Es wird daher erwartet, dass sich bei RT Entmischungszustände ausbilden, die bei einer NV bei 80 °C nicht mehr stabil sind.

Während der siebentägigen Raumtemperaturvernetzung erreicht das Bulk-EP schließlich einen IR-spektroskopischen Oxiranumsatz von ca. 91 % sowie eine kalorische T_g von ca. 28 °C. Das Komposit, welches 10 m% beta-BEA Zeolithpartikel enthält, erzielt einen Oxiranumsatz von ca. 86 % sowie eine T_g von etwa 23 °C. Es gibt nach der RTV also deutliche Unterschiede zwischen beiden Probenotypen, auch wenn der Netzwerkaufbau in beiden Systemen unvollständig bleibt. Die Ergebnisse belegen, dass **um die Zeolithpartikel eine Einflusszone / Interphase existiert, die das Verhalten und die Eigenschaften des Reaktivsystems beeinflusst**. Der Interphasenanteil ist dabei so groß, dass die effektiven makroskopischen Eigenschaften modifiziert werden.

Siebtägige Nachvernetzung NV bei 80 °C:

Während des ersten Tages der Nachvernetzung erreichen das Bulk-EP und das EP_{nano10} einen *maximalen* Oxiranumsatz sowie die gleiche kalorische Glasübergangstemperatur von (45 ± 2) °C. Außerdem ist für beide Systeme nach dem ersten Tag der Nachvernetzung kein Reaktionspeak mehr in der DSC detektierbar. Allerdings zeigen die Relaxationszeitspektren beider Probenotypen eine Evolution hin zu langsameren Relaxationsprozessen während der gesamten siebtägigen NV – vgl. dielektrische Spektren. Die Relaxationsamplituden liegen in beiden Probenotypen während der NV niedriger als während der RTV, was auf die stark vorangeschrittene Vernetzung zurückgeführt wird. Bis zum Ende der NV gleichen sich die Relaxationszeitspektren des Bulk-EP und EP_{nano10} stark an. Lediglich die Relaxationsamplitude unterscheidet schließlich die „Hochfrequenz“-Relaxation des Bulk-EP und des EP_{nano10}. Das Komposit besitzt eine minimal niedrigere Relaxationsamplitude wegen des niedrigeren Polymeranteils. Die Beobachtungen während der NV sind auf eine maximale Vernetzungsdichte zurückzuführen.

Auch wenn in beiden Systemen ein maximaler Oxiranumsatz sowie eine ähnliche Vernetzungsdichte erreicht werden, sodass sich die Lage der kalorischen Glasübergangstemperatur T_g beider Probenotypen nicht mehr unterscheidet, bedeutet dies nicht, dass *alle* effektiven makroskopischen Eigenschaften des Bulk-EP und des Komposits identisch sind. Dies deutet sich bereits in den Relaxationszeitspektren des EP_{nano10} bezüglich der „Niederfrequenz“-Relaxation an. Dort sind nach Abschluss der Vernetzungsreaktionen Zuwächse in den Relaxationsamplituden zu verzeichnen, welche z. B. aus langsamen Strukturrelaxationen resultieren können. Diese Feststellung weist darauf hin an, dass auch nach der maximalen Vernetzung eines reaktiven Epoxidsystems noch Eigenschaftsänderungen auftreten. Daher werden in Kapitel 9 ergänzende Eigenschaften beider maximal vernetzten Probenotypen charakterisiert.

Ausblick:

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Leitfaden entwickelt werden, welcher es ermöglicht, polymere Nanokompositwerkstoffe zu charakterisieren. Für zukünftige Arbeiten wäre ein interessanter Aspekt die Charakterisierung der dynamisch mechanischen Eigenschaften mittels DMA. Eine weitere vielversprechende Messmethode stellt die temperaturmodulierte optische Refraktometrie dar - TMOR: [319, 320]. Über die Messung des Brechungsindex n und der entsprechenden Ableitung dn/dx (mit x = Temperatur, Zeit oder Umsatz funktioneller Gruppen) kann ein Zugang zum Volumenausdehnungskoeffizient β hergestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde lediglich ein Versuch zur Raumtemperaturvernetzung getestet, dessen Reproduzierbarkeit aus zeitlichen Gründen nicht überprüft werden konnte. Es zeichnete sich ab, dass die TMOR eine geeignete Methode ist, um das Verhalten von polymeren Verbundwerkstoffen im Vergleich zum Bulkpolymer zu untersuchen.

9 Alterung des maximal vernetzten Polymers und Komposits

Mit fortschreitender Anwendungs- und Lagerdauer werden die Umgebungsbedingungen die physikalischen und / oder chemischen Eigenschaften von Polymer- und Verbundwerkstoffen temporär oder permanent verändern. Die Auswirkungen der Alterung sind aber nicht nur von äußeren Zustandsgrößen, sondern auch von den intrinsischen Materialeigenschaften abhängig. Die Alterungsprozesse werden somit früher oder später veränderte chemische Strukturen und Zusammensetzungen zur Folge haben. Ferner entstehen mit der Zeit Eigenschaftsänderungen durch physikalische Umlagerungsprozesse. Dabei werden sich verschiedene Alterungsvorgänge auch überlagern. Dies macht es umso schwieriger, den Einfluss einzelner Prozesse voneinander zu trennen. Zu all diesen Vorgängen zählen beispielsweise die Weichmachung und / oder Quellung durch Sorption niedermolekularer Stoffe (z. B. H₂O), die Migration von Zusatzstoffen sowie Hydrolyse- und Oxidationsreaktionen. In Verbundwerkstoffen kann sich der Zustand von Füllstoffen, Additiven und Matrix dadurch verändern. In dieser Arbeit wird wegen der Nanozeolithpartikel erwartet, dass sich die Alterung im ungefüllten Bulk-EP und im Komposit unterscheidet.

9.1 Klassifizierung der Alterungsprozesse

Kurz- oder langfristige Eigenschaftsänderungen werden allgemein als Alterungserscheinungen zusammengefasst. Sie sind sehr vielseitig und können auch zum frühzeitigen Werkstoffversagen führen [321-323]. Deswegen ist das Verhalten von Polymerwerkstoffen unter verschiedenen Alterungsbedingungen Gegenstand vieler Untersuchungen [321]. In der Literatur [323-339] ist dokumentiert, dass sich verschiedene Epoxidsysteme bei gleichen Alterungsbedingungen unterschiedlich verhalten. Neben den Netzwerkbausteinen (Art, Anzahl verschiedener Monomere und Verunreinigungen) besitzen auch die Stöchiometrie und der Vernetzungsgrad von Reaktivsystemen einen Einfluss auf das Alterungsverhalten [340]. Im vorliegenden Fall ist z. B. die Präsenz hydrophiler Gruppen besonders relevant, weil diese einen Einfluss auf die Wassersorption nehmen, wodurch die Alterungsvorgänge beeinflusst werden. *Folglich ist es notwendig, die Alterung für jedes maximal vernetzte System (hier: ungefülltes Bulk-EP und Komposit EP_{nano10}) zu analysieren.*¹⁵⁷ Die gewonnen Erkenntnisse helfen bei der Auslegung von Bauteilen und der weiteren Werkstoffoptimierung, sofern die zugrundeliegenden Mechanismen verstanden wurden.

¹⁵⁷ Der Ausdruck „vollständig vernetzt“ wird in dieser Arbeit absichtlich vermieden, da keine Beweise vorliegen, dass trotz eines stöchiometrischen Reaktionsansatzes jedes reaktive Wasserstoffatom und jeder Oxiranring umgesetzt wurden. Es können z. B. noch reaktive Funktionalitäten an den Kettenenden vorliegen, deren Menge unterhalb der Nachweisgrenze der IR-Spektroskopie liegt. Auch die räumliche Entfernung zwischen übrigen Funktionalitäten kann dazu führen, dass kein vollständiger Umsatz erreicht wird. Stattdessen wird die Bezeichnung „maximal vernetzt“ verwendet, da diese Formulierung durch die Prozessführung und die vorliegenden Ergebnisse gestützt wird.

Häufig wird die Alterung hinsichtlich **innerer und äußerer Alterungserscheinungen** eingeteilt. Die **innere Alterung** resultiert aus intrinsischen Polymereigenschaften, welche auf einem thermodynamisch instabilen Zustand basieren (z. B. unvollständige Vernetzung, Eigenspannungen, eingefrorene Ungleichgewichtszustände). Dabei kann es so schon bei Raumtemperatur zu Prozessen kommen, welche die Werkstoffeigenschaften deutlich ändern (z. B. Konformationsänderungen, Nachvernetzung, Desorption von Stoffen). Manche Prozesse laufen jedoch bei RT so langsam ab, dass sie erst durch eine Temperaturerhöhung (Beschleunigung des Alterungsprozesses) bemerkt werden. Durch eine geeignete Zusammensetzung, eine adäquate Herstellung und Lagerung werden einigen dieser inneren Alterungserscheinungen vorgebeugt.

Äußere Alterungsursachen werden im Gegensatz zur inneren Alterung durch die Umgebungsbedingungen verursacht. Ein „ideales“ Polymer, welches im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegt, weist zwar keine „inneren Alterungserscheinungen“ auf, aber dennoch modifizieren äußere Einflüsse (z. B. Chemikalien-, Wasserkontakt, Sauerstoff, UV-Strahlung, Temperatursprünge) die Eigenschaften des Werkstoffs [321].

Darüber hinaus wird die Alterung auch hinsichtlich **physikalischer oder chemischer Alterungseffekte** eingeteilt. Die Beschränkung, dass keine chemische Veränderung im System auftreten möge, ist das Hauptargument, um zwischen physikalischer und chemischer Alterung zu differenzieren:

- **Physikalische Effekte** verändern somit nicht die chemische Struktur, sondern lediglich den physikalischen Zustand des Polymers (z. B. Entmischung, Spannungsrelaxation, Konformationsänderungen, Nachkristallisation von amorphen Thermoplasten etc.). Die Triebkraft hierfür sind thermodynamisch instabile Zustände, welche relaxieren und in einen stabileren Zustand übergehen [321, 341]. Es gilt zu beachten, dass physikalische Alterungsvorgänge häufig als umkehrbar bezeichnet werden. Dies bedeutet, dass bei geeigneter Wahl der Umgebungsbedingungen eine Rückführung der Eigenschaften in den ungealterten Zustand möglich ist [321]. Es stellt sich jedoch die Frage, wann der Ausgangszustand erreicht ist. Es wird beispielsweise sehr unwahrscheinlich sein, exakt die gleichen Konformationszustände wie zuvor einzustellen. Daher muss die Bezeichnung „umkehrbar“ mit Bedacht gewählt und im Einzelfall näher erläutert werden. In der Regel bezieht sich der Begriff der Umkehrbarkeit auf die effektiven, makroskopischen und nicht auf die mikroskopischen Eigenschaften.
- Bei **chemischen Alterungsprozessen** kommt es z. B. zur Hydrolyse, Oxidation, Degradation des Netzwerks (Aufbrechen von Molekülketten und Netzwerkknoten) oder aber auch zur Netzbildung, Nachkondensation oder Cyclisierung [321, 342]. Auch eine Änderung der optischen Eigenschaften kann durch chemische Alterung bedingt sein. In der Literatur [339, 343] wird z. B. über eine gut sichtbare Gelb-/Orangefärbung von Epoxiden berichtet, die auf der Bildung von Carbonylen basiert, aber dennoch keine messbaren Änderungen anderer makroskopischer Eigenschaften bewirkt [339]. Im Allgemeinen sind die genannten chemischen Alterungsvorgänge nicht umkehrbar [321, 342]. Die Aufteilung in chemische und physikalische Alterungseffekte gilt nicht ohne Ausnahmen, da sich diese Prozesse und ihre Auswirkungen gegenseitig beeinflussen.

Ausgewählte Einflussfaktoren auf die Alterung:**Temperatur:**

Grundsätzlich beschleunigt eine Temperaturerhöhung chemische und physikalische Vorgänge. Beispielsweise wird die Ketten- / Netzwerkbeweglichkeit erhöht, wodurch thermodynamische Ungleichgewichtszustände rascher ausgeglichen werden können. Ebenso bewirkt die thermische Ausdehnung eine Zunahme des Volumens. Liegen Temperaturgradienten im Polymer vor, so kann eine lokale thermische Ausdehnung zu Spannungen und Rissbildung im Polymer führen. Die erhöhte Temperatur bewirkt ebenfalls, dass niedermolekulare Stoffe schneller im Polymer diffundieren, wodurch z. B. auch Entmischungen beschleunigt werden. Auch eine beschleunigte chemische Reaktion mit Stoffen aus der Umgebung (H_2O , O_2) oder ein thermischer Abbau (Kettenspaltung oder Depolymerisation) können auftreten. [321]

Wasser:

Da Wasser in Polymere eindringt und darin diffundiert, ist ein Einfluss auf die Polymereigenschaften nicht zu vermeiden [321, 322, 324, 327, 328, 334-336, 344-347]. In der Literatur wird zwischen zwei Arten von sorbiertem Wasser unterschieden [5, 345, 348]:

- Weil die Triebkraft für die H_2O -Sorption die attraktiven WW (z. B. H-Brückenbindungen) mit den Polymerketten sind, werden die H_2O -Moleküle zunächst die Polymermoleküle solvatisieren.
- Sollte danach noch immer ein Gradient im chemischen Potential des Wassers $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ zur Umgebung vorliegen, dann werden sich auch H_2O -Cluster im freien Volumen bilden, weil die H_2O -Moleküle keinen Platz mehr an den Polymerketten finden. Je nach Größe dieser Cluster kann eine vormals transparente Probe durch die Wassersorption opak werden [349].
- Weder die Solvathülle noch die H_2O -Cluster sind dabei entkoppelt oder statisch. Zwischen beiden Zonen wird es immer einen dynamischen Austausch geben.

Die H_2O -Moleküle zwischen den Polymerketten verringern die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen der Ketten (vgl. Abbildung 9.1), wodurch deren Beweglichkeit in der Regel zunimmt. Dieses Phänomen wird häufig als Weichmachung bezeichnet [321, 336, 346].¹⁵⁸ Dadurch wird z. B. das Auftreten von Relaxationen und Konformationsänderungen gefördert. Die erhöhte Beweglichkeit äußert sich in einer Verschiebung des kalorischen Glasübergangs zu tieferen Temperaturen. Eine Wassersorption kann - je nach Messtemperatur - auch einen reduzierten mechanischen Modul zur Folge haben. Auch mit einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit ist durch die Präsenz von H_2O zu rechnen. Das Ausmaß der Weichmachung hängt maßgeblich von der chemischen Struktur des Polymers / Verbundwerkstoffes ab. Hydrophile Gruppen wie OH- und NH-Gruppen fördern sicherlich die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu sorbiertem Wasser und verstärken somit i. d. R. das Phänomen der Weichmachung [5].

¹⁵⁸ Als seltenes Phänomen existiert auch die „Anti-Weichmachung“ als Gegenteil der Weichmachung. Diese tritt auf, wenn die Solvathülle die Kettenbeweglichkeit einschränkt.

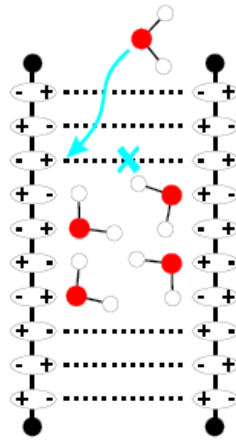


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung der Weichmachung von Polymeren durch H₂O-Moleküle [346]

Des Weiteren kann Wasser durch Hydrolyse auch zu chemischen Änderungen führen (z. B. Kettenbrüche, Depolymerisation). Hierzu zählen auch die Reaktionen mit funktionellen Gruppen, die während der Synthese nicht verbraucht wurden, mit Wasser [321, 326, 347]. Sorbiertes Wasser kann einen weiteren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben, indem mechanische Spannungsfelder im Polymer erzeugt oder abgebaut werden. Feuchtigkeits- bzw. Quellungsgradienten in der Probe (Randschicht versus Probenkern) erzeugen - ebenso wie die Rücktrocknung eines feuchten Polymers - Spannungen im Polymer. Diese Spannungen können, insbesondere wenn sie zyklisch auftreten, zur Schädigung (Riss- oder Porenbildung) führen [5, 321, 328].

Füll- / Funktionsstoffe:

In der Literatur [322, 325, 329-333] wird gezeigt, dass Füllstoffe den Alterungsverlauf von Epoxiden prägen. Es wird von einer Behinderung der physikalischen Alterung berichtet [331], wenn die Füllstoffe die Kettenbewegungen und Konformationsänderungen beeinflussen oder behindern. Bezüglich der mechanischen Eigenschaften [332] wird beobachtet, dass gealterte Verbundwerkstoffe, im Vergleich zum ungefüllten Epoxid, einen niedrigeren Scherfestigkeitsverlust aufweisen. In [331] wird zudem von einer Erhöhung der Temperaturbeständigkeit bei längeren Auslagerungszeiten gesprochen. Darüber hinaus können hydrophobe Füllstoffe die Wasseraufnahme sowie den Sättigungsgehalt an Wasser reduzieren und somit die durch Wasser bedingten Alterungseffekte minimieren [332, 333]. Wenn hydrophile Füllstoffe vorliegen, kann die Wasseraufnahme verstärkt werden. Mittels dielektrischer Spektroskopie wird in [330] ein Einfluss von Füllstoffen auf die Alterung verzeichnet. Während die Temperaturabhängigkeit des Verlustfaktors im ungealterten Zustand für das gefüllte und ungefüllte Epoxid sehr ähnlich ist, wird im gealterten Zustand ein deutlich höherer Verlustfaktor für das Komposit gefunden [330]. Des Weiteren wird berichtet [321], dass Füllstoffe die Diffusion von O₂ beeinflussen können. Eine geeignete Füllstoffwahl kann beispielsweise die Diffusion von Sauerstoff und somit die Oxidation der Epoxidmatrix verlangsamen [321]. Die Zugabe von Füllstoffen kann also auf verschiedene Arten Einfluss auf die Alterung von Epoxiden nehmen. Hierbei spielen mitunter die Art, der Gehalt, die Größe sowie die Verteilung des Füllstoffes eine entscheidende Rolle [322, 329, 330, 332, 333].

Weitere Einflussfaktoren [4, 321, 342]:

Es existieren unzählige Faktoren, welche die Alterung von Polymeren und Verbundwerkstoffen beeinflussen:

- Hierzu zählen beispielsweise der Einfluss von Sauerstoff (z. B. Oxidation), elektromagnetischer Strahlung und chemischen Substanzen (z. B. Lösungsmittel).
- Wenn das Polymer / Komposit als Klebstoff eingesetzt wird (für das hier betrachtete System ist dies durchaus üblich), so nimmt auch das Substrat Einfluss auf die Alterung. Hierbei spielen die chemische Struktur und die Topographie des Substrats sowie mögliche Klebstoff-Substrat-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle.
- Auch diverse mechanische Belastungen können z. B. zur Orientierung von Ketten entlang der Belastungsrichtung, zum Aufbau von mechanischen Spannungsfeldern oder zur Schädigung des Werkstoffes führen.

Die aufgeführten Beispiele sind nur wenige, ausgewählte Alterungsphänomene in Epoxiden. Jedes einzelne Phänomen sollte im Detail näher betrachtet werden, um ein Verständnis der ablaufenden Mechanismen aufzubauen. Dabei muss nicht jeder diskutierte Effekt in jeder Epoxid-Füllstoff Kombination auftreten. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum Wasseraufnahmevermögen sind somit nur eine Komponente bezüglich der Untersuchung der (physikalischen) Alterung.

9.2 Thermische und thermo-oxidative Beständigkeit

Die thermische (in N_2) und thermo-oxidative (in getrockneter Luft) Stabilität der maximal vernetzten Proben wird mittels thermogravimetrischer Analyse analysiert.

Thermische Beständigkeit:

Die Ergebnisse dieser TGA-Experimente **unter Stickstoffatmosphäre** zeigen Unterschiede in der thermischen Stabilität des Bulk-EP und des EP_{nano10} – Abbildung 9.2. Ungefülltes Bulk-EP (rot) beginnt bei etwa 260 °C, sich zu zersetzen. Die Zersetzung des Komposits (blau) beginnt erst bei ca. 280 °C. Wegen der niedrigeren Wärmekapazität und der höhere Wärmeleitfähigkeit des Zeoliths im Vergleich zum Epoxid (s. auch Abschnitt 7.1.4) sollte die thermische Zersetzung des Nanokomposits früher einsetzen als im ungefüllten Bulk-EP. Da die Ergebnisse den umgekehrten Fall zeigen, wird davon ausgegangen, dass der Ursprung der erhöhten thermischen Beständigkeit des Nanokomposits in der strukturellen Veränderung der EP-Matrix unter dem Einfluss der Zeolithpartikel liegt. Die Massenverlustraten (gestrichelte Kurven) zeigen zwei Maxima (= Minima ①, ② der Kurven) für beide Probentypen. Das erste Minimum ① tritt bei 350 °C für das Bulk-EP auf und bei 370 °C für das Komposit. Das zweite Minimum ② erscheint für beide Systeme bei fast der gleichen Temperatur (ca. 400 °C), ist aber beim ungefüllten Bulk-EP ausgeprägter.

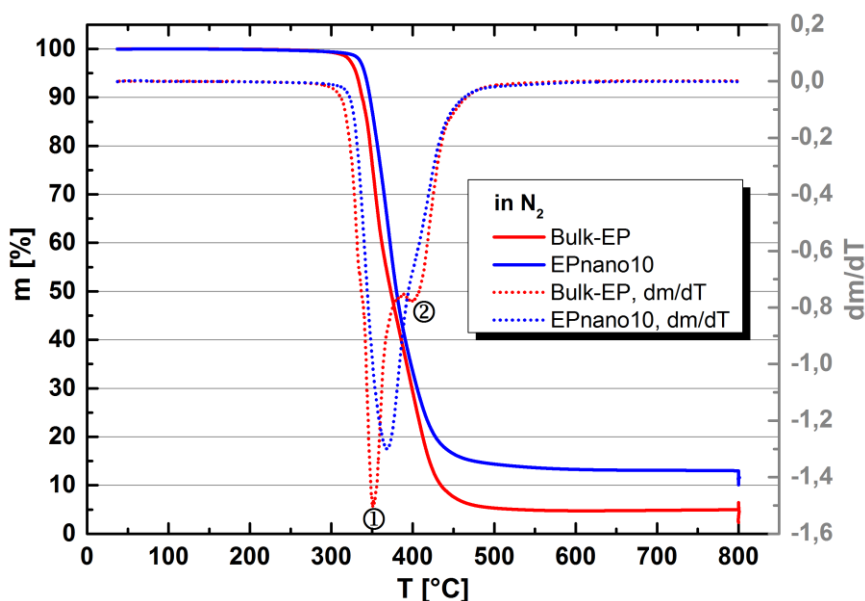


Abbildung 9.2: Thermische Stabilität des maximal ausgehärteten Bulk-EP (rot) und EP_{nano10} (blau)

Ein weiterer Unterschied besteht in der Menge an Rückstand bei 800 °C - Abbildung 9.3. Auf den ersten Blick scheint EP_{nano10} (orange) mehr Rückstände (13,5 m%) als Bulk-EP (grau, 5 m%)

aufzuweisen, allerdings muss noch der Anteil an Zeolithpartikeln (10 m%) abgezogen werden.¹⁵⁹ Die roten Balken in Abbildung 9.3 zeigen das Ergebnis der Subtraktion des Zeolithanteils. Unter Stickstoffatmosphäre verlangsamt der Zeolith zunächst den Massenverlust bis ca. 450 °C. Bei 800 °C beträgt jedoch der EP-basierte Kohlenwasserstoffrückstand 3,5 m% für das Komposit und 5,5 m% für das Bulk-EP (= Verkokung, vgl. auch Abschnitte 7.1.3, 7.2.3 und 7.3.3).

Das **Umschalten von N₂ auf getrocknete Luft bei 800 °C für 10 min** führt für das Bulk-EP zu einem vollständigen Masseverlust aufgrund der Oxidation des Kohlenstoffrückstandes. Für das Komposit bleibt ein weißer Rückstand (ca. 10,5 m%) zurück, der auf die reinen Zeolithpartikel zurückzuführen ist. Die Menge dieses Zeolithrückstands ist reproduzierbar. Dies ist ein Hinweis für die gute Verteilung der Zeolithpartikel in der EP-Matrix auf makroskopischer Skala. Sollten die Partikel nicht gut verteilt sein, dann würde die Rückstandsmenge von Proben zu Probe variieren.

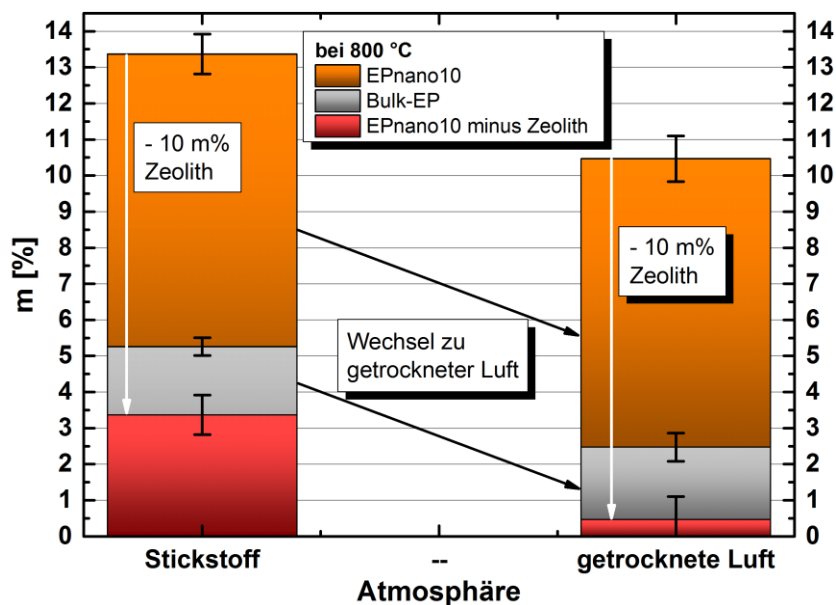


Abbildung 9.3: Rückstände bei 800 °C für Bulk-EP (grau), den Verbundwerkstoff EP_{nano10} (orange) und den EP-basierten Rückstand im Verbundwerkstoff (rot) unter N₂ bzw. getrockneter Luft

Thermo-oxidative Beständigkeit:

Abbildung 9.4 stellt das **thermo-oxidative Verhalten** für Bulk-EP (rot) und gefülltes EP_{nano10} (blau) in getrockneter Luft dar. Der zweistufige Massenverlust zeigt, dass verschiedene Abbau- und Oxidationsprozesse ablaufen. Die Zeolithpartikel modifizieren eindeutig die thermo-oxidative Stabilität, da sich der Massenverlust verbreitert und zu höheren Temperaturen hin verschiebt.

¹⁵⁹ Der Zeolith ist bis zu einer Temperatur von ca. 1000 °C stabil.

Die Massenverlustraten (gestrichelte Kurven) zeigen bei beiden Probenotypen drei Extrema (①, ②, ③). Das erste Minimum tritt für das Bulk-EP (ca. 335 °C) früher auf als für das Komposit (bei 345 °C). Bei beiden Materialien werden das zweite (bei 365 °C) und das dritte Minimum (bei 550 °C) bei den gleichen Temperaturen sichtbar. Wird die Menge der Rückstände bei 800 °C unter getrockneter Luft betrachtet, so werden die gleichen Schlussfolgerungen gezogen, wie für Abbildung 9.3. Das Bulk-EP zersetzt sich fast vollständig und für das Komposit bleibt das weiße Zeolithpulver (10,3 m%) übrig.

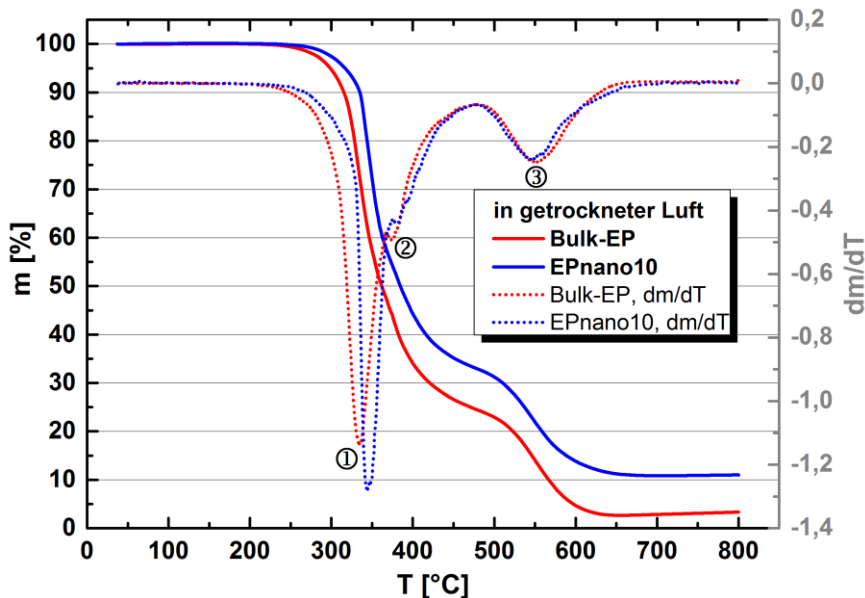


Abbildung 9.4: Thermo-oxidative Beständigkeit des maximal ausgehärteten Bulk-EP (rot) und EP_{nano10} (blau)

Fazit:

Die Zeolithe erhöhen die thermische und thermo-oxidative Stabilität des vernetzten Epoxids.

- Die Unterschiede, die für die thermische und thermo-oxidative Stabilität des maximal ausgehärteten Bulk-EP und EP_{nano10} beobachtet werden, belegen Wechselwirkungen der EP-Matrix mit den Zeolithpartikeln, die die Stabilität des Komposits in beiden Atmosphären leicht gegenüber dem ungefüllten Bulk-EP steigern.
- Die Nanozeolithpartikel bewirken dabei strukturelle Veränderungen der EP-Matrix (verbreiterte TGA-Kurven und Änderung der Peakpositionen).
- Der reproduzierbare Wiedergewinn der Zeolithpartikel nach der Pyrolyse der Kohlenwasserstoffrückstände bei 800°C weist auf eine reproduzierbare Partikelkonzentration auf makroskopischer Skala hin.

9.3 H₂O-Aufnahme und H₂O-Desorption

Die beta-BEA Zeolithpartikel sind hydrophil und sorbieren H₂O (s. Unterkapitel 4.3). In diesem Unterkapitel soll verifiziert werden, ob die porösen Zeolithpartikel Einfluss auf die Wasseraufnahme und -desorption sowie auf die Desorption niedermolekularer Matrixbestandteile nehmen. Um das H₂O-Aufnahmevermögen und dessen Auswirkungen beurteilen zu können, muss die Existenz niedermolekularer Bestandteile im Netzwerk bekannt sein. Solche Strukturen erhöhen die effektive molekulare Beweglichkeit (Weichmachungseffekt) und es ist nicht ausgeschlossen, dass sie das Epoxidnetzwerk verlassen können. Die Absorptions- und Desorptionsuntersuchungen am Bulk-EP und am Komposit dienen als Voruntersuchungen für die Experimente in Unterkapitel 9.4.¹⁶⁰

9.3.1 Triebkraft für die Wasseraufnahme und Wasserdesorption

Ausschlaggebend für die Wechselwirkung von atmosphärischem Wasser mit den Proben (Bulk-EP / EP_{nano10}) ist das chemische Potential des Wassers μ_{H_2O} in Atmosphäre und Probe unter den vorherrschenden Bedingungen. Unterschiede im chemischen Potential des Wassers sind die thermodynamische Triebkraft für die Wasseraufnahme, die Wasserdiffusion innerhalb der Probe und Wechselwirkungen mit der Umgebung. Der Transfer von Wassermolekülen zwischen der Umgebung (hier: flüssiges Wasser bzw. feuchte Luft) und dem Bulk-EP sowie dem Komposit ist dabei von spontaner Natur. Dieser spontane Stofftransport resultiert aus einem Gradienten des chemischen Potentials $\Delta\mu_{H_2O}$ von Wasser in der Umgebung $\mu_{H_2O}^{Umgebung}$ und in der Probe ($\mu_{H_2O}^{Bulk-EP}$ bzw. $\mu_{H_2O}^{Komposit}$). Die H₂O-Moleküle bewegen sich grundsätzlich vom höheren chemischen Potential zum Niedrigeren, also in Richtung des negativen chemischen Potentialgradienten. Wenn sich das höhere chemische Potential in der Umgebung befindet, wird in einem ersten Schritt Wasser aus der Umgebung in die Probe übertreten (Wassersorption). Im nächsten Schritt kommt es zur Wasserdiffusion, also zum Wassertransport innerhalb der Probe (Triebkraft: $\Delta\mu_{H_2O}$). Durch die Lagerung in feuchter Luft bzw. Wasser bei 60 °C soll der Einfluss des chemischen Potentials von Wasser in der Umgebung $\mu_{H_2O}^{Umgebung}$ auf die Wasseraufnahme der Proben unterschieden werden. Nachfolgend wird das chemische Potential des Wassers in der Umgebung (flüssiges Wasser und feuchte Luft) näher betrachtet. Dabei hängt das chemische Potential $\mu_{H_2O}^{Umgebung}(p, T, x_{H_2O})$ [J/mol] von der Temperatur T [K], dem Druck p [Pa] sowie dem Molenbruch x_{H_2O} [-] ab.

¹⁶⁰ Mit dem Prozess der Wassersorption ist auch die Diffusion des aufgenommenen H₂O in den Proben verbunden. Im Verlauf dieses Unterkapitels wird sich zeigen, dass sich Wassersorption, -diffusion und Desorption niedermolekularer Bestandteile überlagern. Eine Trennung dieser Prozesse ist derzeit nicht möglich, weshalb die „reine“ Wasserdiffusion nicht untersucht werden kann. Daher werden **keine H₂O-Diffusionskoeffizienten** bestimmt. Darum beschränkt sich die Betrachtung im Folgenden auf das chemische Potential.

Für die experimentellen Bedingungen ($p, T = \text{const.}$) ergibt sich:

$$\mu_{H_2O}^{Umgebung} = \mu_{H_2O}^0(p, T) + RT \ln a_{H_2O} \quad (9.1)$$

$\mu_{H_2O}^0(p, T)$ = chemisches Potential von reinem Wasser im T und p entsprechenden Aggregatzustand
 R = universelle Gaskonstante 8,314 J/(mol·K),
 a_{H_2O} = Aktivität des Wassers [-]

Während des gesamten Experiments herrscht Atmosphärendruck, weshalb näherungsweise Standarddruck $p = p^0 = 1013,25 \text{ hPa}$ angesetzt wird. Da die Messungen nicht bei einer Standardtemperatur T^0 von 298,15 K (25 °C) stattfinden, sondern bei 60 °C (333,15 K) wird die Temperaturabhängigkeit durch eine lineare Näherung beschrieben (gültig für kleine Temperaturänderungen):

$$\mu_{H_2O}^0(p^0, T) = \mu_{H_2O}^0(p^0, T^0) + \alpha \cdot (T - T^0) \quad (9.2)$$

Mit: $\mu_{H_2O}^0(p^0, T^0) = -237,1 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$ (flüssig) und $\alpha = -188,72 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ [350]
 $\mu_{H_2O}^0(p^0, T^0) = -228,59 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$ (gasförmig)

In den nachfolgenden Experimenten (Abschnitt 9.3.5 sowie 9.4.2) werden das Bulk-EP und EP_{nano10} entweder in reinem, flüssigem H₂O (Immersion) oder in feuchter Luft gelagert, weshalb Gleichung (9.2) für beide Fälle betrachtet wird. Im Falle der Immersion in bidestilliertem, flüssigem Wasser wird dieses als „reines Wasser“ betrachtet, wodurch die Bestimmung des chemischen Potentials von Wasser in der Wasserimmersion durch Gleichung (9.3) gegeben ist. Es folgt:

$$\mu_{H_2O}^{Umgebung = Immersion} = \mu_{H_2O}^0(p^0, T) = -237,1 \cdot 10^3 \text{ J/mol} + \alpha \cdot (T - T^0) \quad (9.3)$$

Somit ergibt sich für eine Temperatur von 333,15 K: $\mu_{H_2O}^{Umgebung = Immersion} = -237,76 \text{ kJ/mol}$.

Diese "Reinheit" gilt nicht für die feuchte Luft, weil der Wasserdampf nur eine Komponente neben den atmosphärischen Gasen wie N₂ und O₂ darstellt. Daher muss der Partialdruck des Wasserdampfes p_{H_2O} in der Luft berücksichtigt werden. Grundsätzlich verhalten sich Gasgemische bei niedrigem Druck und hoher Temperatur annähernd ideal. Mit dieser Annahme lässt sich die Aktivität mit Gleichung (9.4) ausdrücken, wobei $p^0 = 1013,25 \text{ hPa}$ (Standarddruck).

$$a_{H_2O} = a_{H_2O}^{ideal} = p_{H_2O} / p^0 \quad (9.4)$$

Demnach gilt für das chemische Potential des Wassers in der feuchten Luft:

$$\mu_{H_2O}^{Umgebung = \text{feuchte Luft}} = \mu_{H_2O}^0(p^0, T^0) + \alpha \cdot (T - T^0) + RT \cdot \ln \frac{p_{H_2O}}{p^0} \quad (9.5)$$

Der Partialdruck kann aus der gemessenen relativen Luftfeuchtigkeit r . F. [%] berechnet werden (vgl. Gleichung (9.6)). Der Sättigungsdruck von Wasserdampf $p_{H_2O}^{Sättigung}(T)$ hängt dabei von der Temperatur ab und ist in der Literatur nachzulesen [351].

$$p_{H_2O} = \frac{rF}{100} \cdot p_{H_2O}^{Sättigung}(T) \quad (9.6)$$

Unter trockenen Lagerungsbedingungen liegt der gemessene Taupunkt bei ca. -60°C . Dementsprechend herrscht bei -60°C Sättigungsdampfdruck. Der Partialdruck von Wasserdampf p_{H_2O} entspricht somit nach Gleichung (9.6) dem Sättigungsdruck von Wasserdampf - nach [352]: $p_{H_2O}^{Sättigung}(-60^\circ\text{C}) = p_{H_2O} = 1,951 \text{ Pa}$. Für die Lagerung an feuchter Luft bei 60°C wird eine relative Luftfeuchte von 50 % eingestellt. Mit Gleichung (9.6) und dem Sättigungsdampfdruck des H_2O bei $+60^\circ\text{C}$ (aus [352]) resultiert: $50\% \cdot p_{H_2O}^{Sättigung}(60^\circ\text{C}) = p_{H_2O} = 9966,55 \text{ Pa}$. Für die verschiedenen Temperaturen lassen sich mit den Wasserdampfdrücken der Lagerungsbedingungen die chemischen Potentiale kalkulieren. In Tabelle 9.1 sind die Umgebungstemperatur, die relative Luftfeuchtigkeit r . F. sowie das chemische Potential des H_2O für die betrachteten Lagerungsbedingungen zusammengetragen. Zudem sind die Werte für die Präparation im Handschuhkasten (25°C , Taupunkt: -60°C) angegeben. Die Werte für Laborbedingungen (25°C , 50 % r.F.) sind nur als Referenz gelistet, da die Proben der Laboratmosphäre kaum ausgesetzt sind (kurzzeitig für Gravimetrie).

Tabelle 9.1: Werte des chemischen Potentials von Wasser für die entsprechenden Umgebungsbedingungen

Umgebung	T [K]	r.F. [%]	$\mu_{H_2O}^{Umgebung}$ [kJ/mol]
Handschuhkasten	298,15	0,06	-258,66
Laboratmosphäre	298,15	50	-250,30
Feuchte Luft	333,15	50	-241,62
Feuchte Luft	333,15	100	-239,69
Wasserimmersion	333,15	/	-237,76

Anhand dieser Werte wird die signifikante Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Temperatur und der Konzentration der Wassermoleküle in der Umgebung deutlich. Das chemische Potential des Wassers in der feuchten Luft bei 60 °C ist deutlich höher als in der getrockneten Luft des Handschuhkastens bei 25 °C. Am höchsten ist das chemische Potential des Wassers in der Wasserimmersion (60 °C). Im Gegensatz zu $\mu_{H_2O}^{Umgebung}$ ist das chemische Potential des Wassers in den Proben $\mu_{H_2O}^{Probe}$ unbekannt. Daher kann nicht sicher vorhergesagt werden, ob die Lagerungsbedingungen im Handschuhkasten trocken genug sind ($\mu_{H_2O}^{Umgebung} < \mu_{H_2O}^{Probe}$), sodass die Proben während der Aushärtung kein H₂O aufnehmen. Außerdem ist zunächst nicht garantiert, dass die Lagerungsbedingungen (feuchte Luft, Immersion) ($\mu_{H_2O}^{Umgebung} > \mu_{H_2O}^{Probe}$) zu einer signifikanten Wasseraufnahme führen. Dies wird experimentell herausgefunden. Da die Proben in feuchter Luft und in Immersion H₂O aufnehmen (vgl. Abschnitt 9.3.5), muss eine thermodynamische Triebkraft existieren, und es gilt somit vor und während der Wasseraufnahme: $\mu_{H_2O}^{Umgebung} > \mu_{H_2O}^{Probe}$. Weil das chemische Potential des H₂O im flüssigen Zustand höher ist als in feuchter Luft (50 % r.F.), werden höhere thermodynamische Triebkräfte für eine Wasseraufnahme der Probe in der Immersion erwartet. Dabei wird die Umgebung stets als unerschöpfliches, homogenes Wasserreservoir mit einer konstanten Wasserkonzentration (konstantes $\mu_{H_2O}^{Umgebung}$ je Umgebung) betrachtet, wie es die Versuchsbedingungen gewährleisten. Durch die Wassersorption und die anschließende Diffusion von Wassermolekülen in die Proben verändern sich die lokalen Werte von $\mu_{H_2O}^{Probe}$. Sobald der thermodynamische Gleichgewichtszustand $\mu_{H_2O}^{Umgebung}^{thdyn.GG} = \mu_{H_2O}^{Probe}$ in der gesamten Probe erreicht ist, kommt der Wassertransfer zum Erliegen.

9.3.2 Messaufbau und Vorgehensweise

Alle Ergebnisse, die im Rahmen des Unterkapitels 9.3 vorgestellt werden, stammen von Proben (Dicke ≈ 2 mm) aus demselben Ansatz - Probengeometrie in Abschnitt 6.3.4. Die Vernetzungsbedingungen für diesen Ansatz sind in Tabelle 9.2 zusammengefasst.

Tabelle 9.2: Übersicht der Vernetzungsbedingungen des verwendeten Ansatzes für Bulk-EP und EP_{nano10}

	Raumtemperaturvernetzung	Nachvernetzung
Ort	Handschuhkasten „MW“	Handschuhkasten „LD“
Atmosphäre	Getrocknete Luft, Taupunkt -60 °C bis -69 °C	Getrocknete Luft, Taupunkt ca. -55 °C
Temperatur	22 °C bis 25 °C	80 °C
Dauer	7 Tage	7 Tage

Bevor die Versuchsreihe beginnt, werden die einzelnen Proben beschriftet. Außerdem wird für alle untersuchten Proben die Trockenmasse (Referenz) nach der Nachvernetzung bestimmt. Es werden jeweils drei Proben eines Typs (Bulk-EP und Verbundwerkstoff EP_{nano10}) pro Versuchsbedingung gemeinsam in einem Exsikkator gelagert. Dabei wird sichergestellt, dass die Proben mit ihrer Umgebung in Kontakt stehen und sich nicht gegenseitig berühren. Alle Proben werden zu bestimmten Zeitpunkten aus den Exsikkatoren entnommen, gewogen und anschließend weiter im Exsikkator gelagert. Die Probenmasse wird mit einer Präzisionswaage (ABJ 320-4, Kern & Sohn GmbH) durchgeführt. Die Auflösung beträgt $\pm 0,2$ mg. Nachfolgend werden die zeitlich konstanten Lagerungsbedingungen erläutert. Die Reproduzierbarkeit aller Versuche wurde sichergestellt.

- Einige **nachvernetzte Proben (Referenzzustand)** werden verwendet, um die Stabilität der Probenmasse bzw. die *Desorption niedermolekularer Bestandteile an getrockneter Luft* gravimetrisch zu untersuchen. Diese Proben werden im selbstgebauten „Therminator“, einem mit getrockneter Luft gespülten Ofen (Taupunkt: ca. -25 °C), bei 60 °C gelagert und zu bestimmten Zeitpunkten gewogen.
- Zudem werden andere Proben des gleichen Ansatzes genutzt, um die *Wasseraufnahme an feuchter Luft* (50 % relative Luftfeuchte¹⁶¹ bei 60 °C während 21 d) und in *Wasserimmersion* (bidestilliertes Wasser bei 60 °C während 15 d) gravimetrisch zu messen (**wassergesättigter Probenzustand**). Für die Lagerung an feuchter Luft wird eine übersättigte Salzlösung aus NaBr und bidestilliertem Wasser verwendet, um die stabile Luftfeuchte im Exsikkator einzustellen. Dabei wird bei 60 °C vor und während des Versuchs die Stabilität der Luftfeuchte von $(50 \pm 0,3)$ % r. F. mit Hilfe eines Hygrometers (ALMEMO® 2590A,

¹⁶¹ Die relative Luftfeuchte (r. F.) wird in Prozent abgegeben und beschreibt das Verhältnis der tatsächlich enthaltenen zur maximal möglichen Masse an Wasserdampf in der Luft. Dies entspricht dem Verhältnis zwischen absoluter Luftfeuchte und maximaler Luftfeuchte (bei Sättigung) für die gegebene Temperatur und den gegebenen Druck.

Ahlborn) bestimmt. Die übersättigte Salzlösung wird mit einem Magnetrührer permanent umgerührt. Der Versuchsaufbau für die Wasseraufnahme an feuchter Luft ist schematisch in Abbildung 9.5 dargestellt und jener für die Wasserimmersion in Abbildung 9.6.

- Im Anschluss an die Wasseraufnahme bei 60 °C werden *dieselben Proben einer Rücktrocknung* bei 60 °C unterzogen, um herauszufinden, ob im **rückgetrockneten Zustand** die ursprüngliche Probenmasse (Referenzzustand) wieder erreicht wird. Hierzu werden die Proben aus den Exsikkatoren entnommen und bei 60 °C im „Therminator“ getrocknet. Die Probenmasse wird zu ausgewählten Zeitpunkten während der Trocknung überprüft.

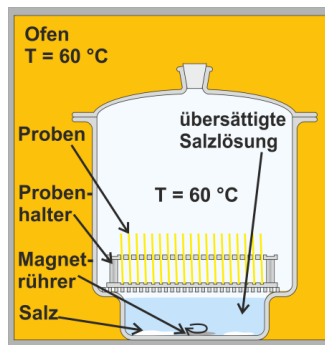


Abbildung 9.5: Schematische Darstellung der Probenlagerung in feuchter Luft im Exsikkator

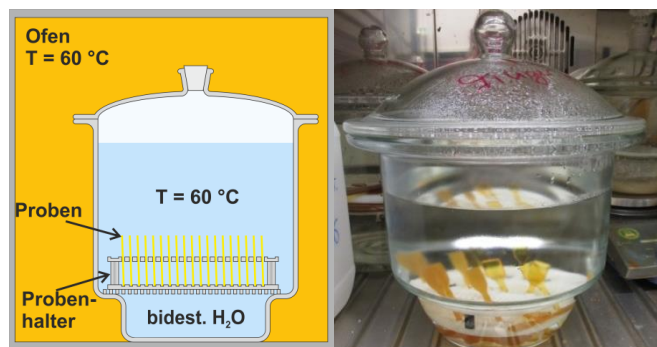


Abbildung 9.6: Probenlagerung in Wasserimmersion: schematisch (links), real (rechts)

Anmerkung:

Eine zu häufige Entnahme der Proben aus dem Exsikkator, v. a. bei fortgeschrittener Versuchsdauer, führt zu einem experimentellen Fehler (vgl. [353-355]). Dieser Fehler resultiert aus der einsetzenden Rücktrocknung der Proben während der Zeit, die benötigt wird, um die Proben zu wägen. Darüber hinaus wird die Luftfeuchtigkeit im Exsikkator bei jedem Öffnen gestört und muss sich anschließend wieder neu einstellen. Daher dürfen die Messzeiten nicht zu nah beieinander liegen und während des Wiegens sollte möglichst wenig Zeit verstreichen. Im Übrigen beeinflussen auch die Vernetzungsbedingungen (Tabelle 9.2) die Wasseraufnahme bzw. die Desorption niedermolekularer Bestandteile (s. Details in [356]). Es werden „möglichst trockene“ Präparations- und Lagerungsbedingungen über den Durchfluss von getrockneter Luft (Taupunkt bei -60 °C) eingestellt.

Bestimmung der Massenänderung:

Die Bestimmung der Massenänderung bis zum Zeitpunkt t erfolgt gemäß Gleichung (9.7). Es wird die Differenz $\Delta m(t)$ aus der Masse der Gesamtprobe m_t zum Zeitpunkt t und der trockenen Ausgangsmasse der Probe m_0 gebildet. Außerdem wird diese Differenz auf die Ausgangsmasse an Epoxid in der Probe m_{EP} normiert. Durch diese Normierung kann der Einfluss des Nanozeoliths auf die Wasseraufnahme herausgearbeitet werden.

$$\frac{\Delta m(t)}{m_{EP}} = \frac{m_t - m_0}{m_{EP}} \cdot 100 [\%] \quad (9.7)$$

Für ungefüllte Bulk-EP Proben ist die Masse zum Zeitpunkt $t = 0$ gleich der Ausgangsmasse an Epoxid - vgl. Gleichung (9.8). Für den Nanokomposit EP_{nano10} muss der Anteil an Zeolithpartikeln berücksichtigt werden, wodurch sich die Ausgangsmasse m_0 mit Gleichung (9.9) beschreiben lässt. Dabei gibt m_{Zeol} die Masse an Zeolithpartikeln im Verbundwerkstoff an. Weil im Komposit ein Massenverhältnis von Epoxidmatrix zu Zeolithpartikeln von 9:1 gewählt wurde, ergibt sich Gleichung (9.10). Dies impliziert, dass Wasser nur von der Epoxidmatrix und nicht von den Zeolithpartikeln aufgenommen wird. Als Folge lässt sich der Zeolitheinfluss auf die Wassersorption deutlicher darstellen.

$$m_0 = m_{EP} \quad (9.8)$$

$$m_0 = m_{EP} + m_{Zeol} \quad (9.9)$$

$$m_{EP} = \frac{9}{10} m_0 \quad (9.10)$$

Die Massenzunahme für gefüllte Proben wird schließlich mit Gleichung (9.11) berechnet. Zur Auswertung wird die Massenänderung (normiert auf m_{EP}) gegen die Messzeit t aufgetragen.

$$\frac{\Delta m(t)}{m_{EP}} = \frac{m_t - m_0}{\frac{9}{10} m_0} \cdot 100 [\%] \quad (9.11)$$

9.3.3 Desorption niedermolekularer Bestandteile an getrockneter Luft

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde in [354, 356] gezeigt, dass die Luftfeuchte während der Nachvernetzung einen signifikanten Einfluss auf den Probenzustand nimmt. Eine schwankende Luftfeuchte führt dabei zu einem schwankenden H₂O-Gehalt in den Proben. Werden die Proben also nicht unter speziell getrockneter Luftatmosphäre, sondern unter Laboratmosphäre bei 80 °C nachvernetzt, so kommt es beim anschließenden Desorptionsexperiment unter getrockneter Luft zu einem dominanten Masseverlust bei beiden Probentypen. In [354, 355] wird dieser Massenverlust zu einem Großteil auf desorbierendes Wasser (Rücktrocknung) zurückgeführt, welches während der NV von den Proben aufgenommen wurde. Unterschiedliche Ausgangszustände der Proben führen also zu einer variierenden Wassersorption und somit zu nicht reproduzierbaren Untersuchungen. Die Kontrolle der Umgebungsfeuchte während der Vernetzung ist somit ein wichtiger Schlüsselfaktor.

Es gibt in [354, 356] jedoch auch einige Hinweise, die für die Desorption anderer niedermolekularer Spezies (außer H₂O) sprechen. Dabei kann es sich um Verunreinigungen aus den Monomeren oder auch um nicht ins Netzwerk eingebundene Struktureinheiten (Mono-, Oligomere) handeln. Dies gilt auch für stöchiometrisch angesetzte Proben, weil ein vollständiger (100 %) chemischer Einbau aller Monomere ins Netzwerk trotz eines stöchiometrischen Ansatzes nicht zwingend gewährleistet ist.

Die nachfolgend diskutierten Ergebnisse stammen von Proben (Dicke: 2 mm), die **unter streng geregelter Luftfeuchte nachvernetzt** wurden (80 °C, Taupunkt ca. -55 °C). Dadurch wird der Wassergehalt in den Proben minimiert. **Direkt nach der siebentägigen NV** werden jeweils drei Proben beider Probentypen (Bulk-EP und EP_{nano10}) **gewogen und anschließend im Ofen bei 60 °C unter getrockneter Luft** (Taupunkt ca. -25 °C) **gelagert**. Während dieser Lagerung im Ofen bei 60 °C unter getrockneter Luft wird zu bestimmten Zeitpunkten die Probenmasse bestimmt. Es wird der Mittelwert von drei Proben eines Probentyps aus demselben Ansatz betrachtet, wobei die Fehlerbalken die Standardabweichung angeben.

Ergebnisse:

In Abbildung 9.7 wird gezeigt, dass beide Probentypen während des Experimentes bei 60 °C über einen Zeitraum von 25 Tagen einen deutlichen Masseverlust aufweisen. Hierbei kann die Desorption von Wasser ausgeschlossen werden, da die Luftfeuchte während der RTV und der NV niedriger war als während der gezeigten Lagerung im Ofen. Somit würde der Gradient des chemischen Potentials eher für eine Wasseraufnahme während des gezeigten Experiments sprechen. Diese Interpretation wird bestätigt, wenn die Ergebnisse aus Abbildung 9.7 mit jenen in [354] verglichen werden. In [354] wurde durch die Desorption von Wasser und ggf. anderen niedermolekularen Stoffen im gleichen Messzeitraum ein nahezu doppelt so hoher Massenverlust des Bulk-EP ($\Delta m = -0,23$ %) und des Komposits EP_{nano10} ($\Delta m = -0,48$ %) dokumentiert. Im hier vorgestellten Fall beträgt der Masseverlust der Proben aufgrund der trockeneren Vernetzungsbedingungen für das ungefüllte Bulk-EP $\Delta m = -0,14$ % (schwarze, ungefüllte Punkte in Abbildung 9.7) und $\Delta m = -0,26$ % für das Komposit

EP_{nano10} (rote Punkte in Abbildung 9.7). Die in Abbildung 9.7 nachgewiesene Desorption wird also durch niedermolekulare Stoffe, *nicht durch Wasser*, hervorgerufen. Die Triebkraft hierfür stellt der chemische Potentialgradient dieser Spezies dar, welcher sich ausbildet, da in der Umgebung die Konzentration der flüchtigen Stoffe gleich Null ist. Welche Spezies im Einzelnen im Netzwerk ungebunden vorliegen, wird im nächsten Abschnitt mit Hilfe der ESI-Massenspektroskopie und der NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die Tatsache, dass die **nachvernetzten** Proben während der **Lagerung bei 60 °C** unter getrockneter Luft eine Desorption niedermolekularer Stoffe aufweisen, lässt zudem den Schluss zu, dass bereits während der vorangegangenen siebentägigen Nachvernetzung **bei 80 °C** niedermolekulare Stoffe aus den Proben desorbierten.

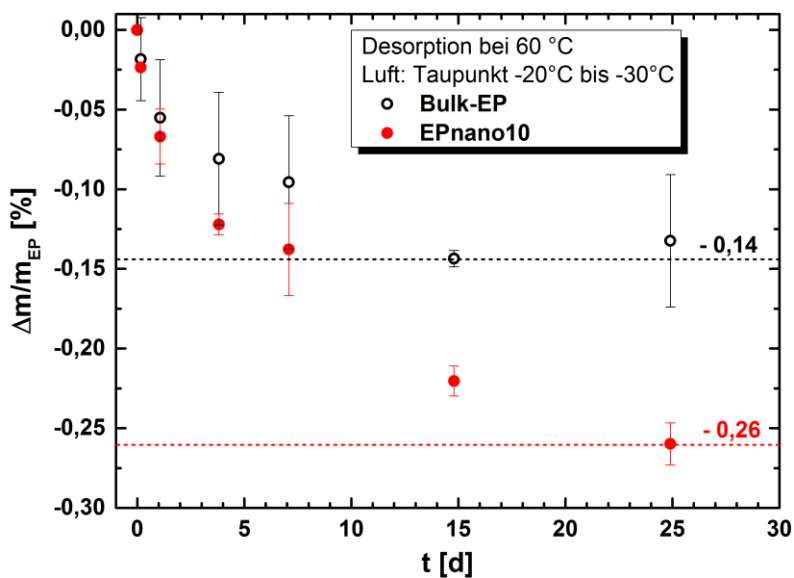


Abbildung 9.7: Normierter Masseverlust des ungefüllten Bulk-EP (schwarz) und des Komposits (rot) (Dicke: 2 mm) während 25 Tagen bei 60 °C in getrockneter Luft (Taupunkt: -25 °C)

Fazit:

Die Kompositproben EP_{nano10} weisen durchweg einen deutlich höheren Masseverlust auf als das ungefüllte Bulk-EP. Dies bedeutet, dass die Zeolithpartikel zweifellos einen Einfluss auf die Vernetzung und die im Netzwerk vorliegenden chemischen Strukturen nehmen: *Die Nanozeolithe führen dazu, dass im Komposit etwa doppelt so viel Masse an volatilen niedermolekularen Stoffen nicht an das Netzwerk gebunden sind wie im ungefüllten Bulk-EP.*

9.3.4 Immersionsexperimente und Desorptionsprodukte in Dichlormethan

Zur Untersuchung der Desorptionsprodukte aus nachvernetztem Bulk-EP und EP_{nano10} wird jeweils eine Probe für 24 Stunden bei Raumtemperatur (25 °C) in jeweils 200 ml CH₂Cl₂ (Dichlormethan) gelagert, um niedermolekulare Stoffe zu extrahieren. Das Aussehen der nachvernetzten Proben vor der Immersion in CH₂Cl₂ ist in Abbildung 9.8 gezeigt. Die Bulk-EP Probe ist üblicherweise gelbtransparent, während der Verbundwerkstoff EP_{nano10} gelb und opak erscheint.

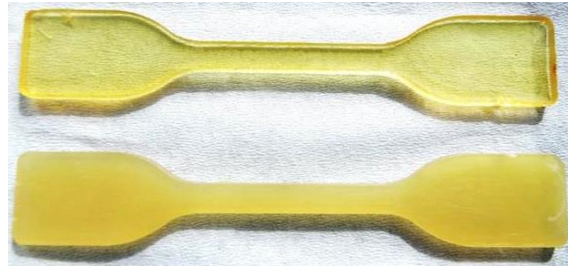


Abbildung 9.8: Nachvernetzte Proben (Dicke: 2 mm) vor der Einlagerung in CH₂Cl₂, oben: Bulk-EP, unten: EP_{nano10}

In Abbildung 9.9 sind die beiden Proben (links: Bulk-EP, rechts: EP_{nano10}) nach der eintägigen Einlagerung in Dichlormethan gezeigt. Das Bulk-EP ist sehr fragil und zeigt viele feine Risse. Der Verbundwerkstoff EP_{nano10} wurde ebenfalls vom Lösungsmittel angegriffen, aber insgesamt zeigt das Komposit die etwas bessere Lösemittelbeständigkeit. Die Anzahl an Rissen im EP_{nano10} ist deutlich niedriger. Dafür sind die einzelnen Risse breiter. Auch wenn die Anzahl an Rissen im Komposit niedriger ist, so können die Zeolithpartikel den Lösemittelangriff dennoch nicht verhindern. In beiden Fällen sind die Proben in mehrere Stücke zerbrochen.¹⁶²

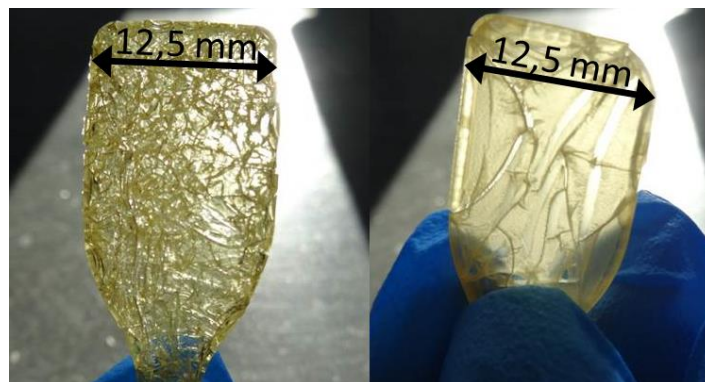


Abbildung 9.9: Geschädigte Proben nach der Einlagerung, links: Bulk-EP, rechts: EP_{nano10}

¹⁶² Auch wenn es wahrscheinlicher ist, dass Mono-, Oligomere und Verunreinigungen gelöst werden, die nicht in das Netzwerk eingebunden sind, so kann trotzdem nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass aus den stark geschädigten Proben kleinere Netzwerkfragmente herausgelöst werden. Dies hängt von der Rissausbreitung auf molekularer Ebene ab.

Nach der Einlagerung wird das Lösungsmittel, welches die Desorptionsprodukte und Probenstücke enthält, über einem Filterpapier abgegossen, damit grobe Bruchstücke der jeweiligen Probe entfernt werden. Anschließend wird das Dichlormethan für die $^1\text{H-NMR}$ -Analyse mit einem Rotationsverdampfer entfernt.¹⁶³ Somit bleiben lediglich die Desorptionsprodukte der jeweiligen Probe zurück, welche mit dem bloßen Auge im Rundkolben zu erkennen sind. Für die ESI-MS Untersuchungen wird das Dichlormethan nicht verdampft.

Es gilt zu bedenken, dass die Desorptionsprodukte in H_2O bzw. feuchter Luft bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ andere sein können, und / oder in anderer Konzentration vorliegen, als dies bei der Einlagerung in CH_2Cl_2 der Fall ist. Dennoch gibt der Versuch einen Überblick über mögliche Desorptionsprodukte und Unterschiede zwischen den Produkten im Bulk-EP und im $\text{EP}_{\text{nano10}}$.

Identifizierung der desorbierten Spezies mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie:

In Abbildung 9.10 ist ein Ausschnitt (8,5 ppm bis 4,5 ppm) der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Desorptionsprodukte aus Bulk-EP (blau) und $\text{EP}_{\text{nano10}}$ (rot) in Deuteriochloroform (CDCl_3) dargestellt. Der Peak bei etwa 7,3 ppm kann dem Lösemittel CDCl_3 zugeordnet werden. Die Zuordnung der einzelnen Peaks zu den H-Atomen der Monomere erfolgt mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der reinen Monomere (Abbildung 5.7 für D.E.R. 332, Abbildung 5.23 für D.E.R. 736 und Abbildung 5.30 für Jeffamine D-230). Die Nummerierung der Wasserstoffatome innerhalb eines Monomers wurde dabei übernommen. Die Farbe grün steht dabei für H-Atome aus der DGEBA-Struktur (D.E.R. 332), orange steht für DGEPEG (D.E.R. 736) und blau steht für den aminischen Härter (Jeffamine D-230).

Die Peaks zwischen 7,3 ppm und 6,5 ppm in Abbildung 9.10 stammen von den H-Atomen (Nr. 5, 6, 11, 12) der aromatischen Phenylenringe im DGEBA. Der Peak bei 7,5 ppm war ebenfalls im Spektrum des D.E.R. 332 zu finden, konnte aber keinem spezifischen H-Atom im DGEBA zugeordnet werden. Da diese Wasserstoffatome nicht an der Reaktion teilnehmen und sich auch in einiger Entfernung zu den reaktiven Oxiranringen befinden, sind diese Peaks nicht spezifisch für die Präsenz von unreaktiertem D.E.R. 332. Es kann sich auch um Peaks von Oligomeren handeln.

Die restlichen Signale zwischen 8,3-8 ppm sowie zwischen 5,5-5 ppm können keinen H-Atomen aus den Monomeren zugeordnet werden. Diese Peaks müssen also von Reaktionsprodukten aus den Monomeren resultieren, die aus dem Bulk-EP bzw. der EP-Matrix des Komposits $\text{EP}_{\text{nano10}}$ desorbierten. Auffällig ist außerdem, dass die scharfen Peaks bei 8 ppm und 5,2 ppm lediglich aus Desorptionsprodukten des Verbundwerkstoffes $\text{EP}_{\text{nano10}}$ resultieren. Dieser Aspekt verdeutlicht, dass nicht die gleichen Produkte aus dem ungefüllten Bulk-EP und dem Komposit desorbieren. *Dies bedeutet also, dass während der Vernetzung unterschiedliche Bausteine in beiden Probenotypen*

¹⁶³ Hierbei kam es zu einer Verunreinigung mit Silikonfett - vgl. Abbildung 9.12.

gebildet werden. Die Zeolithpartikel begünstigen somit die Entstehung bestimmter niedermolekularer Strukturen.

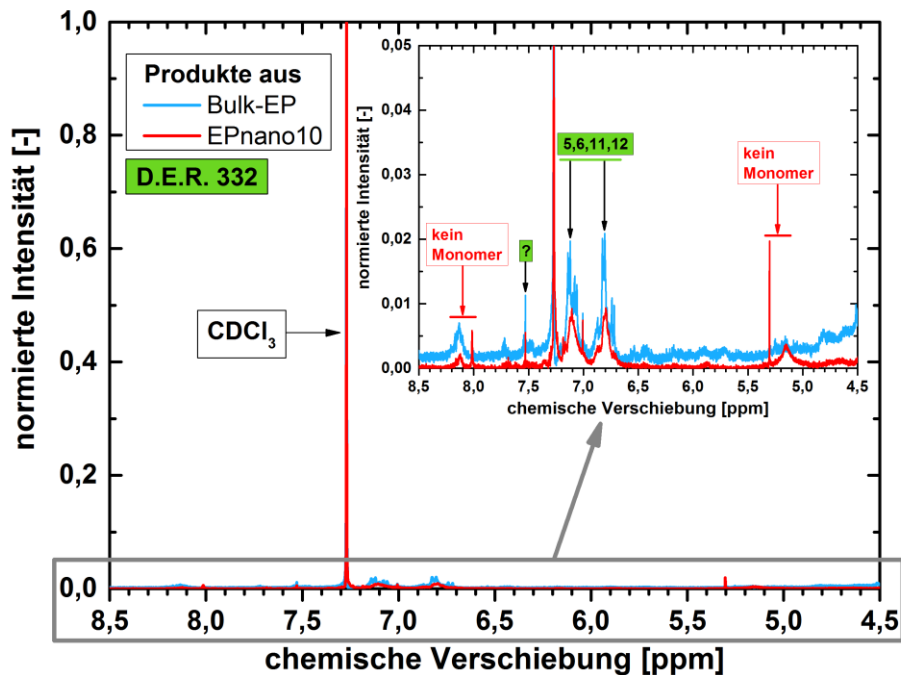


Abbildung 9.10: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren der Desorptionsprodukte aus Bulk-EP und $\text{EP}_{\text{nano10}}$ in Deuteriochloroform (CDCl_3) von 8,5 ppm bis 4,5 ppm chemischer Verschiebung. Normierung auf den CDCl_3 -Referenzpeak: CDCl_3 -Peakintensität = 1

In Abbildung 9.11 wird der Ausschnitt von 4,5-2,5 ppm der ^1H -NMR-Spektren der Desorptionsprodukte aus dem Bulk-EP und $\text{EP}_{\text{nano10}}$ veranschaulicht. Die Produkte aus dem Bulk-EP (blau) und dem $\text{EP}_{\text{nano10}}$ (rot) liefern in diesem Bereich des Spektrums keine eindeutigen Anzeichen für die Desorption unreaktierter Vernetzermoleküle (Amin). Das Spektrum des Bulk-EP zeigt im Bereich von 2,9-2,6 ppm Peaks (vgl. Zoom), die auch in den Spektren der Monomere D.E.R. 332 und D.E.R. 736 bei dieser chemischen Verschiebung zu finden sind – s. Nummerierung der H-Atome / Peaks.

Im Spektrum des $\text{EP}_{\text{nano10}}$ fällt auf, dass im Bereich von 3,0-2,6 ppm Peaks mit einer anderen chemischen Verschiebung und Gestalt zu beobachten sind, als im Bulk-EP (Abbildung 9.11). Dieser Aspekt untermauert die vorangegangene Interpretation, dass die Matrix des Verbundwerkstoffs nicht exakt die gleichen Reaktionsprodukte / Bausteine enthält wie das Bulk-EP. Dies betrifft die Peaks bei 2,96 ppm, 2,89 ppm sowie 2,62 ppm (vgl. $\text{EP}_{\text{nano10}}$). Bei diesen Peaks könnte es sich um die H-Atome der CH_2 -Gruppe des ehemaligen Oxiranringes (Nr. 1 und 16 im D.E.R. 332 bzw. Nr. 1 und 9 im D.E.R. 736) handeln, die durch die Reaktion des Oxiranringes mit einer Aminogruppe eine andere chemische Umgebung besitzen.

Während im Bulk-EP monomere Strukturen nachgewiesen werden, scheinen aus dem Komposit eher nicht-monomere Strukturen zu desorbieren. Ein Hinweis, dass monomeres D.E.R. 332 und

D.E.R. 736 in den Desorptionsprodukten enthalten sind, sind die Peaks bei ca. 3,35 ppm (Nr. 2 und 15) und 3,15 ppm (Nr. 2 und 8), welche durch die CH-Gruppe des Oxiranrings verursacht werden.

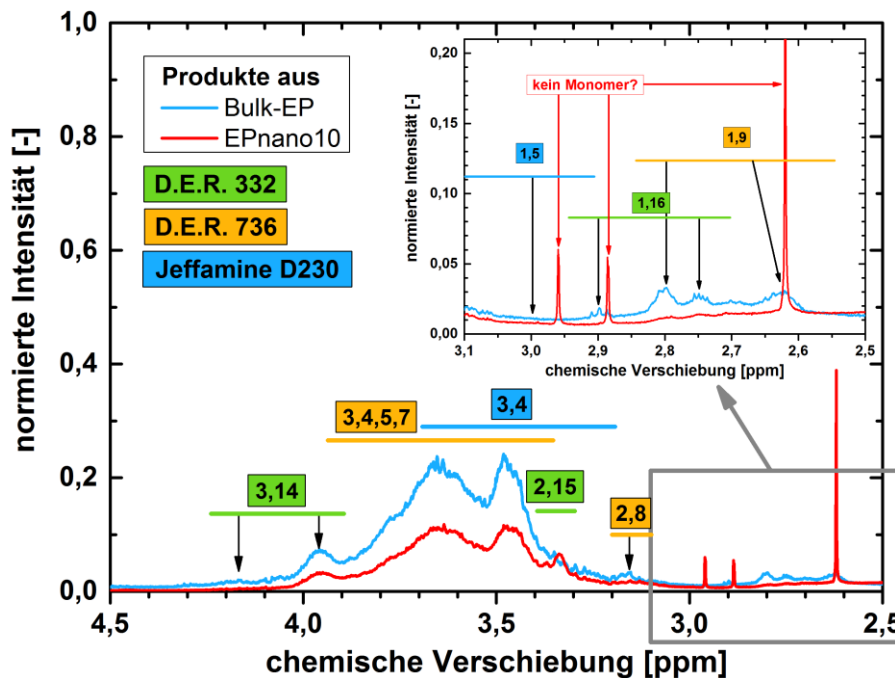


Abbildung 9.11: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren der Desorptionsprodukte aus Bulk-EP und EP_{nano10} in Deuteriochloroform (CDCl_3) von 4,5 ppm bis 2,5 ppm chemischer Verschiebung

In Abbildung 9.12 ist der letzte Ausschnitt (2,5-0 ppm) der ^1H -NMR-Spektren der Desorptionsprodukte aus dem Bulk-EP / EP_{nano10} gezeigt. Am auffälligsten ist in beiden Spektren, dass signifikante Peaks des Vernetzers Jeffamine D-230 (1,4 ppm und 0,9 ppm) zu erkennen sind. Dabei resultiert der Peak bei 1,4 ppm aus den H-Atomen unreaktierter primärer Aminogruppen.

Weiterhin gilt es zu beachten, dass es bei 1,8 ppm im Spektrum der Desorptionsprodukte des Komposits *keinen* Peak gibt - Abbildung 9.12. Dort befand sich in der Nanosuspension aus Jeffamine D-230 und den beta-BEA Zeolithpartikeln ein Signal, welches H-Atomen der primären Aminogruppe zugeordnet wurde, die eine Wasserstoffbrückenbindung zum Zeolith eingegangen sind. Dieser Aspekt ist nicht weiter verwunderlich, da in der hier untersuchten Probe aus Lösungsmittel und Desorptionsprodukten keine Zeolithpartikel enthalten ist. Weiterhin sind in den Spektren *beider Proben* bei 1,15 ppm und ca. 1,6 ppm Peaks zu lokalisieren, die auch in den Spektren der Monomere D.E.R. 332 und D.E.R. 736 existieren. Es handelt sich um H-Atome aus CH_3 -Gruppen, die in der Wiederholeinheit des DGEPEG-Moleküls (D.E.R. 736) bzw. an zentraler Stelle im DGEBA-Molekül (D.E.R. 332) sitzen und nicht an den Vernetzungsreaktionen teilhaben.

Zudem sind in Abbildung 9.12 für beide Proben typen Peaks (ca. 2,2-1,9 ppm und 1,25 ppm) zu sehen, die nicht in den Monomeren / Nanosuspensionen vorkommen und die somit niedermolekulare Verunreinigungen / Reaktionsprodukte aus der Vernetzung darstellen müssen. Außerdem erscheinen

bei ca. 2,36 ppm und 1,95 ppm Peaks, die ausschließlich im Spektrum der Desorptionsprodukte des EP_{nano10} vorliegen. Auch hierbei muss es sich um H-Atome aus Verunreinigungen / Reaktionsprodukten handeln.

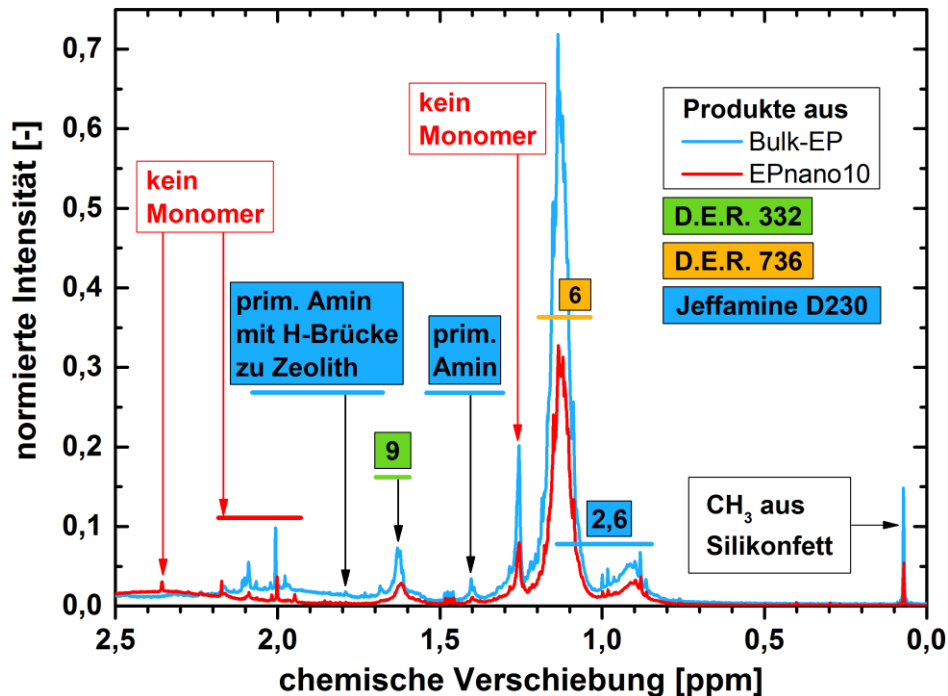


Abbildung 9.12: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren der Desorptionsprodukte aus dem Bulk-EP und EP_{nano10} in Deuteriochloroform (CDCl_3) von 2,5 ppm bis 0 ppm chemischer Verschiebung

Identifizierung der desorbierten Spezies mittels ESI-MS:

In Abbildung 9.13 und Abbildung 9.14 sind die ESI-Massenspektren der Desorptionsprodukte aus dem ungefüllten Bulk-EP (blau) und dem Komposit EP_{nano10} (rosa) in Dichlormethan dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Spektren in zwei Graphen aufgeteilt. Die Beschriftung der einzelnen Peaks entspricht der Zuordnung der einzelnen Strukturen in den ESI-Massenspektren der Monomere (D.E.R.332: Abbildung 5.11, D.E.R. 736: Abbildung 5.26 und Jeffamine D-230: Abbildung 5.33). Für beide Probenotypen ist eine große Anzahl an Messsignalen zu beobachten.

Nachweis der Monomere:

- Die Produkte aus dem Bulk-EP und dem EP_{nano10} beinhalten beispielsweise monomeres DGEBA (grüne Buchstaben „l“ und „n“ für D.E.R. 332).
- Außerdem kann DGEPEG für beide Probenotypen nachgewiesen werden (hellgrüne Buchstaben „l, n“ und „o“ für D.E.R. 736).
- Das monomere Jeffamine D-230 kann im Spektrum der Desorptionsprodukte *des Bulk-EP* an verschiedenen Stellen identifiziert werden (graue Buchstaben „b, ?, c, e, f“ und „i“). Für die

Desorptionsprodukte aus dem *Komposit* ergibt sich bzgl. des Vernetzer-Monomers ein etwas anderes Bild. Insgesamt sind für das Komposit im Vergleich zum Bulk-EP weniger Peaks zu finden, die dem Jeffamine D-230 zugeordnet werden können (graue Buchstaben „b, e“ und „f“). Dennoch enthält auch das Komposit noch monomeren Vernetzer, da dies auch mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Abbildung 9.12) nachgewiesen wurde.

Darüber hinaus werden im ESI-Massenspektrum der Desorptionsprodukte des ungefüllten Bulk-EP generell mehr Signale registriert als im Komposit. Insbesondere die Peaks bei 223 Da, 237 Da, 273 Da, 310 Da, 405 Da, 420 Da sowie 495 Da (rote Beschriftungen) sind nur für das Bulk-EP zu finden. Diese Signale existieren nicht in den Monomerspektren, weshalb es sich um niedermolekulare Reaktionsprodukte aus der Vernetzung handeln muss. An dieser Stelle ist jedoch unklar, welche Produkte desorbieren. Aufgrund des in Abschnitt 3.3.2 erläuterten komplizierten Verhältnisses von Masse, (Mehrfach-)Ladung und sorbierten Ionen konnte keine Zuordnung erfolgen.

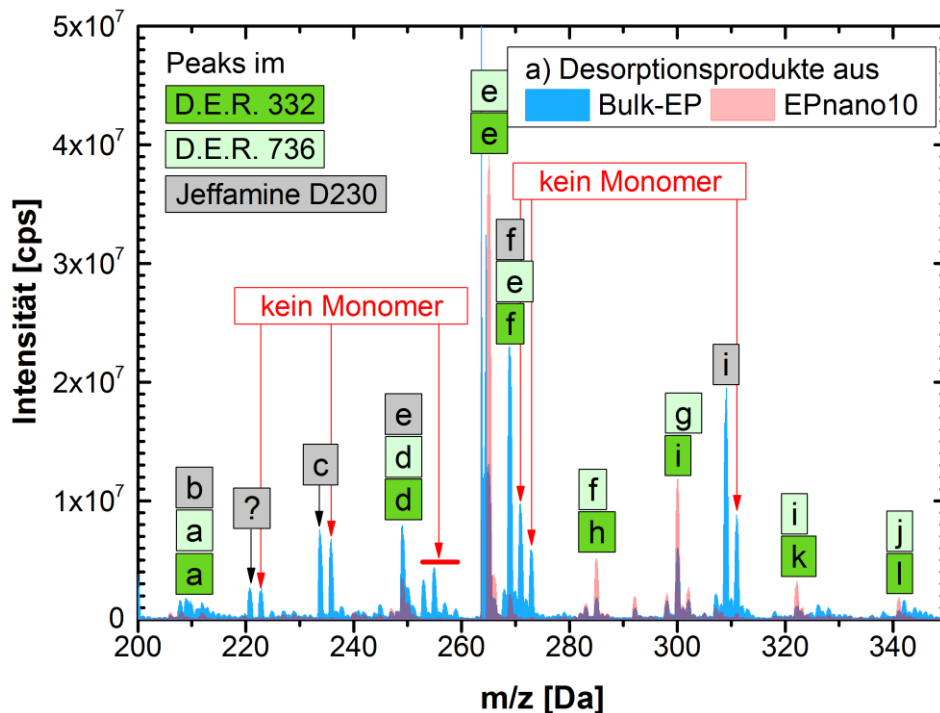


Abbildung 9.13: ESI-Massenspektren der Desorptionsprodukte aus dem ungefüllten Bulk-EP und EP_{nano10} in CH₂Cl₂ im Bereich von 200-350 Da

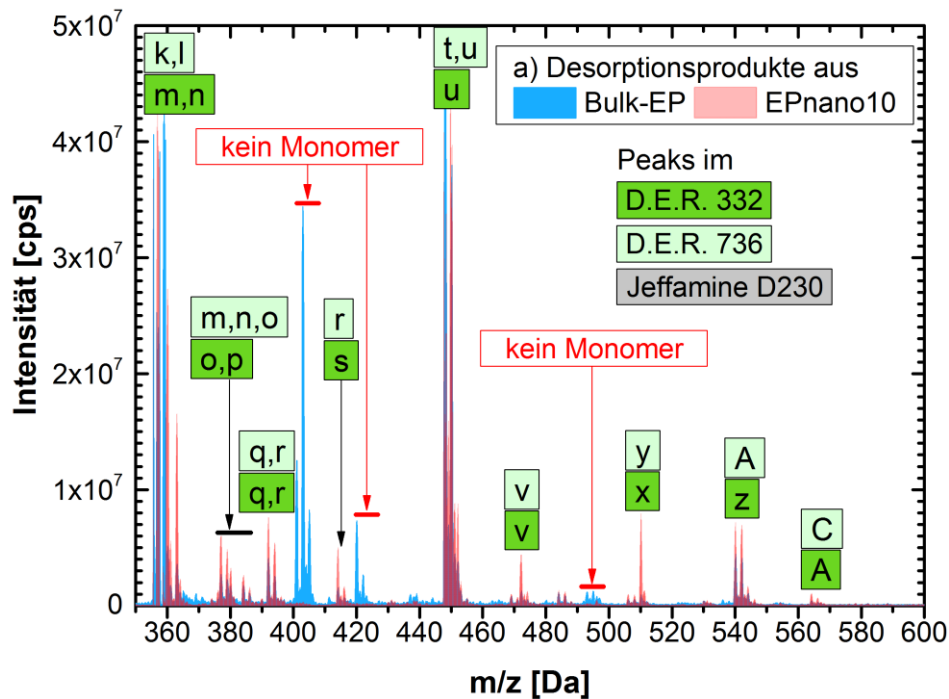


Abbildung 9.14: ESI-Massenspektren der Desorptionsprodukte aus dem ungefüllten Bulk-EP und EP_{nano10} in CH₂Cl₂ im Bereich von 350-600 Da

Fazit:

- Durch die Kombination von ¹H-NMR-Spektroskopie und ESI-MS werden für beide Proben typen desorbierte Monomere (D.E.R. 332, D.E.R. 736 und Jeffamine D-230) sowie desorbierte niedermolekulare Verunreinigungen / Reaktionsprodukte nachgewiesen.¹⁶⁴
- Zudem werden für Bulk-EP und EP_{nano10} gemeinsame und unterschiedliche Reaktionsprodukte ausfindig gemacht. **Der molekulare Aufbau beider EP-Netzwerke weist folglich Unterschiede auf, die durch den Einfluss der beta-BEA Nanozeolithpartikel zu Stande kommen.**

¹⁶⁴ Vorsicht: Von den Intensitäten der ¹H-NMR-Spektren der Desorptionsprodukte sollten keine Stoffmengenvergleiche abgeleitet werden. Schließlich werden nicht die Stoffe *im* Bulk-EP oder Komposit betrachtet, sondern die Produkte der „Auswaschung“ mit einem Lösungsmittel. Die Konzentrationsverhältnisse in den Lösungen müssen also nicht jenen in den Proben entsprechen. Zudem sollte bedacht werden, dass die Desorptionsprodukte für die ESI-MS nicht im Rotationsverdampfer aufkonzentriert, sondern direkt im Immersionsmedium CH₂Cl₂ analysiert wurden. Die NMR-Proben wurden nach dem Rotationsverdampfer in einer geringen Menge an CDCl₃ gelöst und sind daher deutlich konzentrierter.

9.3.5 H₂O-Aufnahme in feuchter Luft und Immersion sowie Rücktrocknung

Mit dem Wissen, dass aus dem nachvernetzten Bulk-EP und EP_{nano10} Stoffe desorbieren, werden die Wasseraufnahme beider Proben typen bei 60 °C (50 % r. F. bzw. Wasserimmersion) sowie die anschließende Rücktrocknung (bei 60 °C) untersucht.

Wasseraufnahme bei 60 °C und 50 % relativer Luftfeuchte sowie Rücktrocknung:

In Abbildung 9.15 ist die Massenänderung, normiert auf die Epoxidmasse in der Probe (Dicke 2 mm), bei 60 °C und 50 % r. F. für das ungefüllte Bulk-EP (schwarze Symbole) und das Komposit EP_{nano10} (rot) dargestellt. Innerhalb des ersten Tages zeigen beide Proben eine Massenzunahme von fast +1,1 m%. Bei der Interpretation gilt es zu bedenken, dass diese Massenänderungen nicht die aufgenommenen H₂O-Mengen repräsentieren, weil simultan ein Massenverlust durch volatile Bestandteile der Proben erfolgt. An dieser Stelle ist es nicht möglich die exakte Menge an Desorptionsprodukten vorherzusagen.¹⁶⁵ Auch wenn dadurch die Messergebnisse der Wasseraufnahme quantitativ verfälscht werden, so kehrt es dennoch nicht den qualitativen Befund um.

Bereits während der ersten 24 h ist schon zu erkennen, dass der Verbundwerkstoff tendenziell mehr Wasser aufnimmt als das ungefüllte Bulk-EP. Nach zwei Tagen erreichen beide Proben typen ein Maximum der Wasseraufnahme, wobei bestätigt wird, dass das *Komposit mehr Wasser aufnimmt* (Massenänderung ca. 1,3 m%) als das Bulk-EP (Massenänderung ca. 1,2 m%). Wird zudem berücksichtigt, dass aus dem Komposit bis zu diesem Zeitpunkt simultan mehr niedermolekulare Stoffe desorbiert sind (Abschnitt 9.3.3), so wird der Unterschied zwischen der Wasseraufnahme des EP_{nano10} und des Bulk-EP noch deutlicher.

Der ähnliche Kurvenverlauf während der ersten 24 h kann darauf zurückgeführt werden, dass die trockenen Proben Wasser aufnehmen, welches aufgrund des hohen Gradienten im chemischen Potential des Wassers primär in der EP-Matrix diffundiert. Die mit der Zeit deutlich werdende erhöhte Wasseraufnahme im EP_{nano10} muss aus dem Einfluss der beta-BEA Zeolithpartikel resultieren, da dies der einzige Unterschied zwischen den Proben ist. Die erhöhte H₂O-Aufnahme kann z. B. auf die hydrophile Zeolithstruktur zurückgeführt werden, wodurch zusätzlich Wasser in der porösen Struktur eingelagert wird. In den Abschnitten 9.3.3 und 9.3.4 wurde außerdem gezeigt, dass die Zeolithpartikel zur Ausbildung von Interphasen führen und somit einen Einfluss auf die in der Polymermatrix enthaltenen Strukturen nehmen. Unterschiede in den molekularen Bausteinen beeinflussen das chemische Potential des H₂O, was die höhere Wasseraufnahme bewirken kann.

¹⁶⁵ Die Desorptionsexperimente in Abschnitt 9.3.3 fanden unter anderen Umgebungsbedingungen statt (60°C, Taupunkt ca. -25 °C). Dennoch liefert der dort beobachtete Massenverlust von etwa -0,02 m% während der ersten 24 h einen groben Anhaltspunkt für die Menge an desorbierenden Stoffen. Für künftige Arbeiten sollte eine geeignete Vorgehensweise ausgearbeitet werden, um die Prozesse der Desorption niedermolekularer Netzwerkbestandteile und die Wasseraufnahme voneinander zu trennen. Auch ein Rücktrocknen der Proben und eine anschließende, erneute Untersuchung der Wasseraufnahme bei den gleichen Bedingungen könnten die Deutung vereinfachen.

Nach Erreichen des Maximums ist für beide Probenarten ein Masseverlust zu beobachten (0,3 m% innerhalb 15 d). Dieses Phänomen, welches parallel zur Wasseraufnahme abläuft, wird auf die Desorption niedermolekularer Bestandteile, die nicht in das Netzwerk eingebaut sind, zurückgeführt. Es besteht also die Möglichkeit, dass weiterhin eine Wasseraufnahme erfolgt, die jedoch durch den Verlust volatiler Netzwerkbestandteile maskiert wird. In Abschnitt 9.3.4 wurde für Bulk-EP und EP_{nano10} gezeigt, dass die Proben noch unreaktierte Monomere, Verunreinigungen aus den Monomeren sowie Reaktionsprodukte (z. B. Oligomere) enthalten, die aus den Proben desorbieren. Durch die Desorption derartiger Bestandteile ändert sich die chemische Umgebung des sorbierten Wassers. Dieser Prozess hat eine Änderung des chemischen Potentials des Wassers zur Folge. Daher sind unterschiedliche Szenarien denkbar. Je nachdem in welche Richtung sich das chemische Potential verändert, kann dies eine verstärkte oder abgeschwächte Wasseraufnahme bzw. -desorption bewirken. Es ist auch möglich, dass es infolge der Desorption von Matrixbausteinen zu einer Desorption von H₂O kommt. Welcher Zustand sich letztlich einstellt, hängt von der Entwicklung des chemischen Potentials des Wassers ab.

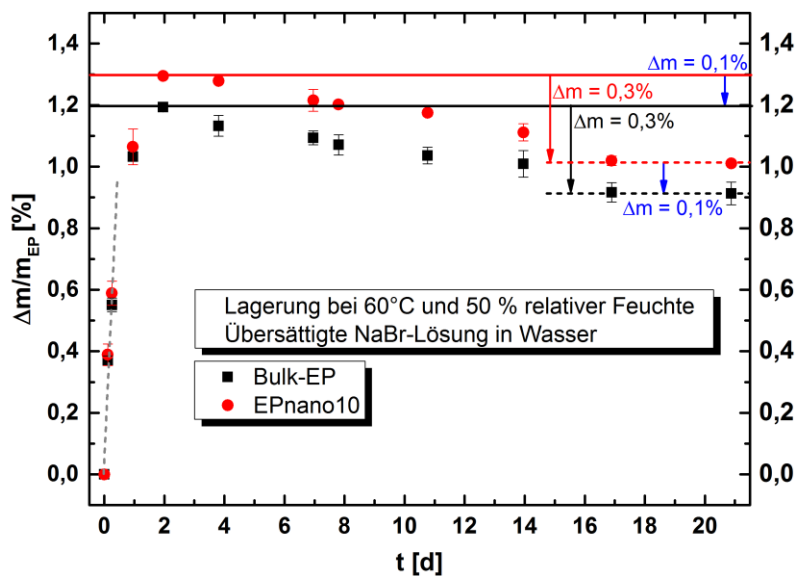


Abbildung 9.15: Wasseraufnahme des Bulk-EP und des Komposits EP_{nano10} (Dicke: 2 mm) bei 60 °C und 50 % r. F.

Sobald für die gegebenen Bedingungen der Gleichgewichtszustand erreicht ist, sollte eine konstante Masse (Plateauwert) zu verzeichnen sein. In Abbildung 9.15 erscheinen die Probenmassen beider Probenarten nach 17 d und 21 d konstant, weshalb sich die Frage stellt, ob bereits ein endgültiger Plateauwert erreicht wurde. Für zukünftige Untersuchungen wäre es daher interessant, die weitere Entwicklung der Kurven bei längerer Messdauer zu untersuchen.

Abbildung 9.16 zeigt den Masseverlauf jener Proben während der Rücktrocknung (60 °C, Taupunkt ca. -25 °C), welche zuvor bei 50 % r. F. gelagert wurden. Es ist zu erkennen, dass beide Probentypen innerhalb des ersten Tages der Rücktrocknung einen starken Masseverlust zeigen, wobei die Probenmasse bereits innerhalb dieser Zeit unter den Ausgangswert der nachvernetzten Proben fällt. Nach 20 Tagen Rücktrocknung lässt sich für das Bulk-EP (schwarze Symbole) ein Masseverlust von 0,34 % im Vergleich zur Ausgangsmasse feststellen. Für das Komposit EP_{nano10} (rot) ist der Massenverlust mit 0,44 % noch höher. Dies verdeutlicht erneut (vgl. auch Abschnitt 9.3.4), dass Unterschiede im Aufbau der EP-Matrix beider Probentypen existieren. Die Wechselwirkungen des Zeoliths mit den Monomeren und den Reaktionsprodukten während der Vernetzung verursachen die Existenz anderer Bausteine in der EP-Matrix. Die Rücktrocknung könnte zukünftig verlängert werden, um zu überprüfen, ob sich nach 20 Tagen ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat.

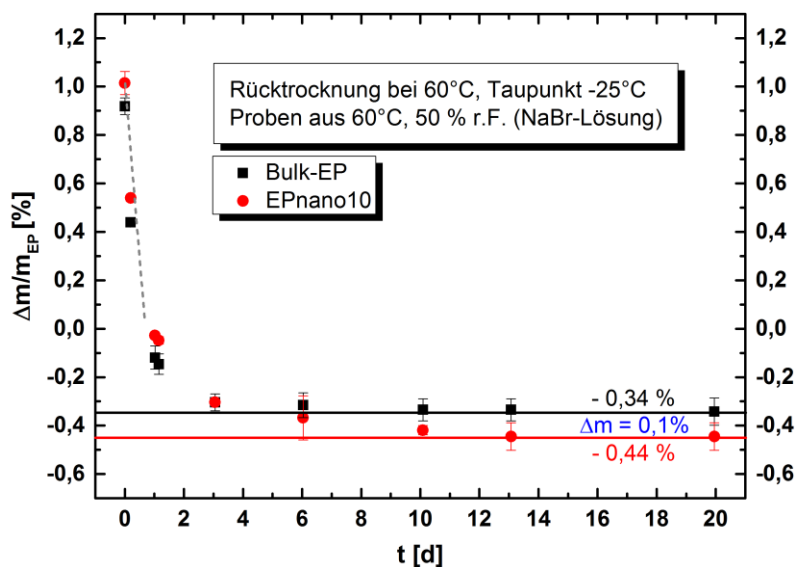


Abbildung 9.16: Rücktrocknung des Bulk-EP und des Komposits EP_{nano10} (Dicke: 2 mm) bei 60 °C

Wasseraufnahme bei 60 °C in H₂O-Immersion sowie Rücktrocknung:

In Abbildung 9.17 ist die normierte Wasseraufnahme des Bulk-EP und des Komposits EP_{nano10} (Probendicke jeweils 3 mm) bei 60 °C in Wasserimmersion über einen Zeitraum von ca. *240 Tagen* dargestellt. Innerhalb der ersten zehn Tage werden mehr Messpunkte aufgenommen als unter feuchter Luft, da beide Probentypen in der Wasserimmersion schnell große Mengen an H₂O aufnehmen. Die höhere Anzahl an Messungen ist in diesem Fall unkritisch, da die Lagerungsbedingungen in flüssigem Wasser weniger störanfällig sind (permanenter Wasserkontakt und kleine Temperaturschwankungen $\pm 0,3$ K). Lediglich während der gravimetrischen Messungen kann eine leichte Rücktrocknung eintreten, weswegen dieser Zeitraum möglichst kurz (maximal 2 min) gehalten wird.

Das Bulk-EP (schwarze Symbole in Abbildung 9.17) erreicht bei einer Probendicke von 3 mm nach ca. zehn Tagen ein Maximum und zeigt zu diesem Zeitpunkt eine Massenzunahme von ca. 4,6 m%, was deutlich höher ist als bei 50 % r. F. (ca. 1,04 m% nach 10 d, Probendicke: 2 mm). Anschließend lässt sich für das Bulk-EP, ähnlich wie unter 50 % r. F. ein leichter Massenverlust verzeichnen (bis ca. 60 d nach Messstart). Nach 60 d in Wasserimmersion nimmt die Probenmasse wieder zu und liegt nach ca. 150 d über dem bis dahin gültigen Maximalwert von 4,6 m%. Nach 240 d Tagen wurde die Messung trotz weiterhin ansteigender Probenmasse abgebrochen und die Rücktrocknung bei 60 °C und 15 % r. F. für 21 d eingeleitet. Durch die Rücktrocknung wird die Desorption niedermolekularer Bestandteile während der Wasseraufnahme deutlich. Während des durchgeführten Experiments haben die Bulk-EP Proben im Vergleich zur ihrer Ausgangsmasse 0,6 m% an Masse verloren.

Im Vergleich zum Bulk-EP sind die Fehlerbalken der Messpunkte des Komposits (rote Symbole in Abbildung 9.17) etwas größer, was aus einem leicht unterschiedlichen Zeolithgehalt und etwas variierender Verteilung der Nanopartikel in den Proben resultieren kann. Während der ersten zehn Messtage ist zu erkennen, dass der Verbundwerkstoff mehr Wasser aufnimmt als das ungefüllte EP. Diese Beobachtung wird mit fortschreitender Messdauer immer deutlicher. Dabei ist auch festzustellen, dass die Massenzunahme (> 10 d) nicht linear verläuft. Nach 241 d in Wasserimmersion bei 60 °C haben die Kompositproben ca. 6,8 % an Masse zugenommen. Die Desorption niedermolekularer Bestandteile, die parallel zur Wasseraufnahme abläuft (Zoom in Abbildung 9.17: „Delle“ in den Kurven), wird insbesondere durch die anschließende Rücktrocknung bei 60 °C (Dauer: 21 d bei 15 % r. F.) offenbart. Insgesamt hat das EP_{nano10} 1 % an Masse durch die Desorption von Matrixbestandteilen verloren. Dieser Wert liegt deutlich höher als für das ungefüllte Bulk-EP (0,6 m%) und bestätigt folglich die Ausbildung strukturell unterschiedlicher EP-Netzwerke durch die Anwesenheit der Zeolithpartikel.

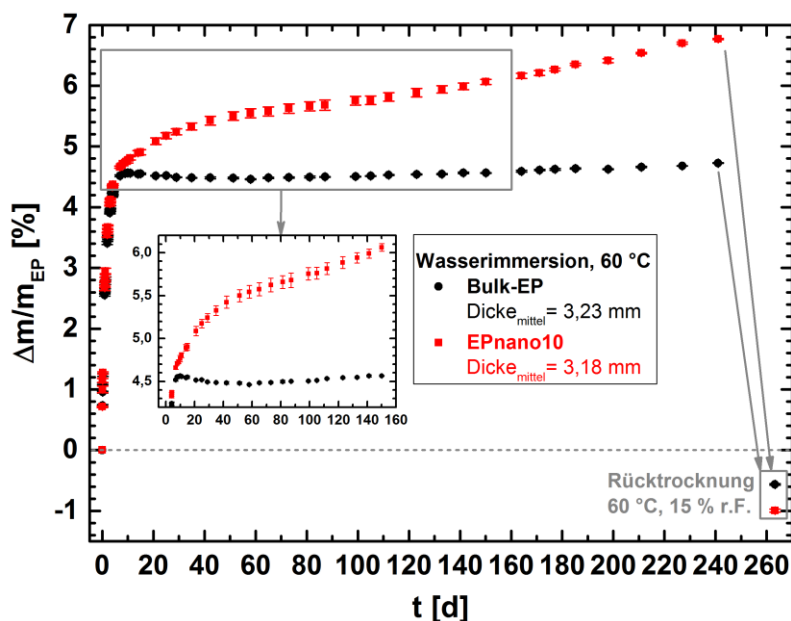


Abbildung 9.17: Wasseraufnahme des ungefüllten Bulk-EP und des Komposits EP_{nano10} bei 60 °C in Wasserimmersion

Fazit:

- Bulk-EP und das Komposit EP_{nano10} nehmen wegen des höheren $\Delta\mu_{H_2O}$ in der Wasserimmersion mehr H₂O auf, als unter feuchter Luft.
- Zudem sorbiert das EP_{nano10} deutlich mehr Wasser als das ungefüllte Bulk-EP. Dies resultiert aus dem hydrophilen Charakter des Zeoliths und aus der durch die Zeolithpartikel modifizierten Struktur der Polymermatrix. Durch diese Mehrphasigkeit des Komposits gibt es nicht nur ein μ_{H_2O} im Komposit. Dies ist ein bedeutender Unterschied zum ungefüllten Bulk-EP, welcher die beobachteten Differenzen zwischen beiden Proben typen erklärt.
- Obendrein desorbieren aus beiden Proben typen bei gleicher Umgebungstemperatur mehr Stoffe in der Wasserimmersion als unter feuchter Luft. Dies wird durch die Rücktrocknung beider Proben typen deutlich. Dies zeigt ferner, dass die löslichen Komponenten (erwartungsgemäß) hydrophil sind, denn andernfalls würden sie sich besser in trockener bzw. feuchter Luft lösen (vgl. Werte für $\frac{\Delta m}{m_{EP}}$).
- Außerdem gilt: Weil EP_{nano10} stets mehr Material verliert als das ungefüllte Bulk-EP, sind die chemischen Potentiale dieser Komponenten im EP_{nano10} negativer und somit die Aktivitäten kleiner ($\mu_i^{EP_{nano10}} < \mu_i^{Bulk-EP}$ und $a_i^{EP_{nano10}} < a_i^{Bulk-EP} < 1$).
- Zudem sind die WW-Zustände und somit das chemische Potential der niedermolekularen Spezies vom Gehalt an sorbiertem Wasser abhängig.
- Darüber hinaus wird auch die Beweglichkeit des EP-Netzwerkes und der niedermolekularen Stoffe mit steigendem Wassergehalt erhöht (vgl. auch Unterkapitel 9.4), was ebenfalls einen Einfluss auf die (De)Sorptionsprozesse nehmen wird.

Die beobachteten Effekte ergeben sich gewiss aus dem Zusammenspiel der hier beschriebenen Triebkräfte.

9.4 Auswirkungen der physikalischen Alterung des Bulkpolymers und Komposits

Epoxidbasierte Polymere und Verbundwerkstoffe werden in unterschiedlichen Anwendungsgebieten (Automobilindustrie, Aeronautik, Mikroelektronik, Schiffbau [322, 357, 358]) verschiedensten Umwelteinflüssen ausgesetzt. Die dort vorherrschenden Umgebungsbedingungen wirken sich auf die Eigenschaften des Werkstoffes aus und führen zu Veränderungen im Polymer, die durch verschiedene Alterungsmechanismen hervorgerufen werden [321].

Im Folgenden werden die Auswirkungen der *physikalischen* Alterung (d. h. Ausschluss von chemischer Alterung) des ungefüllten Bulk-EP sowie des Komposits EP_{nano10} charakterisiert. Dabei soll auch herausgefunden werden, inwiefern die Zeolithpartikel die physikalische Alterung des Epoxidnetzwerkes beeinflussen.

Ziel und Vorgehensweise:

Die Ergebnisse zur Wasseraufnahme und Desorption niedermolekularer Bestandteile aus Unterkapitel 9.3 dienen als Grundlage für die in diesem Unterkapitel getroffenen Entscheidungen (s. auch [353, 354, 356]).

Die maximal vernetzten Proben werden in *drei verschiedenen „Umgebungen“* untersucht:

- Zunächst wird der ungealterte Zustand der nachvernetzten, trockenen Proben des Bulk-EP und EP_{nano10} untersucht. Diese Ergebnisse dienen als Referenzzustand für die nachfolgenden Alterungsuntersuchungen. Außerdem ermöglichen diese Untersuchungen die Diskussion des Zeolitheinflusses auf die ungealterte Polymermatrix.
- Bulk-EP und EP_{nano10} werden sieben Tage bei 35 °C bzw. 70 °C an mit Wasser gesättigter Luft (100 % r. F.) gelagert. Durch den Vergleich der Eigenschaften von Bulk-EP und EP_{nano10} wird der Zeolitheinfluss auf die wasserbedingte Alterung der Polymermatrix deutlich.
- Anschließend wird auch die Rücktrocknung der Proben charakterisiert. Dafür werden die wassergesättigten Proben bei 35 °C bzw. 70 °C sieben Tage in einem mit getrockneter Luft gespülten Ofen gelagert (Taupunkt ≈ -25 °C). Dieser Untersuchungsschritt ist notwendig, um beurteilen zu können, ob es sich um eine *physikalische* Alterung (Ausschluss chemischer Reaktionen) handelt. Zudem wird durch den Vergleich des Bulk-EP und EP_{nano10} der Einfluss der Zeolithpartikel auf die Polymermatrix nach der Alterung identifiziert.

Die Massenänderungen während der Wassereexposition und der Rücktrocknung werden gravimetrisch verfolgt. Die Charakterisierung der Proben erfolgt in allen Zuständen hinsichtlich des kalorischen Glasübergangs (DSC), der chemischen Struktur (IR-Spektroskopie) und dem mechanischen Verhalten (isothermer, uniaxialer Zugversuch).

9.4.1 Lagerungsstabilität in getrockneter Luft bei Raumtemperatur

Die Lagerungsstabilität im mit getrockneter Luft gespülten Handschuhkasten (Taupunkt -60 °C) des Bulk-EP und des Komposits EP_{nano10} wird 14, 28, 42, 56 und 77 Tage nach der Nachvernetzung anhand des kalorischen Glasüberganges (GÜ) überprüft.¹⁶⁶ In Abbildung 9.18 sind die Parameter des GÜ für beide Probenotypen dargestellt. Die Anfangstemperaturen (T_{gA} bei ca. 20 °C) und das Ende des Glasübergangs (T_{gE} bei ca. 60 °C) sind trotz leichter Fehleranfälligkeit bei der Auswertung als konstant anzusehen. Dies gilt auch für die Glasübergangstemperatur T_g (grün markierter Bereich).

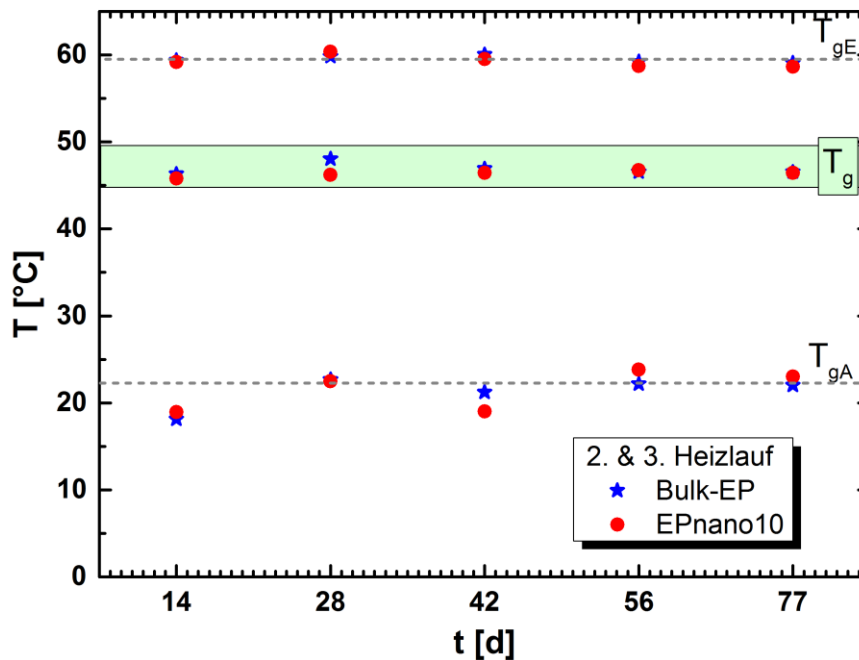


Abbildung 9.18: Parameter des Glasübergangs (im 2. und 3. Heizlauf) über die Lagerungszeit nach der Nachvernetzung. Die Fehlerbalken sind kleiner als die Symbole.

Fazit:

Bei gleichbleibenden Lagerungsbedingungen (RT, Taupunkt der getrockneten Luft: -60 °C) bleibt der kalorische Glasübergang im Bulk-EP und im EP_{nano10} innerhalb 77 Tagen vergleichbar und unverändert. Der Zeolith beeinflusst also die Lagerungsstabilität des Komposits nicht.

¹⁶⁶ Es werden drei Zyklen aus Heiz- und Kühllauf (-90 °C bis 200 °C mit $\pm 10\text{ K/min}$) durchgeführt. Die Messkurven können in [243] eingesehen werden. Der erste Heizlauf gewährleistet die Relaxation möglicher Eigenspannungen und die Desorption von ggf. sorbiertem Wasser. Somit sind der zweite und dritte Heizlauf frei von der Vorgeschichte und zeigen einheitlichere Ergebnisse. Die Probenmasse beträgt $(5 \pm 0,5)\text{ mg}$.

9.4.2 Gravimetrische Messungen

Neben dem nachvernetzten, trockenen Bulk-EP und EP_{nano10} (taillierte Zugproben, Abbildung 6.32) werden wassergesättigte und rückgetrocknete Proben untersucht. Zur Wasseraufnahme werden die Proben bei 100 % r. F. im Ofen bei 35 °C bzw. 70 °C gelagert - vgl. Abbildung 9.19. Der Versuchsaufbau orientiert sich an jenem aus Abschnitt 9.3.2. Allerdings befindet sich unterhalb der Proben keine Salzlösung, sondern ein Reservoir aus bidestilliertem H₂O, wodurch sich eine relative Luftfeuchte von 100 % im Exsikkator einstellt. Vor Versuchsbeginn werden die Massen aller trockenen Proben (Präzisionswaage, Auflösung ± 0,2 mg) bestimmt. In definierten Zeitabständen werden die Proben aus dem Exsikkator entnommen und gewogen.

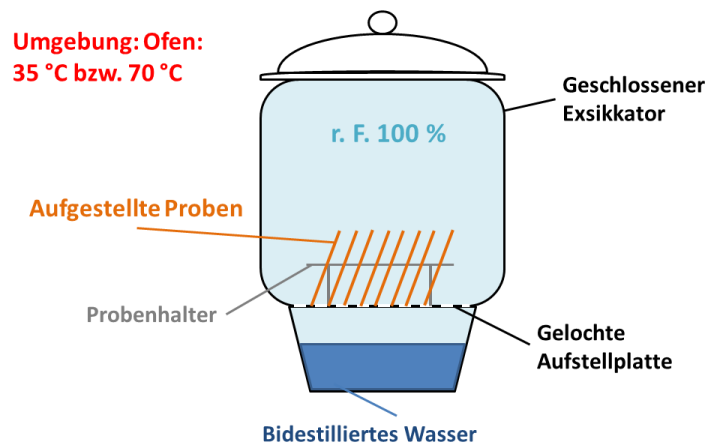


Abbildung 9.19: Schematischer Aufbau des Wassersorptionsexperiments bei 35 °C bzw. 70 °C unter 100 % r. F. [355]

Ob die durch H₂O ausgelösten Alterungseffekte von dauerhafter Natur sind, wird an rückgetrockneten Proben untersucht. Dazu wird ein Trocknungsofen (Taupunkt ca. -25 °C) verwendet, welcher dieselbe Temperatur (35 °C oder 70 °C) aufweist, wie das vorangegangene Sorptionsexperiment. Der Masseverlust wird ebenfalls gravimetrisch bestimmt. Die Messreihe der Rücktrocknung knüpft direkt an die Wasseraufnahme an, weshalb die Massenänderung $\Delta m(t)$ nicht gleich Null gesetzt wird. Der Ausgangswert m_0 entspricht also weiterhin dem Ausgangswert der ursprünglich trockenen Probe und auch $t = 0$ stellt den Start der *Wasserexposition* dar.

In Abbildung 9.20 sind die relative Masseänderung bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit sowie bei Rücktrocknung gegenüber der Alterungszeit bei 35 °C gezeigt. Die grauen und schwarzen, ungefüllten Symbole sind die Messpunkte des ungefüllten Bulk-EP. Die grünen, gefüllten Symbole sind die Messpunkte des Komposits EP_{nano10}. Die Berechnung von $\Delta m/m_{EP}$ erfolgt gemäß den Angaben in Abschnitt 9.3.2. Aus jedem Ansatz (1, 2, 3) wurde jeweils eine Probe jedes Probenotyps für die Darstellung in Abbildung 9.20 gewählt, da bei den gravimetrischen Untersuchungen der Wasseraufnahme bzw. der Rücktrocknung *kein* Ansatz Einfluss beobachtet wurde - vgl. [355].

Bei **35 °C und 100 % r. F.** erreicht das Bulk-EP nach zehn Tagen eine scheinbare Sättigungskonzentration von $4,19 \pm 0,07$ m% und für das Komposit EP_{nano10} stellt sich nach zwei Wochen eine scheinbare Sättigungskonzentration von $4,82 \pm 0,06$ m% ein (Abbildung 9.20). Es zeigt sich also, dass die Wasseraufnahme durch die Präsenz der beta-BEA Zeolithpartikel deutlich erhöht ist. Dies zeigten bereits die Ergebnisse in Abschnitt 9.3.5. Auch die „scheinbare“¹⁶⁷ Sättigungszeit (Bulk-EP: 10 d, EP_{nano10}: 14 d) ist für die Kompositproben im Vergleich zum Bulk-EP erhöht.

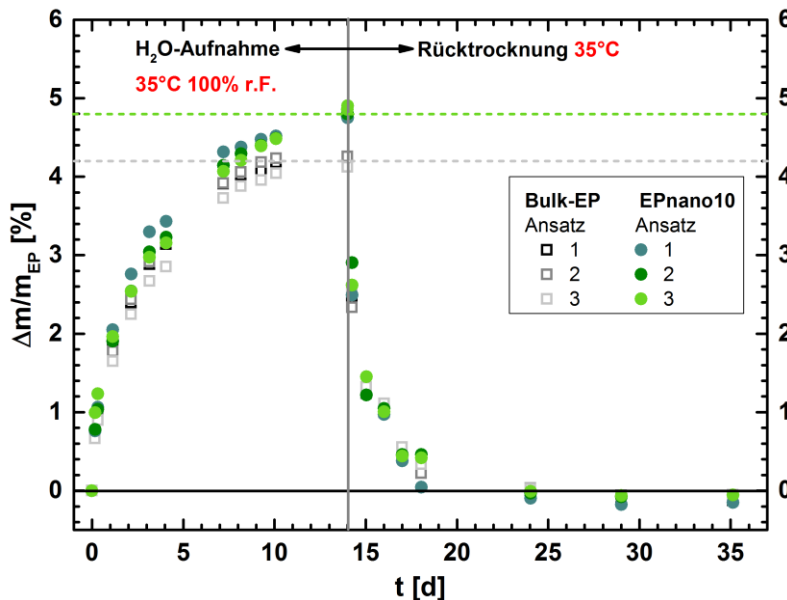


Abbildung 9.20: Wasseraufnahme bei 35 °C und 100 % r. F. sowie Rücktrocknung bei 35 °C (Taupunkt -25 °C)

Nach 14 Tagen Lagerung an feuchter Luft werden die Proben im Ofen bei 35 °C und unter getrockneter Luft (Taupunkt ca. -25 °C) getrocknet - vgl. Abbildung 9.20. Während dieser Zeit desorbiert H₂O aus beiden Probentypen. Die gemessenen Massen liegen in rückgetrockneten Proben unterhalb der Ausgangsmassen, was die in Unterkapitel 9.3 nachgewiesene Desorption niedermolekularer Stoffe (Mono-, Oligomere, Verunreinigungen aus den Monomeren aus der EP-Matrix bestätigt - s. auch [353, 354]). *Somit überlagern sich auch hier die Wasseraufnahme und -desorption mit der Desorption niedermolekularer Stoffe.* Bei ausreichender molekularer Beweglichkeit und einem chemischen Potentialgradienten desorbieren diese Stoffe aus dem Netzwerk.

In Abbildung 9.21 sind die Wasseraufnahme bei **100 % relativer Luftfeuchtigkeit** sowie die Rücktrocknung gegenüber der Alterungszeit bei jeweils **70 °C** dargestellt (graue, schwarze ungefüllte Symbole = Bulk-EP; grüne, gefüllte Symbole = EP_{nano10}). Auch bei einer Alterungstemperatur von

¹⁶⁷ Es wird in diesem Unterkapitel nur von „scheinbarer“ Sättigung / Sättigungszeit gesprochen, da bereits in Unterkapitel 9.3 gezeigt wurde, dass sich Wasseraufnahme und Desorption niedermolekularer Bestandteile überlagern. Außerdem ist es fraglich, ob und wann eine Sättigung der Proben eintritt. Die Ergebnisse der 241-tägigen Lagerung der Proben in Wasserimmersion bei 60 °C (Abbildung 9.17) waren dahingehend sehr aufschlussreich. Es deutete sich an, dass es entweder sehr lange dauert, bis ein thermodynamisches Gleichgewicht (→ Sättigung) erreicht wird, oder, dass sich mehrere Alterungseffekte überlagern, weswegen kein Sättigungsplateau gefunden wird.

70 °C wird die Wasseraufnahme durch die Anwesenheit der Zeolithpartikel erhöht. Zudem wird die Zeit bis zur „scheinbaren“ Sättigung durch die erhöhte Temperatur deutlich verkürzt. Durch die Zunahme der molekularen Beweglichkeit nimmt die Geschwindigkeit der Diffusion zu. Die „scheinbare“ Sättigungszeit liegt für beide Probentypen bei ca. zwei Tagen. Das Bulk-EP erreicht einen Sättigungswert von $4,12 \pm 0,08$ m% und für EP_{nano10} ergeben sich $4,69 \pm 0,11$ m%. Die nach zwei Tagen erreichte „scheinbare“ Sättigung ist jedoch kein stabiler Zustand, was insbesondere für das EP_{nano10} zu beobachten ist. Es kommt im Komposit zunächst zu einem deutlichen Masseverlust, welcher sich auch im Bulk-EP andeutet. Diese Feststellung deckt sich auch hier mit der Desorption niedermolekularer Stoffe während der Wasseraufnahme - vgl. Unterkapitel 9.3 sowie [353, 354].

Zwischen Tag 3 und Tag 6 der Alterung unter feuchter Luft bei 70 °C ist für das Komposit EP_{nano10} eine erneute Massenzunahme zu verzeichnen (vgl. Abbildung 9.21). Dieser Effekt wurde bereits in Abschnitt 9.3.5 gefunden, als die Proben in Wasserimmersion während 241 d gravimetrisch untersucht wurden. *Der poröse Nanozeolith bewirkt somit im Komposit eine zusätzliche Wasseraufnahme über einen längeren Zeitraum. Dieser Befund spricht dafür, dass der Interphasenbereich um die Zeolithpartikel und / oder die Kanäle der porösen Zeolithpartikel („Wasserfalle“) das zusätzliche Wasser aufnehmen.* Auf der kurzen Zeitskala, die in Abbildung 9.21 betrachtet wird, ist für das ungefüllte Bulk-EP keine weitere Massenzunahme zu erfassen.¹⁶⁸ Somit erklären jene Effekte, die in den vorangegangenen Abschnitten beobachtet wurden, den in diesem Abschnitt ermittelten Verlauf der Massenänderung über die Zeit.

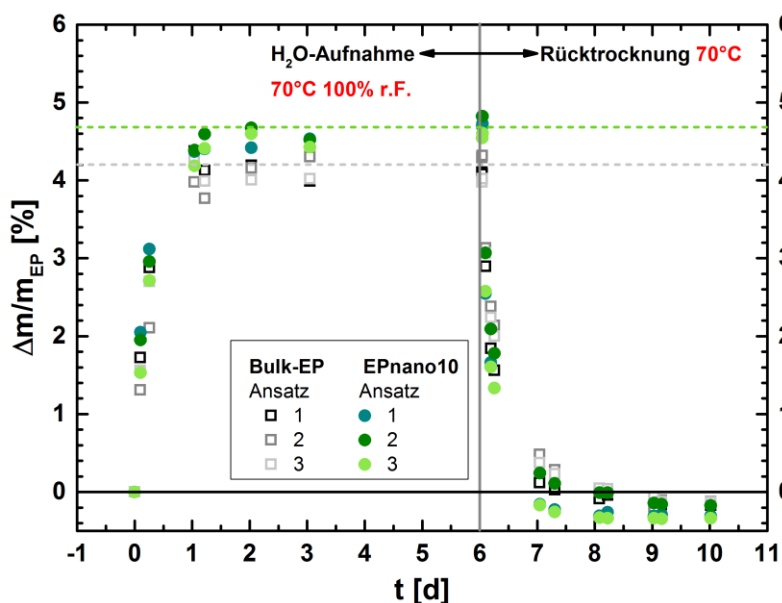


Abbildung 9.21: Wasseraufnahme bei 70 °C und 100 % r. F. sowie Rücktrocknung bei 70 °C (Taupunkt -25 °C)

¹⁶⁸ In Abbildung 9.17 wurde auch nach dem Erreichen eines „scheinbaren“ Sättigungswertes eine Massenzunahme für das Bulk-EP dokumentiert. Allerdings äußert sich diese erst auf viel längeren Zeitskalen als beim Komposit und auch die Menge an insgesamt aufgenommenem Wasser ist im Bulk-EP deutlich niedriger als im EP_{nano10} - vgl. Abbildung 9.17.

Die Rücktrocknung beider Probenarten ist bei 70 °C nach circa zwei Tagen abgeschlossen, wobei auch in diesem Fall die Desorption von Molekülen bestätigt wird, da die Probenmasse nach der Rücktrocknung niedriger ist als die Ausgangsmasse vor der Wasserexposition.

Die Messwerte der Massenänderung bei 35 °C sowie 70 °C sind in Tabelle 9.3 zusammengetragen. Die Wasseraufnahme verläuft bei höherer Temperatur schneller – s. „scheinbare“ Sättigungszeit. Außerdem erwecken die Werte zunächst den Anschein, dass der scheinbare Sättigungswert bei 35 °C innerhalb eines Probentyps höher liegt als bei 70 °C. Unter Berücksichtigung des Verlusts niedermolekularer Stoffe und der Streuung nivelliert sich jedoch der Unterschied zwischen den scheinbaren Sättigungswerten bei 35 °C und 70 °C: Die Summe des scheinbaren Sättigungswertes und des Masseverlusts nach der Rücktrocknung ergibt für Bulk-EP $\approx 4,27$ m% bei 35 °C und ca. 4,26 m% bei 70 °C. Für EP_{nano10} werden 4,91 m% bei 35 °C und ca. 4,96 m% bei 70 °C erhalten.

Tabelle 9.3: Zusammenfassung der Messwerte bei 35 °C und 70 °C für das ungefüllte Bulk-EP und das Komposit

Probentyp	T [°C]	Scheinbare Sättigungszeit [d]	Scheinbarer Sättigungswert [%]	Benötigte Rücktrocknungszeit [d]	Masseverlust nach Rücktrocknung [%]
Bulk-EP	35	10	4,19 ± 0,07	6	-0,08 ± 0,02
	70	2	4,12 ± 0,13	2	-0,14 ± 0,02
EP_{nano10}	35	14	4,82 ± 0,06	6	-0,09 ± 0,05
	70	2	4,69 ± 0,11	2	-0,27 ± 0,07

Fazit für weitere Alterungsuntersuchungen:

- Wegen der vorgestellten Ergebnisse zur Wasseraufnahme und der Desorption niedermolekularer Stoffe wird sich für die *nachfolgenden Untersuchungen für eine Alterungszeit von sieben Tagen an feuchter Luft (100 % r. F.)* entschieden, um die wassergesättigten Proben zu untersuchen. Danach sind die Proben bei 35 °C zwar nicht vollständig gesättigt, aber der Unterschied zwischen dem Wert nach 7 d und dem Sättigungswert ist nicht signifikant.¹⁶⁹
- Für rückgetrocknete Proben erfolgt *nach der siebentägigen Wasserexposition eine siebentägige Rücktrocknung*. Schließlich ist die Rücktrocknung bei 35 °C nach 6 d und bei 70 °C schon nach 2 d abgeschlossen. Die Lagerungszeiten dürfen nicht zu hoch gewählt werden, da sonst das Auftreten einer chemischen Alterung wahrscheinlicher wird.

¹⁶⁹ Vorgriff: Während den nachfolgenden Versuchsreihen (IR, DSC, Mechanik) wurden stichprobenartig Proben gewogen, die 7 d bei 100 % r. F. gelagert wurden ohne den Exsikkator währenddessen zu öffnen. Das Resultat ist eine Wasseraufnahme von etwa 4,1 m% für Bulk-EP und 4,65 m% für EP_{nano10} bei 35 °C. Diese Werte liegen sehr dicht an den „scheinbaren“ Sättigungswerten (4,19 ± 0,07 m% für Bulk-EP bzw. 4,82 ± 0,06 m% für EP_{nano10}).

9.4.3 Chemische Netzwerkstruktur

Es wird die chemische Struktur des trockenen Referenzzustandes und des wassergesättigten Zustandes charakterisiert. Dabei ist von Bedeutung, ob durch das aufgenommene Wasser Veränderungen des Netzwerks nachgewiesen werden. Die rückgetrockneten Proben zeigen, ob im betrachteten Zeitraum eine chemische Alterung (bleibende Veränderungen der chemischen Struktur) ausgeschlossen werden kann.

Zur Aufnahme der Spektren wird von den taillierten Zugproben ein Ende abgeschnitten und in die Probenhalterung eingebaut. Dabei soll der in Abbildung 9.22 gezeigte „rote Punkt“ mittig im Messfenster liegen. Die glatte Seite der Probe wird mit der Messschraube gegen den ATR-Kristall gedrückt, um den optischen Kontakt herzustellen.¹⁷⁰ Die Qualität der Messungen ist umso besser, je planer und weicher die Probe ist. Deswegen werden beide Probentypen samt ATR-Kristall für ca. zehn Minuten bei 70 °C im Ofen erwärmt. Die Ergebnisse der Wasserdesorption in Abschnitt 9.3.5 und 9.4.2 lassen den Rückschluss zu, dass wegen der kurzen Zeit nur eine leichte Rücktrocknung der Proben eintritt.¹⁷¹ Wegen den minimalen Variationen im optischen Kontakt und der *minimalen* Rücktrocknung der Proben, wird auf eine quantitative Auswertung von Bandenintensitäten verzichtet. Dennoch können qualitative Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben diskutiert werden.

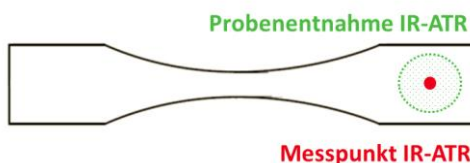


Abbildung 9.22: Messfleck der MIR-ATR-Messungen für die Alterungsuntersuchungen

In vorangegangenen Arbeiten [4, 5, 342, 347, 359] wurden Epoxide bezüglich der Alterung (bis zu 96 d) bei verschiedenen Temperaturen und feuchter sowie trockener Luft untersucht. In den genannten Arbeiten wurde keine Veränderung der Phenylenbanden beobachtet. Die hier gewählte Alterungszeit beträgt maximal 14 Tage, weshalb davon ausgegangen wird, dass die Phenylenbanden auch keine Veränderungen aufgrund von Alterung aufzeigen werden. Daher werden die nachfolgenden IR-Spektren auf die Phenylenbande bei 1509 cm^{-1} normiert – s. Abbildung 9.24.

¹⁷⁰ Die glatte Seite der Probe ist während der Vernetzung mit der getrockneten Luft in Kontakt. Die andere Probenseite spiegelt die Topografie der gefrästen PTFE-Gießform wider (höhere Rauigkeit).

¹⁷¹ Während der Rücktrocknung bei 70 °C unter getrockneter Luft sind nach 2 h weniger als 40 % der aufgenommenen Wassermenge desorbiert - vgl. Abschnitt 9.4.2. Die wassergesättigten Proben, die mittels IR-Spektroskopie untersucht werden, kommen nur für 10 min bei 70 °C in den Ofen (Laborluft, keine getrocknete Luft). Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Wasserdesorption deutlich unter 40 % liegt. Zudem kann das Wasser nur von den Seiten der Probe desorbieren, da die Ober- und Unterseite in Kontakt mit dem ATR-Kristall bzw. der Messschraube stehen.

Die Bearbeitung der IR-Spektren folgt der Beschreibung in Abschnitt 3.3.3. Dadurch werden störende Phänomene im Spektrum (z. B. gasförmiges H₂O und CO₂) minimiert. Für die Normierung wird die Peakhöhe der Phenylenbande bei 1509 cm⁻¹ für jedes aufgenommene Spektrum bestimmt (vgl. Abbildung 9.23), und das gesamte Spektrum wird dann durch diesen Wert dividiert. Zur Normierung wird eine gerade Basislinie an das Spektrum angelegt, welche die Bandengrenzen (1530 cm⁻¹ sowie 1488 cm⁻¹) tangiert. Anschließend wird der Reflektanzwert R an der generierten Basislinie bei 1509 cm⁻¹ abgelesen. Um die Peakhöhe (blaue Linie in Abbildung 9.23) zu berechnen, wird vom Reflektanzwert der Basislinie bei 1509 cm⁻¹ die Reflektanz des Spektrums bei 1509 cm⁻¹ subtrahiert. Anschließend wird das gesamte MIR-Spektrum durch den Wert dieser Peakhöhe dividiert, wodurch sich alle Bandenintensitäten des Spektrums ändern und sich die Phenylenbanden (1509 cm⁻¹) der Spektren überlagern. Schließlich wird jedes Spektrum so in y-Richtung verschoben, dass die Reflektanz bei 1509 cm⁻¹ den Wert eins annimmt.

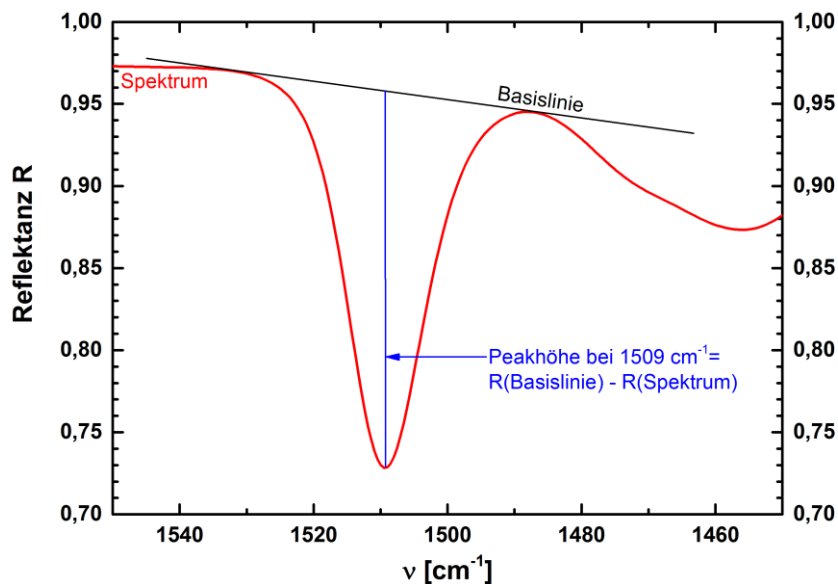


Abbildung 9.23: Bestimmung der Peakhöhe der Phenylenbande bei 1509 cm⁻¹ für die Spektrennormierung

In Abbildung 9.24 sind beispielhaft die Ergebnisse der Spektrennormierung anhand von vier verschiedenen, normierten IR-Spektren im Wellenzahlenbereich von 1700 cm⁻¹ bis 1400 cm⁻¹ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Phenylenbanden bei 1509 cm⁻¹ aller dargestellten Spektren deckungsgleich übereinanderliegen. Bei der Interpretation der Spektren gilt es zu beachten, dass durch die Normierung eine *Verkipfung der Basislinie nicht korrigiert* wird. Es ist daher möglich, dass die Spektren nicht perfekt übereinander liegen (bis auf die Bande bei 1509 cm⁻¹), auch wenn keine Unterschiede in der chemischen Struktur vorliegen. Die absoluten Zahlenwerte der Reflektanz dienen nur der Orientierung, da eine quantitative Auswertung – wie zuvor erklärt – nicht sinnvoll ist.

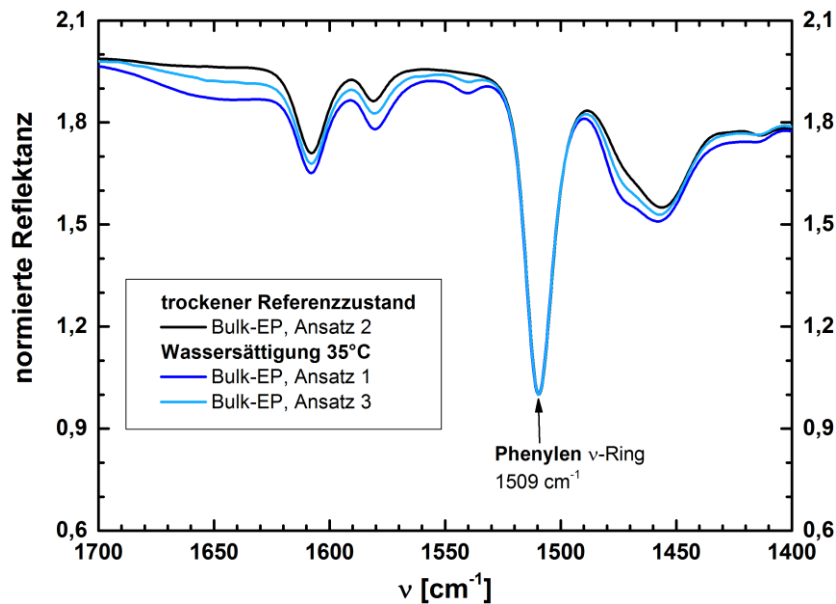


Abbildung 9.24: Beispielhafte Ergebnisse der Spektrennormierung während der Alterungsuntersuchungen zeigen, dass die Position und Intensität der Phenylenbande bei 1509 cm^{-1} konstant bleiben.

Trockener Referenzzustand:

In Abbildung 9.25 sind die Spektren des nachvernetzten, trockenen Bulk-EP (Spektren in Rottönen) und EP_{nano10} (Spektren in Grautönen) im Wellenzahlbereich von 3800 cm^{-1} bis 2600 cm^{-1} gezeigt. Für jeden Ansatz wird pro Probentyp eine Probe untersucht, wodurch sich insgesamt sechs Referenzspektren ergeben. Im abgebildeten Bereich sind keine Unterschiede zwischen den Spektren (auch *kein* Ansatz einfluss) zu erkennen. Lediglich wegen der Verkippung der Basislinie verlaufen manche Spektrenbereiche nicht exakt deckungsgleich, auch wenn die detektierten Banden (Form, Position) grundsätzlich identisch sind.

Im Bereich von 3100 cm^{-1} bis 2750 cm^{-1} sind für alle Proben die Banden der CH-Streckschwingungen zu beobachten. Bei 3037 cm^{-1} liegt eine Phenylenbande vor. Darüber hinaus ist von 3700 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} eine breite OH-Bande vorzufinden. Diese resultiert aus den Hydroxylgruppen, welche bei der Vernetzung der EP-Matrix entstehen. Obwohl die Alterungsexperimente die Anwesenheit vom unreaktiertem aminischen Vernetzer in beiden Probentypen bestätigt haben (Abschnitt 9.3.4), sind in Abbildung 9.25 keine Banden von primären oder sekundären Aminen zu erkennen (ca. $3550\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$) – s. auch [109]. Allerdings kann wegen der ausgeprägten OH-Bande nicht ausgeschlossen werden, dass Aminbanden (grundsätzlich niedrige Intensität) existieren. Aufgrund der Netzwerkbildung sollten im MIR-Spektrum bei ca. 1375 cm^{-1} Banden tertiärer Amine (Netzwerkknoten) in Erscheinung treten. Die Intensität dieser Bande ist jedoch äußerst schwach und wird zudem von den CH-Deformationsschwingungen ($1500\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$) überlagert.

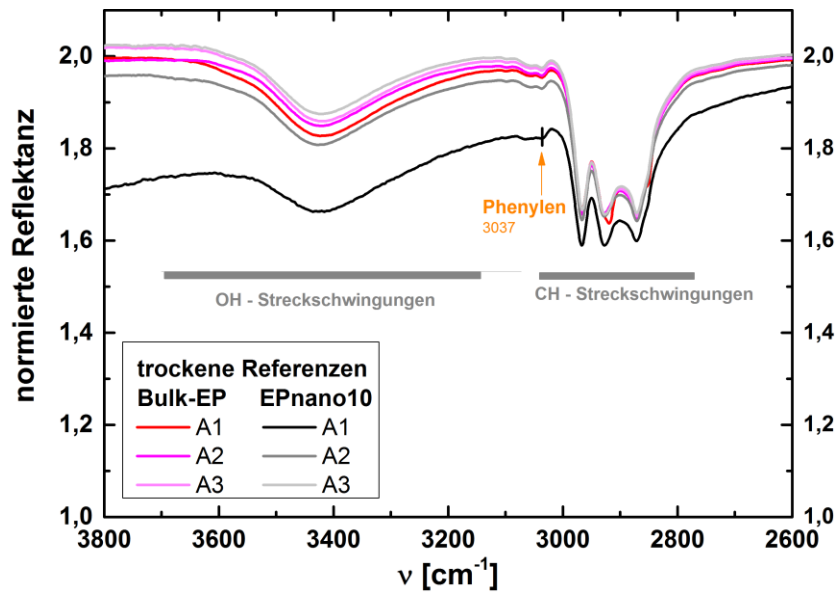


Abbildung 9.25: Trockener Referenzzustand für ungefülltes Bulk-EP und das Komposit EP_{nano10} von 3800-2600 cm⁻¹

Die einzige Möglichkeit im MIR den Vernetzungsgrad der verwendeten Proben zu beurteilen, besteht darin, die Oxiranbanden zu betrachten. Daher wird in Abbildung 9.26 der Spektrenbereich von 1800-700 cm⁻¹ wiedergegeben. Die Phenylenebande bei 1509 cm⁻¹ liegt für alle sechs Spektren deckungsgleich übereinander. Die Normierung war somit erfolgreich. Außerdem werden weitere Phenylenebanden (orangene Beschriftung) beobachtet, welche in allen Spektren die gleiche Bandenform und -position besitzen. Dies gilt ebenfalls für die verschiedenen CH_x-Deformationschwingungen (1500 cm⁻¹ und 1100 cm⁻¹). Zudem sind keine Hinweise auf die Existenz von Oxiranbanden (z. B. 970 cm⁻¹ oder 910 cm⁻¹) zu erkennen, was für eine maximale Vernetzung spricht.

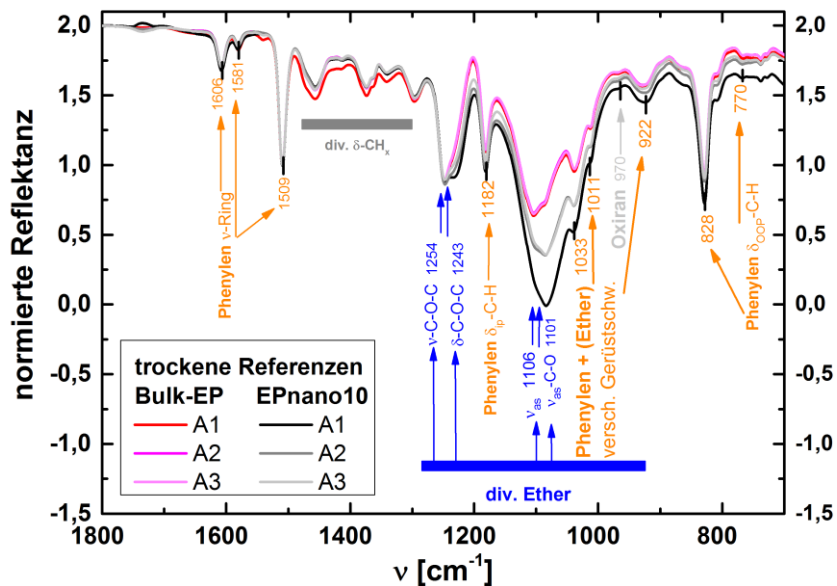


Abbildung 9.26: Trockener Referenzzustand für ungefülltes Bulk-EP und EP_{nano10} von 1800-700 cm⁻¹

Lediglich im Bereich der Etherbanden von ca. 1300 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} (blaue Beschriftungen in Abbildung 9.26) sind einige Unterschiede zwischen den Spektren des ungefüllten Bulk-EP und des Komposits zu verzeichnen, welche in Abbildung 9.27 detaillierter dargestellt sind. In diesem Spektrenbereich überlagern sich die Banden der Epoxidmatrix mit den Zeolithbanden. Bei den Zeolithbanden handelt es sich um die T-O-T-Schwingungen (T = Al, Si) bei 1227 cm^{-1} und 1082 cm^{-1} - Abschnitt 4.3.2.3. Darüber hinaus treten Silyletherschwingungen ($1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) wie die Deformationsschwingung des Silanol (Si-OH) bei 1040 cm^{-1} auf.

Da die Zeolithbanden in den MIR-ATR-Spektren zu erkennen sind, wäre es auch zu sehen, falls die Zeolithpartikel das EP-Netzwerk signifikant hinsichtlich einer chemischen Struktur beeinflussen hätten. Trotz der Präsenz der Partikel sind die Peakpositionen der Matrix-Banden unverändert. Lediglich das Intensitätsverhältnis der Banden bei 1110 cm^{-1} und 1060 cm^{-1} ist wegen der Banden der Zeolithpartikel umgekehrt (Abbildung 9.27): Während die Intensität der Bande bei 1110 cm^{-1} im Bulk-EP eine höhere Intensität besitzt, ist die Bande bei 1060 cm^{-1} in den Kompositproben stärker ausgeprägt, da der Zeolith in diesem Bereich eine Streckschwingungsbande aufweist.

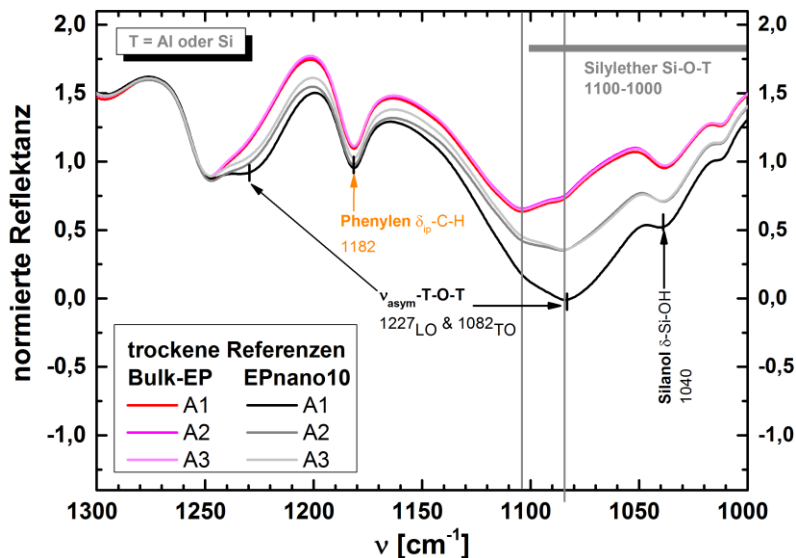


Abbildung 9.27: Trockener Referenzzustand für Bulk-EP und EP_{nano10}, Zoom von $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$

Zwischenfazit:

- Es wird deutlich, dass alle Proben maximal vernetzt sind.
- Die Zeolithbanden im EP_{nano10} überlagern sich mit den Etherbanden des Epoxids.
- Die Zeolithpartikel nehmen keinen nachweisbaren Einfluss auf die chemische Struktur der Polymer-Matrix.
- Es wird kein Ansatz Einfluss identifiziert, weswegen für den gesättigten und rückgetrockneten Zustand für jeden Probentyp nur noch ein Spektrum diskutiert wird (Ansatz 1).

Wassergesättigter Zustand:

Abbildung 9.28 zeigt die Spektren im Wellenzahlbereich von 3800 cm^{-1} bis 2600 cm^{-1} für das ungefüllte Bulk-EP (links) und das Komposit (rechts) nach der Lagerung an feuchter Luft (100 % r. F.). Die Spektren der wassergesättigten Proben sind in Blautönen dargestellt (Alterungstemperaturen: 70 °C = blau, 35 °C = cyan). Zum Vergleich ist jeweils ein Spektrum einer trockenen Referenzprobe gezeigt.

Im Wellenzahlenbereich von 3700 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} überlagern sich für beide Probenarten die Banden der OH-Gruppen der Epoxidmatrix mit denen des aufgenommenen Wassers. Im Vergleich zum trockenen Referenzzustand (schwarze Spektren) wird für Bulk-EP und EP_{nano10} offensichtlich, dass die Bande im wassergesättigten Zustand breiter ist.

Anmerkung:

Werden die linke und die rechte Abbildung 9.28 miteinander verglichen, wird deutlich, wie gefährlich es in diesem Fall ist, die normierten ATR-Spektren *quantitativ* zu vergleichen. Anhand der linken Abbildung könnte der Eindruck entstehen, dass das Bulk-EP bei 70 °C mehr H₂O aufnimmt. Die rechte Abbildung erweckt hingegen den Anschein, dass die Kompositproben bei 35 °C mehr Wasser aufnehmen. Es ergibt sich also *keine Systematik*. Außerdem haben die gravimetrisch ermittelten Sättigungskonzentrationen aus Abschnitt 9.4.2 gezeigt, dass kein eindeutiger Unterschied zwischen den „scheinbaren“ Sättigungswerten bei 35 °C und 70 °C gefunden wird.

Darüber hinaus sind im Bereich von ca. 3075 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1} (CH_x-Streckschwingungen) und auch für die Phenylenbande bei 3037 cm^{-1} keine signifikanten Unterschiede zu verzeichnen. Das sorbierte Wasser nimmt auf diese Strukturen keinen erkennbaren Einfluss.

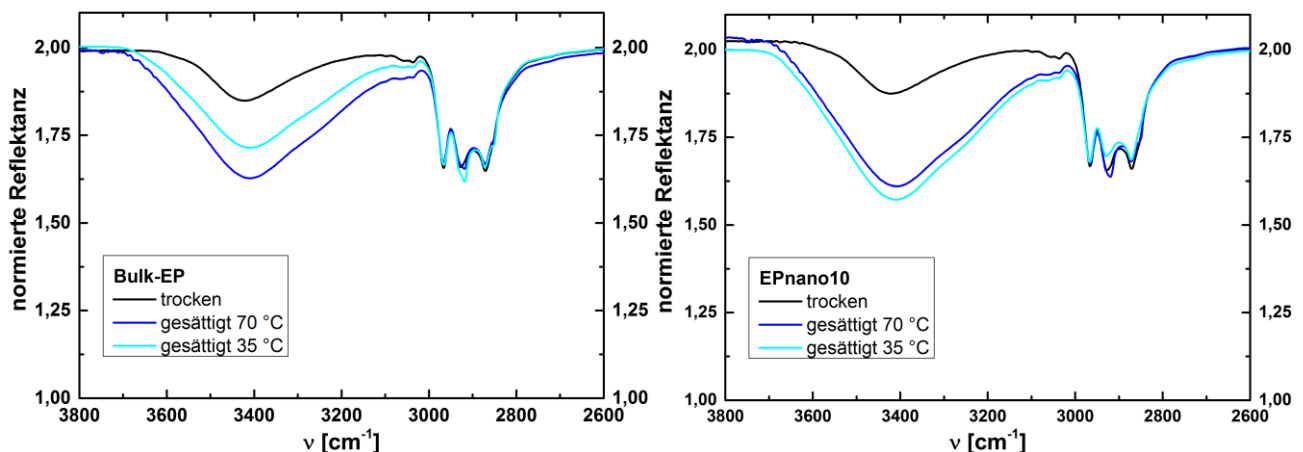


Abbildung 9.28: Vergleich trockener und wassergesättigter Zustand (links: Bulk-EP, rechts: EP_{nano10}), $3800\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$

Auch im Spektrenbereich von 1800 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} sind kaum Unterschiede zwischen dem trockenen Referenzzustand und dem wassergesättigten Zustand beider Probentypen zu verzeichnen - Abbildung 9.29. Im gesättigten Zustand besteht weiterhin der Unterschied zwischen dem Bulk-EP (links) und dem EP_{nano10} (rechts) im Bereich von ca. $1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, da sich die diesem Bereich die Etherschwingungen der EP-Matrix mit den Zeolithbanden überlagern.

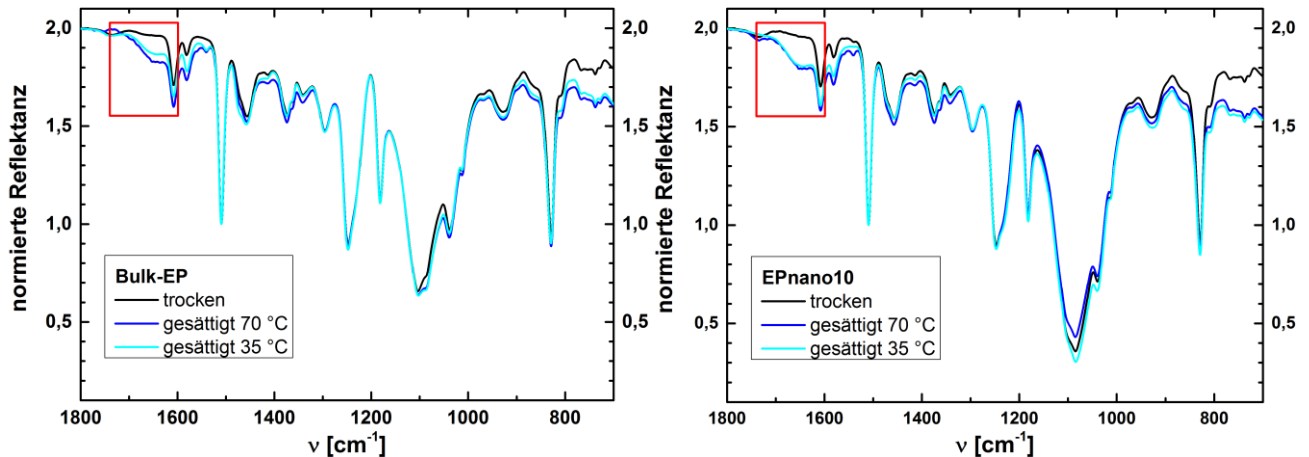


Abbildung 9.29: IR-Spektren des trockenen und wassergesättigten Zustands ($1800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$)
links: ungefülltes Bulk-EP, rechts: Komposit EP_{nano10}

Der Wassereinfluss wird nur in Form einer Schulter bei ca. 1660 cm^{-1} in den gesättigten Proben deutlich - Abbildung 9.30. Diese Schulter überlagert sich mit der Phenylenbande bei etwa 1610 cm^{-1} , welche jedoch ihre Gestalt und Position beibehält. Die Schulter wird sorbiertem H_2O zugeordnet. Dieses Wasser unterliegt intermolekularen Wechselwirkungen, weshalb die Banden bei ca. 3400 cm^{-1} und 1640 cm^{-1} stark verbreitert sind. An dieser Stelle kann nicht unterschieden werden, ob das H_2O mit dem EP wechselwirkt, oder, ob es kondensiert ist, also eine eigene Phase bildet. Jedenfalls bewirkt das sorbierte Wasser keine Trübung der Proben. D. h. falls H_2O -Cluster vorliegen, sind diese so klein, dass sie nicht das sichtbare Licht brechen.

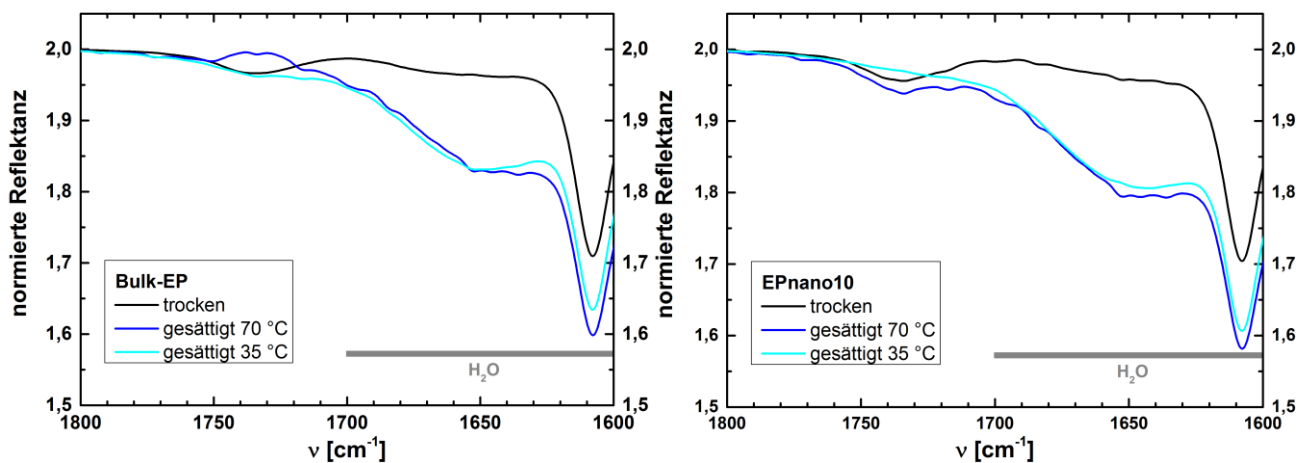


Abbildung 9.30: Trockener und wassergesättigter Zustand (links: Bulk-EP, rechts: EP_{nano10}), $1800\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$

Anmerkung:

- Vorangegangene Alterungsuntersuchungen an verschiedenen EP-Systemen [4, 5, 342, 347, 359] interpretierten die Schulter bei ca. 1630 cm^{-1} als Anzeichen einer chemischen Alterung. Das Auftreten der Schulter war in diesen Fällen **immer mit der Existenz einer starken Bande bei 1730 cm^{-1}** verbunden und konnte Abbauprodukten des jeweiligen Netzwerks zugeordnet werden.
- In dieser Arbeit ist die Bande bei 1730 cm^{-1} aber generell schwach ausgeprägt und ihre Intensität fluktuiert mit der Zeit. Diese Intensitätsschwankungen konnten dem Zeitplan der Detektorkühlung zugeordnet werden. Somit tritt die Bande bei 1730 cm^{-1} in der hier vorliegenden Arbeit unabhängig vom Zustand der Proben auf.
- Zudem bleibt die Intensität beider Banden (1730 cm^{-1} und 1630 cm^{-1}) in anderen Arbeiten auch nach einer Rücktrocknung der Proben konstant [4, 5, 342, 347, 359]. Dies deutet für die in der Literatur betrachteten Fälle auf bleibende Veränderungen der chemischen Struktur des EP-Netzwerkes hin.

Um die stichhaltige Aussage machen zu können, dass die Banden bei 1730 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} in dieser Arbeit *kein* Indiz für chemische Alterung sind, werden nachfolgend die IR-Spektren der rückgetrockneten Proben (Bulk-EP und EP_{nano10}) diskutiert.

Rückgetrockneter Zustand:

In Abbildung 9.31 sind die Spektren des rückgetrockneten Bulk-EP (links) und EP_{nano10} (rechts) im Vergleich zu den zuvor diskutierten Spektren (trockener und wassergesättigter Zustand) dargestellt. Auch in diesem Fall verhalten sich beide Probentypen identisch und die Zeolithpartikel nehmen keinen sichtbaren Einfluss auf die Alterung (Alterungstemperatur: 35 °C = rot, 70 °C = magenta).

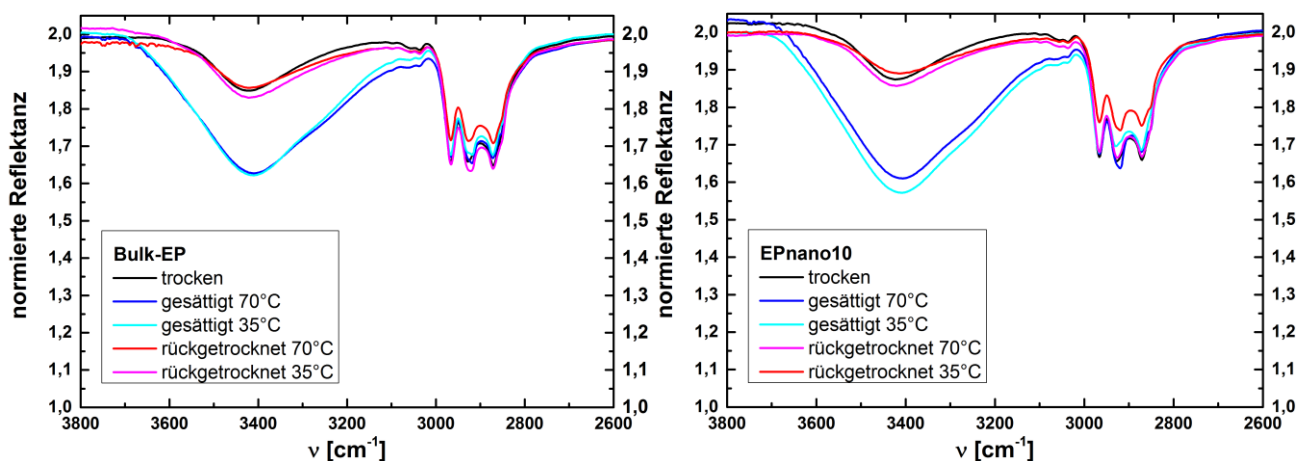


Abbildung 9.31: IR-Spektren aller Probenzustände (trocken, wassergesättigt, rückgetrocknet) von $3800\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$
links: ungefülltes Bulk-EP, rechts: Komposit EP_{nano10}

Die Banden der rückgetrockneten Proben verlaufen deckungsgleich mit jenen der trockenen Referenzproben. Dies bedeutet, dass sich die **durch das Wasser gebildete, starke OH-Bande durch die Rücktrocknung zurückbildet**. Das vormals sorbierte Wasser ist also gemäß der IRS aus den Proben desorbiert und hat, im Rahmen der IR-spektroskopischen Nachweisempfindlichkeit, keine bleibenden Veränderungen der chemischen Struktur bewirkt. Der **Einfluss des Wassers auf das Netzwerk ist in diesem Falle also rein physikalischer Natur und ein umkehrbarer Effekt**. Auch die CH_x -Streckschwingungen (ca. $3075\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$) und die Phenylenbande bei 3037 cm^{-1} bleiben unverändert.

Auch im Wellenzahlbereich von 1800 cm^{-1} und 700 cm^{-1} lassen sich keine Alterungserscheinungen nachweisen - Abbildung 9.32. Wie im wassergesättigten Zustand sind auch im rückgetrockneten Zustand keine Veränderungen im Bereich der Etherbanden (ca. $1300\text{ cm}^{-1}\text{-}900\text{ cm}^{-1}$), der CH_x -Deformationsschwingungen ($1500\text{ cm}^{-1}\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) oder der Phenylenbanden zu beobachten.

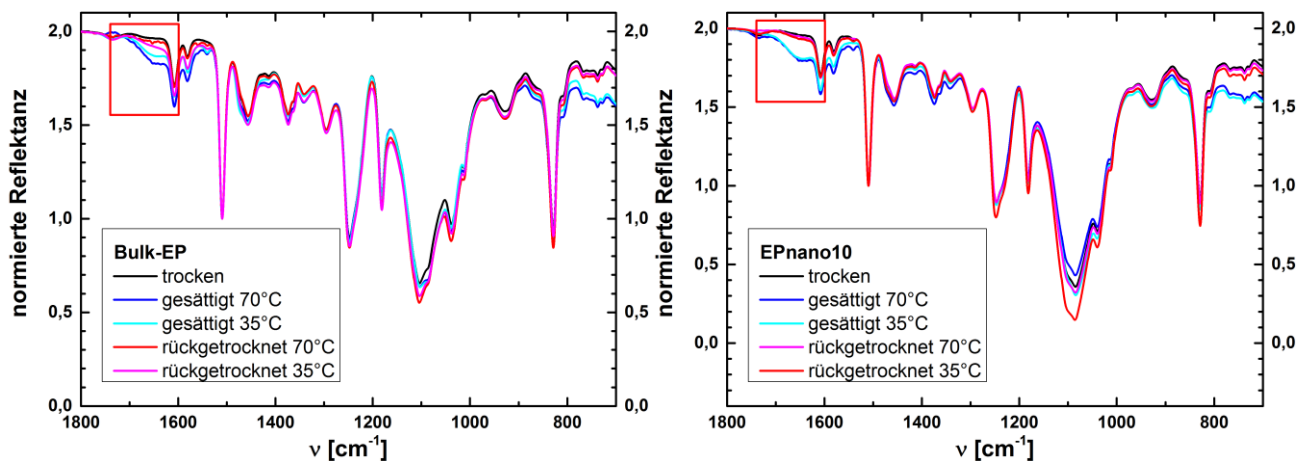


Abbildung 9.32: IR-Spektren des trockenen, wassergesättigten sowie rückgetrockneten Bulk-EP (links), $\text{EP}_{\text{nano}10}$ (rechts) im Wellenzahlbereich von $1800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$

Von besonderem Interesse ist der Spektrenbereich zwischen 1800 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} , da dort im wassergesättigten Zustand eine Schulter vorliegt. Dieser Bereich ist in Abbildung 9.33 für alle Probenzustände detaillierter dargestellt. Es kann eindeutig festgestellt werden, dass die **Schulter** bei ca. $1680\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$, welche in den wassergesättigten Proben zu identifizieren ist, in den Spektren der **rückgetrockneten Proben nicht mehr existiert**. Somit sind für das rückgetrocknete Bulk-EP und $\text{EP}_{\text{nano}10}$ auch keine Überlagerungen mit der Phenylenbande bei 1610 cm^{-1} zu sehen.

Die Desorption des H_2O bewirkt also die Rückbildung der OH-Bande bei ca. 3400 cm^{-1} sowie der Schulter bei 1640 cm^{-1} . Es sind somit **keine bleibenden Veränderungen** der IR-Spektren durch die Alterung zu vermerken und das **Auftreten der Schulter** bei 1640 cm^{-1} ist demnach ein **physikalischer Effekt**.

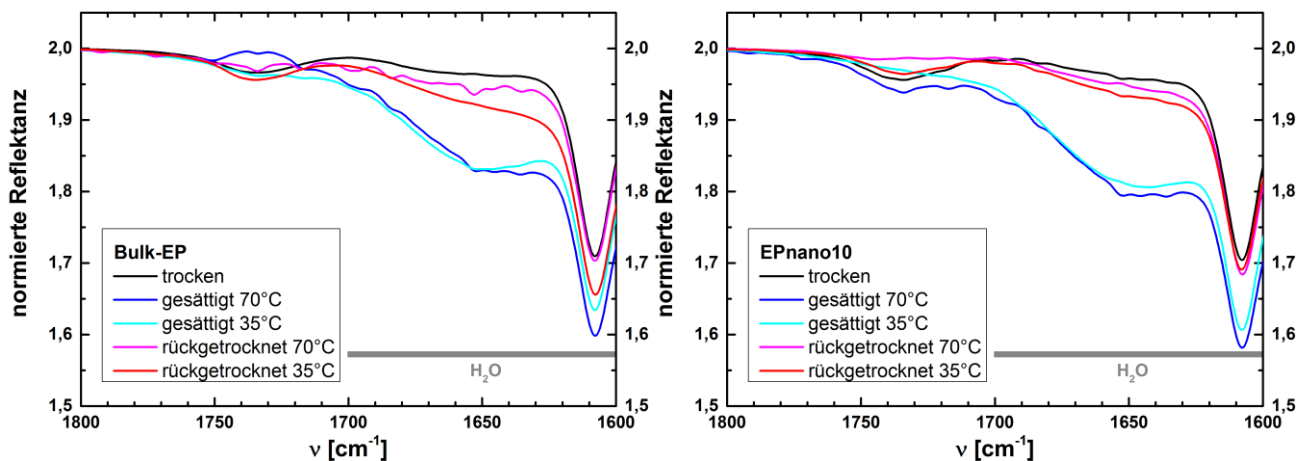


Abbildung 9.33: Vergleich aller Zustände des Bulk-EP (links) und EP_{nano10} (rechts) im Bereich 1800-1600 cm⁻¹

Anmerkung:

Die in vorangegangenen Arbeiten [4, 5, 342, 347, 359] diskutierte chemische Alterung im Wellenzahlbereich 1800-1600 cm⁻¹ kann im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit ausgeschlossen werden. Die Infrarotspektren liefern keine Anhaltspunkte, die auf eine messbare chemische Alterung des Bulk-EP oder EP_{nano10} hindeuten. Läge eine chemische Alterung vor, so müsste beispielsweise die Schulter bei 1640 cm⁻¹ auch nach der Rücktrocknung der Proben weiterhin bestehen. Auch die Bande bei 1730 cm⁻¹ fluktuiert nach wie vor in Abhängigkeit von der Detektorkühlung. Dieser Aspekt bekräftigt die Aussage, dass keine chemische Alterung detektiert wird.

Fazit:

- Anhand der Gesamtheit, der in diesem Abschnitt diskutierten Ergebnisse, kann gefolgert werden, dass innerhalb der 14-tägigen Alterung bei den gewählten Lagerungsbedingungen keine mittels IR-Spektroskopie detektierbaren, chemischen Veränderungen in der Epoxidmatrix auftreten.
- Die durch das sorbierte Wasser ausgelösten Unterschiede in den IR-ATR-Spektren der gesättigten Proben sind umkehrbar, weshalb von einer *physikalischen Alterung* gesprochen wird.
- Darüber hinaus wird während der 14-tägigen Alterung mittels IRS kein Zeolitheinfluss detektiert.

9.4.4 Kalorische Eigenschaften

Bezüglich der kalorischen Untersuchungen ist von Interesse, ob und inwiefern das aufgenommene Wasser Einfluss auf die molekulare Beweglichkeit und somit den kalorischen Glasübergang der Epoxidmatrix nimmt. Deswegen werden die drei verschiedenen Stadien (trockener Referenzzustand, wassergesättigte Proben und rückgetrockneter Zustand) des ungefüllten Bulk-EP und des Nanokomposits EP_{nano10} untersucht. Durch die Untersuchung der rückgetrockneten Proben soll festgestellt werden, ob das aufgenommene H₂O vollständig desorbiert und ob dadurch bezüglich der kooperativen Beweglichkeit des Netzwerks wieder der Ausgangszustand beider Probentypen hergestellt wird. Auch der Einfluss der niedermolekularen Spezies, welche während der Alterung aus den Proben desorbieren, wird bei der Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt.

Vorgehensweise:

Für die Untersuchungen wird die jeweilige Probe aus einer taillierten Zugprobe geschnitten. Dabei wird die Probe immer aus dem gleichen Probenbereich präpariert, damit unerwünschte Eigenschaftsgradienten über den Probenquerschnitt vermieden werden (Abbildung 9.34). Zudem sollte die Probe möglichst eben sein, um einen guten Wärmekontakt zum Tiegel sicherzustellen. Darüber hinaus sorgt ein Loch im Tiegeldeckel dafür, dass das Spülgas N₂ die im Probenpfännchen eingeschlossene Atmosphäre austauscht. Dadurch kann auch das aus den gesättigten Proben desorbierende Wasser abtransportiert werden.¹⁷²

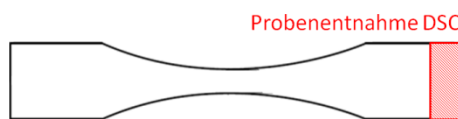


Abbildung 9.34: Probenentnahme für DSC-Versuche im Rahmen der Alterungsexperimente

Die Auswertung erfolgt ausschließlich anhand des kalorischen Glasübergangs. Da die Epoxidmatrix beider Probentypen maximal vernetzt ist, ist in den Messungen kein exothermes Vernetzungsereignis vorzufinden – s. Unterkapitel 8.2. Im gemessenen Temperaturbereich sind das Bulk-EP und das EP_{nano10} thermisch stabil und eine Degradation des Netzwerks oder des Zeoliths ist ausgeschlossen – s. Unterkapitel 9.2. Wäre dies nicht der Fall, so würden sich alle drei Heiz- und Kühlläufe massiv voneinander unterscheiden. Der erste Heizlauf, mit dem die Charakterisierung beginnt, ist immer von der Vorgeschichte der Probe abhängig, weshalb er wichtige Informationen über den Zustand der Probe vor Versuchsbeginn enthält. **Da aber alle Heiz- und Kühlläufe wichtige, sich ergänzende Informationen - auch bezüglich der Alterung - enthalten, werden hier alle drei Heiz- und Kühlläufe ausgewertet.** Dabei wird der erste Heizlauf wegen seiner Sonderstellung stets getrennt betrachtet.

¹⁷² Die Durchführung und Auswertung von DSC-Kurven sowie ausgewählte Aspekte zur Methodik sind in Abschnitt 3.1.2 beschrieben. Es gilt zu beachten, dass ähnliche Einwaagen verwendet werden: ($5 \pm 0,5$) mg.

Trockener Referenzzustand:

In Abbildung 9.35 ist der Glasübergang (GÜ) des trockenen Bulk-EP (links) und EP_{nano10} (rechts) für alle drei Heiz- und Kühlläufe (HL bzw. KL) gezeigt. Lediglich der spezifische Wärmestrom des ersten Heizlaufs (schwarze Kurve) unterscheidet sich, da er zweistufig verläuft und eine ausgeprägte Enthalprieretardation (zusätzlicher endothermer Peak wegen metastabiler Nichtgleichgewichtszustände) zeigt. Der GÜ liegt für alle Heizläufe im Bereich von ca. 20 °C bis 65 °C und für die Kühlläufe bei etwa 55 °C bis 10 °C. Die kooperativen Bewegungen frieren beim Abkühlen mit einer gewissen Unterkühlung ΔT ein - hier ca. 10 K. Die Bimodalität im ersten HL äußert sich in Form zweier Maxima in der Ableitung (Wendepunkte) der Wärmestromkurve – schwarze gestrichelte Kurven in Abbildung 9.36.

Diese Bimodalität des GÜ ist in den nachfolgenden Kühl- und Heizläufen weder für das Bulk-EP noch für das Komposit zu beobachten. Der zweite und dritte HL sowie die drei KL verlaufen für beide Proben typen deckungsgleich. Der Zustand der Proben wird also durch das erste Aufheizen nachhaltig modifiziert und die Ursache der Bimodalität wird eliminiert. Lokal unterschiedliche Vernetzungsdichten und ein Clustering der verschiedenen molekularen Netzwerkstrukturen können daher als Ursache ausgeschlossen werden. Als Grund für die unterschiedlichen Eigenschaften kommen eingefrorene thermodynamische Nichtgleichgewichtszustände in Frage. Diese können aus während der Netzworfbildung eingefrorenen Eigenspannungen resultieren, die z. B. aus dem Netzwerkschrumpf resultieren. Diese Eigenspannung können im ersten HL so weit relaxieren, dass die nachfolgenden Heizläufe reproduzierbar sind. Die Auswertung der charakteristischen Glasübergangstemperatur T_g sowie der Breite des GÜ erfolgt im weiteren Verlauf dieses Abschnitts.

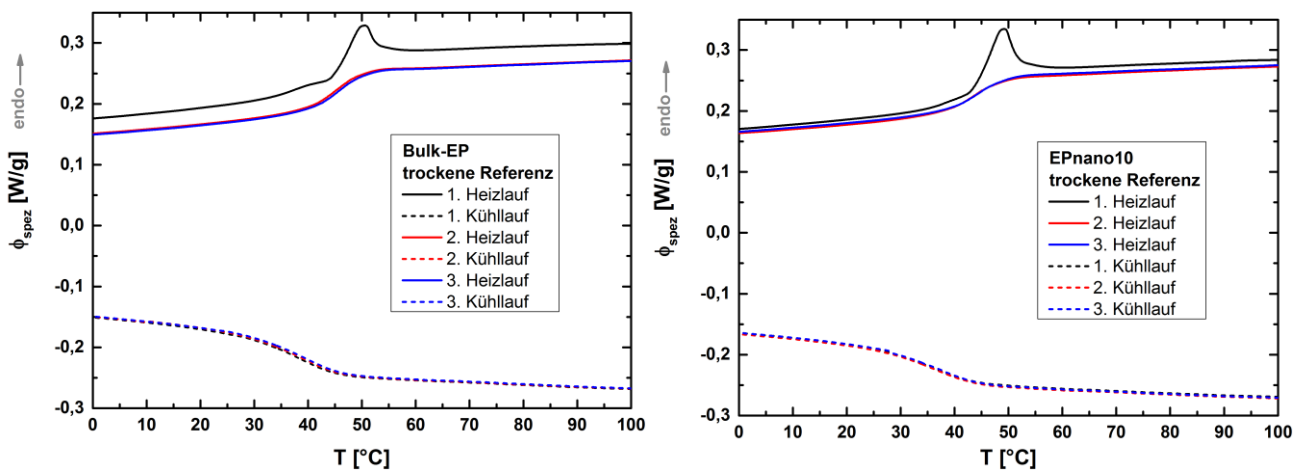


Abbildung 9.35: Spezifischer Wärmestrom der trockenen Referenzproben: Bulk-EP (links) und Komposit (rechts) im Bereich des Glasübergangs für die drei Heiz- und Kühlläufe

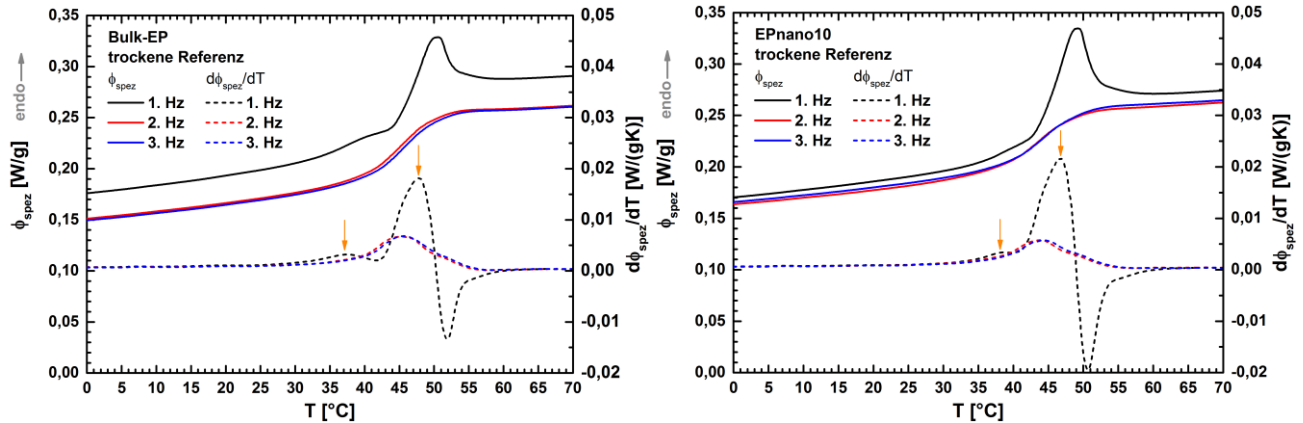


Abbildung 9.36: Spezifische Wärmestromkurven der drei HL und deren Ableitungen: Bulk-EP (links), EP_{nano10} (rechts)

Wassergesättigter Zustand:¹⁷³

Im Vergleich zu den trockenen Referenzproben des Bulk-EP und des Komposits EP_{nano10} besitzen die gesättigten Proben im ersten HL ein zusätzliches endothermes Ereignis, welches der Desorption des aufgenommenen H₂O zugeordnet wird. Abbildung 9.37 stellt einen Ausschnitt der Wärmestromkurven des wassergesättigten Bulk-EP (links) und EP_{nano10} (rechts) dar, welche für sieben Tage bei 35 °C und 100 % r. F. gelagert wurden. Die Wärmestromkurven der Proben, die für sieben Tage bei 70 °C und 100 % r. F. ausgelagert wurden, sind in Abbildung 9.38 gezeigt. In beiden Fällen werden die gleichen Beobachtungen gemacht.

Im ersten HL wird deutlich, dass sich der GÜ im Vergleich zum trockenen Referenzzustand durch das sorbierte H₂O um ca. **20-30 K zu tieferen Temperaturen verschiebt**. Dies gilt für beide Probenotypen. Die Verschiebung des GÜ im wassergesättigten Zustand in den Temperaturbereich von etwa -10 °C bis 40 °C ist durch die **weichmachende Wirkung des Wassers** zu erklären. Das sorbierte H₂O schwächt die inter- und intramolekularen WW zwischen den Polymerketten, weshalb deren Beweglichkeit bereits bei tieferen Temperaturen höher ist als im Referenzzustand. Mit steigender Temperatur kann die polymere Matrix somit schon bei tieferen Temperaturen aus dem Glaszustand in den entropieelastischen Zustand übergehen, da die Energiebarrieren für die kooperative Kettenbeweglichkeit niedriger sind. Ferner können durch die **erhöhte Beweglichkeit eingefrorene Nichtgleichgewichtszustände bei tieferen Temperaturen relaxieren**. Daher besitzt der GÜ im ersten HL der H₂O-gesättigten Proben, im Gegensatz zum Referenzzustand, nur eine Stufe. Es ist auch keine Enthalpieretardation zu verzeichnen. Diese Feststellungen untermauern die zuvor aufgestellte Hypothese, dass die **Bimodalität im ersten HL der trockenen Referenzproben aus bei der Polyaddition eingefrorenen Eigenspannungen resultiert**. Somit wird der Ursprung der Bimodalität des trockenen Bulk-EP und EP_{nano10} durch die Präsenz des sorbierten Wassers und der damit verbundenen erhöhten Kettenbeweglichkeit eliminiert.

¹⁷³ Während der DSC-Probenpräparation wird darauf geachtet, dass die Probe nur kurz mit Laborluft in Kontakt kommt, um die Rücktrocknung zu minimieren.

Weil das Wasser im ersten HL aus beiden Probenotypen desorbiert, ist ein intensives und breites endothermes Ereignis (schwarze Kurven in Abbildung 9.37 und Abbildung 9.38) zu erkennen. Dieses Ereignis zieht sich über einen breiten Temperaturbereich, weil sich das sorbierte Wasser in unterschiedlichen WW-Zuständen befindet und zudem an die Probenoberfläche diffundieren muss. Ferner wird mit einer Heizrate von 10 K/min gemessen, wodurch das H₂O nicht genügend Zeit hat, um vollständig bei jener Temperatur zu verdampfen, bei der die thermische Energie bereits für eine Desorption ausreicht. Später verdampfendes H₂O wird entsprechend erst bei höheren Temperaturen detektiert. Der zweite und dritte HL weisen kein endothermes Ereignis auf und der GÜ liegt wieder im Bereich der trockenen Referenzproben. Die Wärmestromkurven des zweiten und dritten HL weisen somit nach, dass **während des ersten HL eine vollständige Rücktrocknung** der Proben erfolgt. Die *Weichmachung durch das sorbierte H₂O*, welche nach der siebentägigen Wassereexposition (100 % r. F.) bei 35 °C und 70 °C beobachtet wird, ist somit ein umkehrbarer physikalischer Effekt. Es sind keine dauerhaften Veränderungen der kooperativen Beweglichkeit der EP-Matrix messbar, die eine chemische Alterung andeuten.

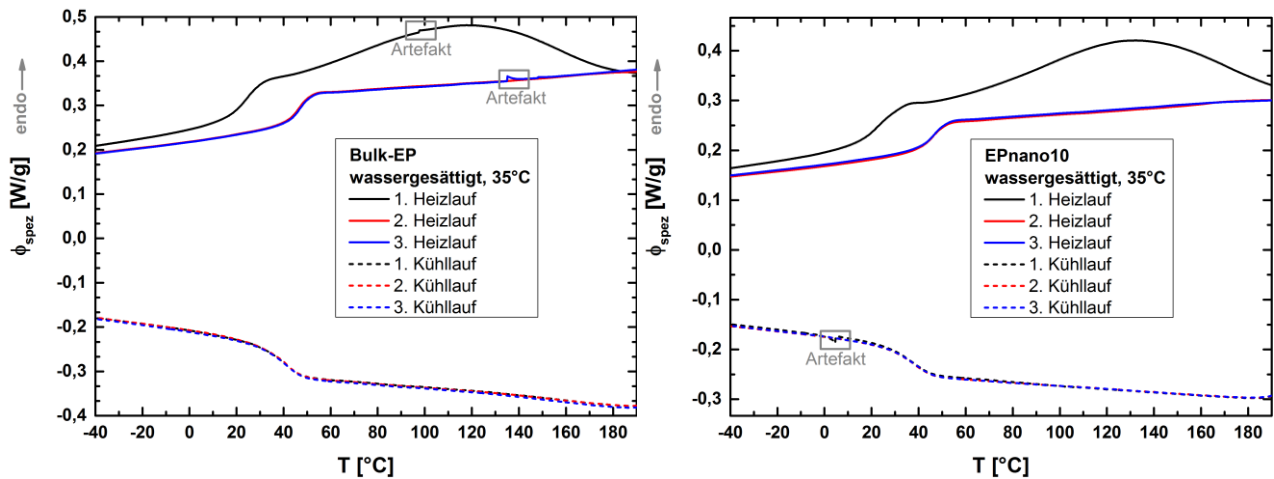


Abbildung 9.37: Wassergesättigtes Bulk-EP (links) und EP_{nano10} (rechts) nach 7 d-Lagerung bei 35 °C und 100 % r. F.

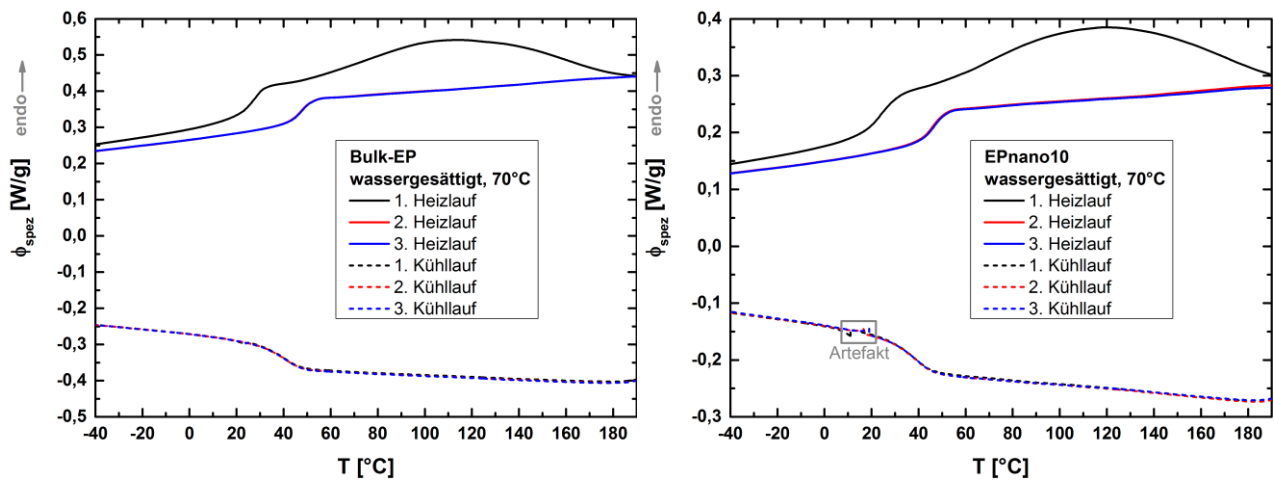


Abbildung 9.38: Wassergesättigtes Bulk-EP (links) und EP_{nano10} (rechts) nach 7 d-Lagerung bei 70 °C und 100 % r. F.

Rückgetrockneter Zustand:

Abbildung 9.39 zeigt die Wärmestromkurven der bei 35 °C gealterten und dann rückgetrockneten Proben. In Abbildung 9.40 ist das Pendant für 70 °C dargestellt. Es werden die gleichen Effekte beobachtet. Für alle Probenotypen liegt der Glasübergang in allen HL im Temperaturbereich von ca. 20-65 °C und in den KL bei 55-10 °C. Diese GÜ-Bereiche entsprechen den Werten der trockenen Referenzproben. Somit hat sich der kalorische GÜ durch die Wasserdesorption wieder zu höheren Temperaturen verschoben. Darüber hinaus ist in den drei HL der rückgetrockneten Proben *kein* endothermes Ereignis zu verzeichnen, welches auf die Desorption von H₂O hindeuten würde. Demnach wurden die Proben vor der Messung vollständig zurückgetrocknet.

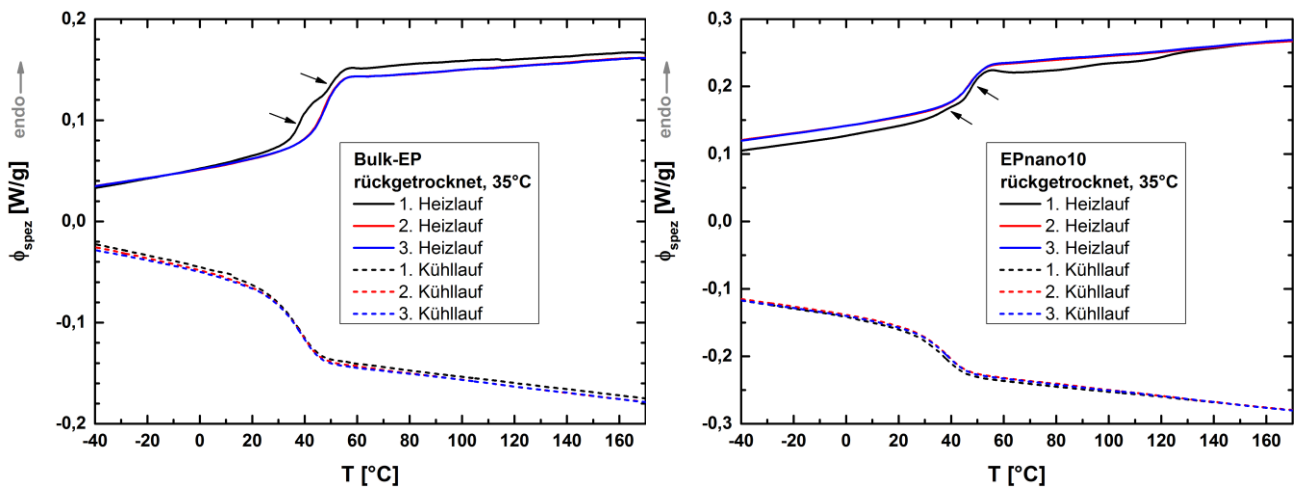


Abbildung 9.39: Rückgetrocknetes Bulk-EP (links) und EP_{nano10} (rechts) nach 7 d-Lagerung bei 35 °C, Taupunkt -25 °C

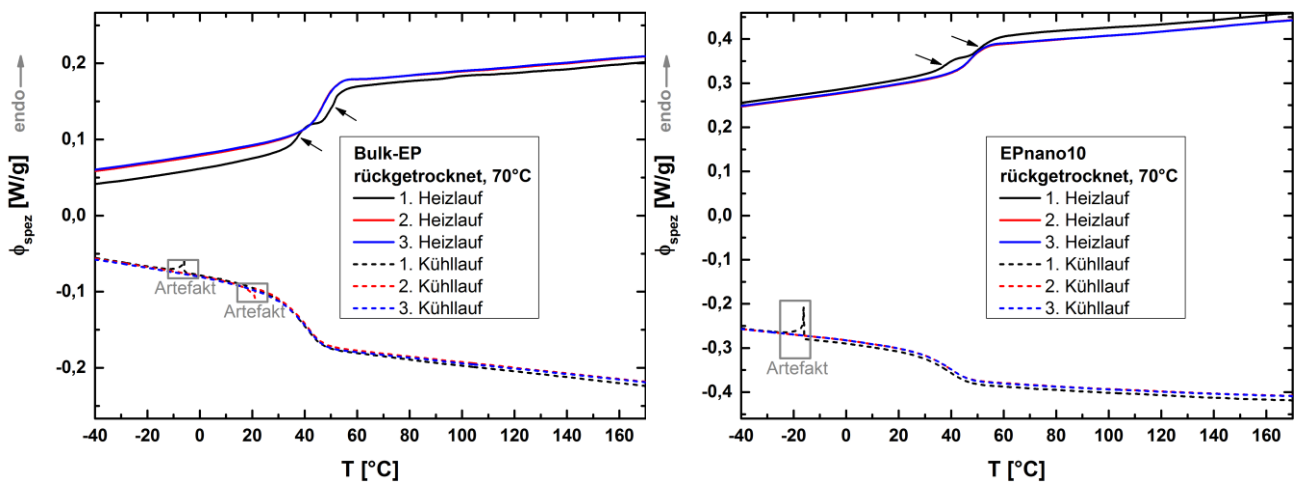


Abbildung 9.40: Rückgetrocknetes Bulk-EP (links) und EP_{nano10} (rechts) nach 7 d-Lagerung bei 70 °C, Taupunkt -25 °C

Zudem zeigt der erste HL (schwarze Kurven in Abbildung 9.39, Abbildung 9.40) des rückgetrockneten Bulk-EP und EP_{nano10} wieder einen zweistufigen Glasübergang – ähnlich zum 1. HL des trockenen Referenzzustandes. Die Bimodalität des kalorischen Glasübergangs im ersten HL der trockenen Referenzproben (Bulk-EP und EP_{nano10}) wurde Nichtgleichgewichtszuständen zugeordnet, die aus Eigenspannungen resultieren (bei der Netzwerkbildung entstanden und „eingefroren“). Die feuchten, also weichgemachten, Proben haben einen einstufigen GÜ, weil die Eigenspannungen relaxiert sind. Die Rücktrocknung beider Probentypen erzeugt wieder „neue“ Eigenspannungen, da sie von außen nach innen fortschreitet (wie die Abkühlung einer Probe), und dies erzeugt wieder zwei Stufen im Glasübergang. Darüber hinaus zeigen die rückgetrockneten Proben im zweiten und dritten HL keine Bimodalität mehr. Dies bedeutet, dass die durch die Rücktrocknung generierten Eigenspannungen durch eine thermische Behandlung minimiert werden.

Quantitative Analyse des Glasübergangs zur Identifizierung des Zeolitheinflusses:

Vorwort zum Ansatz Einfluss:

Bei der Auswertung des Glasübergangs wird im zweiten und dritten Heizlauf sowie insbesondere in den drei Kühlläufen ein systematischer Ansatz Einfluss beobachtet ($T_g(A3) > T_g(A1) > T_g(A2)$). Wegen der leichten Unterschiede (wenige Kelvin) in den Kenngrößen des GÜ (T_{gA} , T_g , T_{gE}) ist *keine* Mittelung über die Messgrößen aus den drei Ansätzen möglich, ohne signifikante Effekte zu verwischen. Nichtsdestotrotz zeigen alle Ansätze qualitativ die gleichen Effekte und unterscheiden sich auch nicht bzgl. des Zeolitheinflusses. Daher werden die beobachteten Phänomene nachfolgend am Beispiel des Ansatzes 1 diskutiert. Diese Effekte gelten auch für Ansatz 2 und 3 (s. Auswertung in Abbildung 12.8, Abbildung 12.9, Abbildung 12.10 im Anhang). Insgesamt wurden 45 Bulk-EP und 45 EP_{nano10} Proben gemessen.

Mögliche Einflussgrößen für die herstellungs- und synthesebedingten Unterschiede zwischen den Ansätzen sind:

- Die Proben werden an drei verschiedenen Tagen aus drei Einwaagen hergestellt, wobei minimale Temperaturschwankungen bei der Vernetzung auftreten können (z. B. durch Ein- und Ausschleusen anderer Proben, Schwankungen der RT etc.).
- Die Nachvernetzungsdauer im Ofen bei 80 °C kann für die Ansätze um einige Minuten variieren.
- Es werden minimale Massenverluste beim Mischen und Walzen der Monomere beobachtet.
- Der **Netzwerkaufbau** ist ein hochgradig **stochastischer Prozess**, der sich nie perfekt reproduzieren lässt und daher zu makroskopisch variierenden Eigenschaften führt.

Da jedoch auf höchste Sorgfalt bei der Probenpräparation geachtet wurde, kann festgehalten werden, dass bereits minimale Unterschiede während der Herstellung / Vernetzung einen messbaren Einfluss auf die molekulare Beweglichkeit und somit auf die kalorischen Eigenschaften haben. Mit der IR-Spektroskopie konnten diese Unterschiede nicht herausgearbeitet werden - Abschnitt 9.4.3.

1. Heizlauf:

Der erste Heizlauf nimmt im Vergleich zum 2. und 3. HL sowie den Kühlläufen eine Sonderstellung ein. Zu dem Ansatz Einfluss kommen noch weitere Faktoren (z. B. Eigenspannungen aus der Vernetzung, Präparationseinfluss, Wärmekontakt im Messtiegel usw.) hinzu, weshalb nur eine sehr rudimentäre Auswertung möglich ist. Lediglich der Einfluss des Wassers auf den kalorischen Glasübergang kann anhand Abbildung 9.41 diskutiert werden.

Die Kennwerte des GÜ im ersten HL sind für die verschiedenen Alterungszustände in Abbildung 9.41 dargestellt. Für Bulk-EP und EP_{nano10} werden pro Zustand und Alterungstemperatur (rechts: 35 °C, links: 70 °C) die Ergebnisse dreier Messungen aus Ansatz 1 gemittelt. Die schwarzen Punkte kennzeichnen die Glasübergangstemperatur T_g (zwei T_g -Symbole signalisieren einen zweistufigen GÜ). Zudem sind die Anfangs- und Endtemperaturen des GÜ eingezeichnet (grün, rot).

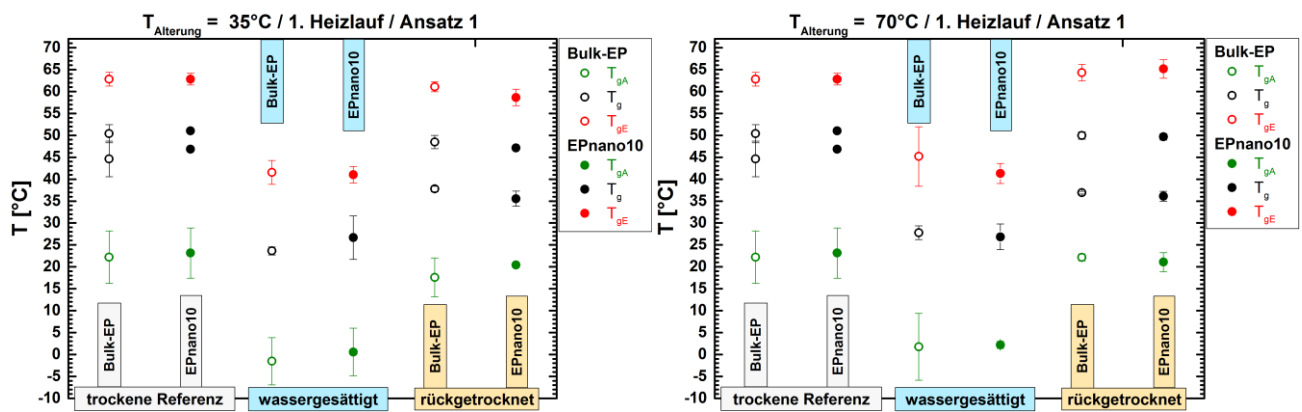


Abbildung 9.41: Kenngrößen des Glasübergangs im 1. Heizlauf für verschiedene Zustände des Bulk-EP und EP_{nano10} Alterungstemperatur des Ansatzes 1: links = 35 °C, rechts = 70 °C
 T_{gA} = Anfangstemperatur des GÜ, T_g = Glasübergangstemperatur(en), T_{gE} = Endtemperatur des GÜ

- Grundsätzlich ist für keinen der verschiedenen Probenzustände ein Einfluss der Zeolithpartikel auf den kalorischen GÜ zu erkennen.
- Für die **trockenen Referenzproben** des Bulk-EP und EP_{nano10} erstreckt sich der *bimodale* GÜ über einen Temperaturbereich von etwa 20-65 °C ($\Delta T \approx 45$ K). Im Vergleich dazu reicht der *monomodale* GÜ im **wassergesättigten Zustand** für beide Probenarten von etwa 0-45 °C ($\Delta T \approx 45$ K) – für beide Alterungstemperaturen. Die **Rücktrocknung** des Bulk-EP und EP_{nano10} bei 35 °C bzw. 70 °C bewirkt, dass der *bimodale* GÜ wieder im Bereich der ungealterten Referenzproben liegt (ca. 20-65 °C).
- Durch die weichmachende Wirkung des Wassers und die damit erhöhte molekulare Beweglichkeit wird also in beiden Probenarten eine GÜ-Verschiebung um ca. 20 K zu niedrigeren Temperaturen beobachtet. Außerdem bewirkt diese Weichmachung, dass vernetzungsbedingte Eigenspannungen im Bulk-EP und EP_{nano10} relaxieren. Daher verläuft der GÜ im ersten HL in den *wassergesättigten Proben monomodal*.

- Der GÜ der rückgetrockneten Proben liegt im GÜ-Bereich der trockenen Referenzproben. Dies zeigt, dass Temperatur (35 °C bzw. 70 °C) und Zeit der Trocknung ausreichen, damit das sorbierte H₂O wieder vollständig desorbiert. Zudem werden durch den Trocknungsprozess wieder neue Eigenspannungen in das Bulk-EP und EP_{nano10} eingebracht, sodass der GÜ im ersten HL der rückgetrockneten Proben wieder zweistufig verläuft.
- Für den *ersten Heizlauf* ist bei beiden Alterungstemperaturen weder für das Bulk-EP noch für das Komposit ein systematischer Trend zwischen trockenen und rückgetrockneten Proben festzuhalten – s. quantitative Auswertung des ersten HL in Tabelle 12.4 und Tabelle 12.5 im Anhang.

2. und 3. Heizlauf:

Abbildung 9.42 zeigt die Auswertung des Glasübergangs für den zweiten und dritten HL am Beispiel des Ansatzes 1 (jeweils drei Messungen pro Zustand). Wegen des identischen Verlaufs des zweiten und dritten Heizlaufs werden deren Ergebnisse gemittelt. Ansatz 2 und 3 spiegeln die nachfolgend diskutierten Effekte ebenfalls wider – vgl. Tabelle 12.6 und Tabelle 12.7 im Anhang. Die Darstellung der Ergebnisse in Abbildung 9.42 entspricht jener aus Abbildung 9.41.

- Beim Vergleich der kalorischen Eigenschaften des Bulk-EP und EP_{nano10} im zweiten und dritten HL wird *kein systematischer Zeolitheinfluss* festgestellt.
- Die wassergesättigten Proben trocknen während des ersten Heizlaufs in der DSC vollständig zurück. Daher liegt der kalorische GÜ *aller Alterungszustände im zweiten und dritten HL* im gleichen Temperaturbereich – vgl. Abbildung 9.42.
- Die Bimodalität der trockenen und rückgetrockneten Proben ist im zweiten und dritten Heizlauf nicht mehr vorhanden. Dies spricht für die Relaxation von Eigenspannungen während des ersten HL.

Da in Abbildung 9.42 nicht alle Details zu erkennen sind, werden die Werte der Glasübergangstemperatur T_g des 2. und 3. HL für das Bulk-EP und EP_{nano10} aus Ansatz 1 in Tabelle 9.4 gelistet.

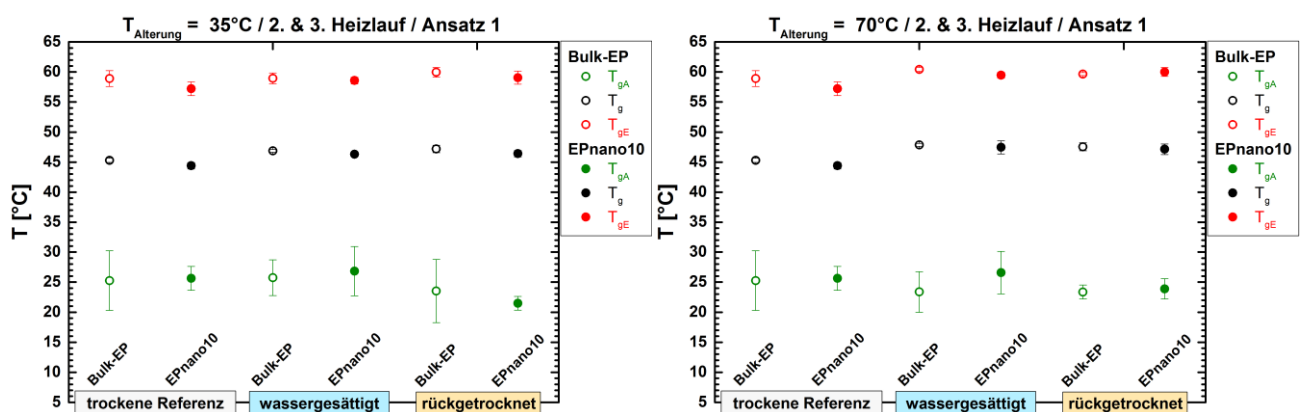


Abbildung 9.42: Kenngrößen des GÜ im 2. und 3. Heizlauf für verschiedene Zustände des Bulk-EP und EP_{nano10}. Alterungstemperatur des Ansatzes 1: links = 35 °C, rechts = 70 °C. T_{gA} = Anfangstemperatur des GÜ, T_g = Glasübergangstemperatur(en), T_{gE} = Endtemperatur des GÜ

Anhand der Daten in Tabelle 9.4 manifestieren sich weitere Effekte:

- Die Glasübergangstemperatur T_g liegt nach der Rücktrocknung 1-2 K höher, als im trockenen Referenzzustand. Diese Beobachtung ist auf die Desorption niedermolekularer Netzwerkbestandteile zurückzuführen, die in Unterkapitel 9.3 für Bulk-EP und EP_{nano10} nachgewiesen wurde.¹⁷⁴ Diese T_g -Erhöhung wird nur deutlich, wenn keine Mittelung über alle drei Ansätze erfolgt.
- Die T_g -Erhöhung lässt sich nicht nur für die Proben beobachten, die während der 14-tägigen Alterung rückgetrocknet werden, sondern auch für die wassergesättigten Proben (7 d Alterung), welche in der DSC rücktrocknen. In beiden Fällen liegt T_g des Bulk-EP und EP_{nano10} im trockenen Anfangszustand niedriger als im gealterten Zustand.
- Ferner wird im zweiten und dritten Heizlauf ein Einfluss der Alterungstemperatur detektiert. Im Vergleich zur Alterungstemperatur von 35 °C werden bei 70 °C leicht höhere T_g (wenige Kelvin) gefunden. Dieser Unterschied wird durch den ersten DSC-Heizlauf nicht ausgeglichen. Es ist denkbar, dass bei 70 °C mehr und / oder andere niedermolekulare Stoffe aus dem EP-Netzwerk desorbieren, was den leicht erhöhten T_g erklärt. Auch dieser Effekt ist nur zu beobachten, wenn keine Mittelung über alle drei Ansätze erfolgt.

Die niedermolekularen Spezies haben also einen weichmachenden Effekt auf die EP-Matrix, ähnlich wie sorbiertes H₂O. Desorbieren diese Stoffe während der Alterung, so geht die Weichmacherwirkung verloren, weil die Netzwerkketten nicht mehr voneinander abgeschirmt werden und somit stärkere intermolekulare WW ausbilden. Schließlich sinkt die molekulare Beweglichkeit, weshalb beim Aufheizen mehr thermische Energie benötigt wird, um die Energiebarriere zur kooperativen Kettenbeweglichkeit zu überwinden. Dies zeigt sich in der Erhöhung der kalorischen T_g . Der Verlust an niedermolekularen Stoffen aus der EP-Matrix während der Alterung ist im Vergleich zur aufgenommenen Wassermenge viel kleiner - vgl. Unterkapitel 9.3 sowie Abschnitt 9.4.2. Ferner werden sich auch die WW zwischen H₂O bzw. den niedermolekularen Substanzen und dem EP-Netzwerk unterscheiden. Diese Aspekte erklären, warum die T_g -Erhöhung um 1-2 K, welche aus der Desorption niedermolekularer Stoffe resultiert, deutlich schwächer ausfällt als die durch die Wassersorption hervorgerufene Senkung des GÜ um 20-30 K.

Tabelle 9.4: Kalorische Glasübergangstemperaturen des Bulk-EP und EP_{nano10} aus dem 2. und 3. Heizlauf

kalorischer T_g [°C] – Ansatz 1					
	Referenz	$T_{\text{Alterung}} = 35 \text{ °C}$		$T_{\text{Alterung}} = 70 \text{ °C}$	
Zustand	trocken	H ₂ O-gesättigt	rückgetrocknet	H ₂ O-gesättigt	rückgetrocknet
Bulk-EP	45,3 ± 0,4	46,9 ± 0,2	47,2 ± 0,6	47,9 ± 0,3	47,5 ± 0,7
EP_{nano10}	44,4 ± 0,5	46,3 ± 0,3	46,4 ± 0,5	47,5 ± 1,1	47,1 ± 0,9

¹⁷⁴ In zukünftigen Untersuchungen sollten die DSC-Proben daher nach dem dritten Heizlauf nachgewogen werden.

Kühlläufe:¹⁷⁵

Die Beobachtungen, welche für den zweiten und dritten Heizlauf erörtert wurden, werden durch die drei Kühlläufe bestätigt. Für alle untersuchten Proben verlaufen alle drei gemessenen Kühlläufe deckungsgleich. Die Auswertung der Kühlläufe sind für das Bulk-EP und EP_{nano10} des Ansatzes 1 in Abbildung 9.43 und in Tabelle 9.5 dargestellt. Auch die Ansätze 2 und 3 veranschaulichen dieselben Effekte – vgl. Tabelle 12.8 und Tabelle 12.9 im Anhang. Somit werden die erfolgreiche Rücktrocknung, die Desorption niedermolekularer Netzwerkbestandteile und der Einfluss der Alterungstemperatur auf den kalorischen Glasübergang anhand der Kühlläufe bestätigt.

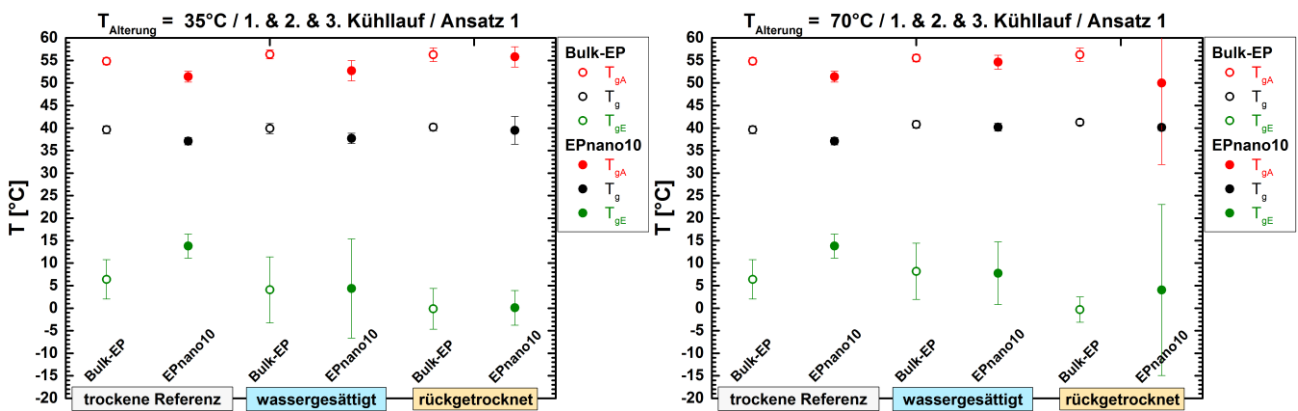


Abbildung 9.43: Kenngrößen des GÜ der drei Kühlläufe für verschiedene Zustände des Bulk-EP und EP_{nano10}
 Alterungstemperatur des Ansatzes 1: links = 35 °C, rechts = 70 °C
 T_{gA} = Anfangstemperatur des GÜ, T_g = Glasübergangstemperatur(en), T_{gE} = Endtemperatur des GÜ

Tabelle 9.5: Kalorische Glasübergangstemperaturen des Bulk-EP und EP_{nano10} aus den drei Kühlläufen

kalorischer T_g [°C] – Ansatz 1					
	Referenz	$T_{Alterung} = 35\text{ °C}$		$T_{Alterung} = 70\text{ °C}$	
Zustand	trocken	H ₂ O-gesättigt	rückgetrocknet	H ₂ O-gesättigt	rückgetrocknet
Bulk-EP	39,62 ± 0,9	39,9 ± 1,1	40,17 ± 0,8	40,8 ± 0,8	41,3 ± 0,6
EP_{nano10}	37,1 ± 0,8	37,7 ± 1,2	39,5 ± 3,1	40,2 ± 0,9	40,1 ± 0,6

¹⁷⁵ Der Glasübergang beim Kühlen zeigt die Charakteristik der Proben ohne Überlagerungen seitens der physikalischen Alterung, die vom T-t-Regime des DSC-Messprogrammes abhängt, das die Proben vor dem jeweiligen Heizlauf erfahren haben – im Gegensatz zur Enthalprietardation, die in den Heizläufen sichtbar wird. Aus polymerphysikalischer Sicht sind die Kühlläufe also äußerst relevant, um die beobachteten Phänomene zu bestätigen.

Fazit:

- Für das Bulk-EP und das Komposit EP_{nano10} wird ein deutlicher Ansatz Einfluss in den Kühlläufen sowie im zweiten und dritten Heizlauf beobachtet ($T_g(A3) > T_g(A1) > T_g(A2)$).
 - Mit der Kalorik kann in keinem der drei Probenzustände ein systematischer Zeolitheinfluss auf die physikalische Alterung nachgewiesen werden.
 - Im ersten Heizlauf zeigen alle trockenen Referenzproben und auch die rückgetrockneten Proben einen zweistufigen Glasübergang. Dieses Phänomen wird *zum einen* auf Eigenspannungen in der EP-Matrix zurückgeführt, welche durch den vernetzungsbedingten Volumenschwund entstehen und *zum anderen* auf Eigenspannungen, die durch die Rücktrocknung der Proben bedingt sind.
 - Die weichmachende Wirkung des sorbierten Wassers im gesättigten Bulk-EP und EP_{nano10} ist gravierend und bewirkt eine Verschiebung des GÜ um 20 K hin zu tieferen Temperaturen.
 - Über den Alterungszeitraum von zwei Wochen läuft zudem die Desorption niedermolekularer Matrixbestandteile ab, deren Präsenz ebenfalls eine weichmachende Wirkung hat. Auch wegen des Verlusts dieser Moleküle liegt T_g der rückgetrockneten Proben 1-2 K über T_g des trockenen Anfangszustands. Diese Desorption ist nicht umkehrbar. Da es in diesem Fall zu keiner chemischen Veränderung des EP-Netzwerks kommt, sind die Desorption des Wassers und der niedermolekularen Netzwerkbestandteile ein „physikalischer Alterungseffekt“.
-

9.4.5 Mechanische Eigenschaften – uniaxialer Zugversuch

Die Auswirkung physikalischer Alterung auf die mechanischen Eigenschaften von Polymerwerkstoffen ist eines der wichtigsten Themen für die Ingenieurwissenschaften. Da das mechanische Verhalten eines Polymers direkt mit seiner molekularen Struktur zusammenhängt, konzentriert sich die folgende Diskussion auf den in dieser Arbeit verwendeten Polymertyp: amorphe Polymernetzwerke. Mittels isothermen, uniaxialen Zugversuchen werden E-Modul, Schubmodul sowie die Bruchparameter und Verformungsarbeitsdichte ausgewertet. Dadurch wird der Einfluss der Zeolithpartikel sowie der Alterung auf die globalen mechanischen Eigenschaften des Epoxidnetzwerkes identifiziert. Zunächst wird auf ausgewählte Grundlagen der Polymermechanik eingegangen, um anschließend die Ergebnisse interpretieren zu können.

9.4.5.1 Thermomechanische Eigenschaften von Polymernetzwerken

Das thermomechanische Verhalten von Polymernetzwerken ist stark von der molekularen Beweglichkeit der Netzwerkstruktur geprägt und somit von Temperatur und Zeit abhängig. Dieses Phänomen wird in der Polymermechanik unter dem Begriff der Viskoelastizität zusammengefasst. Obwohl das mechanische Verhalten eines Polymers immer ein viskoelastisches Verhalten zeigt, ist es nicht immer experimentell möglich, den Einfluss von Zeit, Temperatur und Deformationsrate auf die mechanische Antwort der Proben zu identifizieren. In Abhängigkeit von der Messtemperatur werden bei gegebener Dehnrates experimentell drei Stadien des viskoelastischen Verhaltens identifiziert. Abbildung 9.44 fasst diese Verhaltensweisen für ein vernetztes amorphes Polymer schematisch zusammen. Dem glasartigen Zustand wird eine dominant „energieelastische“ Reaktion zugeschrieben (blau). Darüber hinaus zeigt der Glasübergangsbereich ein „viskoelastisches“ Verhalten (grün) und der „gummiartige“ Zustand wird als dominant „entropieelastisches“ Verhalten (rot) beschrieben.

Die kooperativen Bewegungen der Kettensegmente sind bei **Temperaturen unterhalb des Glasübergangs** ($T \ll T_g$, blauer Bereich) beinahe vollständig eingefroren. Die experimentelle Beobachtungszeit ist deutlich kleiner als die langen Relaxationszeiten, welche sich daher messtechnisch nicht auswirken. Im Glaszustand bewegen sich die Struktureinheiten und die Atome nur über sehr kurze Distanzen, weshalb die aus einer Belastung resultierende Verformung auf Änderungen von Atomabständen und Bindungswinkeln zurückgeführt wird. Unter Anlegen einer externen mechanischen Kraft werden also die kovalenten Bindungen des Netzwerks verformt, was zu einem hohem mechanischen Elastizitätsmodul im GPa-Bereich führt - vgl. Abbildung 9.44. Weil es sich um interne *Energieänderungen* im Polymer aufgrund der Verschiebung von Atomen / Molekülgruppen mit einer überwiegend *energetischen Rückstellkraft* handelt, wird die makroskopische mechanische Antwort in diesem Bereich als **Energieelastizität** bezeichnet. Mit steigender Temperatur vergrößert sich der Abstand zwischen den Strukturelementen des Polymers.

Daher nehmen die Bindungsstärken und die Elastizitätsmoduli mit zunehmender Temperatur leicht ab [360, 361].

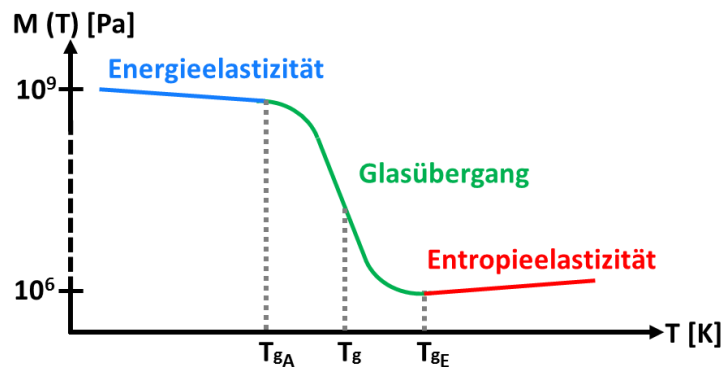


Abbildung 9.44: Temperaturabhängigkeit mechanischer Moduli für eine gegebene Dehnrage nach [34, 362]

Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Zunahme der thermischen Bewegung. Im Bereich des **Glasübergangs** ($T \approx T_g$) werden die kooperativen Segmentbewegungen mit der zunehmenden thermischen Energie aktiviert. Die Polymerketten können sich relativ zueinander bewegen, und der Abstand zwischen den einzelnen Struktureinheiten nimmt zu, was eine Verringerung des Moduls bewirkt (vgl. Abbildung 9.44). Dieser Bereich bildet den Übergang von Energie- zu Entropieelastizität ab. Bei einer gegebenen Temperatur im Glasübergangsbereich erfolgt die Antwort eines Polymers auf eine mechanische Belastung verzögert, da sein **viskoelastisches Verhalten** nun auf einer experimentellen Zeitskala beobachtet werden kann. Die entsprechenden Relaxationsprozesse und die damit verbundenen Relaxationszeiten sind für die zeitverzögerte mechanische Reaktion auf der experimentellen Zeitskala verantwortlich [363, 364]. Somit lässt sich eine Zeit- und Ratenabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften nachweisen, weil die Relaxationszeiten der verschiedensten Kettensegmente in der gleichen Größenordnung wie die experimentelle Beobachtungszeit liegen. Je höher die Messtemperatur in diesem Bereich ist, desto schneller sind die Relaxationsprozesse und desto schneller wird das Gleichgewicht erreicht. Im Glasübergangsbereich sind die mechanischen Eigenschaften des Polymers also sehr empfindlich gegenüber Temperaturänderungen. Wie in Abbildung 9.44 angegeben, ändern sich die mechanischen Moduli während des GÜ um mehrere Dekaden [361].

Die Abhängigkeit der Verformung von der Zeit bzw. der Deformationsrate hat zur Folge, dass rein elastische Materialgesetze nicht mehr verwendet werden können. Daher werden **rheologische Modelle** verwendet, um die Viskoelastizität zu beschreiben. Eine detaillierte Darstellung dieser Modelle kann in [34] gefunden werden. Die **molekulare Interpretation von mechanischen Relaxationszeitspektren** erfolgt in der Literatur [365] beispielsweise anhand sich ergänzender Modelle, welche die auf mikroskopischer Skala auftretenden Dynamiken beschreiben. Das Rouse-Modell illustriert beispielsweise Dynamiken, welche die Bewegungen innerhalb von Polymerkettensegmenten widerspiegeln. Diese Rousedynamik wird dabei schnellen Bewegungen und somit kurzen Relaxationszeiten zugeordnet [365]. Zudem wird im Rahmen des Reptation-Konzepts

ein Selbstdiffusionsprozess der kooperativen Segmente beschrieben, welcher durch die benachbarten Polymerketten behindert wird. Diese langsame Reptationdynamik wird längeren Relaxationszeiten zugeschrieben [365].

Bei weiterer Temperaturerhöhung ($T \gg T_g$) erfolgen die Bewegungen der verschiedenen Strukturelemente wegen der hohen thermischen Energie derart schnell, dass auf der üblichen experimentellen Zeitskala keine Relaxationsphänomene beobachtet werden können. Das System hat also immer ausreichend Zeit, um einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Eine Zeit- bzw. Ratenabhängigkeit kann daher nicht mehr gemessen werden. Da die Elastizität aufgrund von Konfigurationsänderungen im Wesentlichen auf Entropieänderungen im Polymer beruht, wird die makroskopische mechanische Reaktion dieses Bereichs **Entropieelastizität** genannt. Bei einer Zugbelastung nehmen die Kettensegmente beispielsweise einen gestreckteren und somit geordneteren Zustand ein als im unbelasteten Zustand. Weil es weniger Möglichkeiten gibt, ein gestrecktes Kettensegment zu bilden als ein Knäuel, wird durch den geordneteren Zustand die Entropie der Kettensegmente reduziert. Die elastische Rückstellspannung resultiert also aus der Entropiemaximierung des Systems, weil die Kettensegmente nach der Belastung wieder in ihre geknäuelte, entropisch günstigere Anordnung zurückkehren. Diese **Rückstellspannung steigt mit steigender Temperatur**, weshalb auch der Modul ansteigt. In [34] wurde für ein PU-Netzwerk im entropieelastischen Bereich der lineare Anstieg des Schermoduls mit steigender Temperatur nachgewiesen. Das entropieelastische Verhalten unterscheidet sich schließlich stark von der Energieelastizität des verglasten Polymers (z. B. niedrige Elastizitätsmodule, entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit der Elastizitätsmodule, große invertierbare Verformung) [361].

9.4.5.2 Experimentelle Vorgehensweise und Messaufbau

Die isothermen, uniaxialen Zugversuche werden am Bulk-EP und am EP_{nano10} für drei verschiedene Zustände (trockene Referenz, wassergesättigt, rückgetrocknet) durchgeführt. Um einen ähnlichen Eigenspannungszustand in den nachvernetzten Proben zu erhalten, werden alle Proben nach dem Entformen für 1 h bei 70 °C thermisch relaxiert. Dieser Zustand entspricht dem „**trockenen Referenzzustand**“. Für zwei Drittel der Proben erfolgt anschließend die physikalische Alterung für sieben Tage bei 100 % r. F. und 70 °C. Diese Proben werden als „**wassergesättigt**“ bezeichnet. Die Hälfte dieser Proben wird anschließend sieben Tage bei 70 °C an getrockneter Luft (Taupunkt -25 °C) **rückgetrocknet**. Die für die Zugversuche gewählten Messtemperaturen von 35 °C und 70 °C orientieren sich an den Ergebnissen der Kalorimetrie: Alle Proben befinden sich bei 35 °C im kalorischen Glasübergang und bei 70 °C oberhalb des kalorischen GÜ - Abschnitt 9.4.4. Für jeden Probentyp, Zustand und Messtemperatur werden jeweils sechs Proben bis zum Bruch gezogen.

Alle Zugversuche werden dehnungsgeregelt ($d\varepsilon/dt = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) mit der Prüfmaschine „Kappa 100 DS“ (Zwick & Roell GmbH & Co. KG, Ulm) durchgeführt. Die Eingabe und Steuerung der relevanten Versuchsparameter erfolgt über das Programm „testXpert II“. Hierzu zählen beispielsweise die Probengeometrie¹⁷⁶, Temperatur, Vorkraft¹⁷⁷, Datensammelrate¹⁷⁸, Dehnrage, Dehnungsmessung und das Abbruchkriterium¹⁷⁹. Der Messraum, in welchem sich die Zugprüfmaschine befindet, wird mit einer Klimaanlage auf 23 °C temperiert, um Schwankungen der Messelektronik und thermische Dehnungen der Maschine (Höhe ca. 3 m) zu vermeiden - vgl. [366]. Die Thermomesskammer und die darin befindlichen Maschinenteile werden für eine gleichmäßige Temperaturverteilung einen Tag vor Versuchsbeginn auf die Versuchstemperatur (35 °C bzw. 70 °C) gebracht. Die Regelung und Stabilisierung der Raumtemperatur sowie der Temperatur in der Messkammer sind besonders wichtig, weil die maximal gemessenen Dehnungen in Zugrichtung weniger als einen Millimeter betragen. Als Probenform wird eine taillierte Schulterprobe verwendet – s. Abbildung 6.32. Die Probendicke beträgt $(2 \pm 0,2)$ mm. Die taillierte Form stellt sicher, dass die größten Spannungen und Dehnungen sowie der Bruch im Bereich des kleinsten Probenquerschnitts auftreten. In diesem Bereich erfolgt während des Zugversuchs die optische Messung der Längen- und Breitenänderung (vgl. vier Messmarken, Abbildung 9.45) mittels Videoextensometer. Es werden zwei Leuchtquellen

¹⁷⁶ Breite und Dicke der Probe werden vor der Messung mit einer Messschraube bestimmt. Die Breite wird an der schmalsten Stelle der Taillierung gemessen. Die Dicke entspricht dem Mittelwert aus drei Messungen über den taillierten Bereich.

¹⁷⁷ Die Vorkraft wird verwendet, damit alle Proben einen definierten Ausgangszustand besitzen. Auf ein automatisches Anfahren der Vorkraft wird verzichtet, da dies zu einem kurzen Wackeln der Einspannbacken führt. Wegen der niedrigen Spannungen und Dehnungen während des Versuches wäre dies problematisch. Daher wird für wassergesättigte Proben manuell eine Vorkraft von 0,2 N angefahren. Für trockene sowie rückgetrocknete Proben wird eine Vorkraft von 1 N eingestellt.

¹⁷⁸ Während der Messung werden jede halbe Sekunde Kraft und Dehnung gemessen und aufgezeichnet.

¹⁷⁹ Für trockene und rückgetrocknete Proben bei 35 °C wird als Abbruchkriterium ein Kraftverlust von 100 N/s gewählt, für wassergesättigte Proben 5 N/s.

verwendet, welche die Probe be- und durchleuchten. Die Kalibrierung des Videoextensometers wird mit einem Schachbrettmuster durchgeführt, wobei die Kantenlängen der einzelnen Quadrate 2 mm betragen. Dies entspricht dem Abstand der Messmarken auf der Probe. Das Videoextensometer erkennt jene Messmarken und verfolgt diese während des Versuchs kontinuierlich. Hierfür werden in der Software „videoXtens“ nach dem Probeneinbau rechteckige Kästchen um die Markierungen gezogen (rot: Breitenmessung, blau: Längenmessung, Abbildung 9.45). Dies ermöglicht eine präzise und reproduzierbare Bestimmung der Längenänderung. Allerdings wird in [355] gezeigt, dass die Messgenauigkeit trotz der akribischen Vorgehensweise nicht ausreicht, um die Breitenänderung zu bestimmen. Das Deformationsverhalten wird daher *nur* über die Längenänderung beschrieben - vgl. Abschnitt 9.4.5.3.

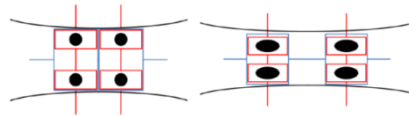


Abbildung 9.45: Messmarken zur Längen- (blau) und Breitenmessung (rot) in der Software des Videoextensometers Ungedehnter (links) und gedehnter Zustand (rechts) [349]

Für den Zugversuch wird die Probe in zwei pneumatischen Spannbacken eingespannt - Abbildung 9.46. Für ein reproduzierbares Einspannen wird eine Einspannhilfe (Schablone) verwendet. In Testversuchen werden die optimalen pneumatischen Parameter bestimmt. Die untere Spannbacke ist fixiert, während die obere Spannbacke kontinuierlich in Zugrichtung verfahren wird. Am oberen Ende der Zugstange ist die Kraftmessdose „Xforce HP“ der Firma Zwick & Roell befestigt (Nennlast / Aufnehmernennwert 2,5 kN). Laut Herstellerangaben besitzt der Kraftaufnehmer ab einer auftretenden Kraft von 0,2 % der Nennlast einen maximalen Fehler von 1 %. Dies entspricht einem Fehler von $\pm 2,5$ N. In dieser Arbeit betragen die auftretenden Kräfte wenige hundert Newton.

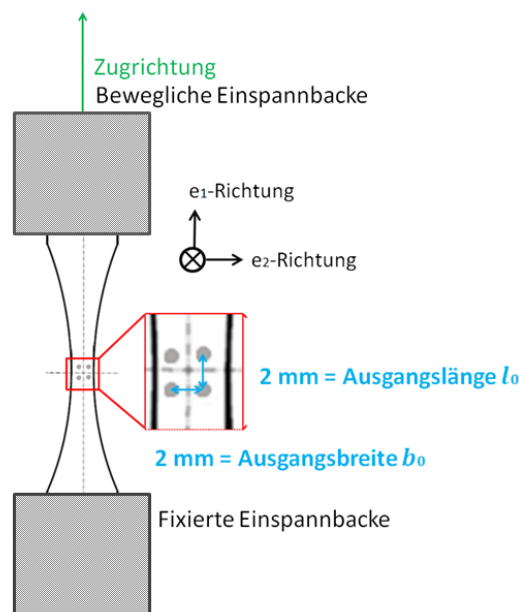


Abbildung 9.46: Schematische Darstellung der eingespannten Zugprobe mit vier Messmarken [355]

Zur Einstellung der Messtemperatur wird ein zur Zugprüfmaschine gehörender Aufbau genutzt. Dabei befindet sich um die Spannbacken (⑤, ⑥) und die Zugstange (⑦) eine Thermomesskammer (②) - vgl. Abbildung 9.47. Diese Thermomesskammer besitzt an der Rückwand eine Heizung und einen Temperaturfühler, welche zur Regelung der Temperatur in der Messkammer genutzt werden. Darüber hinaus sorgen zwei eingebaute Ventilatoren in der Rückwand dafür, dass sich Wärme und Feuchte gleichmäßig in der Messkammer verteilen. Das Videoextensometer (③) befindet sich außerhalb der Thermomesskammer, weshalb es sehr wichtig ist, dass die Scheiben der Messkammer nicht beschlagen. Daher sind zwischen den doppelt verglasten Fensterscheiben der Messkammer zusätzlich Heizdrähte eingebaut, die ein Beschlagen der Scheiben verhindern. Außerhalb der Messzelle ist vor und hinter der Probe jeweils eine Lichtquelle (④) montiert. Diese bewirken einen höheren Kontrast zwischen den Messmarkierungen auf der Probe. Die Kraftmessdose (①) befindet sich ebenfalls außerhalb der Thermomesskammer, damit die unterschiedlichen Temperaturen in der Messkammer die Kraftmessung nicht beeinflussen.

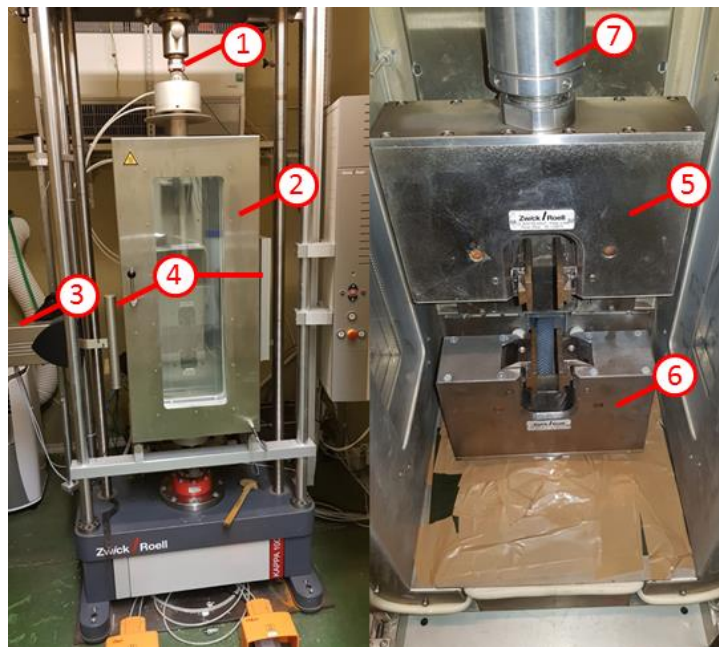


Abbildung 9.47: Aufbau der Zugprüfmaschine mit: ① Kraftmessdose ② Thermokammer ③ Videoextensometer ④ Beleuchtung ⑤ bewegliche Einspannbacke ⑥ fixierte Einspannbacke ⑦ Zugstange [355]

Zur Messung der trockenen Referenzproben sowie der rückgetrockneten Proben wird durch eine Schiebetür ein Schlauch eingebracht, durch den getrocknete Luft (Taupunkt ca. -70 °C) in die Thermomesskammer strömt. Dadurch wird die relative Luftfeuchtigkeit in der Messkammer bei 35 °C und 70 °C auf unter 15% r. F. reduziert. Es wurde überprüft, dass während der Dauer eines Zugversuches ($< 1\text{ h}$) keine messbare Wasseraufnahme der trockenen Proben stattfindet. Dazu wurden nachvernetzte, trockene Referenzproben bei dieser Luftfeuchte ($\leq 15\%$ r. F.) für eine Stunde bei 35 °C bzw. 70 °C in der Messkammer gelagert. In diesem Zeitraum konnte für keinen Probentyp eine Massenzunahme (Wassersorption) beobachtet werden.

Außerdem werden auch Zugversuche an feuchter Luft (75-87 % r. F.) in dieser Thermomesskammer durchgeführt. Für Zugversuche an feuchter Luft wird der in Abbildung 9.48 illustrierte Aufbau verwendet, welcher aus einem geschlossenen Wasserreservoir (④) besteht. Ein Ventil sowie ein Tauchschwimmer (⑤) sorgen dafür, dass der Wasserstand immer auf dem gleichen Pegel gehalten wird. Im H₂O-Reservoir befinden sich zudem zwei Ultraschallköpfe (①), welche einen sehr feinen Wassernebel generieren. Der H₂O-Nebel wird durch einen Ventilator (②) über einen Schlauch (③) in die Thermomesskammer (⑦) geleitet. Die feuchte Luft wird in der Thermokammer durch zwei Ventilatoren (⑥) verteilt. Die Stabilität der Messtemperatur sowie der relativen Luftfeuchte wird im Verlauf dieses Abschnitts detaillierter erläutert. Durch die feuchte Luft in der Messkammer wird verhindert, dass der Randbereich der wassergesättigten Proben während des Zugversuchs rücktrocknet. Während aller Messungen werden die relative Luftfeuchte sowie die Temperatur mit Hilfe eines Messfühlers (FHA646R, ALMEMO[®]-Messgerät, Ahlborn) kontrolliert.

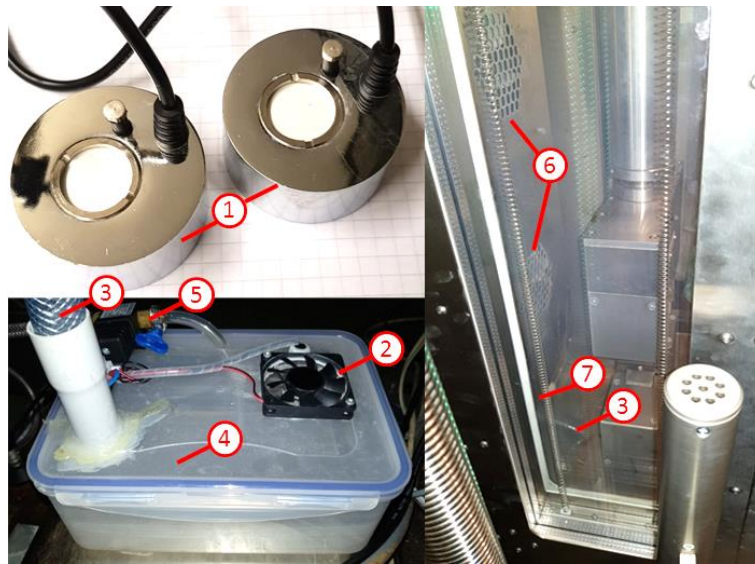


Abbildung 9.48: Aufbau zur Einstellung der Luftfeuchte (100 % r.F.): ① zwei Ultraschallnebler ② Ventilator
③ Schlauch zum Feuchtetransport ④ H₂O-Reservoir ⑤ Ventil mit Tauchschwimmer im H₂O
⑥ Ventilatoren in der Messkammer ⑦ isolierte Schiebetür [355]

Kontrolle der Temperatur und Luftfeuchte in der Thermomesskammer:

Die Kontrolle der Temperatur und Luftfeuchte ist notwendig, um sicherzustellen, dass reproduzierbare Versuchsbedingungen vorherrschen, die einen stabilen Probenzustand garantieren. Hierfür wird für alle Zugversuche einen Tag vor der Messung mit der Temperaturangleichung und eine Stunde vor Versuchsstart mit der Einstellung der Luftfeuchte in der Messkammer begonnen. Die relative Luftfeuchte wird in allen Fällen für die gemessenen Temperaturen angegeben. Abbildung 9.49 illustriert den Verlauf beider Parameter bei einer Solltemperatur von 70 °C und Abbildung 9.50 bei T = 35 °C, wenn die Messkammer geschlossen ist und wenn sie geöffnet wird. Dies ist beispielsweise für den Probeneinbau unerlässlich. Die Temperaturregelung erreicht im „ungestörten“ Zustand eine Genauigkeit von ± 0,5 K. Die scharfen Ausschläge (vgl. ② in Abbildung 9.49 und Abbildung 9.50) hin zu niedrigeren Temperaturen und relativen Luftfeuchten werden durch das

Öffnen der Messkammer verursacht. Dieser Effekt wird nach dem Schließen der Tür innerhalb weniger Minuten wieder ausgeglichen. Dabei kommt es kurzzeitig zu einem Überschwingen der Temperatur aufgrund der T-Regelung. Da die Wasserdampfmenge, die zur Sättigung der Luft in der Messkammer benötigt wird, mit steigender Temperatur zunimmt, hängt die relative Luftfeuchte von der Messtemperatur ab. Die beiden Ultraschallvernebler liefern einen konstanten Nebeldurchfluss (mit 100 % r.F.) am Eingang der Messkammer. Dort vermischt sich der Nebel dann mit der temperierten Luft der Messkammer, was zu einer relativen Feuchte in der Probenumgebung von etwa 40 % bei 70 °C und etwa 87 % bei 35 °C führt.¹⁸⁰

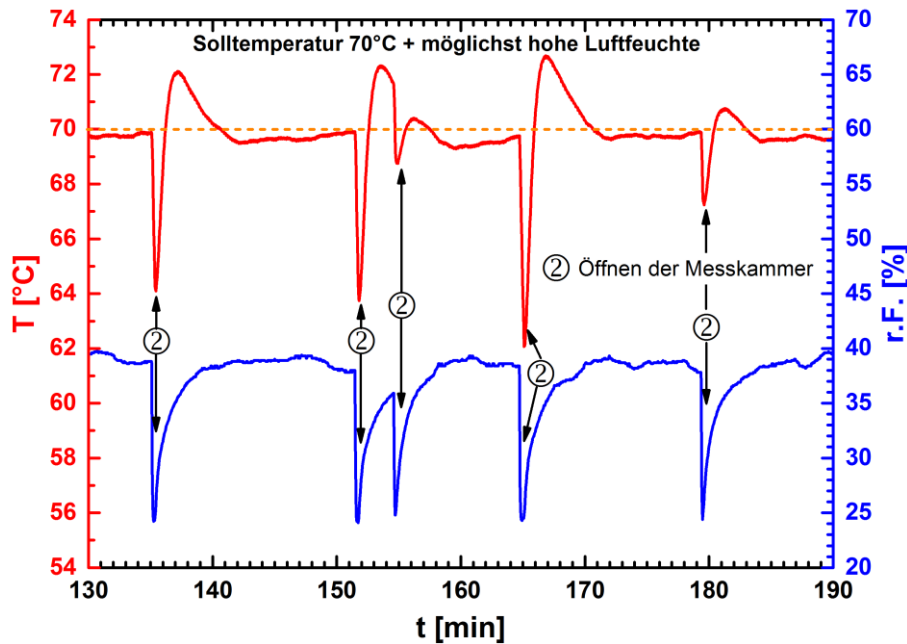


Abbildung 9.49: Verlauf der Temperatur (rot) und der relativen Luftfeuchte (blau) bei Zugversuchen an H₂O-gesättigten Proben bei 70 °C sowie Auswirkungen des Öffnens der Messkammer

Das Abfallen der Luftfeuchte im Bereich von ① bis ② in Abbildung 9.50 erfolgt während der Messung, da zum Zeitpunkt „①“ einer der beiden Ultraschallköpfe ausgeschaltet wird. Dies ist notwendig, weil sich die H₂O-Aerosole bei 35 °C nicht schnell genug in der Messkammer auflösen. Darunter leidet die Bildqualität des Videoextensometers. Mit nur einem Ultraschallkopf wird weniger Nebel erzeugt, welcher sich schnell genug auflöst, sodass die Messungen des Videoextensometers nicht beeinträchtigt werden. Auch in diesem Fall wurden drei Proben für eine Stunde unter den gezeigten Bedingungen gelagert. Die Probenmasse ist dabei stabil und die Messbedingungen sind somit zufriedenstellend.

¹⁸⁰ Da die wassergesättigten Zugproben zuvor bei 100 % r.F. im Exsikkator gelagert wurden, wird überprüft, ob die gezeigten Umgebungsbedingungen einen Einfluss auf den Zustand der Probe nehmen. Schließlich soll eine Rücktrocknung der Proben während der Klimatisierung (25 min) und während des Experiments (5-10 min) ausgeschlossen werden. Daher werden unter den in Abbildung 9.49 gezeigten Bedingungen drei verschiedene gesättigte Proben für einen Zeitraum von einer Stunde gelagert. Weil es während dieser Zeit zu keiner Massenänderung der Proben kommt, werden die diskutierten Umgebungsbedingungen als zufriedenstellend beurteilt.

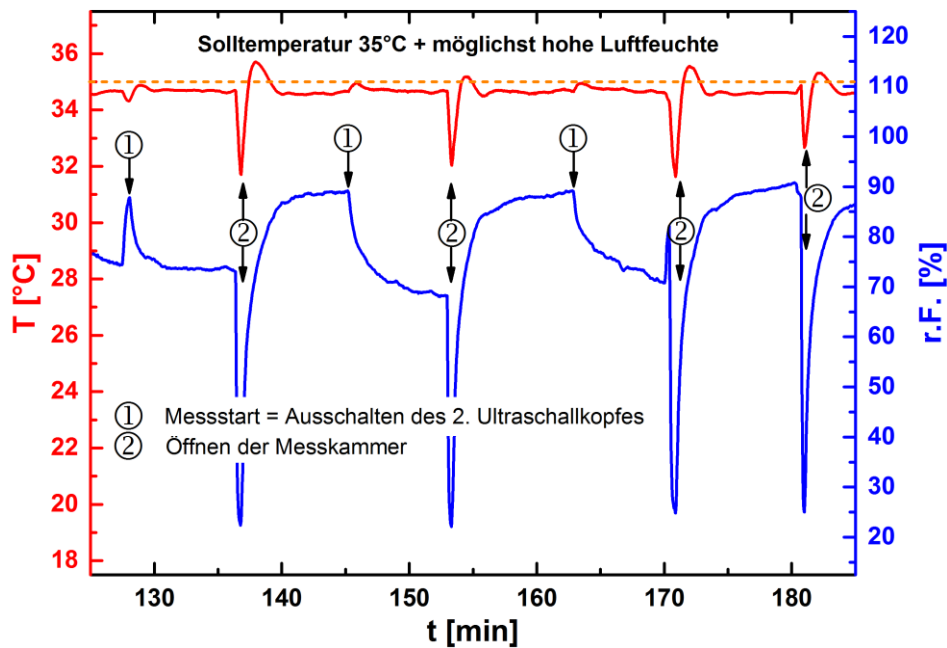


Abbildung 9.50: Verlauf der Temperatur (rot) und der relativen Luftfeuchte (blau) bei Zugversuchen an H_2O -gesättigten Proben bei 35°C sowie Auswirkungen des Öffnens der Messkammer

Die Kontrollmessungen für die Zugversuche an trockener Luft sind in [355] dokumentiert. Die Messtemperaturen liegen bei $69\text{--}70^{\circ}\text{C}$ bzw. $34\text{--}35^{\circ}\text{C}$. Die Luftfeuchtigkeit beträgt $2\text{--}6\%$ r. F. bei 70°C sowie $\leq 15\%$ r. F. bei 35°C . Auch hier bewirkt eine einstündige Lagerung keine Masseänderung der Proben. Es findet also keine Wasseraufnahme der trockenen Proben statt.

Anmerkung: Klimatisierung der Proben vor Versuchsbeginn

Da der Transport der Proben vom Ofen zur Thermokammer der Zugprüfmaschine weniger als eine Minute beträgt, sind für diesen Zeitraum keine Änderungen der Probeneigenschaften nachweisbar. Vor Versuchsbeginn wird jede Probe zunächst 15 min in der Thermokammer gelagert. Anschließend wird die Probe in die obere Spannbacke eingespannt. Hierfür muss die Messkammer geöffnet werden, weshalb die Probe danach weitere 10 min in dieser Position temperiert wird. Nach insgesamt 25 min Temperierung wird auch die untere Spannbacke geschlossen und der Zugversuch wird durchgeführt. Die Messung dauert je nach Temperatur und Probenzustand $2\text{--}10\text{ min}$. Während dieser Zeit (max. 35 min) wird durch die eingestellte Luftfeuchte eine Veränderung des Wassergehaltes in den Proben minimiert.

9.4.5.3 Beschreibung des Deformationsverhaltens

Der augenscheinlichste Einfluss der Zeolithpartikel sowie der Alterung kann bereits anhand der qualitativen Darstellung der erhaltenen Spannungs-Dehnungsdiagramme des isothermen, uniaxialen Zugversuches ermittelt werden. Auf diese Weise können signifikante Einflussfaktoren ermittelt werden. Allerdings würden einige wichtige Details unerkant bleiben. Daher müssen quantitative Parameter definiert werden, um die mechanischen Eigenschaften des ungefüllten Bulk-EP und des Komposits EP_{nano10} in den verschiedenen Zuständen vergleichen zu können. In diesem Abschnitt werden jene Parameter definiert, welche in dieser Arbeit zur quantitativen Beschreibung des Deformationsverhaltens verwendet werden.

Beim uniaxialen Zugversuch wird die Probe ausschließlich in eine Richtung (e_1 , Abbildung 9.46) belastet. Die sich in e_1 -Richtung ergebende Streckung wird mit λ_1 beschrieben. λ_1 wird aus dem Quotient der aktuellen Probenlänge l und der Ausgangslänge l_0 berechnet [367]:

$$\lambda_1 = \frac{l}{l_0} \quad (9.12)$$

Die Ausgangslänge l_0 sowie die aktuelle Länge l der gezogenen Probe können gemessen werden - vgl. Abschnitt 9.4.5.2. In die beiden anderen Raumrichtungen e_2 und e_3 lassen sich die Streckungen bzw. Stauchungen λ_2 und λ_3 analog berechnen [367]:

$$\lambda_2 = \frac{b}{b_0} \quad \text{und} \quad \lambda_3 = \frac{d}{d_0} \quad (9.13)$$

Mit: b = aktuelle Probenbreite b_0 = Ausgangsbreite der Probe
 d = aktuelle Probendicke d_0 = Ausgangsdicke der Probe

Mit diesen Streckungen / Stauchungen lassen sich die wahren Dehnungen ε_i ermitteln (vgl. Gleichung (9.14)), wobei ε_1 die Längs- und ε_2 die Querdehnung angeben [367].

$$\varepsilon_i = \lambda_i - 1 \quad \text{mit} \quad i = 1, 2, 3 \quad (9.14)$$

Unter der Annahme, dass sich das System isotrop verformt, können die Streckungen λ_2, λ_3 und somit die wahren Dehnungen in e_2 - und e_3 -Richtung gleichgesetzt werden (vgl. Gleichungen in (9.15)) [367]. Die Annahme der Isotropie ist auch für das Komposit vertretbar, wenn die Nanopartikel näherungsweise als gleichmäßig verteilte, sphärische Partikel betrachtet werden.

$$\lambda_2 = \lambda_3 \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_3 \quad (9.15)$$

Alle durchgeführten Zugversuche am Bulk-EP und EP_{nano10} werden bis zum Bruch der Probe gemessen. Die resultierenden Deformationen beider Probentypen sind sehr klein - vgl. Abschnitt 9.4.5.4. Die korrespondierende Querkontraktion ist dabei zu gering, um sie mit dem verwendeten Messaufbau auflösen zu können. Dementsprechend können auch λ_2 und ε_2 nicht berechnet werden. Somit kann auch die Poissonzahl ν (Querkontraktionszahl), welche einen wichtigen mechanischen Materialkennwert darstellt, nicht bestimmt werden. Die Dickenänderung der Probe kann während der Messung ebenfalls nicht verfolgt werden.

Allerdings wird während des Versuchs neben der Längenänderung auch die angelegte Kraft F gemessen. Bei der Angabe der wahren Spannung $T_{11, \text{wahr}}$ wird mit Hilfe der Streckungen λ_i berücksichtigt, dass sich der Querschnitt der Probe während der Messung ändert:

$$T_{11, \text{wahr}} = \frac{F}{A} = \frac{F}{b \cdot d} = \frac{F}{(b_0 \cdot \lambda_2) \cdot (d_0 \cdot \lambda_3)} \quad (9.16)$$

Nachfolgend wird immer von wahren Spannungen gesprochen. Es gilt die Notation $T_{11, \text{wahr}} = T_{11}$.

Unter der Annahme isotroper Materialeigenschaften (vgl. Gleichungen in (9.15)) lässt sich Formel (9.16) für die wahre Spannung $T_{11, \text{wahr}}$ vereinfachen:

$$T_{11, \text{wahr}} = \frac{F}{(b_0 \cdot \lambda_2) \cdot (d_0 \cdot \lambda_3)} = \frac{F}{b_0 \cdot d_0 \cdot \lambda_2^2} \quad (9.17)$$

Dabei können die Größen F , b_0 und d_0 ermittelt werden. Lediglich λ_2 muss ersetzt werden, weil es in diesem Fall experimentell nicht zugänglich ist. Um in Gleichung (9.17) λ_2 zu ersetzen wird folgender Zusammenhang zwischen den einzelnen Streckungen genutzt:

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = J \quad (9.18)$$

J ist Determinante des Deformationsgradienten \mathbf{F} (\mathbf{F} ist eine tensorielle Größe). Für ein inkompressibles Material (Volumenkonstanz: $J = 1$) gilt die Beziehung:

$$\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1 \quad (9.19)$$

Mit dem Zusammenhang aus Gleichung (9.19) und der Voraussetzung der Isotropie (vgl. Gleichung (9.15)) kann λ_2 ersetzt werden:

$$\lambda_2^2 = \frac{1}{\lambda_1} \quad (9.20)$$

Durch Einsetzen der Formel (9.20) in Gleichung (9.17) wird für ein isotropes, inkompressibles Material der Zusammenhang in Gleichung (9.21) erhalten.

$$T_{11,\text{wahr}} = \frac{F}{b_0 \cdot d_0 \cdot \frac{1}{\lambda_1}} = \frac{F \cdot \lambda_1}{b_0 \cdot d_0} \quad (9.21)$$

Sofern die getroffenen Annahmen gültig sind, kann auch in dieser Arbeit -obwohl die Messung der Querkontraktion nicht möglich ist- die wahre Spannung berechnet werden. Die Beurteilung, ob das Bulk-EP und EP_{nano10} als inkompressibel angenommen werden können, erfolgt im Verlaufe dieses Abschnitts.

Es gilt zu beachten, dass es sich bei den gewählten Vergleichsgrößen nicht nur für das Nanokomposit, sondern auch für das Bulkpolymer um *effektive* Größen handelt, weil in beiden Fällen auf mikroskopischer Skala heterogene Materialien vorliegen. In den gemessenen Effektivwerten sind die unterschiedlichen Einflüsse der Komponenten und Heterogenitäten enthalten, aber nicht separat aufgelöst. Mithilfe der Theorie der linearen Elastizität (vgl. Hookesches Gesetz) wird der effektive E-Modul (Formel (9.22)) als Tangentenmodul in einem Bereich sehr kleiner Deformationen bestimmt. Der lineare Anfangsbereich des Spannungs-Dehnungsdiagramms wird dafür mit einer linearen Funktion angepasst. Die Steigung dieser linearen Funktion wird als Tangentenmodul definiert. Die Grenze des Fitbereiches wurde experimentell festgestellt¹⁸¹ und in der Tabelle 9.6 zusammengefasst. Für einen gegebenen Zustand und eine gegebene Messtemperatur wird für beide Probenotypen die gleiche Grenze gewählt, sodass ein quantitativer Vergleich der erhaltenen Werte möglich ist.

Abbildung 9.51 zeigt beispielhaft die Spannungs-Dehnungskurve für eine trockene Bulk-EP Probe bei 35 °C. Neben dem Tangentenmodul E_{eff} dienen auch die Bruchspannung $T_{11,B}$ und die Bruchdehnung $\varepsilon_{11,B}$ als materialspezifische Vergleichswerte.

$$E_{\text{eff}} = \frac{dT_{11,\text{wahr}}}{d\varepsilon_1} \quad (9.22)$$

Tabelle 9.6: Grenzen von ε_1 für die Bestimmung des Tangentenmoduls (E-Modul) des Bulk-EP und EP_{nano10}

Probenotyp	Bulk-EP und EP_{nano10}	
$T_{\text{Alterung}} [^{\circ}\text{C}]$	35	70
Trockene Referenz	0 - 0,005	0 - 0,05
H₂O-gesättigt	0 - 0,005	0 - 0,05
Rückgetrocknet	0 - 0,005	0 - 0,05

¹⁸¹ Diese Bereiche liegen im linear viskoelastischen Bereich der Proben, wo nur umkehrbare mechanische Deformationen ablaufen. Dies wurde mit Hilfe von Spannungsrelaxationsversuchen im Rahmen unveröffentlichter Arbeiten von Herrn Dipl.-Ing. L. Depollier der Arbeitsgruppe untersucht.

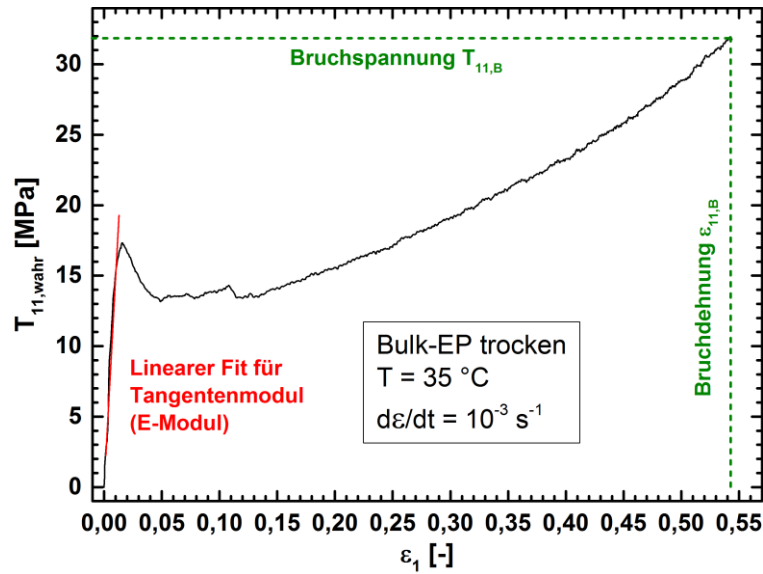


Abbildung 9.51: Bestimmung des Tangentenmoduls sowie der Bruchparameter (Bulk-EP-Referenz, 35 °C)

Neben dem Tangentenmodul wird der effektive Schubmodul der beiden Probentypen als Vergleichsmaß ausgewertet. Dafür wird die analytische Lösung des Mooney-Rivlin-Materialgesetzes (vgl. [368] sowie [369, 370]) verwendet. Obwohl das Mooney-Rivlin-Modell bzw. Neo-Hooke-Modell ursprünglich für hyperelastische Materialien formuliert wurde, ist ihre analytische Lösung im linear elastischen Bereich eines Materials auch mit der Lösung des Hookeschen Modells konsistent.

Im Mooney-Rivlin-Materialgesetz wird der Cauchy-Spannungstensor \mathbf{T} als Funktion des isostatischen Drucks p , des Schubmoduls μ und des rechten Cauchy-Green-Deformationstensors \mathbf{B} beschrieben:

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + \mu\left(\frac{1}{2} + \beta\right)\mathbf{B} - \mu\left(\frac{1}{2} - \beta\right)\mathbf{B}^{-1} \quad (9.23)$$

Hierbei ist \mathbf{I} die Einheitsmatrix und β stellt einen Materialparameter dar. Unter Isotropie- und Inkompressibilitäts-Annahme lässt sich der rechte Cauchy-Green-Deformationstensor \mathbf{B} gemäß Gleichung (9.24) bestimmen.

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \lambda_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\lambda_1} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\lambda_1} \end{pmatrix} \quad (9.24)$$

Wenn der Materialparameter β wie in [368] den Wert 0,5 annimmt, dann ergibt sich das inkompressible Neo-Hooke-Gesetz:

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + \mu\mathbf{B} \quad (9.25)$$

Der isostatische Druckterm p kann unter Annahme von spannungsfreien Rändern, die orthogonal zur Belastungsrichtung ausgerichtet sind, mit Gleichung (9.26) aus Formel (9.25) eliminiert werden. Somit wird für die Spannung in Belastungsrichtung T_{11} Gleichung (9.27) erhalten [367, 370].

$$T_{22} = T_{33} = 0 = -p + \mu \frac{1}{\lambda_1} \quad (9.26)$$

$$T_{11} = \mu_{\text{eff}} \left(\lambda_1^2 - \frac{1}{\lambda_1} \right) \quad (9.27)$$

Mit Gleichung (9.27) existiert für ein inkompressibles Material ein hyperelastisches Deformationsgesetz, sodass der effektive Schubmodul μ_{eff} aus einem uniaxialen, isothermen Zugversuch bestimmt werden kann. Die Größen T_{11} und λ_1 sind dabei experimentell zugänglich. μ_{eff} wird als Tangentenmodul in einem Bereich ermittelt, in welchem die Messkurve T_{11} in Abhängigkeit von $(\lambda_1^2 - 1/\lambda_1^2)$ linear verläuft – vgl. Tabelle 9.7. Der gewählte Deformationsbereich entspricht demselben Deformationsbereich, der für die Auswertung des E-Moduls verwendet wird.

Tabelle 9.7: Grenzen von $\lambda_1^2 - \frac{1}{\lambda_1}$ für die Bestimmung des effektiven Schubmoduls μ_{eff} für Bulk-EP und EP_{nano10}

Probentyp	Bulk-EP	EP _{nano10}
$T_{\text{Alterung}} [^{\circ}\text{C}]$	35	70
Trockene Referenz	0 - 0,015	0 - 0,15
H₂O-gesättigt	0 - 0,015	0 - 0,15
Rückgetrocknet	0 - 0,015	0 - 0,15

Anmerkungen zur (In)Kompressibilität:

Materialien können nicht ad hoc als inkompressibel angesehen werden. Daher existiert auch eine kompressible Variante des Neo-Hooke-Modells [371]. Diese geht, falls sich das Material doch inkompressibel verhält, in die inkompressible Variante des Neo-Hooke-Modells über. In dieser Arbeit kann - wie zuvor erläutert wurde - die Querkontraktion nicht messtechnisch erfasst werden. Daher kann aus den Messdaten zunächst keine Poissonzahl ν und somit auch nicht direkt bestimmt werden, ob sich das Material (in)kompressibel verhält. Nichtsdestotrotz kann der in Gleichung (9.28) [362] aufgeführte Zusammenhang zwischen dem effektiven Schubmodul μ_{eff} und dem effektiven E-Modul E_{eff} im linear elastischen Bereich eines Materials genutzt werden, um zu überprüfen, ob die Annahme der Inkompressibilität im betrachteten Deformationsbereich vertretbar ist.

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{1}{2(1+\nu)} \cdot E_{\text{eff}} \quad (9.28)$$

Inkompressible Materialien besitzen eine Poissonzahl von $\nu = 0,5$. Damit wird Gleichung (9.28) zu:

$$3 \cdot \mu_{\text{eff}} = E_{\text{eff}} \quad (9.29)$$

Sollten die gemessenen Werte von μ_{eff} und E_{eff} Gleichung (9.29) verifizieren, gelten im betrachteten Deformationsbereich die Annahmen, dass die Proben als inkompressibel betrachtet werden können und, dass die Auswertung im linear elastischen Bereich der Materialien durchgeführt wurde.

In Abbildung 9.52 sind μ_{eff} und E_{eff} des Bulk-EP und EP_{nano10} für eine Messtemperatur von 35 °C für verschiedene Alterungszustände dargestellt. Bei Abbildung 9.53 handelt es sich um eine identische Darstellung für eine Messtemperatur von 70 °C. In beiden Abbildungen sind die experimentell gemessenen Moduli gezeigt, wobei das Augenmerk auf dem Verhältnis zwischen E_{eff} und μ_{eff} liegt.¹⁸² Für den trockenen Referenzzustand des Bulk-EP und EP_{nano10} ist exemplarisch der Zusammenhang $3 \cdot \mu_{\text{eff}} = E_{\text{eff}}$ dargestellt. Ausgehend vom experimentellen Wert des effektiven Schubmoduls μ_{eff} wurde E_{eff} berechnet (schwarz und rot gestrichelte Linien). Es stellt sich heraus, dass die Annahme $3 \cdot \mu_{\text{eff}} = E_{\text{eff}}$ in sehr guter Näherung stimmt. Diese Beobachtung trifft für alle untersuchten Zustände, Probentypen und Messtemperaturen zu. Somit ist die Annahme, dass sich die Werkstoffe in dem betrachteten Deformationsbereich (Tabelle 9.6) inkompressibel verhalten, vertretbar.

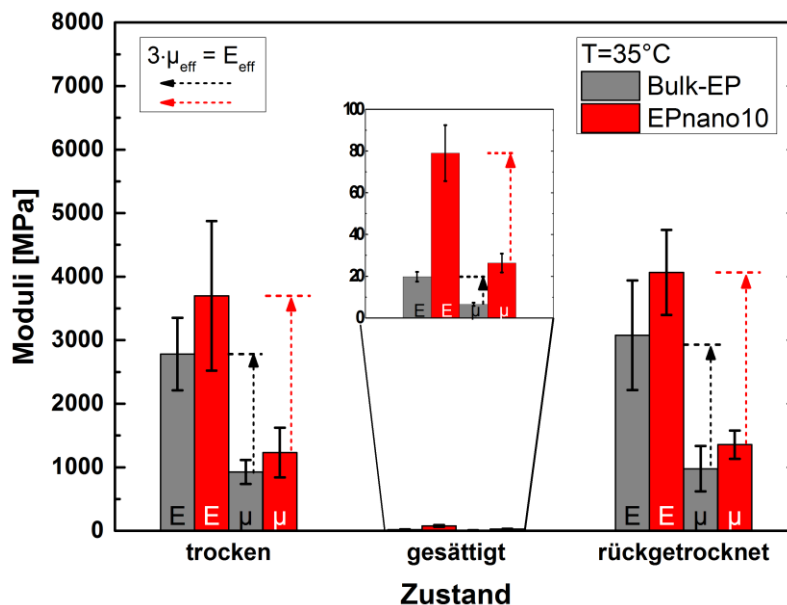


Abbildung 9.52: Effektiver E- und Schubmodul bei 35 °C für Bulk-EP (grau) und EP_{nano10} (rot) - verschiedene Zustände

¹⁸² Der Einfluss der Nanozeolithpartikel und der Alterung wird in Abschnitt 9.4.5.4 detailliert diskutiert.

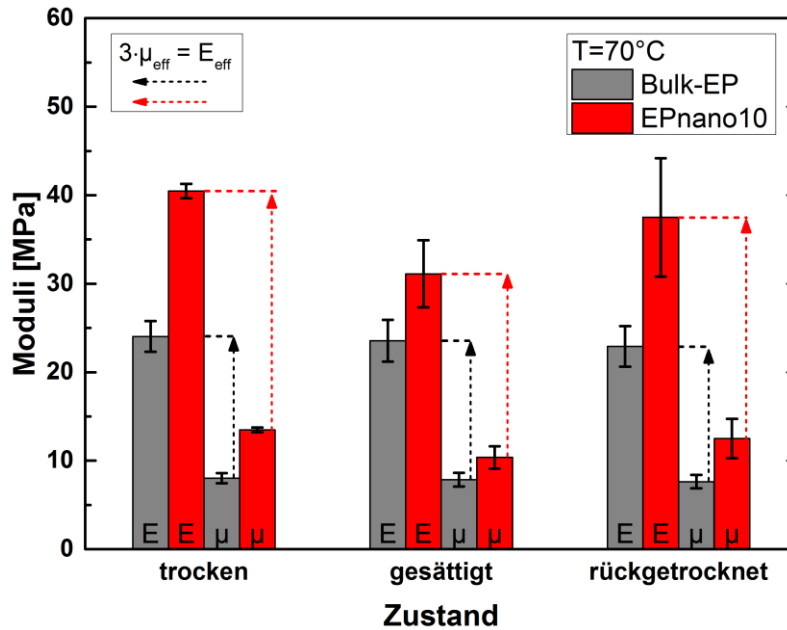


Abbildung 9.53: Effektiver E-Modul und Schubmodul bei 70 °C für Bulk-EP und EP_{nano10} in verschiedenen Zuständen

Heterogenität der Zugproben:

Bei den gemessenen mechanischen Kennwerten handelt es sich um effektive Größen. Anhand der Bruchbilder in Abbildung 9.54 wird jedoch deutlich, dass ein quasi-homogenes Bulk-EP mit einem heterogenen EP_{nano10} verglichen wird, wobei letzteres nicht nur steife Nanopartikel, sondern auch vereinzelte Bläschen enthält, die durch die Zeolithpartikel verursacht werden. Während der thermischen Konditionierung der Partikel desorbieren H₂O und NH₃ (Abschnitt 4.3.2). Durch die anschließende Lagerung der Zeolithpartikel nehmen diese Argon auf. Argon wird bei der Probenherstellung durch die Monomere aus den Zeolithporen verdrängt und führt somit während der Vernetzung zur Blasenbildung. Blasen führen – ähnlich wie Risse und Kerben - zu einem frühzeitigen Versagen. Dadurch wird das Potential des Zeoliths, die mechanischen Eigenschaften zu beeinflussen, unterschätzt. Die unterschiedliche Bedeutung der mechanischen Größen sollte daher bei der Interpretation für das homo- bzw. heterogene Material bedacht werden.

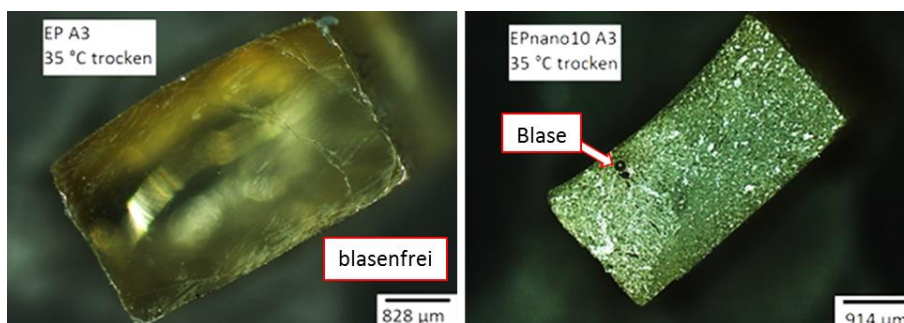


Abbildung 9.54: Bruchbilder (mittels Lichtmikroskop) des Bulk-EP (links) und EP_{nano10} (rechts) im trockenen Referenzzustand nach dehnungsgeregelten Zugversuchen mit $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bei 35 °C

9.4.5.4 Ergebnisse der uniaxialen Zugversuche

Die isothermen uniaxialen Zugversuche ermöglichen eine quantitative Analyse des Zeolith- und Alterungseinflusses auf den effektiven Schubmodul μ , den effektiven Tangentenmodul (E-Modul) sowie die Bruchparameter (Bruchspannung, -dehnung und Verformungsarbeitsdichte) des Bulk-EP und EP_{nano10}. Dabei werden in diesem Abschnitt immer die wahren Spannungen betrachtet ($T_{11,\text{wahr}} := T_{11}$). Die Zugversuche werden bis zum Bruch des Bulk-EP und EP_{nano10} bei einer Messtemperatur von 35 °C (innerhalb des kalorischen GÜ) bzw. 70 °C (oberhalb des kalorischen GÜ) durchgeführt. Die Existenz eines Alterungseinflusses auf die mechanischen Eigenschaften wird anhand von Zugproben, die bei 100 % r. F. bei 70 °C gelagert wurden untersucht (vgl. auch Abschnitte 9.4.3 und 9.4.4).

Insgesamt werden mindestens drei Proben pro Ansatz, also neun Proben pro Probenotyp, Zustand und Temperatur untersucht, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu prüfen. Da in allen Ansätzen die gleichen Effekte gefunden wurden, werden in diesem Abschnitt beispielhaft ausgewählte Messkurven eines Ansatzes gezeigt.¹⁸³ So ergeben sich z. B. in Abbildung 9.55 drei Messkurven pro Bulk-EP und EP_{nano10} für den trockenen Referenzzustand bei einer Messtemperatur von 70 °C. Es werden sowohl die Spannungs-Dehnungsdiagramme (T_{11} über ε_1) als auch Diagramme mit der Auftragung gemäß dem inkompressiblen Neo-Hooke Gesetz (T_{11} über den Term $(\lambda_1)^2 - (1/\lambda_1)$) dargestellt.

Trockener Referenzzustand - Messtemperatur 70 °C:

In Abbildung 9.55 sind die Messergebnisse der dehnungsgeregelten Zugversuche ($\dot{\varepsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) bis zum Bruch an den trockenen Referenzproben des Bulk-EP (grau) und EP_{nano10} (schwarz) bei einer Messtemperatur von 70 °C gezeigt. Gemäß der Diskussion in Abschnitt 9.4.5.1 befinden sich bei 70 °C beide Probenotypen im „entropieelastischen“ Bereich. Die Darstellung der Messkurven des Bulk-EP und des Komposits EP_{nano10} erfolgt sowohl mit dem Hookeschen Gesetz (linke Abbildung 9.55) als auch mit dem inkompressiblen Neo-Hookeschen Gesetz (rechte Abbildung 9.55).

Bereits auf den ersten Blick unterscheiden sich die Spannungs-Dehnungskurven des Bulk-EP und EP_{nano10} sowohl im Bereich „kleiner“ Deformationen ($\varepsilon_1 \leq 5 \%$) als auch im Bereich „großer“ Deformationen ($\varepsilon_1 \geq 5 \%$) deutlich – linke Abbildung 9.55. Auf diese Unterschiede wird nachfolgend detaillierter eingegangen. Hierzu erfolgt die Auswertung verschiedener mechanischer Kenngrößen.

¹⁸³ Anmerkung zum Ansatz Einfluss: Im Abschnitt 9.4.4 wurde ein schwach ausgeprägter Ansatz Einfluss (A1 versus A2 und A3) in der kalorischen Glasübergangstemperatur gefunden: $T_g(A3) > T_g(A1) > T_g(A2)$.

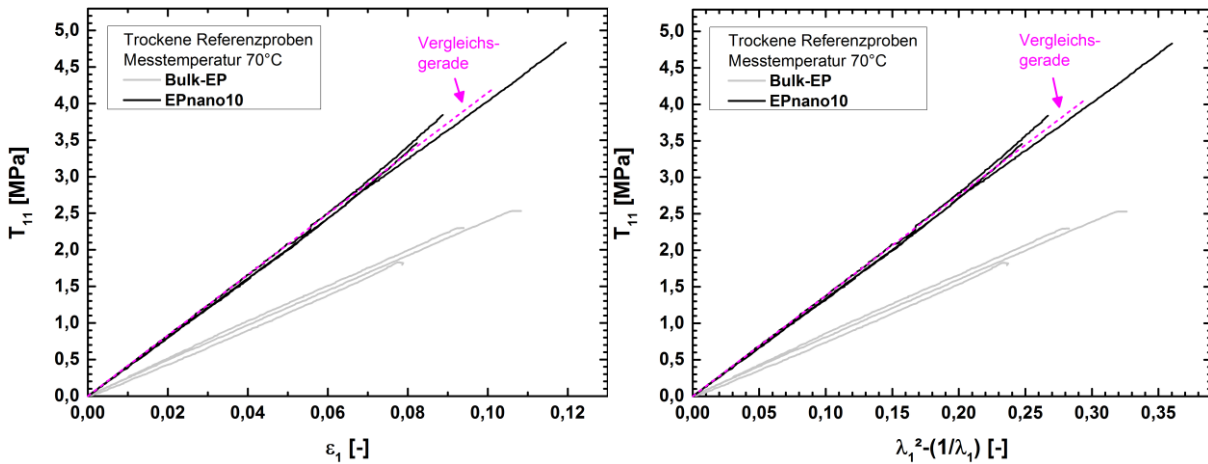


Abbildung 9.55: Dehnungsgeregelte Zugversuche ($\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) bis zum Bruch an trockenen Referenzproben bei 70 °C des Bulk-EP (grau) und Komposits EP_{nano10} (schwarz)
links: Spannungs-Dehnungskurven, rechts: Auftragung gemäß inkompressiblem Neo-Hooke Gesetz

Da für EP_{nano10} ab einer Dehnung ϵ_1 von ca. 5 % bzw. ab $(\lambda_1)^2 - (1/\lambda_1) \approx 0,15$ ein deutlich nichtlinearer Kurvenverlauf vorliegt (vgl. magenta Vergleichsgerade in Abbildung 9.55), wird die nachfolgende Diskussion der Tangentenmoduli auf die in Tabelle 9.6 angegebenen Deformationsbereiche beschränkt – s. auch Auswertebereich für die Schubmoduli in Tabelle 9.7. Der Einfluss der Zeolithpartikel wird mit der Auswertung des Tangenten- und Schubmoduls offensichtlich (Abbildung 9.56). Dabei erhöht die Präsenz der Zeolithpartikel den effektiven E-Modul E_{eff} und Schubmodul μ_{eff} um ca. 68 %. Das Komposit besitzt also bei 70 °C im nachvernetzten, trockenen Zustand eine deutlich höhere Steifigkeit – s. Abbildung 9.55 und Abbildung 9.56.

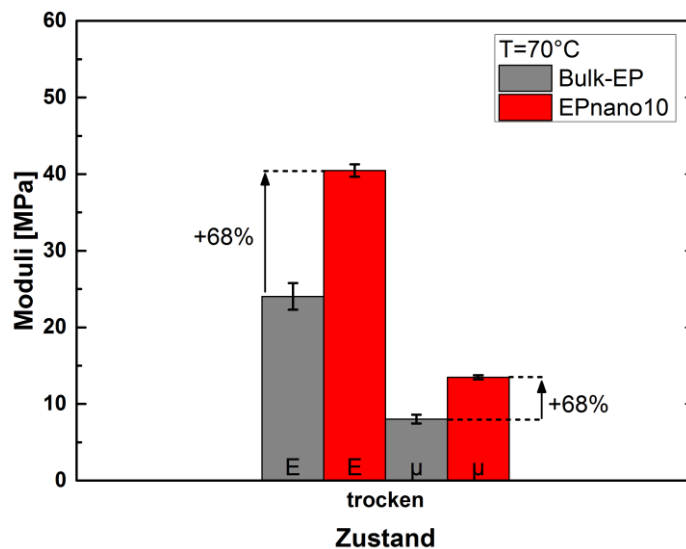


Abbildung 9.56: Effektiver E-Modul E_{eff} und Schubmodul μ_{eff} im trockenen Referenzzustand bei einer Messtemperatur von 70 °C für Bulk-EP (grau) und EP_{nano10} (rot)

Darüber hinaus wird anhand von Abbildung 9.57 beobachtet, dass die Zeolithpartikel ebenfalls die Bruchparameter beeinflussen. Das Komposit EP_{nano10} weist im Mittel eine um 82 % höhere Bruchspannung als Bulk-EP auf (linke Abbildung 9.57). Trotz der erhöhten Bruchspannung liegt die Bruchdehnung (rechte Abbildung 9.57) unter Beachtung der Fehlerbalken für gefülltes und ungefülltes EP im gleichen Bereich. Im Allgemeinen sind bei 70 °C wegen der entropischen Rückstellkräfte für beide Probenotypen die Bruchdehnungen mit weniger als 12 % sehr gering und auch die Bruchspannungen betragen nur wenige MPa.

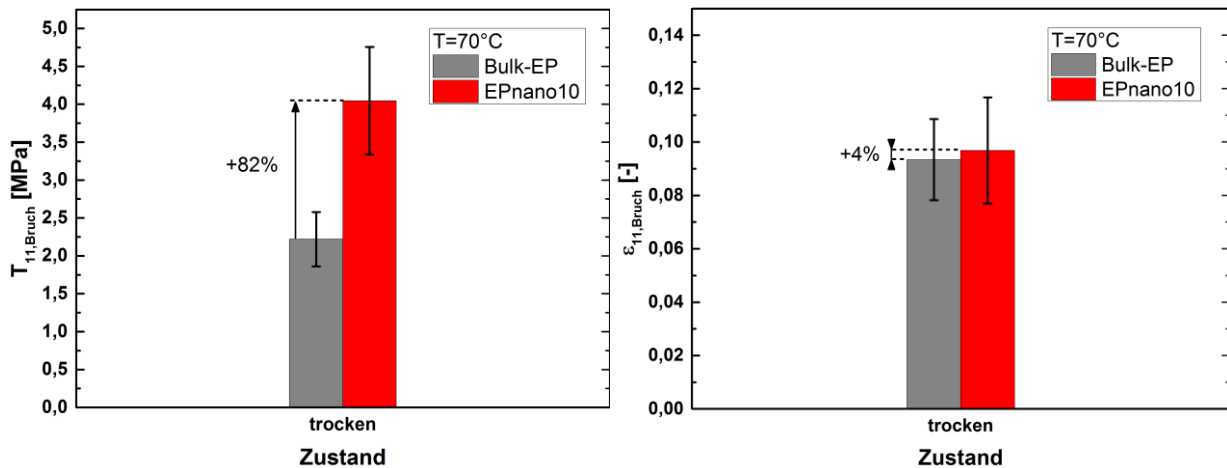


Abbildung 9.57: Bruchspannung (links) und Bruchdehnung (rechts) im trockenen Referenzzustand bei einer Messtemperatur von 70 °C für Bulk-EP (grau) und EP_{nano10} (rot)

Neben der Steifigkeit und den Bruchparametern stellt die Verformungsarbeitsdichte einen entscheidenden mechanischen Parameter für die Praxis dar. Die Verformungsarbeitsdichte w [J/m³] stellt ein Maß für die zum Bruch des Werkstoffes erforderliche Energie dar und wird über die nachstehende Gleichung definiert:

$$w = \int_0^{\epsilon_{1,Bruch}} T_{11} \cdot d\epsilon_1 \quad (9.30)$$

Abbildung 9.58 zeigt, dass EP_{nano10} im trockenen Referenzzustand bei 70 °C eine tendenziell höhere Verformungsarbeitsdichte (ca. + 82 %) besitzt als das ungefüllte Bulk-EP. Die Zeolithpartikel erhöhen also die Widerstandsfähigkeit der Polymermatrix gegenüber der mechanischen Belastung.

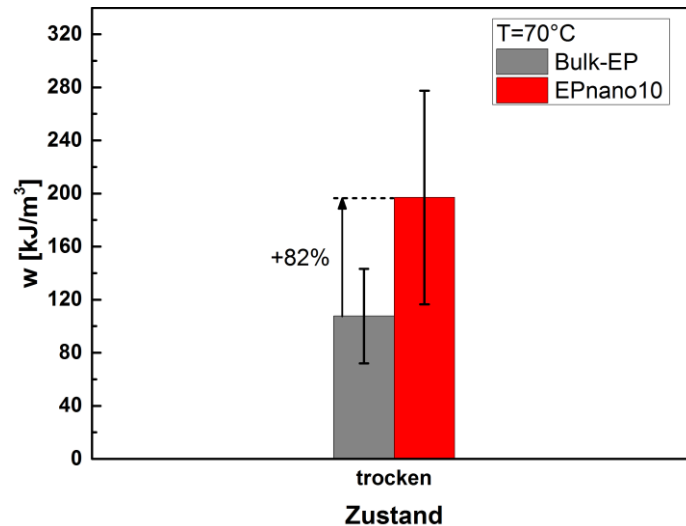


Abbildung 9.58: Verformungsarbeitsdichte w [kJ/m³] im trockenem Referenzzustand bei einer Messtemperatur von 70 °C für Bulk-EP (grau) und EP_{nano10} (rot)

Zeolith Einfluss im trockenem Referenzzustand bei 70 °C:

- Die effektiven mechanischen Größen setzen sich aus den Beiträgen der einzelnen Komponenten (EP-Matrix, Nanopartikel, Gasbläschen) zusammen. Ein gegebener Wert einer *äußeren* Dehnung ε_1 wird in der Polymermatrix des EP_{nano10} zu höheren lokalen Dehnungen führen als im Bulk-EP, weil die steifen Zeolithpartikel keinen Beitrag zu ε_1 leisten. Dies führt zu höheren Spannungen in der Polymermatrix (höhere Rückstellkräfte), was die höheren Moduli im EP_{nano10} erklärt. Dieser Aspekt erklärt ebenfalls die erhöhte Bruchspannung im Komposit.
- Durch die Anwesenheit der Zeolithpartikel und die Existenz von wechselwirkungsinduzierten Interphasen um die Zeolithpartikel herum wird die Ausrichtung des geknäuelten Polymernetzwerkes entlang der Zugrichtung behindert, wodurch sich ein Widerstand gegen die Deformation ergibt. Dies kann neben den erhöhten effektiven Moduli auch die erhöhte Verformungsarbeitsdichte im EP_{nano10} verursachen.
- Durch die Nanopartikel können Risse gestoppt / umgelenkt werden, wodurch die Rissausbreitung insgesamt verlangsamt wird. Dies sollte einerseits einen positiven Einfluss auf die Bruchdehnung nehmen, während die grundsätzliche Anwesenheit der Zeolithpartikel andererseits einen negativen Einfluss auf die Dehnung hat, weil die steifen Zeolithpartikel keinen Beitrag zu ε_1 leisten (Polymermatrix muss mehr Deformation leisten). Wenn die Zeolithpartikel tatsächlich die Rissausbreitung behindern, so sollte auch die Verformungsenergiedichte w erhöht sein, weil mehr Energie durch den Werkstoff absorbiert wird, bevor der Bruch eintritt. Die Ergebnisse für EP_{nano10} bei 70 °C zeigen, dass dieser Mechanismus plausibel ist.

Trockener Referenzzustand - Messtemperatur 35 °C:

In Abbildung 9.59 sind die Ergebnisse der Zugversuche an den trockenen Referenzproben des Bulk-EP (grau) und EP_{nano10} (schwarz) bei einer Messtemperatur von 35 °C illustriert. Der Kurvenverlauf unterscheidet sich völlig von den zuvor gezeigten Ergebnissen bei 70 °C. Beide Probentypen befinden sich bei 35 °C im „viskoelastischen“ Bereich und die molekulare Beweglichkeit im EP-Netzwerk ist nur eingeschränkt und verzögert möglich (vgl. Abschnitt 9.4.5.1).

Die Messkurven in Abbildung 9.59 zeigen zunächst eine hohe, näherungsweise lineare Steigung, bis zu einer Dehnung von ca. 0,5 % (linke Abbildung 9.59) bzw. $((\lambda_1)^2-1)/\lambda_1 \approx 0,015$ (rechte Abbildung 9.59). In diesen Bereichen werden das Hookesche bzw. Neo-Hookesche Modell für Bulk-EP sowie EP_{nano10} verwendet, um die Moduli der Probe zu ermitteln. Anschließend steigen die Messkurven weiterhin, bis die Streckgrenze erreicht wird. Die nach der Überschreitung der Streckgrenze auftretende plastische Deformation des Werkstoffes führt zum Bruch von Polymerketten (Abfall der Spannung T_{11}). Das Polymernetzwerk wird weiter „verstreckt“ (vgl. Abbildung 9.60), wodurch der Anteil an in Zugrichtung orientierten Kettensegmenten zunimmt. Dies bewirkt den monotonen Anstieg der wahren Spannung T_{11} bis zum Versagen („Versteifungseffekt“). Auf die Unterschiede in den mechanischen Kenngrößen des Bulk-EP und EP_{nano10} wird nachfolgend detaillierter eingegangen.

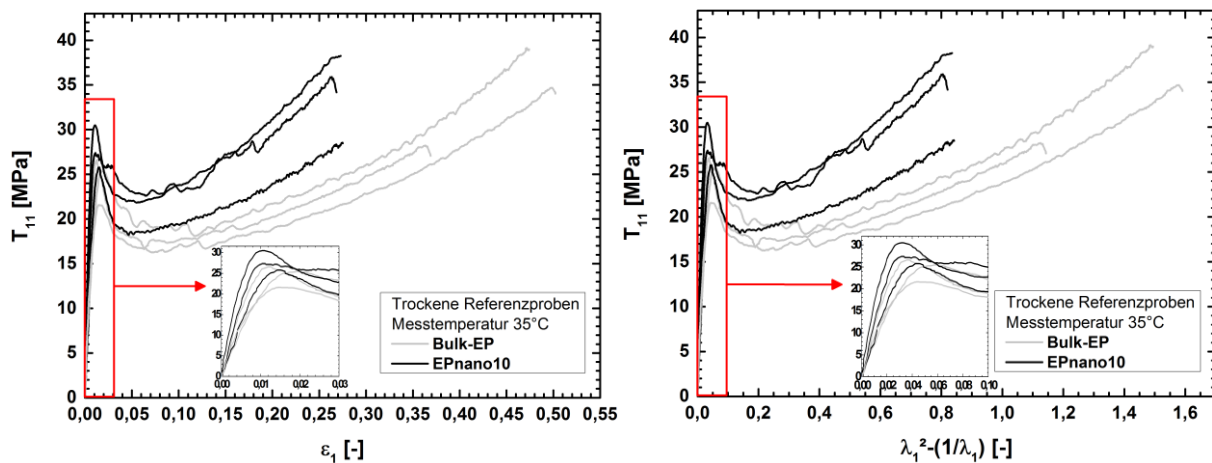


Abbildung 9.59: Dehnungsgeregelte Zugversuche ($\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) bis zum Bruch an trockenen Referenzproben bei 35 °C Bulk-EP (grau) und Komposit EP_{nano10} (schwarz)
links: Spannungs-Dehnungskurven, rechts: Auftragung gemäß inkompressiblem Neo-Hooke Gesetz



Abbildung 9.60: Deformation einer trockenen Bulk-EP Probe bei 35 °C (Screenshot in videoXtens)

Die nachfolgende Diskussion der Tangentenmoduli ist auf die in Tabelle 9.6 angegebenen Deformationsbereiche beschränkt. Der Auswertebereich für die Schubmoduli ist in Tabelle 9.7 gelistet. Der Vergleich von Abbildung 9.56 und Abbildung 9.61 zeigt, dass die effektiven Moduli im „viskoelastischen“ Zustand (35 °C) um einen Faktor 100 im Vergleich zum „entropieelastischen“ Zustand (70 °C) erhöht sind. Dies verdeutlicht den Temperatureinfluss auf die mechanischen Eigenschaften im Glasübergangsbereich.

Anhand Abbildung 9.61 wird zudem deutlich, dass die Zeolithpartikel bei 35 °C den effektiven E-Modul E_{eff} sowie den effektiven Schubmodul μ_{eff} um ca. 33 % erhöhen. Das Komposit besitzt also im nachvernetzten, trockenen Zustand auch bei 35 °C eine höhere Steifigkeit als das Bulk-EP – s. Abbildung 9.55 und Abbildung 9.61. Der Einfluss der Zeolithpartikel auf den Tangenten- und Schubmodul ist im „viskoelastischen“ Bereich allerdings schwächer ausgeprägt (+ 33 % bei 35 °C) als im „entropieelastischen“ Zustand (+ 68 % bei 70 °C).

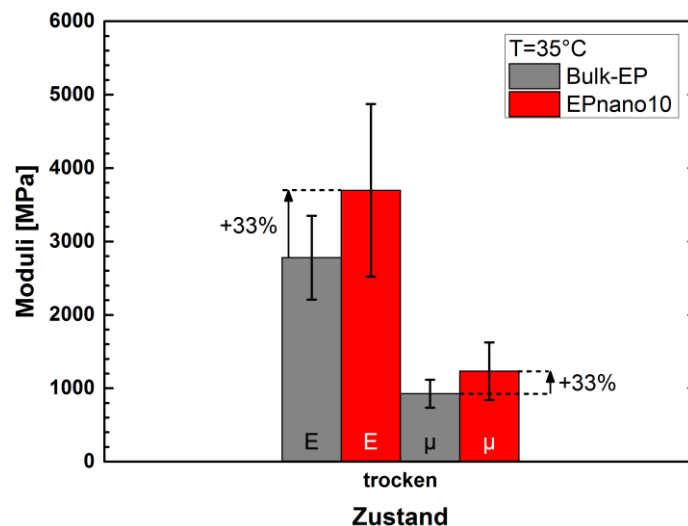


Abbildung 9.61: Effektiver E-Modul E_{eff} und Schubmodul μ_{eff} im trockenen Referenzzustand bei einer Messtemperatur von 35 °C für Bulk-EP (grau) und EP_{nano10} (rot)

Die Bruchdehnungen bei einer Messtemperatur von 35 °C sind im Gegensatz zu den Messungen bei 70 °C sowohl für das Bulk-EP als auch für das Komposit EP_{nano10} deutlich erhöht – vgl. rechte Abbildung 9.57 sowie rechte Abbildung 9.62.

Während die Zeolithpartikel bei 70 °C die Bruchparameter im trockenen Referenzzustand positiv beeinflussen, ist bei 35 °C ein anderer Trend zu beobachten – vgl. Abbildung 9.62. Die Bruchspannungen beider Proben typen liegen etwa im gleichen Bereich (ca. 34 MPa, linke Abbildung 9.62). Allerdings reduziert die Präsenz der Zeolithpartikel die Bruchdehnung (rechte Abbildung 9.62) um ca. 39 %.

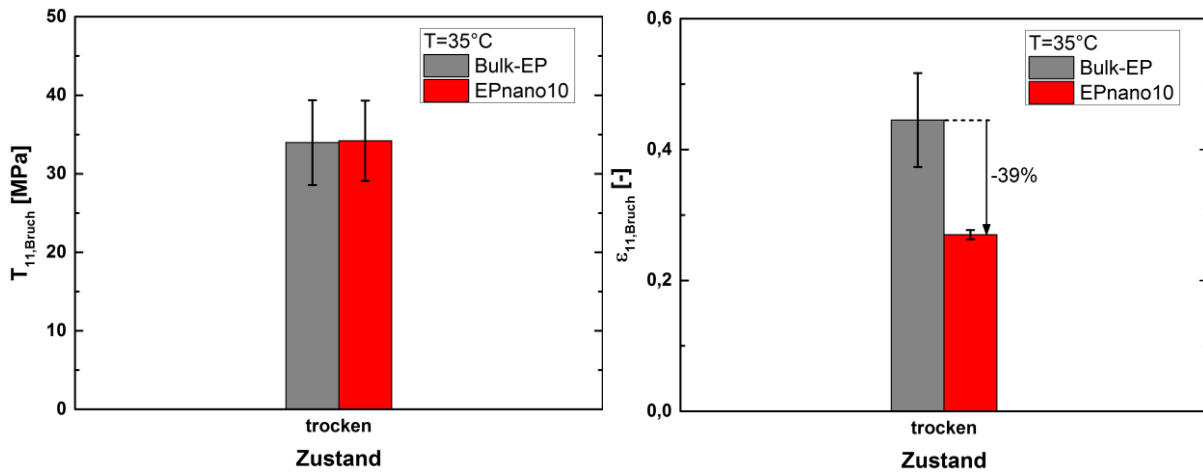


Abbildung 9.62: Bruchspannung (links) und Bruchdehnung (rechts) im trockenen Referenzzustand bei einer Messtemperatur von 35 °C für Bulk-EP (grau) und EP_{nano10} (rot)

Bezüglich der Verformungsarbeitsdichte lässt sich bei 35 °C und 70 °C ein gegensätzlicher Zeolitheinfluss beobachten. Während die Zeolithpartikel die Verformungsarbeitsdichte w bei 70 °C erhöhen (+ 82 %) erniedrigen sie w bei 35 °C (- 33 %). Bei 70 °C - im „entropieelastischen“ Zustand - erhöhen die Zeolithpartikel die Widerstandsfähigkeit der Polymermatrix gegenüber der mechanischen Belastung und erniedrigen sie im „viskoelastischen“ Zustand.

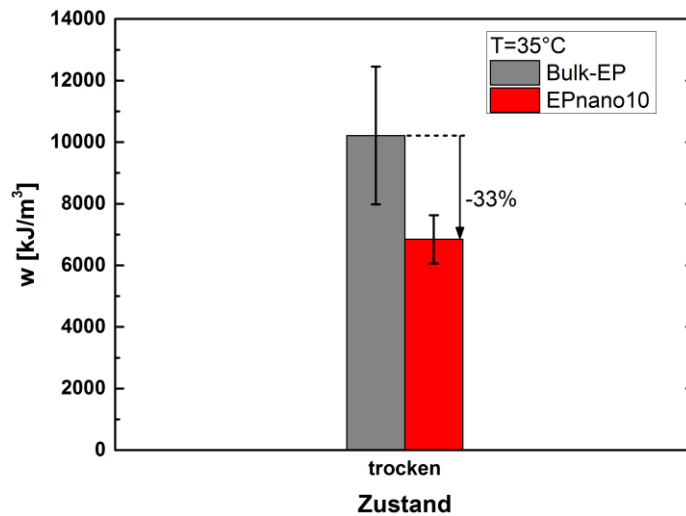


Abbildung 9.63: Verformungsarbeitsdichte w [kJ/m³] im trockenen Referenzzustand bei einer Messtemperatur von 35 °C für Bulk-EP (grau) und EP_{nano10} (rot)

Fazit: Trockener Referenzzustand bei 35 °C und 70 °C

- Für die Interpretation der Messergebnisse im „entropieelastischen“ Zustand (bei 70 °C) wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Nanopartikel die Rissausbreitung verlangsamen (Rissstop, Rissumleitung). Dies sollte einen positiven Einfluss sowohl auf die Bruchdehnung bei 35 °C als auch bei 70 °C nehmen. Allerdings wird bei 35 °C ein negativer Einfluss der Zeolithpartikel auf die Bruchdehnung beobachtet. Der Mechanismus der Verlangsamung der Rissausbreitung wird also im „viskoelastischen“ Zustand des EP_{nano10} nicht bestätigt. Daher wird dieser Annahme nachfolgend nicht weiter nachgegangen.
 - Sowohl bei den Zugversuchen bei 35 °C als auch bei 70 °C wird davon ausgegangen, dass ein vorgegebener Wert einer *äußeren* Dehnung in der Polymermatrix des Komposits zu höheren lokalen Dehnungen führt als im Bulk-EP. Schließlich leisten die steifen Zeolithpartikel keinen Beitrag zur Dehnung. Dies führt folglich zu höheren Spannungen in der Polymermatrix, was für beide Messtemperaturen die höheren Moduli im Komposit EP_{nano10} erklärt.
 - Die Zeolithpartikel beschränken die bei 35 °C (im GÜ-Bereich) ohnehin eingeschränkte molekulare Beweglichkeit des Polymernetzwerkes zusätzlich, wodurch eine Ausrichtung des geknäuelten Polymernetzwerkes in Zugrichtung weiter erschwert wird. Dies erklärt die reduzierte Bruchdehnung und die identische Bruchspannung bei 35 °C im EP_{nano10} im Vergleich zum Bulk-EP. Die Zeolithpartikel leisten nicht nur keinen Beitrag zur Dehnung sondern auch keinen „Versteifungseffekt“ (Orientierung von Kettensegmenten in Zugrichtung).¹⁸⁴
-

¹⁸⁴ Die Bruchspannungen und –dehnungen liegen für Bulk-EP und EP_{nano10} bei 70 °C grundsätzlich niedriger als bei 35 °C. Laut [372] lässt sich dies darauf zurückführen, dass die inneren Hemmungen der Probe mit steigender Temperatur abnehmen, sodass der Bruch bei einem niedrigeren Energieaufwand eintritt.

Wassergesättigter Zustand - Messtemperatur 70 °C:

In Abbildung 9.64 sind die Messergebnisse der dehnungsgeregelten Zugversuche ($\dot{\varepsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) bis zum Bruch an den wassergesättigten Proben des Bulk-EP (hellblau) und EP_{nano10} (dunkelblau) bei einer Messtemperatur von 70 °C dargestellt („entropieelastischer“ Bereich). Der Vergleich von trockenen Referenzproben und wassergesättigten Proben in Abbildung 9.64 bringt einen deutlichen Einfluss des sorbierten Wassers auf die mechanischen Eigenschaften beider Probentypen zum Vorschein. In Abbildung 9.64 sind zudem Unterschiede zwischen dem Bulk-EP und dem Komposit EP_{nano10} zu erkennen. Diese Unterschiede werden nachfolgend anhand der Auswertung verschiedener mechanischer Kenngrößen diskutiert.

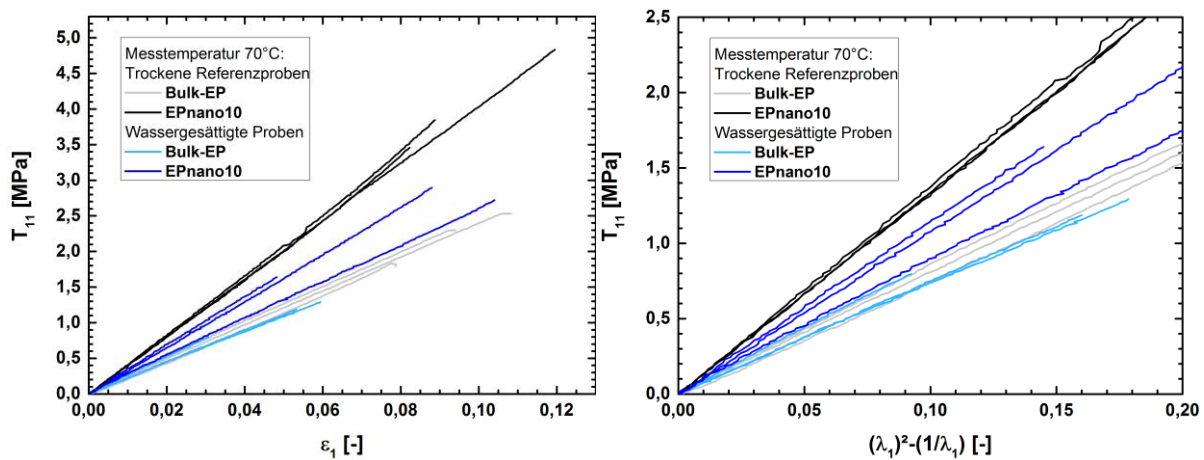


Abbildung 9.64: Dehnungsgeregelte Zugversuche ($\dot{\varepsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) bis zum Bruch des Bulk-EP und EP_{nano10} bei 70 °C wassergesättigte Proben im Vergleich zum trockenen Referenzzustand
links: Spannungs-Dehnungskurven, rechts: Auftragung gemäß inkompressiblem Neo-Hooke Gesetz

Abbildung 9.65 verdeutlicht, dass die Präsenz des Wassers den effektiven Schub- und E-Modul des EP_{nano10} bei 70 °C um fast 24 % senkt. Auch wenn das sorbierte H₂O die Moduli des EP_{nano10} verringert, so liegen die effektiven Moduli des Komposits bei 70 °C im wassergesättigten Zustand noch immer um ca. 32 % höher als beim Bulk-EP. Die mechanischen Moduli des ungefüllten Bulk-EP werden bei 70 °C nicht durch das sorbierte Wasser beeinflusst.

In Abbildung 9.66 ist zu erkennen, dass bei 70 °C sowohl die Bruchspannung (links) als auch die Bruchdehnung (rechts) des Bulk-EP und EP_{nano10} durch das sorbierte Wasser beeinflusst werden. Allerdings hat das sorbierte Wasser einen geringeren Einfluss auf die Bruchparameter des Komposits als auf jene des Bulk-EP, obwohl das Komposit mehr H₂O aufnimmt. Im wassergesättigten Zustand bei 70 °C haben die Zeolithpartikel einen äußerst positiven Einfluss auf die Bruchparameter (Bruchspannung + 121 % und Bruchdehnung + 68 % im Vergleich zum Bulk-EP).

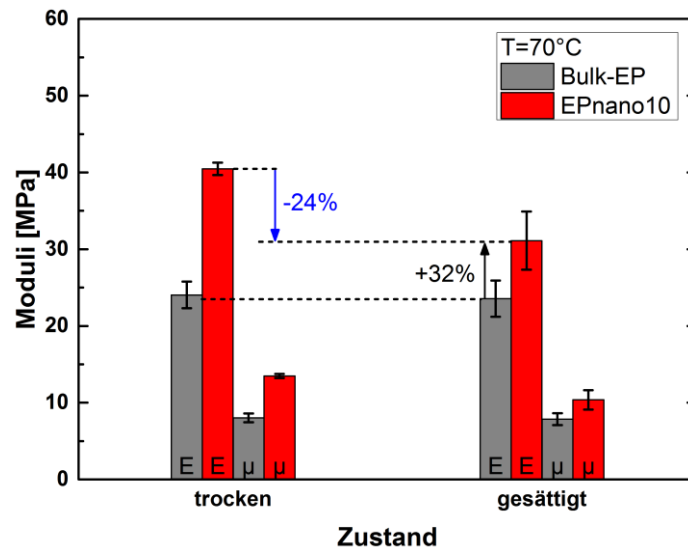


Abbildung 9.65: Effektiver E-Modul E_{eff} und Schubmodul μ_{eff} im trockenen Referenzzustand und im wassergesättigten Zustand bei einer Messtemperatur von 70 °C für Bulk-EP und EP_{nano10}

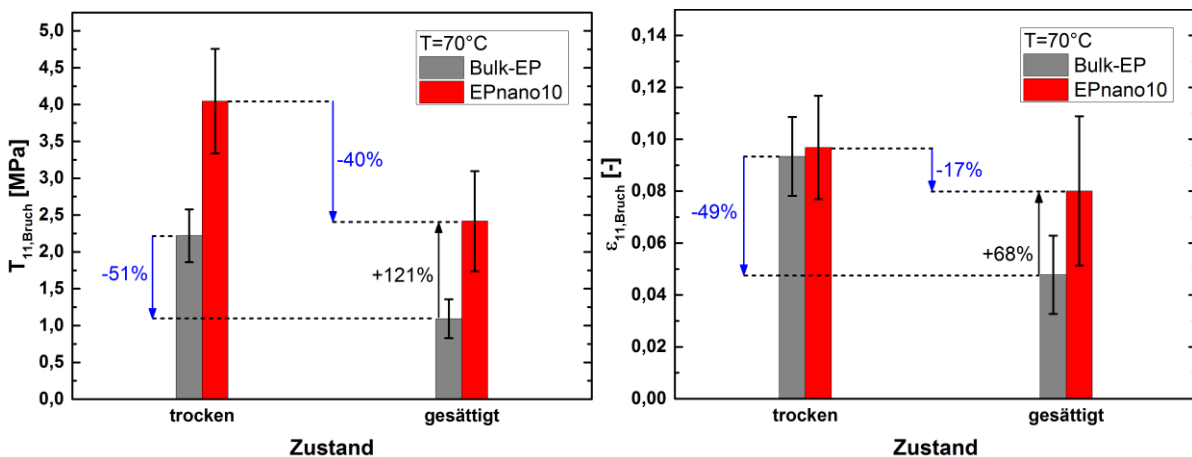


Abbildung 9.66: Bruchspannung (links) und Bruchdehnung (rechts) im trockenen Referenzzustand und im wassergesättigten Zustand bei einer Messtemperatur von 70 °C für Bulk-EP und EP_{nano10}

Anhand Abbildung 9.67 wird deutlich, dass die zum Bruch des Bulk-EP und EP_{nano10} erforderliche Energie bei 70 °C durch die Wassersorption deutlich herabgesetzt wird (Verformungsarbeitsdichte sinkt). Nichtsdestotrotz haben die Zeolithpartikel einen äußerst positiven Einfluss auf die Verformungsarbeitsdichte im wassergesättigten Zustand (Erhöhung um 271 % im Vergleich zum Bulk-EP). Die Zeolithpartikel erhöhen also im wassergesättigten Zustand deutlich die Widerstandsfähigkeit der Polymermatrix gegenüber der mechanischen Belastung.

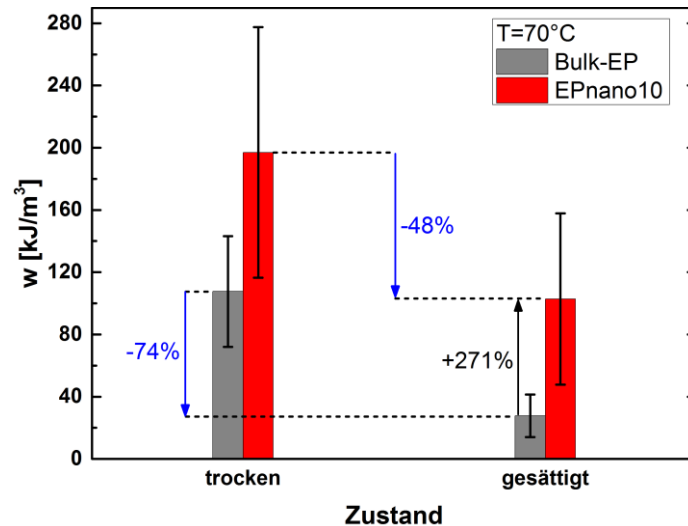


Abbildung 9.67: Verformungsarbeitsdichte w [kJ/m³] im trockenen Referenzzustand und im wassergesättigten Zustand bei einer Messtemperatur von 70 °C für Bulk-EP (grau) und EP_{nano10} (rot)

Einfluss der Zeolithpartikel / des sorbierten Wassers im wassergesättigten Zustand bei 70 °C:

- Die EP-Matrix befindet sich bei 70 °C oberhalb des kalorischen GÜ und besitzt daher auch ohne sorbiertes Wasser eine hohe molekulare Beweglichkeit, was die Unabhängigkeit der Moduli des Bulk-EP vom Wassergehalt bewirkt. Für die ungefüllte EP-Matrix wird somit im „entropieelastischen“ Zustand keine zusätzliche weichmachende Wirkung durch das Wasser festgestellt. Die Moduli des EP_{nano10} sinken hingegen unter dem Wassereinfluss. Die Zeolithpartikel verursachen eine lokale Einschränkung der Beweglichkeit der Kettensegmente, was zu höheren Spannungen in der Polymermatrix und somit erhöhten Moduli im trockenen Zustand führt. Diese Spannungen können durch das sorbierte Wasser und dessen weichmachende Wirkung teilweise abgebaut werden, was den Abfall der Moduli im wassergesättigten Zustand des EP_{nano10} erklärt.
- Sowohl die Bruchparameter des Bulk-EP als auch jene des EP_{nano10} werden durch das sorbierte Wasser beeinflusst, da dieses zusätzliche Heterogenitäten verursacht, die den Bruchvorgang beeinflussen. Das H₂O kann z. B. die Streckung der Kettensegmente in Zugrichtung behindern (wenn das H₂O nicht verdrängt werden kann). Ferner hat das sorbierte Wasser einen deutlich geringeren Einfluss auf die Bruchparameter des EP_{nano10} als auf jene des Bulk-EP, obwohl das Komposit mehr H₂O aufnimmt. Die Zeolithpartikel wirken als „Wasserfalle“. Aufgrund seiner chemischen Struktur besitzt der Zeolith polare Eigenschaften als die organische EP-Matrix. Daher wird das Wasser präferiert mit den polaren Zeolithpartikeln wechselwirken und kann auch in deren Kanalstruktur eindringen. Je mehr Wasser von den Partikeln absorbiert wird, desto niedriger ist der H₂O-Gehalt in der umgebenden EP-Matrix und umso niedriger sind die Auswirkungen des Wassers auf die mechanischen Eigenschaften der Polymermatrix.

Wassergesättigter Zustand - Messtemperatur 35 °C:

Abbildung 9.68 zeigt die Ergebnisse der dehnungsgeregelten Zugversuche ($\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) bis zum Bruch des wassergesättigten Bulk-EP (hellblau) und EP_{nano10} (dunkelblau) bei 35 °C („viskoelastischer“ Bereich), wobei der Einfluss des Wassers auf die mechanischen Eigenschaften sehr deutlich wird. Ferner ist ein markanter Zeolitheinfluss zu beobachten, der nachfolgend erläutert wird.

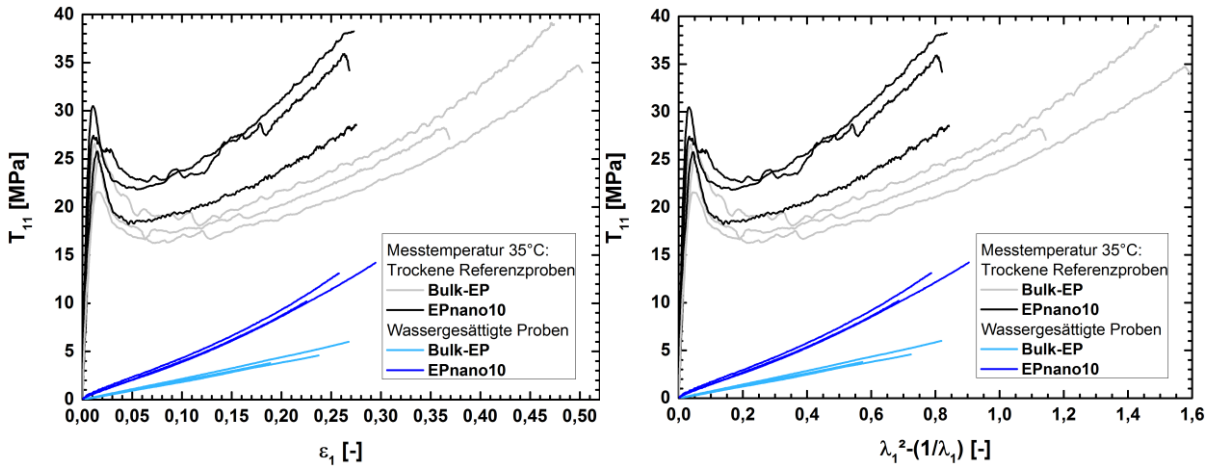


Abbildung 9.68: Dehnungsgeregelte Zugversuche ($\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) bis zum Bruch des Bulk-EP und EP_{nano10} bei 35 °C wassergesättigte Proben im Vergleich zum trockenen Referenzzustand
links: Spannungs-Dehnungskurven, rechts: Auftragung gemäß inkompressiblem Neo-Hooke Gesetz

Abbildung 9.69 zeigt, dass der Wassereinfluss im „viskoelastischen“ Zustand eklatant ist. Die mechanischen Moduli nehmen für beide Probentypen um bis zu 99 % ab. Dabei ist aber auch zu erkennen, dass sich die versteifende Wirkung der Zeolithpartikel auch in den wassergesättigten Proben bei 35 °C äußert (Erhöhung des effektiven Schub- und E-Moduls um ca. 300 %).

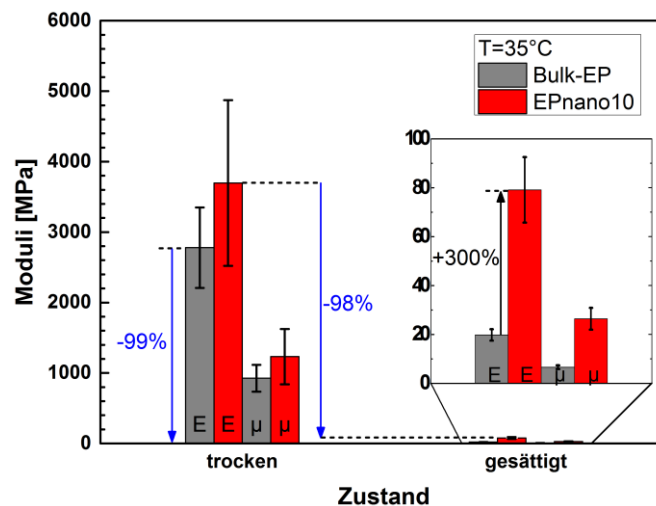


Abbildung 9.69: Effektiver E-Modul E_{eff} und Schubmodul μ_{eff} im trockenen Referenzzustand und im wassergesättigten Zustand bei einer Messtemperatur von 35 °C für Bulk-EP und EP_{nano10}

Abbildung 9.70 veranschaulicht, dass bei einer Messtemperatur von 35 °C insbesondere für das Bulk-EP die Bruchspannung (-86 %, links) und -dehnung (-48 %, rechts) durch das sorbierte Wasser abnehmen. Das sorbierte Wasser hat auch bei 35 °C einen geringeren Einfluss auf die Bruchparameter des Komposits als auf jene des ungefüllten Bulk-EP - Abbildung 9.70. Durch die Zeolithpartikel werden im wassergesättigten Zustand bei 35 °C sowohl die Bruchspannung (+ 161 %) als auch die Bruchdehnung (+ 12 %) im Vergleich zum ungefüllten Bulk-EP erhöht.

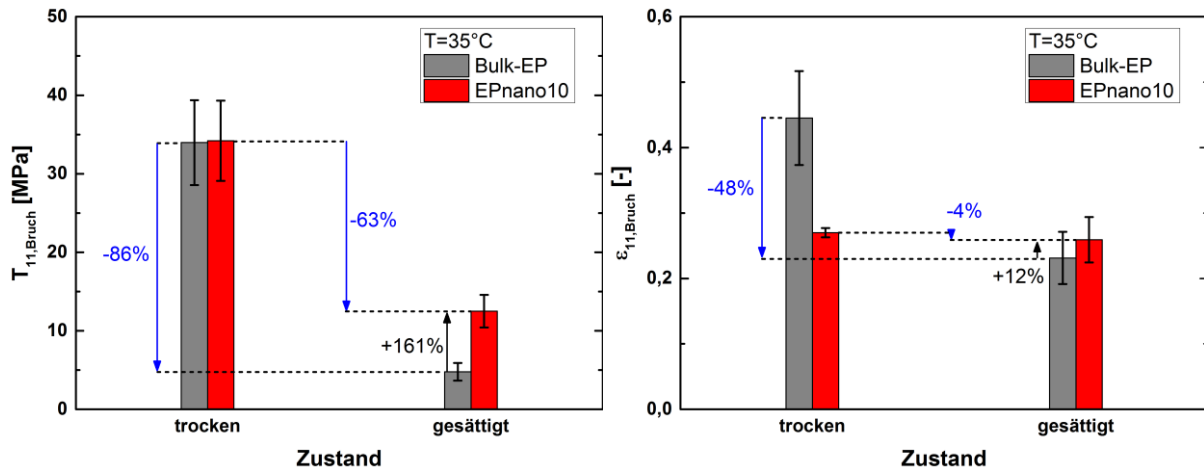


Abbildung 9.70: Bruchspannung (links) und Bruchdehnung (rechts) im trockenen Referenzzustand und im wassergesättigten Zustand bei einer Messtemperatur von 35 °C für Bulk-EP und EP_{nano10}

Abbildung 9.71 dokumentiert, dass die zum Bruch beider Probenarten erforderliche Energie auch bei 35 °C durch das sorbierte Wasser herabgesetzt wird (Verformungsarbeitsdichte sinkt). Trotzdem erhöhen die Partikel auch bei 35 °C im wassergesättigten Zustand die Widerstandsfähigkeit der Polymermatrix gegenüber der mechanischen Belastung (Erhöhung der Verformungsarbeitsdichte um 170 % im Vergleich zum Bulk-EP).

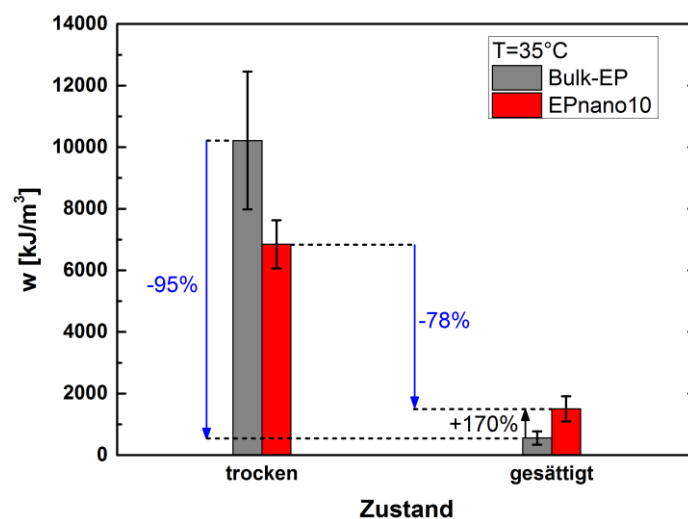


Abbildung 9.71: Verformungsarbeitsdichte w [kJ/m³] im trockenen Referenzzustand und im wassergesättigten Zustand bei einer Messtemperatur von 35 °C für Bulk-EP (grau) und EP_{nano10} (rot)

Fazit: Wassergesättigter Zustand bei 35 °C und 70 °C

- Der Einfluss des Wassers auf das Bulk-EP und EP_{nano10} ist bei 35 °C (viskoelastischer Zustand) im Vergleich zu 70 °C (entropieelastischer Zustand) gravierend. Die H₂O-Moleküle haben bei 35 °C eine starke weichmachende Wirkung (Störung der Polymer-Polymer-WW zwischen den Netzwerksegmenten) und erhöhen daher die Beweglichkeit der Kettensegmente der EP-Matrix, sodass diese besser in Richtung der äußeren Belastung nachgeben können. Durch das aufgenommene H₂O verschiebt sich somit nicht nur der kalorische, sondern auch der mechanische Glasübergang zu niedrigeren Temperaturen. Damit steigen in den wassergesättigten Proben die „entropieelastischen“ Anteile im Vergleich zu den viskoelastischen Anteilen und die Moduli sinken.
- Analog zu den Beobachtungen bzgl. der Bruchparameter bei 70 °C kann sich auch bei 35 °C eine Abnahme der Bruchparameter daraus ergeben, dass das Wasser die Streckung der Kettensegmente der EP-Matrix in Zugrichtung behindert, weil es nicht schnell genug verdrängt werden kann. Des Weiteren beeinflusst das sorbierte Wasser die Bruchparameter des Komposits EP_{nano10} weniger als jene des Bulk-EP. Wie bei 70 °C sind auch bei 35 °C die modifizierten Brucheigenschaften im Komposit auf die hygroskopischen, porösen Zeolithpartikel zurückzuführen, die in der EP-Matrix als „Wasserfalle“ wirken. Wegen der Polarität wird sorbiertes H₂O vorzugsweise mit den Zeolithpartikeln wechselwirken und kann auch in die weitporige beta-BEA-Kanalstruktur eindringen. Dadurch verarmt die EP-Matrix an Wasser und dessen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften der EP-Matrix werden minimiert.

Aufgrund dieser Beobachtungen lässt sich grundsätzlich festhalten, dass die Zeolithpartikel einen positiven Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften im wassergesättigten Probenzustand nehmen.

Rückgetrockneter Zustand - Messtemperatur 70 °C:

Es gilt herauszufinden, ob die physikalische Alterung (Wassersorption und anschließende Rücktrocknung) einen dauerhaften oder umkehrbaren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften nimmt. Dafür werden die trockenen Referenzproben (grau: Bulk-EP, schwarz: EP_{nano10}) mit den gealterten, rückgetrockneten Proben (gelb: Bulk-EP, rot: EP_{nano10}) in Abbildung 9.72 verglichen (dehnungsgeregelte Zugversuche bis zum Bruch, $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bei 70 °C). Es zeichnet sich sowohl im trockenen Referenzzustand als auch im rückgetrockneten Zustand ein deutlicher Zeolitheinfluss ab. Auf diesen Aspekt sowie Unterschiede zwischen den verschiedenen Probenzuständen wird nachfolgend detaillierter eingegangen – vgl. mechanische Kenngrößen.

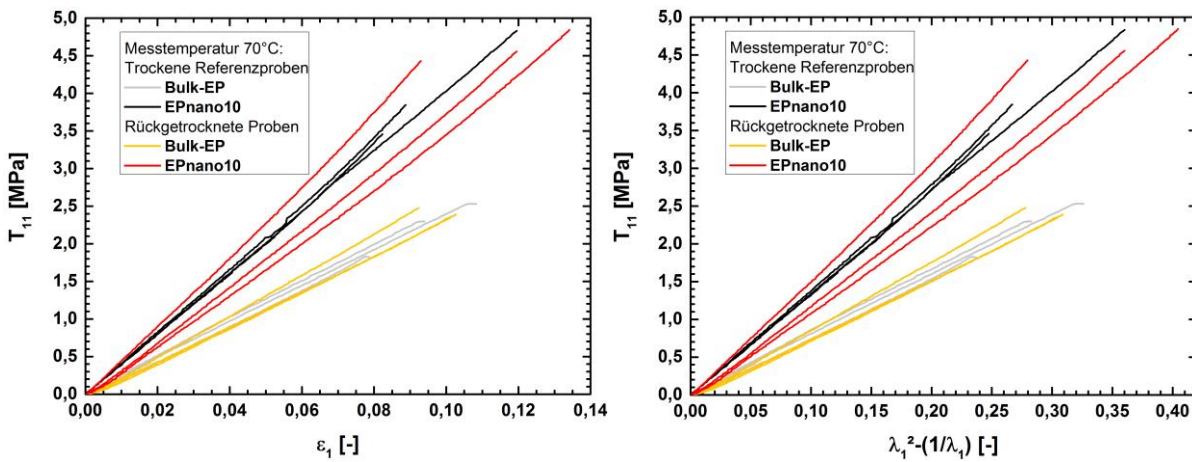


Abbildung 9.72: Dehnungsgeregelte Zugversuche ($\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) bis zum Bruch des Bulk-EP und EP_{nano10} bei 70 °C
 Vergleich der trockenen Referenzproben und der gealterten, rückgetrockneten Proben
 links: Spannungs-Dehnungskurven, rechts: Auftragung gemäß inkompressiblem Neo-Hooke Gesetz

In Abbildung 9.73 ist für eine Messtemperatur von 70 °C zu erkennen, dass - im Rahmen der Reproduzierbarkeit - durch die Rücktrocknung des wassergesättigten Bulk-EP und EP_{nano10} ähnliche Moduli wie in den jeweiligen trockenen Referenzproben erhalten werden (vgl. auch Tabelle 9.8).

Tabelle 9.8: Effektiver Schub- und E-Modul bei einer Messtemperatur von 70 °C für verschiedene Probenzustände

Zustand	E-Modul [MPa]		Schubmodul μ [MPa]	
	Bulk-EP	EP _{nano10}	Bulk-EP	EP _{nano10}
Trockene Referenz	24 ± 1,7	40,5 ± 0,8	8 ± 0,6	13,5 ± 0,3
Gesättigt	23,6 ± 2,4	31,1 ± 3,8	7,9 ± 0,8	10,4 ± 1,3
Rückgetrocknet	23 ± 2,3	37,5 ± 6,7	7,6 ± 0,8	12,5 ± 2,2

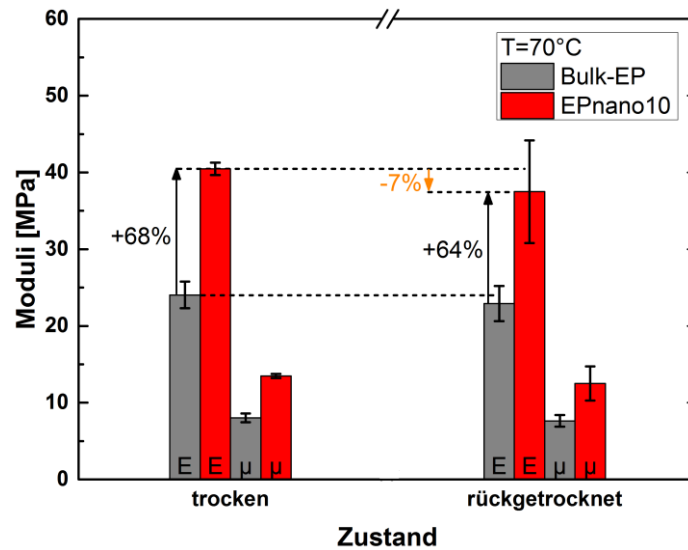


Abbildung 9.73: Effektiver E-Modul E_{eff} und Schubmodul μ_{eff} im trockenen Referenzzustand und im rückgetrockneten Zustand bei einer Messtemperatur von 70 °C für Bulk-EP und EP_{nano10}

Bei 70 °C lassen sich für das ungefüllte Bulk-EP im Rahmen der Fehlerbalken keine Unterschiede zwischen den Bruchparametern des trockenen Referenzzustands und des gealterten, rückgetrockneten Zustands identifizieren (Abbildung 9.74). Lediglich für das EP_{nano10} sind die Bruchparameter im rückgetrockneten Zustand im Vergleich zum trockenen Referenzzustand tendenziell erhöht (orangene Pfeile in Abbildung 9.74). Der auffälligste Effekt in Abbildung 9.74 ist der Zeolitheinfluss: Im trockenen Referenzzustand bei 70 °C ist ein deutlicher Zeolitheinfluss (schwarze Pfeile) präsent, welcher durch die physikalische Alterung noch weiter verstärkt wird (vgl. auch Tabelle 9.9). Im Vergleich zum Bulk-EP äußert sich der Zeolitheinfluss im gealterten Zustand bei 70 °C in einer um ca. 92 % erhöhten Bruchspannung (linke Abbildung 9.74) und einer um ca. 17 % erhöhten Bruchdehnung (rechte Abbildung 9.74).

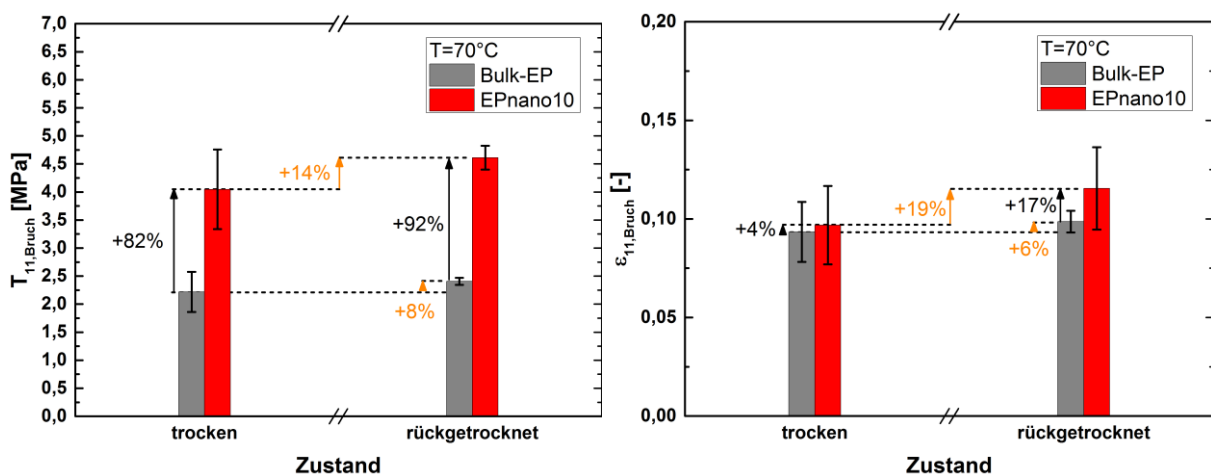


Abbildung 9.74: Bruchspannung (links) und Bruchdehnung (rechts) im trockenen Referenzzustand und im rückgetrockneten Zustand bei einer Messtemperatur von 70 °C für Bulk-EP und EP_{nano10}

Tabelle 9.9: Bruchspannung und –dehnung bei einer Messtemperatur von 70 °C für verschiedene Probenzustände

Zustand	T _{11,Bruch} [MPa]		ε _{11,Bruch} [-]	
	Bulk-EP	EP _{nano10}	Bulk-EP	EP _{nano10}
Trockene Referenz	2,2 ± 0,4	4 ± 0,7	0,09 ± 0,02	0,09 ± 0,02
Gesättigt	1,1 ± 0,3	2,4 ± 0,7	0,05 ± 0,02	0,08 ± 0,03
Rückgetrocknet	2,4 ± 0,1	4,6 ± 0,2	0,1 ± 0,01	0,12 ± 0,02

Abbildung 9.75 illustriert, dass die Verformungsarbeitsdichte des ungefüllten Bulk-EP vor und nach der physikalischen Alterung im gleichen Wertebereich liegt (vgl. auch Tabelle 9.10). Im Gegensatz dazu wird durch die physikalische Alterung des Komposits die Widerstandsfähigkeit der Polymermatrix gegenüber der mechanischen Belastung im Mittel um ca. 30 % erhöht (vgl. orangener Pfeil in Abbildung 9.75). Dies führt schließlich dazu, dass das EP_{nano10} im gealterten, rückgetrockneten Zustand bei 70 °C eine um insgesamt 123 % höhere Verformungsarbeitsdichte besitzt als das ungefüllte Bulk-EP.

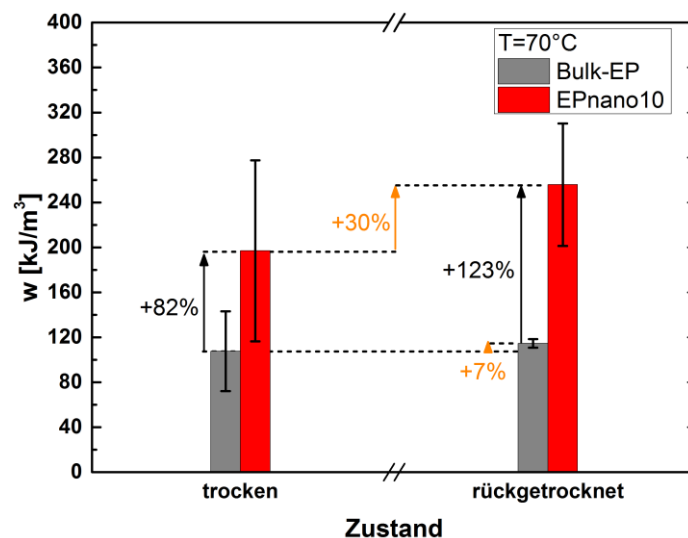


Abbildung 9.75: Verformungsarbeitsdichte w [kJ/m³] im trockenen Referenzzustand und im rückgetrockneten Zustand bei einer Messtemperatur von 70 °C für Bulk-EP (grau) und EP_{nano10} (rot)

Tabelle 9.10: Verformungsarbeitsdichte w bei einer Messtemperatur von 70 °C für verschiedene Probenzustände

Zustand	w [kJ/m ³]	
	Bulk-EP	EP _{nano10}
Trockene Referenz	108 ± 36	197 ± 81
Gesättigt	28 ± 14	103 ± 55
Rückgetrocknet	115 ± 4	256 ± 55

Einfluss der Zeolithpartikel und der Alterung im rückgetrockneten Zustand bei 70 °C:

- Während der Wasseraufnahme und der Rücktrocknung des Bulk-EP und EP_{nano10} laufen keine chemischen Alterungsprozesse ab - Abschnitt 9.4.3. Allerdings erfolgt über den Alterungszeitraum von insgesamt zwei Wochen die Desorption niedermolekularer Matrixbestandteile (Abschnitte 9.3.3 und 9.4.2). Der Verlust dieser Moleküle ist mit einem leichten Anstieg der kalorischen Glasübergangstemperatur verbunden – Abschnitt 9.4.4. Dieser Effekt beeinflusst im entropieelastischen Zustand bei 70 °C jedoch nicht effektiven Moduli des Bulk-EP und EP_{nano10}.
- Während bei einer Messtemperatur von 70 °C die Bruchparameter des Bulk-EP keinen ausgeprägten Alterungseinfluss zeigen, hat die physikalische Alterung einen deutlich „konditionierenden“ Effekt auf das Komposit EP_{nano10}, wodurch die Bruchspannung und Bruchdehnung im Mittel ansteigen. **Durch die Desorption der niedermolekularen Spezies, die einen weichmachenden Effekt haben, äußert sich der Zeolitheinfluss nach der Alterung stärker als im trockenen Referenzzustand.** Zeolith-Polymer Interphasen und die Hemmung der molekularen Beweglichkeit durch die Partikel modifizieren die Polymerdynamik derart, dass die Ausrichtung des geknäuelten Netzwerkes entlang der Zugrichtung eingeschränkt ist. Dies erklärt die erhöhten Bruchparameter sowie die gesteigerte Verformungsarbeitsdichte im gealterten EP_{nano10} im Vergleich zu seinem Referenzzustand.

Rückgetrockneter Zustand - Messtemperatur 35 °C:

Die dehnungsgeregelten Zugversuche ($\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) bei 35 °C bis zum Bruch der Proben zeigen, dass der qualitative Kurvenverlauf im rückgetrockneten Zustand dem der jeweiligen trockenen Referenz entspricht (Abbildung 9.76). Es wird aber auch deutlich, dass die Steifigkeit beider Probentypen im rückgetrockneten Zustand im Vergleich zum trockenen Referenzzustand insbesondere im Bereich der plastischen Verformung erhöht ist – vgl. linke Abbildung 9.76 für $\epsilon_1 > 10 \%$. Darüber hinaus zeichnet sich sowohl im trockenen Referenzzustand als auch im rückgetrockneten Zustand ein deutlicher Zeolitheinfluss ab.

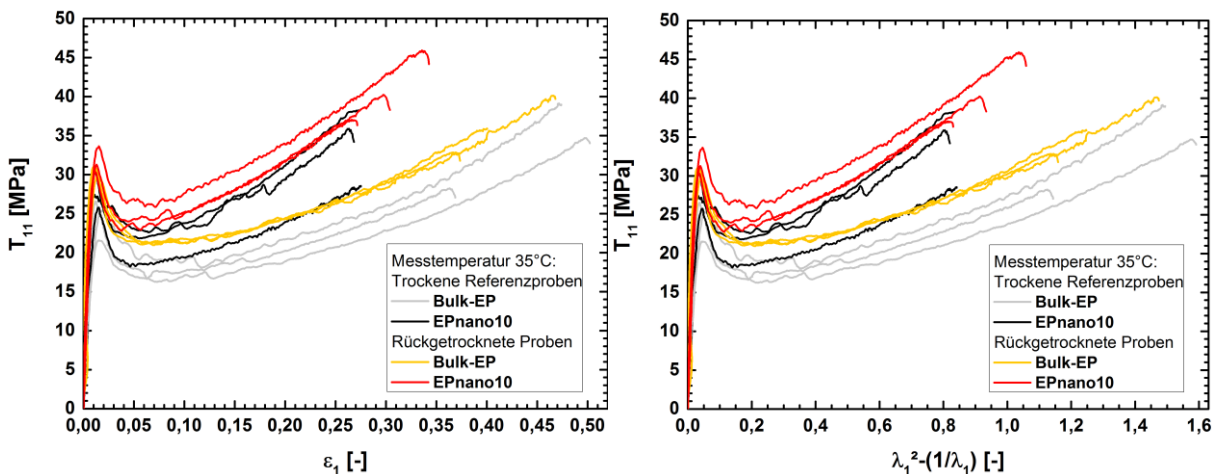


Abbildung 9.76: Dehnungsgeregelte Zugversuche ($\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) bis zum Bruch an rückgetrockneten Proben bei 35 °C Bulk-EP (gelb) und Komposit EP_{nano10} (rot)
links: Spannungs-Dehnungskurven, rechts: Auftragung gemäß inkompressiblem Neo-Hooke Gesetz

Auch wenn für Bulk-EP und EP_{nano10} in Abbildung 9.77 für eine Messtemperatur von 35 °C im Mittel eine Zunahme der effektiven mechanischen Moduli (ca. + 10 %) durch die Alterung zu erkennen ist, so werden im Rahmen der Fehlerbalken dennoch sehr ähnliche Moduli wie in den jeweiligen trockenen Referenzproben erhalten (vgl. auch Tabelle 9.11).

Tabelle 9.11: Effektiver Schub- und E-Modul bei einer Messtemperatur von 35 °C für verschiedene Probenzustände

Zustand	E-Modul [MPa]		Schubmodul μ [MPa]	
	Bulk-EP	EP _{nano10}	Bulk-EP	EP _{nano10}
Trockene Referenz	2780 ± 571	3697 ± 1177	927 ± 190	1232 ± 392
Gesättigt	20 ± 2	79 ± 13	7 ± 1	26 ± 4
Rückgetrocknet	3079 ± 862	4068 ± 670	976 ± 358	1356 ± 223

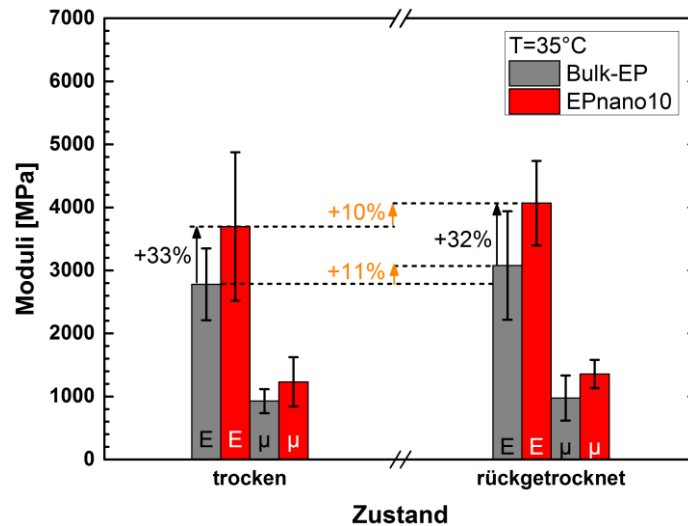


Abbildung 9.77: Effektiver E-Modul E_{eff} und Schubmodul μ_{eff} im trockenen Referenzzustand und im rückgetrockneten Zustand bei einer Messtemperatur von 35 °C für Bulk-EP und EP_{nano10}

Bezüglich der Bruchdehnungen lässt sich bei einer Messtemperatur von 35 °C kein signifikanter Alterungseinfluss auf das Bulk-EP bzw. EP_{nano10} feststellen (vgl. Fehlerbalken in rechter Abbildung 9.78). Auch die Bruchspannung bei 35 °C unterscheidet sich im trockenen Referenzzustand und rückgetrockneten Zustand des ungefüllten Bulk-EP nicht im Rahmen der Messgenauigkeit – vgl. linke Abbildung 9.78. Lediglich im Komposit EP_{nano10} ist bei 35 °C die Bruchspannung im rückgetrockneten Zustand im Mittel um ca. 20 % im Vergleich zum trockenen Referenzzustand erhöht (s. orangener Pfeil in linker Abbildung 9.78). Die Bruchdehnung des Komposits ist sowohl im trockenen Referenzzustand als auch im gealterten Zustand niedriger als im ungefüllten Bulk-EP (rechte Abbildung 9.78). Die Bruchparameter sind auch in Tabelle 9.12 zusammengefasst.

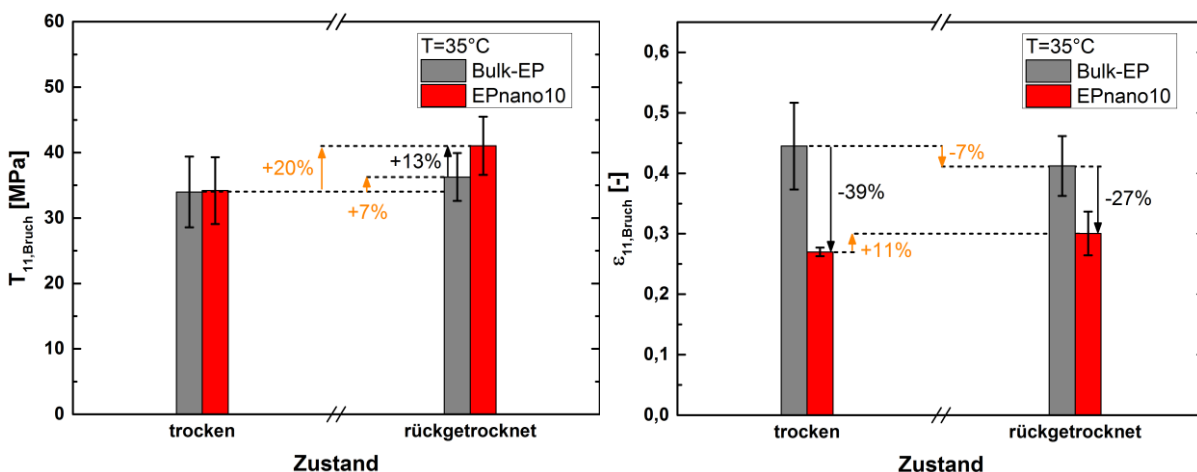
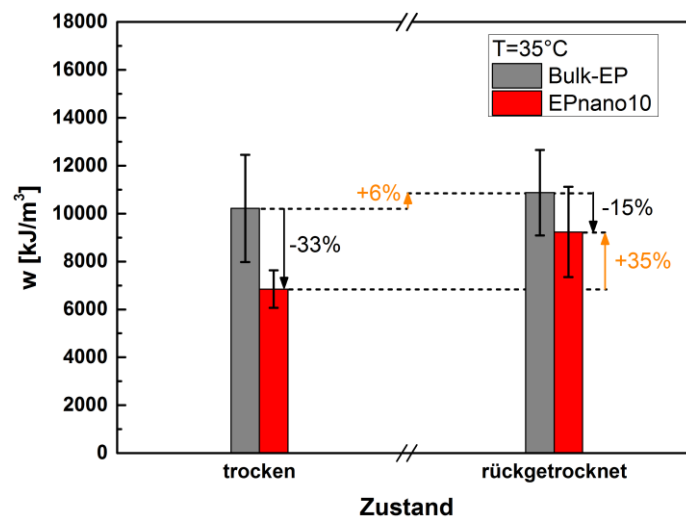


Abbildung 9.78: Bruchspannung (links) und Bruchdehnung (rechts) im trockenen Referenzzustand und im rückgetrockneten Zustand bei einer Messtemperatur von 35 °C für Bulk-EP und EP_{nano10}

Tabelle 9.12: Bruchspannung und –dehnung bei einer Messtemperatur von 35 °C für verschiedene Probenzustände

Zustand	T _{11,Bruch} [MPa]		ε _{11,Bruch} [-]	
	Bulk-EP	EP _{nano10}	Bulk-EP	EP _{nano10}
Trockene Referenz	34 ± 5,4	34,2 ± 5,1	0,5 ± 0,07	0,3 ± 0,01
Gesättigt	4,8 ± 1,1	12,5 ± 2,1	0,2 ± 0,041	0,3 ± 0,03
Rückgetrocknet	36,3 ± 3,7	41,1 ± 4,4	0,4 ± 0,05	0,3 ± 0,04

Abbildung 9.79 veranschaulicht, dass die Verformungsarbeitsdichte des ungefüllten Bulk-EP bei 35 °C vor und nach der physikalischen Alterung etwa im gleichen Wertebereich liegt (s. Fehlerbalken). Im Vergleich dazu wird für das Komposit EP_{nano10} die Widerstandsfähigkeit der Polymermatrix gegenüber der mechanischen Belastung durch die physikalische Alterung erhöht (im Mittel um + 35 %, vgl. Abbildung 9.79). Dies bewirkt, dass sich die Verformungsarbeitsdichte des Bulk-EP und EP_{nano10} bei 35 °C durch die „Konditionierung“ (physikalische Alterung) annähern (vgl. auch Tabelle 9.13).

**Abbildung 9.79:** Verformungsarbeitsdichte w [kJ/m³] im trockenen Referenzzustand und im rückgetrockneten Zustand bei einer Messtemperatur von 35 °C für Bulk-EP (grau) und EP_{nano10} (rot)**Tabelle 9.13:** Verformungsarbeitsdichte w bei einer Messtemperatur von 35 °C für verschiedene Probenzustände

Zustand	w [kJ/m ³]	
	Bulk-EP	EP _{nano10}
Trockene Referenz	10216 ± 2235	6848 ± 782
Gesättigt	555 ± 217	1501 ± 411
Rückgetrocknet	10875 ± 1785	9231 ± 1885

Fazit: Rückgetrockneter Zustand bei 35 °C und 70 °C

- Es wurde für Bulk-EP und EP_{nano10} sichergestellt, dass keine chemischen Alterungsprozesse ablaufen. Während sich die beobachtete Desorption niedermolekularer Matrixbestandteile in einem leichten Anstieg der kalorischen Glasübergangstemperatur äußert, zeichnet sich in den mechanischen Eigenschaften bezüglich der Auswirkungen dieser Desorption ein gemischtes Bild ab. Der Verlust niedermolekularer Bestandteile beeinflusst im entropieelastischen Zustand bei 70 °C weder die effektiven Moduli des Bulk-EP noch jene des EP_{nano10}. Allerdings erhöht der Desorptionseffekt („Weichmacherverlust“) die effektiven mechanischen Moduli des Bulk-EP und des EP_{nano10} bei 35 °C, weil dadurch im viskoelastischen Zustand die Beweglichkeit der Kettensegmente sinkt.
- Sowohl im entropieelastischen (70 °C) als auch im viskoelastischen (35 °C) Zustand zeigen die Bruchparameter des ungefüllten Bulk-EP keinen signifikanten Alterungseinfluss. Dagegen hat die physikalische Alterung einen „konditionierenden“ Effekt auf das Komposit EP_{nano10}. Bei beiden Messtemperaturen äußert sich der Verlust der niedermolekularen Strukturen im EP_{nano10} in gestiegenen Bruchparametern. Auch die Verformungsarbeitsdichte des Komposits nimmt zu. Durch die Desorption der niedermolekularen Spezies, die einen weichmachenden Effekt haben, äußert sich der Zeolith einfluss nach der Alterung stärker als im trockenen Referenzzustand. Dadurch wird der Einfluss der Zeolith-Polymer Interphasen sowie die Hemmung der molekularen Beweglichkeit durch die Nanopartikel dominanter. Dies erklärt die erhöhten Bruchparameter sowie die gesteigerte Verformungsarbeitsdichte im gealterten EP_{nano10} im Vergleich zum Referenzzustand.

Grundsätzlich lässt sich für den gealterten Probenzustand feststellen, dass der positive Einfluss der Zeolithpartikel auf die effektiven mechanischen Moduli, die Bruchparameter und die Verformungsarbeitsdichte bei 70 °C (entropieelastischer Zustand) stärker ausgeprägt ist als bei 35 °C (viskoelastischer Zustand). Um also von den optimierten mechanischen Eigenschaften zu profitieren, empfiehlt sich für das Komposit eine Einsatztemperatur oberhalb des mechanischen Glasübergangs.

9.5 Fazit zum Zeolith- und Alterungseinfluss

Um den Zeolitheinfluss vor, während und nach der physikalischen Alterung zu untersuchen, wurden die Eigenschaften des ungefüllten Bulk-EP und des Nanokomposits EP_{nano10} in drei verschiedenen Zuständen miteinander verglichen:

- Trockener Referenzzustand der maximal vernetzten Proben
- Wassergesättigter Zustand (nach 7 d bei 70 °C und 100% r. F.)
- Rückgetrockneter Zustand (nach weiteren 7 d bei 70 °C in getrockneter Luft)

Zeolitheinfluss auf die Eigenschaften des EP-Netzwerkes:

Im trockenen Referenzzustand sowie während der insgesamt 14-tägigen physikalischen Alterung wird **kein Einfluss der Zeolithpartikel** auf die **chemische Struktur** oder die **kalorischen Eigenschaften** des Epoxidnetzwerkes nachgewiesen. Die **Wirkung der Zeolithpartikel** wird in Anbetracht der **mechanischen Eigenschaften sichtbar**: Im „entropieelastischen“ Zustand bei 70 °C erhöhen die Zeolithpartikel im Vergleich zum ungefüllten Bulk-EP in allen Zuständen (trocken, wassergesättigt und rückgetrocknet) *alle gemessenen mechanischen Kenngrößen* (effektiver Schub- und E-Modul, Bruchspannung und Bruchdehnung, Verformungsarbeitsdichte). Im „viskoelastischen“ Zustand bei 35 °C führen die Zeolithpartikel im wassergesättigten Zustand ebenfalls zu einer Erhöhung aller gemessenen mechanischen Kennwerte. Im trockenen Referenzzustand und im gealterten, rückgetrockneten Zustand erhöhen die Zeolithpartikel bei einer Messtemperatur von 35 °C nur den effektiven Schub- und E-Modul. **Der positive Zeolitheinfluss auf die mechanischen Kenngrößen ist also im entropieelastischen Zustand stärker als im viskoelastischen Zustand.** Demnach empfiehlt sich eine Einsatztemperatur oberhalb des mechanischen GÜ des Nanokomposits.

Alterungseinfluss auf ungefülltes Bulk-EP und das Nanokomposit:

Das während der Alterung **sorbierte Wasser** nimmt **keinen Einfluss** auf die **chemische Struktur des Epoxidnetzwerkes** - physikalische Alterung. Bezüglich der **kalorischen Eigenschaften** des Bulk-EP und des Komposits EP_{nano10} wird ein **deutlicher Alterungseinfluss** beobachtet: Der kalorische Glasübergang beider Probenotypen liefert im trockenen Referenzzustand und im gealterten, rückgetrockneten Zustand Hinweise für Eigenspannungen (durch vernetzungsbedingten Volumenschrumpf und Rücktrocknung). In den wassergesättigten Proben unterstützt die weichmachende Wirkung des sorbierten Wassers den Abbau dieser Eigenspannung, was sich im kalorischen GÜ abzeichnet. Ferner bewirkt die Wassersorption in beiden Probenotypen eine Verschiebung der kalorischen T_g um 20 K zu tieferen Temperaturen. Außerdem erfolgt über den Alterungszeitraum eine Desorption niedermolekularer Matrixbestandteile, was sich im rückgetrockneten Bulk-EP und EP_{nano10} in einem systematischen Anstieg der kalorischen T_g um 2-3 K zeigt. Die niedermolekularen Spezies haben also im Referenzzustand eine weichmachende Wirkung.

In den **mechanischen Eigenschaften** korrespondiert die **Wassersorption** in beiden Probentypen im „viskoelastischen“ als auch im „entropieelastischen“ Zustand mit einer Abnahme aller mechanischen Kenngrößen (effektiver Schub- und E-Modul, Bruchspannung und Bruchdehnung, Verformungsarbeitsdichte).¹⁸⁵ Insbesondere im viskoelastischen Zustand äußert sich die Wasseraufnahme in einer drastischen Abnahme des effektiven Schub- und E-Moduls des Bulk-EP und EP_{nano10} um bis zu 99 % (Weichmachung). Aufgrund der Präsenz der Nanozeolithpartikel fallen im Komposit bei 35 °C und 70 °C die Bruchdehnung und Bruchspannung durch das sorbierte Wasser weniger stark ab als im ungefüllten Bulk-EP. Auch die Verformungsarbeitsdichte sowie die effektiven Moduli des Komposits liegen im wassergesättigten Zustand immer über jenen des ungefüllten Bulk-EP. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die hydrophilen, porösen Zeolithpartikel als „Wasserfalle“ wirken. Infolgedessen verarmt die EP-Matrix an Wasser und die Auswirkungen des sorbierten Wassers auf die mechanischen Eigenschaften der EP-Matrix werden minimiert.

Durch die **Rücktrocknung wassergesättigter Proben** werden die unterschiedlichen Auswirkungen der physikalischen Alterung auf die **mechanischen Eigenschaften** des EP_{nano10} im Vergleich zum Bulk-EP erkennbar. Im Bulk-EP sind hinsichtlich der mechanischen Kenngrößen keine signifikanten Veränderungen zwischen dem trockenen und dem gealterten, rückgetrockneten Zustand zu beobachten. Somit hat die während der Alterung ablaufende Desorption niedermolekularer Matrixbestandteile weder im „viskoelastischen“ noch im „entropieelastischen“ Zustand signifikante Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des Bulk-EP. Die gewählten Alterungsbedingungen bewirken für das ungefüllte EP-Netzwerk eine nahezu „umkehrbare“ Änderung der mechanischen Eigenschaften. Im Gegensatz dazu stellt sich für den „viskoelastischen“ und „entropieelastischen“ Zustand des Komposits heraus, dass die **Wassersorption in Kombination mit der Rücktrocknung als Materialkonditionierung für das EP_{nano10}** wirkt. Durch die Desorption der niedermolekularen Spezies (Weichmacherverlust) äußert sich der Zeolitheinfluss nach der Alterung stärker als im Referenzzustand. Daher wird für das EP_{nano10} für beide Messtemperaturen nach der physikalischen Alterung ein Anstieg der untersuchten mechanischen Kenngrößen beobachtet.

Bezüglich des Alterungseffektes wird festgehalten: Auch wenn die mechanischen Kenngrößen des Bulk-EP und EP_{nano10} durch sorbiertes Wasser drastisch reduziert werden, so ist es als positiv zu bewerten, dass das Bulk-EP seine ursprünglichen mechanischen Eigenschaften durch eine geeignete Rücktrocknung wiedererlangen kann. Für das Nanokomposit wird im Vergleich zum Bulk-EP eine bessere Bilanz bezüglich der physikalischen Alterung gezogen: Sowohl im „viskoelastischen“ als auch im „entropieelastischen“ Zustand wird die mechanische Performance des EP_{nano10} durch den „konditionierenden“ Effekt der physikalischen Alterung gesteigert.

¹⁸⁵ Lediglich für die effektiven Moduli des Bulk-EP wird bei 70 °C kein Wassereinfluss beobachtet.

10 Zusammenfassung

Aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften sind **Epoxidsysteme** die Basis für viele Polymerwerkstoffe, Klebstoffe und Komposite mit diversen industriellen Anwendungen. Der Fokus dieser Dissertation liegt auf der **materialwissenschaftlich fundierten und geleiteten Entwicklung** eines **neuartigen, aminischen Epoxidnanokomposits**, in dem **Zeolith-Nanopartikel** mit ihrer porösen Morphologie und ihren vielfältigen chemischen Funktionalitäten genutzt werden, um die adhäsive Bindung zwischen Partikeln und Epoxidnetzwerk zu realisieren und darüber hinaus die Werkstoffeigenschaften des Epoxids zu modifizieren. Durch den Einsatz von Nanopartikeln werden Bulk-Polymere zu **Verbundwerkstoffen**, deren effektive Eigenschaften durch **Interphasen** geprägt sind. Dieser Interphaseneinfluss, der aus **Partikel-Matrix-Wechselwirkungen** resultiert, muss für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Kompositen berücksichtigt werden. Um also das Potenzial von Verbundwerkstoffen auszuschöpfen, ist das Verständnis dieser Interphasen essentiell. Durch die Wahl einer **sequenziellen Vorgehensweise** in der Materialherstellung werden **eigenschaftsbestimmende Mechanismen** untersucht und identifiziert. Anders als das bei manchen Werkstoffentwicklungen überwiegend praktizierte empirische Vorgehen, schließt dieser Ansatz die **werkstoffwissenschaftliche Analyse aller Herstellungsschritte** des **vernetzenden Materials** und der **resultierenden Compositeigenschaften** ein. Dies umfasst die Charakterisierung der einzelnen Monomere und der beta-BEA Zeolithpartikel sowie möglicher Monomer-Zeolith-Wechselwirkung in den einzelnen Nanosuspensionen (Monomer + Zeolith). Zudem werden verschiedene Herstellungsvarianten getestet, um eine gleichmäßige Partikelverteilung für einen maximalen Zeolitheinfluss zu garantieren. Ferner werden die Netzwerkgenese, die Eigenschaften des maximal vernetzten Systems und die Alterung des Nanoverbundwerkstoffes jeweils im Vergleich zum ungefüllten Polymer dediziert beschrieben.

Verwendete Materialien:

Das kalthärtende Modellsystem besteht aus drei technischen Monomeren: dem aromatischen Epoxidharz DOW D.E.R. 332, dem aliphatischen Epoxidharz DOW D.E.R. 736 sowie dem aliphatischen, aminischen Vernetzer Jeffamine D-230 (Huntsman Corporation). Die synthetisch hergestellten beta-BEA Nanozeolithe stammen von der NanoScape AG. Auf eine chemische Funktionalisierung der Zeolithpartikel wird bewusst verzichtet. Dadurch und durch die Beschränkung auf Harz und Vernetzer wird die Komplexität des Systems auf das Wesentliche beschränkt.

Epoxid-Zeolith-Nanokomposit: Einflussfaktoren und deren Auswirkungen

Beta-BEA-Nanozeolithpartikel:

Um die für Wechselwirkungen prädestinierte Matrix-Partikel-Grenzfläche zu maximieren, werden beta-BEA Nanozeolithpartikel aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche und Porosität ausgesucht. Der mittlere Primärpartikeldurchmesser beträgt laut TEM-Analyse etwa 30 nm. Die spezifische Oberfläche des verwendeten beta-BEA Zeoliths ergibt sich nach der BET-Methode zu $557 \text{ m}^2/\text{g}$ und nach der DFT-SSA zu $761 \text{ m}^2/\text{g}$. Bei $24\text{-}28 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt die Dichte des verwendeten Zeoliths etwa $1,94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ gemäß Flüssigkeitspyknometer und laut He-Gaspyknometer circa $2,04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Die N_2 -Gasadsorptionsisotherme und DFT-Simulationen der beta-BEA-Zeolithpartikel bestätigen Poren mit Kanaldurchmessern von $8,2\text{-}13,3 \text{ \AA}$, weshalb ein Großteil der in den technischen Monomeren enthaltenen Moleküle in die Poren / das Kanalsystem der Zeolithpartikel eindringen kann. Zu den chemischen Merkmalen der verwendeten beta-BEA Zeolithpartikel zählt das Verhältnis von Si:Al Atomen von $12,5:1$. Dadurch zählen diese Partikel zu den aluminiumreichen Typen, die einen hohen Anteil an wechselwirkungsaktiven Säurezentren besitzen. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen dem Matrixmaterial und den Zeolithpartikeln ist für die Vermeidung einer Partikelagglomeration und für die Manipulation der Kompositeigenschaften entscheidend. Deswegen wird in dieser Dissertation eine thermische Konditionierung für den verwendeten beta-BEA Zeolith ermittelt, die eine reproduzierbare Aktivierung seiner funktionellen Gruppen sicherstellt. Damit die Zeolithpartikel schließlich ihre strukturellen und chemischen Besonderheiten entfalten können, spielt neben der thermischen Konditionierung auch die Verteilung der Nanopartikel eine wichtige Rolle.

Wirkung der thermischen Konditionierung der beta-BEA Zeolithpartikel:

Die thermische Konditionierung der Zeolithpartikel erfolgt für zwei Stunden bei $230 \text{ }^\circ\text{C}$ und $0,01 \text{ mbar}$. Währenddessen desorbieren H_2O und Ammoniak von den Zeolithpartikeln, wodurch ein reproduzierbarer Ausgangszustand für die weitere Verarbeitung sichergestellt wird (TGA-IR- und IR-Transmissions-Messungen).¹⁸⁶ Ammoniak entsteht durch die Zersetzung der NH_4^+ -Gitterionen in NH_3 und H^+ (Deammonisierung), ohne dass sich die Zeolithmorphologie verändert. Der Zeolith wird dabei in die H^+ -Form überführt. Die verbliebenen Protonen sind zum Großteil in verbrückten OH-Gruppen in der Al(OH)Si-Brücke gebunden und besitzen wegen der polarisierenden Wirkung des koordinativ ungesättigten Aluminiums einen Brønsted-sauren Charakter. Durch die Wasserdesorption sowie die Deammonisierung kann der Zeolith Protonen an ein sorbiertes Reagenz abgeben, was die Wechselwirkungsaktivität der Partikel mit den Bestandteilen des Epoxidsystems erhöht. Die Ergebnisse der Kalorimetrie signalisieren, dass die spezifische Desorptionenthalpie von NH_3 deutlich höher ist jene des H_2O und, dass es sich deshalb um sequentielle Desorptionsprozesse handelt. Die in-situ Untersuchungen der dielektrischen Spektroskopie zeigen, dass sorbiertes H_2O und NH_4^+ zur elektrischen Leitfähigkeit der unbehandelten Zeolithpartikel beitragen. Mit der

¹⁸⁶ Die thermogravimetrische Analyse zeigt außerdem, dass thermisch konditionierte Zeolithpartikel bei erneutem Luftkontakt wieder niedermolekulare Stoffe sorbieren – insbesondere H_2O . Daher werden strenge Lager- und Transportbedingungen für die gesamte Probenpräparation und –lagerung definiert und eingehalten.

Desorption von NH_3 und H_2O sinkt auch die Polarisierbarkeit des Zeoliths entscheidend. Die Kombination aller Ergebnisse verdeutlicht, dass die thermische Konditionierung eine reproduzierbare Aktivierung der funktionellen Gruppen der Zeolithpartikel erzielt, wodurch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und Säure-Base-Wechselwirkungen mit den Bestandteilen des Reaktivsystems gefördert wird. Dadurch wird wiederum eine gleichmäßige Partikeldispersion im gewählten Matrixmaterial begünstigt.

Probenpräparation und Verteilung der Zeolithpartikel:

Interphaseneffekte wirken sich umso stärker auf die makroskopischen Eigenschaften der Nanosuspensionen und des polymeren Komposits aus, je gleichmäßiger die Zeolithpartikelverteilung im Matrixmaterial ist. Dabei sind nicht nur die Struktur und die Eigenschaften der Zeolithpartikel für ihre Verteilung entscheidend, sondern auch die Prozesstechnik bei der Partikeleinbearbeitung. Daher werden mit einem Dreiwalzwerk verschiedene Möglichkeiten der Partikeleinbearbeitung getestet, und die resultierende Dispersion wird mit TEM-Untersuchungen überprüft. Es werden geeignete Verarbeitungsprozesse für *alle* Monomere und Nanosuspensionen sowie für das (un)gefüllte, reaktive Epoxidsystem ermittelt. Für das Reaktivsystem mit Zeolithpartikeln werden nicht nur unterschiedliche Walzparameter, sondern auch verschiedene Präparationsrouten getestet, um jene Variante auszuwählen, welche die gleichmäßigste Partikelverteilung im vernetzten Komposit liefert. Dieses Engagement ist erforderlich, weil die Monomere unterschiedliche Eigenschaften besitzen, weshalb sich verschiedene Wechselwirkungen zwischen dem Zeolith und den einzelnen Bestandteilen des Reaktivsystems ausbilden. Anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen (TEM) stellt sich heraus, dass die Partikelverteilung davon abhängt, in welchem Monomer bzw. Reaktivsystem die Zeolithpartikel eingearbeitet werden. Die beobachtete Agglomerationsneigung in den beiden Epoxidharzen illustriert, dass die Affinität zwischen dem D.E.R. 332 bzw. dem D.E.R. 736 und dem Zeolith letztendlich nicht ausreicht, damit im reaktiven Gesamtsystem keine Agglomeration auftritt. Es wird auch gezeigt, dass die Etablierung des Polymernetzwerkes im vollständig formulierten Reaktivsystem eine *geeignete* Vorgehensweise ist, um der Agglomeration von 5-10 m% an Nanozeolithpartikeln im Komposit zu entgehen. Dabei wird auch der Effekt ausgenutzt, dass die fortschreitende Vernetzung die Agglomerationsneigung ausbremst. Die durchschnittliche Agglomeratgröße ist kleiner $1 \mu\text{m}$. Es liegen auch viele einzeln verteilte Partikel vor. Die so gewählte Prozessroute garantiert somit eine zufriedenstellende Partikelverteilung, weshalb alle Kompositproben auf diese Weise mit dem Dreiwalzwerk produziert werden. Das ungefüllte Bulkpolymer wird mit den gleichen Parametern gewalzt, damit beide Probentypen dieselbe Herstellung / Vorgeschichte erfahren. Die beobachteten, gegensätzlichen Partikelverteilungen im Komposit belegen, dass unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen dem Zeolith und den einzelnen Bestandteilen des Reaktivsystems existieren. Um die Art dieser Wechselbeziehungen und ihre Auswirkungen auf andere Eigenschaften zu beurteilen, wird in dieser Dissertation das Verhalten der ungefüllten Monomere mit jenem der Zeolith-gefüllten Monomere (= Nanosuspensionen) verglichen.

Ungefüllte Monomere sowie Nanosuspensionen „Monomer + Zeolith“:

Monomer-Zeolith Wechselwirkungen sind die Voraussetzung für die Entstehung von Interphasen mit Eigenschaftsgradienten in Verbundwerkstoffen. Die Untersuchung der Eigenschaftsunterschiede zwischen den ungefüllten Monomeren und der jeweiligen Suspension ist ausschlaggebend für das Verständnis der Struktur und Eigenschaften des vernetzten Nanokomposits. Für die Ausbildung dieser Wechselbeziehungen sind die zuvor diskutierte thermische Aktivierung der Zeolithpartikel sowie deren Verteilung im Monomer wichtige Bedingungen.

Bei den verwendeten Monomeren D.E.R. 332, D.E.R. 736 und Jeffamine D-230 handelt es sich um technische Produkte. Die chemische Struktur der Hauptbestandteile DGEBA (im D.E.R. 332), DGEPG (im D.E.R. 736) und des Polyetheramins wird in den technischen Monomeren mit Hilfe der ¹H-NMR- und IR-Spektroskopie entschlüsselt. Darüber hinaus werden diverse Nebenprodukte mittels ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen. Diese experimentellen Beobachtungen sind nicht nur für die Deutung der Eigenschaften der Suspensionen entscheidend, sondern auch für das Bild, welches sich bezüglich der polymeren Netzwerkstruktur ergibt. Die Zusammensetzung der Monomere spielt insbesondere für die Präsenz niedermolekularer Netzwerkbestandteile und damit auch für die Alterungsexperimente eine zentrale Rolle. Auf diese Aspekte wird im Anschluss weiter eingegangen.

D.E.R. 332 - Zeolith Nanosuspension:

Bei 25 °C wird mittels IR-ATR- und ¹H-NMR-Spektroskopie innerhalb 12 h nach der Herstellung der Suspension kein experimenteller Nachweis für physikalische / chemische Wechselwirkungen oder gar chemische Reaktionen (kovalente Bindungen) zwischen dem D.E.R. 332 und den Zeolithpartikeln gefunden. Dennoch werden durch die Präsenz der konditionierten beta-BEA Zeolithpartikel verschiedene Eigenschaften des Epoxidharzes D.E.R. 332 modifiziert. In dieser Dissertation wird mittels quasi-elastischer Neutronenstreuung gezeigt, dass die Transportmechanismen im D.E.R. 332 zum Großteil durch die Zeolithpartikel beeinflusst werden. Die schnellen, intramolekularen Bewegungen im D.E.R. 332 werden nicht von den Partikeln beeinflusst. Allerdings werden eingeschränkte, lokale Molekularbewegungen nachgewiesen, deren räumliche Ausdehnung mit den Kanaldurchmessern der Zeolithpartikel und der Molekülgröße des DGEBA korreliert. Dies wird als deutliches Zeichen für eine Physisorption des DGEBA in den Kanälen und/ oder an der Partikeloberfläche interpretiert. Ferner werden zwei Arten langreichweitiger Diffusion im Epoxidharz gefunden: Die kontinuierliche Diffusion von Bulk-Molekülen, die - unbeeinflusst vom Zeolith – dem Fickschen Gesetz folgt und eine sprunghafte Diffusion von Molekülen mit charakteristischen Sprungdistanzen und Verweilzeiten. Der Sprung-Diffusions-Mechanismus wird auf die aktiven Wechselwirkungszentren des Zeoliths (z. B. Säurezentren) zurückgeführt. Außerdem werden mit steigender Temperatur auf gleicher Strecke mehr Wechselwirkungszentren für eine kürzere Interaktionszeit angesprochen. Weil die Epoxidmoleküle sorbieren und ihre Beweglichkeitsmodi ändern, muss der beta-BEA Zeolith eine Anziehung auf das D.E.R. 332 ausüben. Daher wird von der Existenz von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen

ausgegangen, die zur Ausbildung von Interphasen mit reduzierter molekularer Beweglichkeit um die Partikel herum führen. Durch Interaktionen gehemmte molekulare Transportmechanismen wirken sich auf die Netzwerkgenese aus und bewirken einen veränderten Mischungszustand und damit eine veränderte Netzwerkstruktur.

Der Einfluss der Nanozeolithpartikel auf die molekulare Beweglichkeit im D.E.R. 332 äußert sich auch in den kalorischen Eigenschaften: Mit steigendem Zeolithgehalt wird eine steigende kalorische Glasübergangstemperatur beobachtet (sinkende molekulare Beweglichkeit). Zudem wird die Morphologie der DGEBA-Matrix modifiziert: Der Kristallinitätsgrad sinkt mit steigendem Zeolithgehalt beachtlich. In der Nanosuspension herrschen im Vergleich zum Bulk-Monomer weniger, kleinere und mehr fehlerbehaftete Kristalle vor. Aus diesen Beobachtungen wird geschlossen, dass sich um die Nanopartikel eine vorwiegend amorphe Interphase ausbildet. Diese Interphase kann aus sorbierten Molekülen bestehen, die (partiell) in die Zeolithporen eingedrungen sind und somit die effektive molekulare Beweglichkeit herabsetzen sowie die Morphologie und die Fähigkeit zur Kristallisation im D.E.R. 332 beeinflussen.

Darüber hinaus enthüllt sich der Zeolitheinfluss im flüssigen, vollständig amorphen D.E.R. 332 in der Verbreiterung der dielektrischen Relaxationserscheinung zu höheren Frequenzen. In der Suspension existieren also Ladungsträger / Dipole mit einer erhöhten molekularen Beweglichkeit im dielektrischen Wechselfeld. Ferner wird im dielektrischen Spektrum der Suspension ein Beitrag der Grenzflächenpolarisation identifiziert, welcher einer dielektrischen Interphase (Ladungsträgeraufstau an den Zeolithpartikeln) zugeschrieben wird.

Überdies zeigen sich die Auswirkungen der Zeolith-D.E.R. 332-Wechselwirkungen auch in der thermischen Beständigkeit: Ungefülltes D.E.R. 332 verdampft beim Aufheizen unter N₂-Atmosphäre und Atmosphärendruck vollständig. In der Nanosuspension liegen sowohl Bulk-DGEBA-Moleküle vor, die bei einer Temperaturerhöhung unter N₂ verdampfen (kein Zeolitheinfluss), als auch Epoxidmoleküle, die bei der Temperaturerhöhung unter N₂ wegen der Sorption auf / in den Partikeln am Verdampfen gehindert werden. Es existieren also Interaktionen, die die chemische Struktur des Epoxidmoleküls destabilisieren und dadurch zu dessen Verkokung unter N₂ führen. Die mittels IR-Spektroskopie identifizierten gasförmigen Zerfallsprodukte zeigen, dass die Zeolithpartikel die Etherbindungen sowie die C-C-Bindungen zwischen der Methylen- und Oxirangruppe im DGEBA schwächen. Dies kann über H-Brückenbindungen und Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen mit den Säurezentren der Zeolithpartikel erfolgen. Der Zeolitheinfluss nimmt mit steigendem Partikelanteil zu. Über eine Oxidation bei 800 °C wird der gesamte Zeolithgehalt wiedergewonnen. Der Nachweis von Monomer-Zeolith-Wechselwirkungen begründet die Existenz von Interphasen um die Nanopartikel herum.

D.E.R. 736 - Zeolith Nanosuspension:

Der Hauptbestandteil des Epoxidharzes D.E.R. 736 sind DGEPEG-Moleküle mit unterschiedlich langer Wiederholeinheit. Zwölf Stunden nach der Präparation liefern weder die IR-ATR- noch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bei 25 °C Hinweise für eine chemische Strukturänderung des D.E.R. 736 durch den Zeolith. Allerdings werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Indizien gefunden, die eine Größenselektion der unterschiedlich langen Moleküle in der Nanosuspension durch die porösen Zeolithpartikel nahelegen. Dieses Phänomen wird in der D.E.R. 332-Suspension *nicht* beobachtet, weil die DGEBA-Moleküle im D.E.R. 332 alle eine ähnliche Länge besitzen. D. h., selbst wenn DGEBA-Moleküle vollständig in das Kanalsystem eines Zeolithpartikels eindringen, so hat dies – im Gegensatz zu den unterschiedlich langen DGEPEG-Molekülen – keinen Einfluss auf das NMR-Spektrum der D.E.R. 332-Nanosuspension.

Obendrein beeinflussen die Nanozeolithpartikel die molekulare Beweglichkeit in der D.E.R. 736-Suspension - vgl. dielektrische Spektroskopie. Zwar sind die Effekte nicht so dominant wie in der D.E.R. 332-Suspension, dennoch gibt es Hinweise, die für Grenzflächenpolarisation an den Zeolithpartikeln sprechen. Ferner gibt es auch in dieser Nanosuspension einen Anteil an Ladungsträgern / Dipolen, die im Vergleich zum ungefüllten D.E.R. 736 eine erhöhte molekulare Beweglichkeit besitzen.

Ferner wird ein Zeolitheinfluss auf die thermische Beständigkeit dokumentiert: Das ungefüllte D.E.R. 736 verdampft bei Temperaturerhöhung unter N_2 -Atmosphäre und Atmosphärendruck vollständig. In der D.E.R. 736-Nanosuspension liegen Epoxidmoleküle vor, deren chemische Stabilität durch DGEPEG-Zeolith-Wechselwirkungen geschwächt ist. Dies verhindert unter N_2 -Atmosphäre bei Temperaturerhöhung das Verdampfen und verursacht die Zersetzung / Verkokung des D.E.R. 736 in der Nanosuspension. Ob neben den Zerfallsprodukten auch bulk-ähnliches DGEPEG - analog zum DGEBA - verdampft, kann nicht beurteilt werden. Es werden keine sequenziellen Prozesse beobachtet und die Zerfallsprodukte sind in den IR-Gasphasenspektren prävalent. Die aktiven Zentren des beta-BEA Zeoliths schwächen sowohl im aromatischen DGEBA als auch im aliphatischen DGEPEG, die Etherbindung sowie die C-C-Bindungen zwischen der Methylen- und Oxirangruppe (Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen / Wasserstoffbrückenbindungen). Auch für diese Nanosuspension wird über eine Oxidation bei 800 °C der gesamte Zeolithanteil zurückgewonnen. Diese Beobachtungen verkörpern die Existenz von Interphasen um die Zeolithpartikel herum, innerhalb jener die thermische Beständigkeit beider Harze geschwächt ist.

Amin - Zeolith Nanosuspension:

Für die Jeffamine D-230-Nanosuspension wird im Vergleich zum ungefüllten Monomer ein veränderter Wechselwirkungszustand mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen. Dies betrifft insbesondere die Wasserstoffbrückenbindungen der primären Aminogruppen. Durch die Präsenz der Zeolithpartikel bilden sich Amin-Zeolith-Wechselwirkungen auf Kosten von Amin-Amin-Wechselwirkungen aus. Die damit veränderte chemische Umgebung äußert sich auch in anderen Bereichen des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums, was auf eine Anpassung der Konformationen des Polyetheramins hindeutet. Aus diesen Beobachtungen wird geschlossen, dass eine größere Affinität zwischen den aktiven Zentren des beta-BEA Zeoliths und den Aminogruppen vorliegt als zwischen den einzelnen Amin-Molekülen. Dies ermöglicht auch die Sorption des Amins in / an den Zeolithpartikeln, was in dieser Arbeit über die erfolgreiche Beladung des beta-BEA Zeoliths mit gasförmigem Jeffamine D-230 belegt wird.¹⁸⁷

Die TGA-IR-Ergebnisse belegen, dass die Zeolith-Amin-Wechselwirkungen die thermische Beständigkeit des Jeffamine D-230 beeinflussen. Das ungefüllte Jeffamine D-230 verdampft bei Temperaturerhöhung unter N_2 -Atmosphäre und Atmosphärendruck vollständig. Für die Suspension werden neben verdampfendem, bulkartigem Jeffamine D-230 auch Zersetzungsprodukte nachgewiesen. Die auf / in den beta-BEA Zeolithpartikeln sorbierten Amin-Moleküle werden also am Verdampfen gehindert. Somit wird die chemische Stabilität des Polyetheramins durch die Zeolith-Amin-Interaktionen geschwächt, was schließlich die Verkokung bei Temperaturerhöhung bewirkt. Der beta-BEA Zeolith destabilisiert die Etherbindung sowie die C-N-Bindungen der endständigen Aminogruppen - über H-Brückenbindungen / Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen. Dies führt bei einer Temperaturerhöhung schließlich zum C-O- bzw. C-N-Bindungsbruch. Der in der Nanosuspension enthaltene Zeolithanteil wird nach der Verkokung über eine Oxidation bei 800 °C zurückgewonnen. Die vorgestellten Ergebnisse sprechen sowohl für die Präsenz von bulkartigem Amin als auch für die Existenz von Interphasen mit modifizierten Eigenschaften.

Ferner prägt der Zeolitheinfluss auch die dielektrischen Eigenschaften. Im Vergleich zum ungefüllten Monomer zeigt die Jeffamin D-230-Nanosuspension eine zu höheren Frequenzen verbreiterte dielektrische Relaxationserscheinung. In der Suspension liegen also Ladungsträger / Dipole vor, die eine erhöhte Beweglichkeit besitzen und dadurch besonders schnell auf das elektrische Wechselfeld reagieren. Daneben werden im Speicher- und Verlustanteil der dielektrischen Funktion Anzeichen einer Grenzflächenpolarisation an den Partikeln („dielektrische Interphase“) erfasst.

¹⁸⁷ Zwölf Stunden nach der Präparation werden mittels IR-ATR-Spektroskopie bei 25 °C keine Anzeichen gefunden, dass der beta-BEA Zeolith die chemische Struktur des Jeffamine D-230 oder dessen chemische Umgebung modifiziert.

Die experimentellen Beobachtungen verdeutlichen, dass die poröse Morphologie und die chemische Funktionalität der beta-BEA Zeolithpartikel die Ausbildung von attraktiven Zeolith-Monomer-Wechselwirkungen hervorrufen. Dies ist der Grundstein für die Ausbildung von Interphasen mit modifizierten Eigenschaften um die Zeolithpartikel herum. Die Existenz der Interphasen wird in dieser Dissertation über die veränderten effektiven Eigenschaften der Nanosuspensionen im Vergleich zu den ungefüllten Monomeren identifiziert. In den Suspensionen werden aber z. T. auch bulkartige Monomer-Moleküle nachgewiesen, deren Verhalten nicht durch die Zeolithpartikel beeinflusst wird. Um also die Eigenschaften der Suspensionen zu beschreiben, muss neben den Bulk-Monomer-Eigenschaften ein Interphasenanteil mit veränderten Eigenschaften berücksichtigt werden. Diese Monomer-Zeolith Interaktionen beeinflussen auch die Netzwerkgenese, weil sie im reagierenden System in Konkurrenz zu den chemischen Vernetzungsreaktionen stehen.

Zeolith einfluss auf die Netzwerkgenese:

Von den Monomeren ausgehend wird abgeschätzt, welche Struktureinheiten sich im resultierenden Epoxidnetzwerk ausbilden. Dabei wird deutlich, dass für das untersuchte Netzwerk aus der Kombination der drei Monomere mit unterschiedlich langen Wiederholeinheiten bereits ohne Zeolithzugabe sehr vielseitige Struktureinheiten resultieren. Dies ist lediglich das Resultat aus der chemischen Struktur der Monomere. Dazu kommt der Einfluss diverser anderer Phänomene wie physikalische / chemische / thermodynamische Triebkräfte, Mischbarkeit und Mischungszustand sowie stochastische Effekte, die alle während der Vernetzung wirken. Dazu macht die Anwesenheit der Zeolithpartikel den Vernetzungsprozess komplexer. Die finale Netzwerkstruktur ist also das Ergebnis konkurrierender Prozesse während der Polyadditionsreaktionen. Um schließlich den Zeolith einfluss im reaktiven Epoxid-Zeolith Nanokomposit $EP_{\text{nano}10}$ aufzudecken, wird das ungefüllte Reaktivsystem (Bulk-EP) als Referenz genutzt. Das Bulk-EP besteht aus den Epoxidharzen D.E.R. 332 (aromatisch) und D.E.R. 736 (aliphatisch) im Massenverhältnis 65:35 mit einem stöchiometrischen Anteil an Wasserstoffatomen aus dem Vernetzer Jeffamine D-230. Das Komposit $EP_{\text{nano}10}$ enthält 10 m% an thermisch konditionierten beta-BEA Zeolithpartikeln. Die Vernetzung beider Proben typen erfolgt sieben Tage bei 25 °C (RTV: Raumtemperaturvernetzung), gefolgt von einer siebentägigen Nachvernetzung „NV“ bei 80 °C. Es werden verschiedene chemische und physikalische Charakterisierungsmethoden verwendet, um ein möglichst vollständiges Bild der Netzwerkgenese und des Zeolith einflusses zu erhalten.

Die mittels IR-ATR-Spektroskopie beobachteten chemischen Reaktionen beschränken sich während der RTV und der NV auf die Addition von Oxiranringen an primäre und sekundäre Amine. Die beta-BEA Nanozeolithpartikel beschleunigen während der ersten zwei Tage der RTV den isotherm, in-situ gemessenen IR-spektroskopischen Oxiranumsatz. Außerdem zeigen DSC-Messungen mit einer Heizrate von + 10 K/min zu verschiedenen Zeitpunkten der RTV, dass die Zeolithpartikel während des ersten Tages der RTV die Temperatur der höchsten kalorischen Reaktionsgeschwindigkeit T_{reakt} in der DSC herabsetzen. Diese Beobachtungen basieren auf der katalytischen Fähigkeit des thermisch

aktivierten beta-BEA Zeoliths. Dieser Effekt wird durch die große Oberfläche der porösen Nanozeolithpartikel sowie die Präsenz der verschiedenen Säurezentren verursacht. Ferner bewirkt die höhere Oxiranumsatzrate im Komposit einen schnelleren Anstieg der mittleren Molmassenverteilung und einen höheren Vernetzungsgrad. Daraus resultieren für das Komposit während der ersten 2 Tage der RTV eine höhere kalorische Glasübergangstemperatur T_g sowie langsamere dielektrische Relaxationsprozesse im Vergleich zum Bulk-EP.

Nach dem zweiten Tag bis zum Ende der siebentägigen RTV, kehren sich die Effekte im IR-spektroskopischen Oxiranumsatz und in der kalorischen Glasübergangstemperatur um. Sowohl der Oxiranumsatz als auch T_g ist dann im Komposit niedriger als im ungefüllten Bulk-EP. Außerdem wird nach dem ersten Tag der RTV keine Systematik mehr bezüglich der Lage von T_{reakt} beobachtet. Der Fortschritt der Vernetzung bewirkt Restriktionen in der Polymerdynamik. Daher sind die dielektrischen Relaxationsprozesse beider Proben typen im Vergleich zu Beginn der Vernetzung langsamer. Während der siebentägigen RTV erreicht das Bulk-EP einen IR-spektroskopischen Oxiranumsatz von ca. 91 % sowie eine T_g von ca. 28 °C. Das Komposit mit 10 m% Zeolithpartikeln erzielt einen Oxiranumsatz von ca. 86 % sowie eine T_g etwa 23 °C. Es gibt nach der RTV also deutliche Unterschiede zwischen beiden Proben typen, auch wenn der Netzwerkaufbau in beiden Systemen in unterschiedlichem Maße unvollständig bleibt. Das Zusammenspiel verschiedener Prozesse erklärt diese experimentellen Ergebnisse:

- Der katalytische Effekt der Zeolithpartikel verliert mit fortschreitender Reaktion zunehmend an Einfluss, da vermehrt Oligomere vorliegen, wodurch die Bildung des katalytisch wirkenden Amin-Oxiran-OH Übergangszustandes aus sterischen Gründen behindert wird. Zugleich bewirkt eine ausreagierte Epoxidhülle um die Partikel, dass keine neuen Reaktanden die Zeolithpartikel mehr erreichen, was den katalytischen Effekt zum Erliegen bringt. Dies erklärt, warum die kalorische T_{reakt} im Komposit nur während des ersten Tages der RTV niedriger ist als im Bulk-EP. Durch die Beschleunigung der Vernetzungsreaktionen im Komposit wird auch die chemische Verglasung beschleunigt. Daher äußert sich die Verglasung im Komposit früher und intensiver als im Bulk-EP. Die Kombination beider Prozesse erklärt auch, warum das Komposit während der RTV eine niedrigere molekulare Dynamik (langsamere dielektrische Relaxationsprozesse) besitzt als das Bulk-EP. Da die Vernetzungsreaktionen bei RT nicht vollständig zum Erliegen kommen, verschieben sich die Relaxationszeitspektren des Komposits während der gesamten RTV zu längeren Relaxationszeiten. Die Verglasung (hier: $T_g \approx RT$) beider Reaktivsysteme erklärt, warum die dielektrischen Spektren des Bulk-EP und des EP_{nano10} nach 7 d RTV nahezu identisch verlaufen.
- Darüber hinaus spielen die unterschiedlichen Monomer-Zeolith Affinitäten und daraus resultierende lokale Entmischungen eine Rolle bei der Vernetzung des Komposits. Aufgrund der starken Amin-Zeolith-Wechselwirkungen wird sich bevorzugt der Härter am Zeolith anreichern. Dabei tritt die diffusionskontrollierte Entmischung nicht instantan auf, sondern sie dominiert mit fortschreitender Zeit die katalytische Wirkung. Durch die Ausbildung von Konzentrations-

gradienten um die Partikel herum entstehen über- und unterstöchiometrische Bereiche mit verschiedenen Umsatzgeschwindigkeiten und unterschiedlichen Netzwerkeigenschaften. Parallel dazu schreitet die Vernetzung voran, was zu einer stetigen Verlängerung der Diffusionswege der verbliebenen Edukte und zur chemischen Verglasung führt. Dadurch wird der entmischte Zustand stabilisiert. Dies trägt auch dazu bei, dass das Komposit am Ende der RTV eine niedrigere T_g und einen niedrigeren Umsatz als das Bulk-EP besitzt. Die Bedeutung von Entmischungen hängt von der Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanden und der Reaktionskinetik ab. Diese Prozesse werden von der Temperatur beeinflusst. Daher bilden sich bei RT unterschiedliche Entmischungszustände aus, die bei einer NV bei 80 °C nicht mehr stabil sind.

Nach dem ersten Tag der Nachvernetzung bei 80 °C ist in den kalorischen Messungen beider Systeme kein Reaktionspeak mehr detektierbar. Beide Probenotypen weisen nach dieser Zeit einen maximalen Oxiranumsatz sowie die gleiche kalorische Glasübergangstemperatur (45 ± 2) °C auf. Im Gegensatz dazu sind während der gesamten NV Veränderungen in den dielektrischen Spektren des Bulk-EP und des EP_{nano10} zu beobachten. Die Relaxationszeitspektren der makromolekularen Bewegungen beider Probenotypen gleichen sich während der siebentägigen NV an. Die Relaxationsamplitude der „Hochfrequenz“-Relaxation des EP_{nano10} ist etwas niedriger als jene des Bulk-EP, weil das Komposit einen niedrigeren Polymeranteil aufweist. Die Relaxationsamplituden liegen in beiden Probenotypen während der NV niedriger als während der RTV, was aus der stark vorangeschrittenen Vernetzung resultiert. Diese Beobachtungen resultieren aus einer maximalen Vernetzungsdichte.

Auch wenn in beiden Systemen ein maximaler Oxiranumsatz sowie eine ähnliche Vernetzungsdichte erreicht werden, sodass sich die kalorische T_g beider Probenotypen nicht mehr unterscheidet, bedeutet dies nicht, dass alle effektiven makroskopischen Eigenschaften identisch sind. Dies deutet sich im Relaxationszeitspektrum des EP_{nano10} bezüglich der „Niederfrequenz“-Relaxation an. Dort sind im Gegensatz zum Bulk-EP nach Abschluss der Vernetzungsreaktionen Zuwächse in den Relaxationsamplituden des EP_{nano10} zu verzeichnen - z. B. wegen langsamer Strukturrelaxationen. Dies zeigt, dass auch nach der maximalen Vernetzung eines reaktiven Epoxidsystems noch Eigenschaftsänderungen auftreten. Daher werden ergänzende Eigenschaften, insbesondere das Alterungsverhalten, beider maximal vernetzten Probenotypen untersucht.

Alterung des maximal vernetzten Bulk-EP und EP_{nano10}:

Nach der Vernetzung sind aus werkstoffwissenschaftlicher Sicht sowohl die thermische (N₂-Atmosphäre) als auch die thermo-oxidative (getrocknete Luft) Beständigkeit des Bulk-Polymers und des Komposits von Interesse. In beiden Atmosphären belegen die Unterschiede in den Messkurven Wechselwirkungen der aminischen Epoxidmatrix mit dem Zeolith, welche die Stabilität des vernetzten Komposits in beiden Atmosphären gegenüber dem ungefüllten Bulk-EP leicht steigern. Dies zeigt die Bedeutung der Interphasen in Verbundwerkstoffen. Durch die thermische Behandlung bei 800 °C in getrockneter Luft wird für die Kompositprobe das reine Zeolithpulver zurückgewonnen. Darüber hinaus wird die Lagerungsstabilität des ungefüllten Bulk-EP und des Komposits EP_{nano10} im Handschuhkasten (stabile Lagerungsbedingungen: RT, Taupunkt der getrockneten Luft: -60 °C) bis zu 77 Tage nach der Nachvernetzung sichergestellt. Dies wird anhand des stabilen kalorischen Glasüberganges sichergestellt. Die Zeolithpartikel beeinflussen also nicht die Lagerungsstabilität des Komposits.

Um den Einfluss der porösen Zeolithpartikel auf die physikalische Alterung des Bulk-EP zu beurteilen, werden zunächst Informationen über die molekularen Bausteine benötigt, die in der Epoxid-Amin-Polymermatrix vorliegen. Bereits unter getrockneter Luft (Taupunkt ca. -25 °C) bei 60 °C wird die Desorption von Bestandteilen aus dem trockenen, nachvernetzten Bulk-EP und dem EP_{nano10} nachgewiesen. Die Nanozeolithpartikel führen dazu, dass im Komposit etwa doppelt so viel Masse an volatilen niedermolekularen Stoffen *nicht* an das Netzwerk gebunden sind wie im ungefüllten Bulk-EP. Zudem werden die in Dichlormethan gelösten Komponenten beider Proben typen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektroskopie charakterisiert. Für das Bulk-EP und das EP_{nano10} werden desorbierte Monomere sowie niedermolekulare Reaktionsprodukte aus der Vernetzung gefunden. Die Präsenz unreaktierter Monomere in den maximal vernetzten Proben zeigt, dass trotz eines stöchiometrischen Reaktionsansatzes und der durchdachten Vernetzungsbedingungen kein *vollständiger* Umsatz der Edukte erreicht wird. Außerdem werden zwischen dem Bulk-EP und dem EP_{nano10} einige gemeinsame, aber auch unterschiedliche Reaktionsprodukte gefunden. Somit weist der molekulare Aufbau beider Netzwerke Unterschiede auf, die durch den Einfluss der Zeolithpartikel auf die chemische Vernetzung zu Stande kommen.

Darüber hinaus wird der Einfluss der thermisch konditionierten Nanozeolithpartikel auf die Wasseraufnahme und -desorption des maximal vernetzten Epoxidnetzwerkes dokumentiert. Es werden die Wasseraufnahme in feuchter Luft (50 % r. F. bei 60 °) und in Wasserimmersion (60 °C) sowie die anschließende Rücktrocknung (getrocknete Luft, 60 °C) beider Proben typen analysiert. Dabei wird festgestellt, dass das Komposit EP_{nano10} grundsätzlich mehr Wasser sorbiert als das ungefüllte Bulk-EP. Das effektive chemische Potential des Wassers wird folglich durch die Zeolith-Matrix Interphase und den hydrophilen Charakter der Zeolithpartikel beeinflusst. Darüber hinaus nehmen sowohl das Bulk-EP als auch das Komposit wegen des höheren Gradienten im chemischen Potential des Wassers in der Immersion mehr Wasser auf als in feuchter Luft. Durch die Rücktrocknung des Bulk-EP und EP_{nano10} wird deutlich, dass sich die Wassersorption und Wasserdesorption mit der Desorption niedermolekularer Netzwerkbestandteile überlagern. Zudem

desorbieren aus beiden Probenotypen bei gleicher Temperatur mehr Stoffe in der Wasserimmersion als in feuchter Luft. Dies resultiert aus einem stärkeren chemischen Potentialgradienten der niedermolekularen Spezies. Dies zeigt ferner, dass die löslichen Komponenten (erwartungsgemäß) hydrophil sind, andernfalls würden sie sich besser in trockener / feuchter Luft lösen.

Auswirkungen der physikalischen, hygrothermalen Alterung auf das Bulk-EP und EP_{nano10}:

Für die industrielle Anwendung des Bulk-EP und des Komposits EP_{nano10} sind die Auswirkungen der Wasseraufnahme und –desorption sowie der Desorption niedermolekularer Netzwerkbestandteile auf die ingenieurtechnischen Eigenschaften von großem Interesse. Daher werden in dieser Dissertation die Auswirkungen der hygrothermalen Alterung auf die chemische Struktur, den kalorischen Glasübergang und die mechanischen Eigenschaften untersucht. Wegen der Wasseraufnahme und der gleichzeitig ablaufenden Desorption niedermolekularer Stoffe wird eine Alterungszeit von sieben Tagen bei 100 % r. F. und 35 °C bzw. 70 °C gewählt (für die mechanische Charakterisierung nur 70 °C). Nach der siebentägigen Wasserexposition erfolgt eine siebentägige Rücktrocknung bei der entsprechenden Temperatur.

Während der physikalischen Alterung (insgesamt 14 d) wird kein Zeolith einfluss auf die chemische Struktur oder die kalorischen Eigenschaften des EP-Netzwerkes nachgewiesen. Die positiven Auswirkungen der Zeolithpartikel manifestieren sich in den mechanischen Eigenschaften: Im Vergleich zum ungefüllten Bulk-EP erhöhen die Zeolithpartikel im EP_{nano10} im „entropieelastischen“ Zustand bei 70 °C in allen Zuständen (trocken, wassergesättigt und rückgetrocknet) alle gemessenen mechanischen Kenngrößen (effektiver Schub- und E-Modul, Bruchspannung und Bruchdehnung, Verformungsarbeitsdichte). Ebenso bewirken die Zeolithpartikel im wassergesättigten Zustand bei 35 °C („viskoelastischer“ Zustand) eine Steigerung aller gemessenen mechanischen Kennwerte. Im trockenen Referenzzustand und im gealterten, rückgetrockneten Zustand erhöhen die Zeolithpartikel im „viskoelastischen“ Zustand (Messstemperatur: 35 °C) nur den effektiven Schub- und E-Modul. Somit ist der positive Zeolith einfluss auf die effektiven mechanischen Eigenschaften im „entropieelastischen“ Zustand ausgeprägter als im „viskoelastischen“ Zustand. Für die Anwendung des Verbundwerkstoffes empfiehlt sich daher eine Einsatztemperatur oberhalb des mechanischen Glasübergangs des verwendeten Komposits.

Neben dem Einfluss der beta-BEA Nanozeolithpartikel werden auch signifikante Auswirkungen der physikalischen Alterung auf die Eigenschaften des EP-Netzwerkes festgestellt. Die durch das sorbierte Wasser ausgelösten Unterschiede in den Infrarotspektren des Bulk-EP und EP_{nano10} sind durch eine geeignete Rücktrocknung umkehrbar, weshalb es sich um eine physikalische (*keine* chemische) Alterung handelt. Bezüglich der kalorischen Eigenschaften des Bulk-EP und des Komposits wird ein deutlicher Alterungseinfluss beobachtet: Der kalorische Glasübergang ($\beta = \pm 10$ K/min) liefert im trockenen Referenzzustand und im gealterten, rückgetrockneten Zustand deutliche Hinweise für Eigenspannungen im Bulk-EP und EP_{nano10}, die durch vernetzungsbedingten Volumenschwund bzw. Rücktrocknung verursacht wurden. Die weichmachende Wirkung des

Wassers im gesättigten Bulk-EP und EP_{nano10} unterstützt den Abbau dieser Eigenspannung, was sich ebenfalls im kalorischen Glasübergang widerspiegelt. Zudem bewirkt die Wasseraufnahme eine Verschiebung der kalorischen T_g um 20 K zu tieferen Temperaturen. Darüber hinaus wird wegen des Verlustes niedermolekularer Matrixbestandteile während der physikalischen Alterung ein systematischer Anstieg der kalorischen T_g um 2-3 K für das rückgetrockneten Bulk-EP und EP_{nano10} beobachtet. Die niedermolekularen Matrixbestandteile haben also im trockenen Referenzzustand eine weichmachende Wirkung. Darüber hinaus werden die Auswirkungen der physikalischen Alterung auf die thermomechanischen Eigenschaften des (un)gefüllten Epoxidsystems im uniaxialen Zugversuch mit einem speziell konzipierten Aufbau untersucht. Die Wasseraufnahme verursacht in beiden Probenotypen im „viskoelastischen“ sowie im „entropieelastischen“ Zustand eine Abnahme der mechanischen Kenngrößen (effektiver Schub- und E-Modul, Bruchspannung und Bruchdehnung, Verformungsarbeitsdichte).¹⁸⁸ Vor allem im „viskoelastischen“ Zustand bewirkt die weichmachende Wirkung des sorbierten Wassers eine erhebliche Abnahme des effektiven Schub- und E-Moduls des Bulk-EP und EP_{nano10} um bis zu 99 %. Wegen der Zeolithpartikel fallen im Komposit bei 35 °C und 70 °C die Bruchdehnung und Bruchspannung durch das sorbierte Wasser weniger stark ab als im ungefüllten Bulk-EP. Auch die Verformungsarbeitsdichte sowie die effektiven Moduli des Komposits liegen im wassergesättigten Zustand immer über jenen des Bulk-EP. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die hydrophilen, porösen beta-BEA Zeolithpartikel als „Wasserfalle“ agieren. Dadurch verarmt die Epoxidmatrix im Interphasenbereich an Wasser und die Auswirkungen des sorbierten Wassers auf die effektiven mechanischen Eigenschaften der EP-Matrix werden minimiert.

Durch die Rücktrocknung wassergesättigter Proben werden die unterschiedlichen Auswirkungen der physikalischen Alterung auf die mechanischen Eigenschaften des EP_{nano10} im Vergleich zum Bulk-EP evident: Im Bulk-EP sind bei 35 °C und 70 °C hinsichtlich der mechanischen Kenngrößen keine spezifischen Veränderungen zwischen dem trockenen und dem gealterten, rückgetrockneten Zustand zu verzeichnen. Somit hat die während der Alterung ablaufende Desorption niedermolekularer Matrixbestandteile weder im „viskoelastischen“ noch im „entropieelastischen“ Zustand signifikante Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des Bulk-EP. Die gewählten Alterungsbedingungen ermöglichen dem ungefüllten EP-Netzwerk also eine nahezu „umkehrbare“ Änderung der mechanischen Eigenschaften. Im Gegensatz dazu erweist sich die Wassersorption in Kombination mit der Rücktrocknung als *Materialkonditionierung* für das EP_{nano10} – sowohl im „viskoelastischen“ als auch im „entropieelastischen“ Zustand. Durch die Desorption der niedermolekularen Matrixbestandteile („Weichmacherverlust“) äußert sich der Zeolitheinfluss nach der Alterung also stärker. Dies erklärt, warum für das EP_{nano10} für beide Messtemperaturen nach der physikalischen Alterung im Mittel ein leichter Anstieg aller untersuchten mechanischen Kenngrößen beobachtet wird. Abschließend kann bezüglich des Effektes der physikalischen Alterung festgehalten werden: Auch wenn die mechanischen Kenngrößen des Bulk-EP und EP_{nano10} durch sorbiertes Wasser reduziert werden, so besteht die Möglichkeit, dass das ungefüllte Bulk-EP seine ursprünglichen mechanischen Eigenschaften durch eine geeignete Rücktrocknung wiedererlangt. Für

¹⁸⁸ Lediglich für die effektiven Moduli des Bulk-EP wird bei 70 °C kein Wassereinfluss beobachtet.

das Komposit $EP_{\text{nano}10}$ wird eine äußerst positive Bilanz bezüglich der Auswirkungen der physikalischen Alterung gezogen: Sowohl im „viskoelastischen“ als auch im „entropieelastischen“ Zustand wird die mechanische Performance des $EP_{\text{nano}10}$ durch den „konditionierenden“ Effekt der physikalischen Alterung leicht gesteigert. Dies stellt für die ingenieurstechnische Anwendung des Verbundwerkstoffes eine sehr vorteilhafte Entwicklung dar.

Diese Dissertation stellt einen Leitfaden für die Charakterisierung reaktiver, polymerer Nanokomposite bereit, um ein fundiertes Verständnis der Struktur- und Eigenschaftsbildung in solchen Verbundwerkstoffen zu erhalten. Nur durch eine optimale Prozesswahl bei der Herstellung sowie die sequenzielle Vorgehensweise bei der Materialcharakterisierung und die Kombination verschiedener chemischer und physikalischer Messmethoden können die verschiedenen Einflussfaktoren im Nanoverbundwerkstoff voneinander getrennt werden. Die experimentellen Ergebnisse ermöglichen die Identifizierung modifizierter Eigenschaften in den Suspensionen / im Polymer-Zeolith-Nanokomposit im Vergleich zu den ungefüllten Bulk-Materialien - Tabelle 10.1. Diese Eigenschaftsänderungen ermöglichen es Rückschlüsse auf Zeolith-Matrix Wechselwirkungen zu ziehen und die Existenz von Interphasen zu belegen. Für die Beschreibung der effektiven Eigenschaften und somit der technischen Leistungsfähigkeit von Kompositwerkstoffen ist daher der Interphaseneinfluss zu berücksichtigen.

Tabelle 10.1: Zusammenfassung: ✓ = nachweisbarer Zeolitheinfluss, ✗ = Zeolitheinfluss nicht nachweisbar

System	Eigenschaft	Zeolitheinfluss	
Monomer-Zeolith Nanosuspensionen			
Monomer D.E.R. 332 + Zeolith	Chemische Struktur	✗	
	Thermische Beständigkeit	✓	
	Kalorische Eigenschaften	✓	
	Dielektrische Eigenschaften	✓	
Monomer D.E.R. 736 + Zeolith	Molekulare Protonendiffusionsdynamik	✓	
	Chemische Struktur	✗	
	Thermische Beständigkeit	✓	
	Dielektrische Eigenschaften	✓	
Monomer Jeffamine D-230 + Zeolith	Chemische Struktur	✗	
	Thermische Beständigkeit	✓	
	Dielektrische Eigenschaften	✓	
Reagierender Nanoverbundwerkstoff			
Reaktivsystem EP _{nano10}	Chemische Vernetzungsreaktionen	✗	
	Reaktionskinetik	✓	
	Verglasung	✓	
	Dielektrische Eigenschaften	✓	
	Struktur des Netzwerkes	✓	
Maximal vernetzter Nanoverbundwerkstoff			
Vernetztes EP _{nano10}	Chemische Netzwerkstruktur	✗	
	Kalorische Eigenschaften	✗	
	Thermische Beständigkeit	✓	
	Thermo-oxidative Beständigkeit	✓	
	Kalorische Lagerungsbeständigkeit	✗	
	Desorption niedermolekularer Matrixbestandteile	✓	
	Wassersorption	✓	
	Wasserdesorption	✓	
	Hygrothermale Alterung – Trockener Referenzzustand		
	Chemische Struktur	✗	
	Kalorische Eigenschaften	✗	
	Mechanische Eigenschaften	✓	
	Hygrothermale Alterung – Wassergesättigter Zustand		
	Chemische Struktur	✗	
	Kalorische Eigenschaften	✗	
	Mechanische Eigenschaften	✓	
Hygrothermale Alterung – Rückgetrockneter Zustand			
Chemische Struktur	✗		
Kalorische Eigenschaften	✗		
Mechanische Eigenschaften	✓		

11 Ausblick

Die gesammelten neuen Erkenntnisse zu den Zeolith-Monomer- und Zeolith-Polymer-Interaktionen tragen zum Verständnis der Struktur und Eigenschaften von epoxidbasierten Nanokompositen bei. Dabei wurde auch deutlich, dass nicht ein Mechanismus allein alle Phänomene erklärt. Daher sind weiterführende Studien sinnvoll, um verfeinerte Erklärungsmodelle für das Zustandekommen der Wirkung des beta-BEA Nanozeoliths auf molekularer Ebene zu finden. Hierfür sollte sich weiterhin der Charakterisierung der Natur der Monomer-Zeolith-Wechselwirkungen gewidmet werden. Weiterführende Studien können den Fragen nachgehen, ob und wann der Einfluss der Zeolithporen oder der Säurezentren die resultierenden Eigenschaften dominiert. In diesem Kontext müssen Vergleichsstudien erfolgen, die den Einfluss von beta-BEA Zeolithpartikeln mit unterschiedlichem Al- und Si-Gehalt untersuchen. Dadurch wird es möglich die Bedeutung der unterschiedlichen Wechselwirkungszentren der Zeolithpartikel zu beschreiben. Um die Auswirkungen der Porosität der Zeolithpartikel detaillierter darzustellen, sollten vergleichende Experimente mit einem Zeolithtyp mit ähnlichem Al:Si-Verhältnis, aber unterschiedlicher Porengeometrie durchgeführt werden. Wenn die Natur der Wechselwirkungen genauer verstanden ist, kann künftig über eine chemische Oberflächenfunktionalisierung bzw. ein Beladen der Zeolithpartikel mit niedermolekularen Hilfsstoffen nachgedacht werden, um den Zeolitheinfluss weiter zu steigern / zu modifizieren.

Den in dieser Dissertation entwickelten Erklärungsansätzen bezüglich der beschleunigten Vernetzung durch die Zeolithpartikel sowie der beschleunigten chemisch induzierten Verglasung während der RTV kann zukünftig auch mittels temperaturmodulierter optischer Refraktometrie sowie mittels NMR-Spektroskopie weiter nachgegangen werden.

Die Ergebnisse der physikalischen Alterung liefern eindeutige Hinweise, dass sich mehrere von den Zeolithpartikeln verursachte Wirkmechanismen überlagern, die in den betrachteten Zuständen des Komposits unterschiedlich dominant sind. Für weitere Details muss das Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen der Desorption niedermolekularer Netzwerkbestandteile erweitert werden. Zudem müssen Wege gefunden werden, um die Wasseraufnahme von der Desorption niedermolekularer Stoffe zu trennen. Ein wichtiger Ansatz ist in diesem Kontext, die desorbierten Stoffe während der Nachvernetzung und während der Alterung aufzufangen und zu identifizieren. Wenn dies gelingt, so können weitere Untersuchungsschritte erfolgen:

- Eine erneute Wassersorption bereits rückgetrockneter Proben kann hilfreiche Informationen bezüglich der Desorption niedermolekularer Netzwerkbestandteile liefern.
- Zudem kann das Verständnis der zugrundeliegenden Desorptionsmechanismen der niedermolekularen Netzwerkbestandteile erweitert werden, indem die Wasseraufnahme von über- und unterstöchiometrischen Bulk-EP / EP_{nano10} untersucht wird. Dabei wäre es auch interessant, den Einfluss der aminbeladenen Zeolithpartikel auf die Vernetzung und die anschließende Desorption niedermolekularer Netzwerkbestandteile zu analysieren.

Wegen des zeitlichen Umfangs erfolgte in dieser Dissertation nur ein erster Einblick in die mechanischen Eigenschaften des Epoxidnetzwerkes und des Verbundwerkstoffes mittels uniaxialer Zugversuche. Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften ist ein vielschichtiges Thema, weshalb zukünftig isotherme Zugversuche mit weiteren Deformationsraten, isotherme Untersuchungen mittels dynamisch mechanischer Analyse und vor allem isotherme Spannungsrelaxationsversuche und / oder Kriechversuche unter konstanter Last erfolgen sollten. Dazu müssen auch isotherme Experimente bei zusätzlichen Temperaturen erfolgen, um den Einfluss der Zeolithpartikel auf die mechanische Verformung des Komposits vollständig zu beschreiben. Des Weiteren sollten sich weiterführende Studien mit der Untersuchung des Bruchvorgangs im (un)gefüllten Netzwerk beschäftigen.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde gezeigt, dass der Anteil an verschiedenen Interphasen im Epoxid-Zeolith-Komposit so groß ist, dass sie die effektiven, makroskopischen Materialeigenschaften beeinflussen. Bisher können die räumliche Ausdehnung und Eigenschaften dieser Interphasen jedoch nicht bewertet werden. Die lokalen mechanischen Eigenschaften und damit die mechanische Interphase können künftig mit modernen Techniken der Rasterkraftmikroskopie („Quantitative Nanomechanical Analysis“) charakterisiert werden.

Aus ingenieurtechnischer Sicht ist die Herstellung und Charakterisierung von Metallklebungen mit dem gefüllten und ungefüllten Epoxidsystem von besonderem Interesse. Aufgrund des in dieser Arbeit dokumentierten Zeolitheinflusses kann auch für die Eigenschaften der Klebungen ein positiver Zeolitheinfluss erwartet werden.

12 Anhang

Zu Abschnitt 3.1.1 – Vorgehensweise für TGA-FTIR-Messungen:

Im Allgemeinen wird bei der Probenpräparation für TGA- sowie TGA-FTIR-Messungen einheitlich vorgegangen. Allerdings werden die gasförmigen Produkte, die bei einer TGA-IR-Messung entstehen, nicht in den Abzug sondern über einen beheizten Tansferschlauch (200 °C) in die beheizte IR-Kammer (200 °C) geleitet. Die Richtung des Gasstromes wird dabei mit einer Schraube an der TGA eingestellt. Zudem muss der MCT-Detektor des IR-Spektrometers vor der Messung mit flüssigem N₂ (ca. - 196 °C) gekühlt werden. Nach jeder Detektorkühlung sind mindestens 30 min abzuwarten, bis sich der Zustand des Detektors stabilisiert hat. Die TGA-FTIR Versuche werden mit einem N₂-Spülgasstrom von 240 ml/min durchgeführt, damit die gasförmigen Produkte das Spektrometer erreichen.

Vor jeder Probenmessung wird zuerst eine Leermessung mit einem leeren Tiegel durchgeführt. Hierbei wird das gleiche Messprogramm wie für die anschließende Probenmessung verwendet. Anhand des erhaltenen IR-Spektrums wird überprüft, ob der TGA-Ofen und die IR-Messzelle frei von Kontaminationen (z. B. von anderen Proben) sind. Für die anschließende Probenmessung wird derselbe Tiegel verwendet. Nach jeder Messreihe (mehrere Messungen an der gleichen Substanz) wird das Messgerät über Nacht mit getrockneter Luft (240 ml/min) gespült. Währenddessen bleiben der Verbindungsschlauch und die Spektrometerkammer beheizt (200 °C), damit kondensierte Stoffe desorbieren können. Darüber hinaus wird vor jeder Leer- bzw. Probenmessung zuerst ein IR-Referenzspektrum bei 40 °C aufgenommen. Dadurch wird der atmosphärische Einfluss (z. B. CO₂ sowie gasförmiges Wasser) aus dem TGA-Ofen und der IR-Kammer auf das resultierende Probenpektrum minimiert.

Zu Messbeginn wird die Probe eine Minute bei ca. 40 °C temperiert und dann auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Dabei muss während des Aufheizens eine ausreichende Menge an gasförmigen Stoffen generiert werden, damit diese vom Spektrometer detektiert werden.¹⁸⁹ Pro Spektrum werden 20 Scans durchgeführt, aus denen die Software ein gemittelttes IR-Spektrum erstellt. Mit dieser Scananzahl und einer Heizrate von beispielsweise +100 K/min wird alle 18,5 K ein IR-Spektrum ausgegeben. Parallel dazu wird für jede Messung die entsprechende TGA-Kurve aufgezeichnet.

¹⁸⁹ Deswegen wird für die untersuchten Zeolithpartikel eine sehr hohe Heizrate von +100 K/min gewählt.

Zu Abschnitt 3.1.2 – Probenpräparation für DSC-Messungen:

Die Probenpräparation für DSC-Messungen wird in Abbildung 12.1 sowie Abbildung 12.2 illustriert. Zuerst wird mit einer Präzisionswaage (① - Abbildung 12.1) die Massendifferenz Δm_1 zwischen einer leeren Referenz und dem leerem Probtiegel gemessen (②-⑥ - Abbildung 12.1). Die Referenz besteht aus einem leeren, Au-bedampftem Aluminiumtiegel und dem passendem Au-bedampftem Aluminiumdeckel. Im Anschluss wird der Probtiegel gefüllt (⑦ - Abbildung 12.1) und wieder gegen die Referenz gewogen (⑧,⑨ - Abbildung 12.1). Hieraus ergibt sich Δm_2 . Schließlich kann die Probenmasse m_{Probe} über die Differenz $\Delta m_1 - \Delta m_2$ berechnet werden. Für alle Experimente wird dieselbe Referenz verwendet.

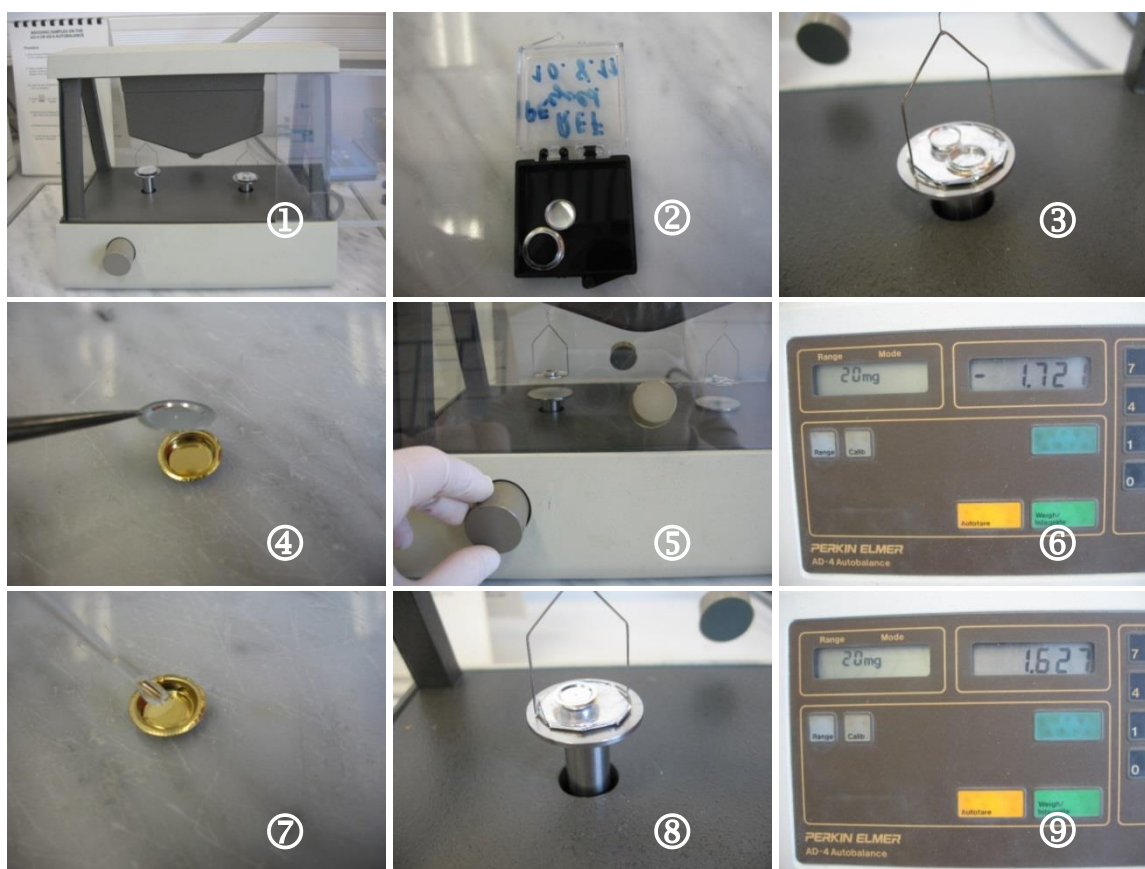


Abbildung 12.1: Probenpräparation für DSC-Messungen - Teil 1: Bestimmung der Probenmasse [35]

Sobald die Probenmasse bestimmt ist, kann der Tiegel mit dem zugehörigen Deckel (① - Abbildung 12.2) durch eine Presse (Perkin Elmer, Typ 139005, Serien-Nr. 2711) verschlossen werden (②-⑤ - Abbildung 12.2).

Anschließend können Probe und Referenz in der Messkammer des Wärmestromkalorimeters (TA Instruments, Q100) positioniert werden (⑥ - Abbildung 12.2). Hierfür gibt es für den Referenz- und Probtiegel jeweils einen markierten Stellplatz. Über die Messsoftware kann das gewünschte

Temperatur-Zeit-Programm erstellt und gestartet werden. Als Spülgas für die Messzelle wird für alle Experimente Stickstoff verwendet (Gasstrom: 20 ml/min).

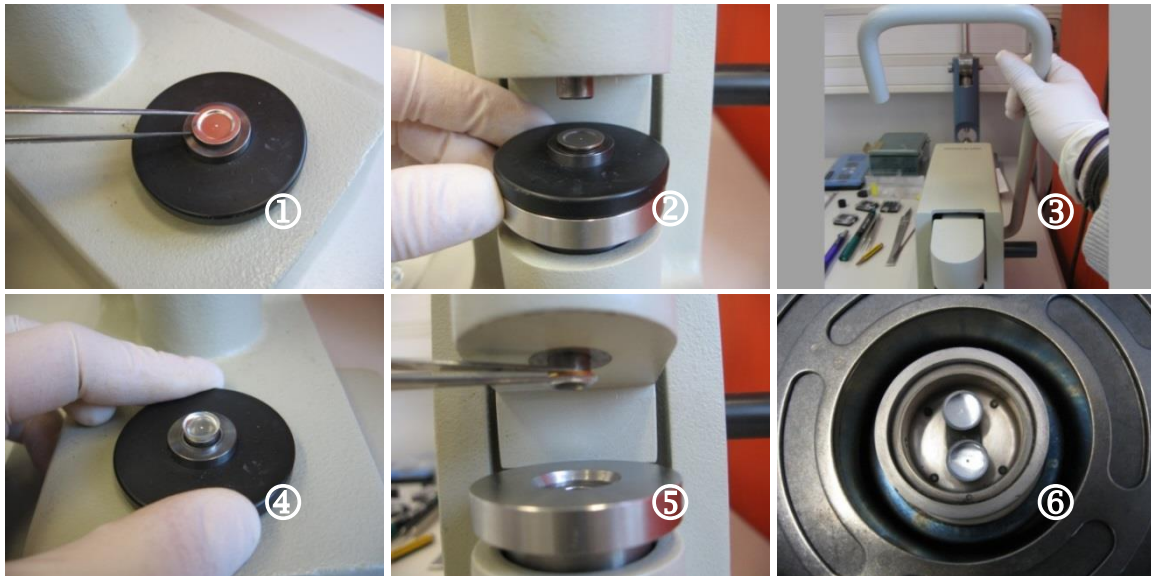


Abbildung 12.2: Probenpräparation für DSC-Messungen - Teil 2: Verschluss des Tiegels und Messzelle [35]

Zu Unterkapitel 3.4 – Elektronenmikroskopie

Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskopes:

Die Elektronen werden von der Elektronenquelle (Kathode mit negativem Hochspannungspotenzial, 200-400 keV) emittiert und anschließend von einer elektrostatischen Linse (Wehnelt-Zylinder) in ihrer Intensität eingestellt und fokussiert. Zur Glühemission von Elektronen (thermische Quelle) kommt eine Wolfram-Haarnadelkathode oder ein feiner LaB6-Einkristall zum Einsatz. Der entstandene Elektronenstrahl wird zur Anode hin beschleunigt, wobei ein sehr enger Strahldurchmesser (crossover, 20-100 Å) gebildet wird. Stattdessen kann aber auch eine Feldemissionskathode (field emission gun, FEG) verwendet werden. Durch ein elektrisches Feld wird dann die Potenzialbarriere an der Metall-Vakuum Grenzfläche variiert. In diesem Aufbau wird auf einen Wehnelt-Zylinder verzichtet und der Abstand zwischen Anode und Kathode wird verringert. Durch Anlegen einer Spannung zwischen Anode und Kathode, entsteht ein starkes elektrisches Feld, welches sich an der feinen Kathodenspitze konzentriert, wodurch aus dieser Elektronen heraustunneln (kalte Feldemission). Eine weitere Ausführung stellt die warme Feldemission (Schottky-Feldemissionskathode, S-FEG) dar. Sie hat zum Vorteil, dass die Anforderungen an das Vakuum niedriger sind und ein konstanter Emissionsstrom entsteht. Die Kathodenspitze ist dabei mit Zirkonoxid belegt, um die Austrittsarbeit zu verringern. Darüber hinaus wird die Kathodenspitze erwärmt, weshalb die S-FEG die Vorteile der thermischen Emission (Stabilität des Emissionsstroms) und der kalten Feldemission (Konzentration der Emission auf einem kleinen Querschnitt) kombiniert. Somit wirken zwei Elektronenströme zusammen: der Tunnelstrom sowie der thermische induzierte Elektronenstrom. Der entstandene Elektronenstrahl wird bei allen Bauweisen durch elektromagnetische Linsen auf die Probe fokussiert.

Zu Unterkapitel 4.1 – Wesentliche Eigenschaften von Zeolithen

Ausgewählte Fähigkeiten von Zeolithen:

Aufgrund der charakteristischen Porosität sowie der modifizierbaren Oberflächenazidität (vgl. Abschnitte 4.1.1, 4.1.2) finden Zeolithe hauptsächlich in drei Bereichen kommerzielle Anwendung: als Ionenaustauscher, in Trenn- und Adsorptionsverfahren sowie in der Katalyse.¹⁹⁰

Auch in dieser Arbeit sind diese Eigenschaften von Bedeutung. Die Säurezentren stellen potentielle WW-Partner für die Komponenten des Epoxidsystems dar. Außerdem wird durch die Porosität die spezifische Oberfläche erhöht, wodurch der Grenzflächenanteil für Wechselwirkungen steigt. Es besteht die Möglichkeit, dass die Monomere und andere niedermolekulare Stoffe wie H₂O in das Kanalsystem des Zeoliths eindringen (vgl. Abschnitte 7.1.1, 7.2.1 und 7.3.1). Dadurch werden eine Wasser- und Monomerabsorption - ähnlich einer Stofftrennung – möglich (vgl. auch Unterkapitel 6.3 und 9.3). Außerdem spielen die Ionenaustauschfähigkeit für die Aktivierung des Zeoliths (vgl. Abschnitt 4.3.2) sowie die katalytischen Fähigkeiten (vgl. Unterkapitel 8.2) eine wichtige Rolle.

In diesem Abschnitt sind Anwendungsbeispiele zusammengefasst, die verdeutlichen, dass eine solide Basis für ein Zusammenspiel des Zeoliths mit den Monomeren (vgl. Kapitel 7) bzw. dem Reaktivsystem / Polymer (vgl. Kapitel 8 und 9) existiert.

Ionenaustausch:

Die Waschmittelindustrie ist quantitativ der größte Abnehmer synthetischer Zeolithe [138, 151, 183, 313] aufgrund der Ionenaustauscheigenschaften von Zeolithen [373]. Bis in die 1970er Jahre wurden Phosphate aufgrund ihrer Fähigkeit Ca²⁺ und Mg²⁺ aufzunehmen, als geeigneter Wasserenthärter angesehen. Da hohe Phosphatgehalte in Seen und Flüssen ein ökologisches Problem darstellen, wurde der synthetische Zeolith A als Waschmittelzusatz entwickelt. Darüber hinaus agieren Zeolithe als Ionenaustauscher für Schwermetalle (z. B. Austausch von Na⁺ und K⁺ gegen Pb²⁺) [151] und für radioaktive Isotope (z. B. Klinoptilolith fängt radioaktive Cs-Isotope aus dem Wasser) [313]. Auch bei der Abwasseraufbereitung werden Zeolithe eingesetzt, um Ammoniumionen zu entfernen [313].

Stofftrennung und Sorption an Zeolithen:

Aufgrund der Porosität und der hydrophilen Natur besteht ein weiteres Anwendungsgebiet in dem Einsatz als Trocknungsmittel. Dehydratisierte Zeolithkörner (z. B. Zeolith A oder X) werden z. B. in den Zwischenraum von Isolierglasfensterscheiben gegeben. Das Beschlagen der inneren Scheibenflächen wird verhindert, indem der Zeolith das gasförmige Wasser im Innenraum sorbiert [138, 139, 151, 183, 313]. Die Wasserbindung durch Zeolithe macht man sich auch bei der Herstellung von Polyurethanen (PU) zu Nutze. Die Isocyanat-Gruppe reagiert bereits mit geringen Wasserspuren unter Bildung von CO₂. Dies führt zur Gasblasenbildung im Polymer und damit zu

¹⁹⁰ Im Alltag werden Zeolithe z. B. in Katzenstreu, Waschmitteln und Hautsalben verwendet [138, 151, 183].

verschlechterten mechanischen Eigenschaften [34, 212, 374]. Weil die eingearbeiteten Zeolithe das Wasser binden, kann die PU-Masse problemlos verarbeitet werden [138].

Wenn das Wasser von den Zeolithen desorbiert, können die Hohlräume und Kanäle der zeolithischen Mikrostruktur andere Gastmoleküle aufnehmen. Dieser Zugang zu einer großen inneren Oberfläche bewirkt nicht nur eine katalytische Aktivität, sondern auch eine bedeutende Sorptionskapazität [137-141, 151, 154, 183, 313]. Die Gastmoleküle müssen dabei durch Poren und Kanäle mit beschränkter Dimension diffundieren. Dies ermöglicht eine selektive Trennung und Reinigung von Stoffgemischen mit Molekülen unterschiedlicher Größe. Nur Moleküle, deren Querschnitt kleiner ist, als der effektive Porendurchmesser können in die Zeolithkanäle gelangen. Diese Selektivität kann durch postsynthetische Modifikationen verändert werden, indem die Porendurchmesser variiert werden. Der Einsatz von Zeolithen als Molekularsieb macht sich also die geometrische Formselektivität zu Nutze [137, 138, 140, 145, 151, 154, 313, 375, 376].

Die Zeolithe A und X werden in der Gasadsorption verwendet, um CO₂ aus Gasströmen oder auch H₂S aus Erdgas zu entfernen [313]. Der Molsieb-Effekt wird auch beim Gasphasen-Parex-Verfahren von Leuna ausgenutzt. Dabei werden unverzweigte n-Paraffine im Zeolith A (Porenweite ca. 5 Å) adsorbiert und von den i-Paraffinen getrennt. Die i-Paraffine sind wegen ihrer Verzweigung zu groß und können nicht im Zeolith sorbiert werden [183]. Die Trennung linearer Kohlenwasserstoffe von verzweigten bzw. zyklischen Kohlenwasserstoffen kann ebenso mit dem Zeolith ZK-5 erfolgen [377]. Dieser Effekt wird bei der Herstellung von Benzin aus Rohöl genutzt, da aus dem Destillationsprozess ein Gemisch aus gesättigten und ungesättigten, kettenförmigen und aromatischen Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Molmasse hervorgeht. Dieses Rohbenzin hat eine zu schlechte Qualität für den direkten Einsatz in Verbrennungsmotoren. Die unverzweigten Kohlenwasserstoffe würden sich im Motor beim Verdichten des Benzin-Luft-Gemisches zu früh und explosionsartig entzünden. Sie bewirken das unerwünschte „Klopfen“ von Verbrennungsmotoren [183, 377, 378].

Ein weiterer wichtiger Faktor für das Sorptionsvermögen von Zeolithen ist deren Aluminiumgehalt: In aluminiumreichen Zeolithen überwiegen elektrostatische Wechselwirkungen, was die Sorption von Stoffen mit einem großen Dipolmoment, wie Ammoniak (NH₃), NO_x oder Wasser, begünstigt. Ein erhöhter Siliziumgehalt führt wiederum zu einem hydrophoberen Charakter, wodurch die Adsorption eher durch Van-der-Waals Wechselwirkungen bestimmt wird [313].

Die Verwendung von Zeolithen als Adsorptionsmittel hat den Vorteil, dass ihre thermische Stabilität eine Regenerierung ermöglicht. Bei 800 °C kann unter O₂-Atmosphäre eine Pyrolyse durchgeführt werden, wodurch Verbindungen mit hohem Siedepunkt oder Polymere entfernt werden (vgl. Abschnitte 4.3.2.1, 7.1.3, 7.2.3 und 7.3.3). Der Zeolith selbst ist bei diesen Temperaturen beständig.

Da bei der Sorption von Gastmolekülen Sorptionswärme frei wird bzw. für die Desorption Energie benötigt wird, spielen Zeolithe auch als Wärmespeicher eine Rolle. Als Sorbat kommen verschiedene

Stoffe wie Wasser, Ammoniak oder Methanol in Frage, wobei Wasser die höchste Verdampfungsenthalpie pro Volumen hat. So kann der Speicher über Wasserdesorption (Energiezufuhr) geladen und bei Bedarf die freiwerdende Sorptionswärme zum Heizen verwendet werden [378].

Zeolithe als Katalysator:

Zeolithe können Träger einer reaktionsbeschleunigenden Komponente sein [6], oder wegen ihrer Säurezentren selbst als Katalysator wirken [6, 141, 154, 176-178, 183, 313, 378]. Metallkatalysierte Reaktionen werden durch den Einbau von Metallatomen in das Zeolithgitter wie Ti, V, Mn, Fe, Co, Cu, Ga bzw. durch Edelmetalle gefördert. Auch mittels Ionenaustausch eingebrachte bewegliche Metallkationen wie Fe^{3+} , Cu^{2+} und Co^{2+} können als redoxaktive Zentren agieren [140, 141, 183]. Insbesondere für die saure heterogene Katalyse, d. h. wenn Katalysator und reagierende Stoffe in unterschiedlichen Phasen oder als nicht mischbare Flüssigkeiten vorliegen, sind Zeolithe von Bedeutung. Vorteilhaft sind die leichte Trennung des festen Katalysators von flüssigen und gasförmigen Edukten und Produkten sowie die Möglichkeit, deaktivierte Zeolithe wieder thermisch aufzuarbeiten [313].

Daraus ergibt sich ein weltweites Anwendungsgebiet für Zeolithe in der Petrochemie: das katalytische Cracken von Erdöl mittels FCC-Verfahren (fluid catalytic cracking). Langkettige Kohlenwasserstoffe (Alkane, Cycloalkane und Aromate) werden in kurzkettige ungesättigte Kohlenwasserstoffe (z. B. Olefine) aufgespalten, indem die Edukte bei definierten Umgebungsbedingungen (Temperatur und Druck) mit dem heißen Katalysator z. B. Zeolith Y (USY) in Kontakt kommen [313-316]. Ferner wird in der heterogenen Katalyse der Zeolith ZSM-5 für die Isomerisierung von ortho- zu para-Xylol eingesetzt und mit Hilfe der Zeolithe H-beta bzw. H-ZSM-5 können aromatische Verbindungen acyliert werden (Friedel-Crafts-Acylierung) [183, 313, 314]. Die Isomerisierung von Xylol ist ein Beispiel für die formselektive Katalyse durch Zeolithe [141, 183, 313, 314, 378]. Durch die formselektive Reaktionsführung ist es möglich die Bildung des para-Xylol gegenüber dem thermodynamisch bevorzugten, aber räumlich anspruchsvolleren ortho-Xylol zu forcieren [183]. Da ein Großteil der aktiven Zentren von Zeolithen an deren innerer Oberfläche liegt, müssen die Reaktanden einen zur Porengröße adäquaten Durchmesser haben, damit die Edukte in die Hohlräume hinein und die Produkte wieder hinaus diffundieren können. Dabei ist auch von Bedeutung, welche Übergangszustände gebildet werden, und, ob diese genügend Raum für eine Weiterreaktion haben [183, 313]. Einen Überblick für den Einsatz spezifischer Zeolithe in industriellen Prozessen liefern außerdem [313, 314].

Zu Unterkapitel 5.1 – Bestandteile des Reaktivsystems, D.E.R. 332:**Gesundheitsrisiken:**

Im Rahmen einiger Studien werden die gesundheitlichen Gefahren diskutiert, die von Bisphenol A enthaltenden Kunststoffen, wie Epoxidharzen, ausgehen [220]. Epoxid-basierte Beschichtungen werden für metallische Konservendosen, Schraubverschlüsse sowie Küchengeräte verwendet [220] und sind somit ein Bestandteil unseres alltäglichen Lebens. Auch Lacke, Farben, Klebstoffe und Innenbeschichtungen von Trink- und Abwasserbehältern sowie Schutzbeschichtungen im Schiffbau bestehen aus Epoxidharzen [219, 220]. Dabei sollten zwar die polymeren Endprodukte selbst weitgehend biologisch unbedenklich sein, allerdings können je nach Umgebungsbedingungen das Edukt BPA sowie diverse DGEBA-Derivate wieder freigesetzt werden und über die Nahrung oder die Haut in den menschlichen Körper gelangen. Die Liste möglicher gesundheitlicher Schäden ist wie für viele endokrine Schadstoffe laut dem Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland e.V. (BUND) und des Umweltbundesamtes [220, 221] lang.

BPA, DGEBA sowie ihre Derivate finden sich nicht nur in Alltagsgegenständen und Verbrauchsmaterialien wieder, sondern auch zunehmend in der Meeresumgebung. In einer Studie von Jingchuan Xue und Kurunthachalam Kannan [219] wurden das Vorkommen und die Bioakkumulation von DGEBA, DGEBF (Bisphenol-F-Diglycidylether) sowie neun ihrer Derivate (chlorierte Vorläuferprodukte) in Meeressäugern untersucht. Dabei wurden 121 Gewebeproben von acht Arten an Meeressäugern (Seeotter, Delphine sowie Eisbären) aus verschiedenen US-Küstengewässern untersucht. DGEBA-2HCl (hier BPA-2EPI genannt) war die vorherrschende Verbindung, die in 78,5 % der untersuchten Meeressäugetiergewebe gefunden wurde. Die Konzentrationen von DGEBA-2HCl in Meeressäugern lagen in der Größenordnung von Hunderten von Nanogramm pro Gramm Gewebe. DGEBA-2HCl wurde auch im Gehirngewebe von Seeottern gefunden sowie in der Leber von Eisbären aus Alaska, was darauf schließen lässt, dass DGEBA Derivate weit verbreitet sind [219].

Darüber hinaus sind auch Rückstände von Epichlorhydrin im Polymer als kritisch [222, 223] zu bewerten. EPI kann über die intakte Haut aufgenommen werden und ist im Tierversuch krebserzeugend. Es kann z. B. Augen-, Lungen-, Leber- und Nierenschäden verursachen.

Zu Unterkapitel 7.1.3 – Thermische Beständigkeit der D.E.R. 332-Nanosuspension:

In Tabelle 12.1 sind die Massenanteile des gesamten schwarzen Rückstandes, der Zeolithanteil sowie der Anteil an Verkokung für verschiedene D.E.R. 332-Suspensionsansätze mit jeweils 20 m% Zeolithpartikeln zusammengefasst. Der Zeolithrückstand sollte nach der Pyrolyse erwartungsgemäß 20 m% betragen. Aus Tabelle 12.1 geht hervor, dass dies nur bei „Probe 1“ der Fall ist. Während des Walzens (vgl. Unterkapitel 6.2) muss somit ein gewisser Teil des D.E.R. 332 an der Walze haften bleiben, wodurch der Anteil an Zeolithpartikeln in der Probe steigt (im Mittel 22,51 m%). Dieses Problem lässt sich auf die hohe Viskosität des D.E.R. 332 zurückführen. Wegen des resultierenden unbekanntes Verhältnisses von Zeolithpartikeln zu Monomer sollte kein Reaktivsystem aus dieser Nanosuspension hergestellt werden.

Tabelle 12.1: Massenanteile an Zeolithpartikeln und Verkokung im schwarzen Rückstand der D.E.R. 332-Nanosuspension

Probe	Schwarzer Rückstand [m%] Zeolith + Verkokung	Zeolithrückstand nach Pyrolyse [m%] Soll: 20 m%	Verkokung [m%]
1	27,95	20,06	7,89
2	32,11	24,4	7,71
3	31,08	23,08	8,00
Mittelwert	30,38 ± 2,17	22,51 ± 2,22	7,89 ± 0,15

Zu Unterkapitel 7.2.3 – Thermische Beständigkeit der D.E.R. 736-Nanosuspension:

In Tabelle 12.2 sind die Massenanteile des schwarzen Gesamtrückstandes, der Zeolithanteil sowie der Anteil an Verkokung für verschiedene Ansätze der D.E.R. 736-Nanosuspension mit jeweils 20 m% Zeolithpartikeln zusammengetragen. Nach der Pyrolyse sollten 20 m% Zeolithpulver zurückbleiben. Da der Zeolithrückstand nach der Pyrolyse in zwei von drei Fällen unterhalb 20 m% liegt, muss es während der Probenpräparation mittels Dreiwalzwerk (Unterkapitel 6.2) zu einem Verlust an Zeolithpartikeln gekommen sein (Rückstände am Becherglas, Spatel und den Walzen). Daher sollten aus den Nanosuspensionen keine Reaktivsysteme angesetzt werden, weil unklar ist, welche Einwaage an Vernetzer nötig wäre, um einen stöchiometrischen Ansatz zu formulieren.

Tabelle 12.2: Massenanteile an Zeolithpartikeln und Verkokung im schwarzen Rückstand der D.E.R. 736-Nanosuspension

Probe	Schwarzer Rückstand [m%] Zeolith + Verkokung	Zeolithrückstand nach Pyrolyse [m%] Soll: 20 m%	Verkokung [m%]
1	20,62	19,03	1,59
2	19,24	17,66	1,58
3	22,06	20,33	1,73
Mittelwert	20,64 ± 1,41	19,01 ± 1,36	1,63 ± 0,08

Zu Unterkapitel 7.3.3 – Thermische Beständigkeit der Jeffamine D-230-Nanosuspension:

In Tabelle 12.3 sind die Massenanteile des schwarzen Rückstandes, der Zeolithanteil und der Verkokung für verschiedene Suspensionsansätze mit jeweils 20 m% Zeolithpartikeln gelistet. Bei der Einwaage der Nanosuspensionen beträgt das Verhältnis 80 m% Jeffamine D-230 zu 20 m% Zeolith, weshalb nach der Pyrolyse 20 m% Zeolithpulver übrig bleiben sollten. Da der Zeolithrückstand nach der Pyrolyse in allen drei Fällen unterhalb 20 m% liegt, lässt dies auf einen Zeolithverlust bei der Dispergierung mittels Dreiwalzwerk schließen (z. B. Rückstände am Spatel, Becherglas und an den Walzen) – s. Unterkapitel 6.2. Somit sollte auch aus dieser Nanosuspension kein Reaktivsystem hergestellt werden, da unklar ist, welche Einwaage an Epoxidharz, also an Oxiranringen, benötigt wird, um einen stöchiometrischen Ansatz zu formulieren.

Tabelle 12.3: Massenanteile an Zeolithpartikeln und Verkokung im schwarzen Rückstand der Jeffamine D-230-Nanosuspension

Probe	Schwarzer Rückstand [m%] Zeolith + Verkokung	Zeolithrückstand nach Pyrolyse [m%] Soll: 20 m%	Verkokung [m%]
1	17,91	17,68	0,23
2	19,21	18,91	0,3
3	15,98	15,77	0,21
Mittelwert	17,7 ± 1,63	17,45 ± 1,58	0,25 ± 0,05

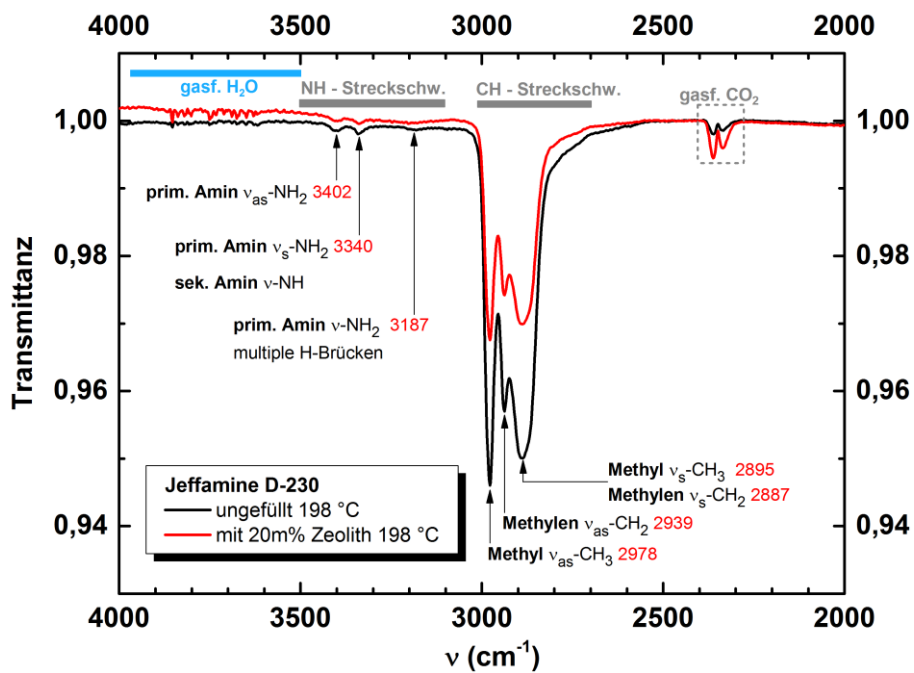


Abbildung 12.3: TGA-IR-Gasphasenspektren des Jeffamine D-230 und der Nanosuspension bei 198 °C

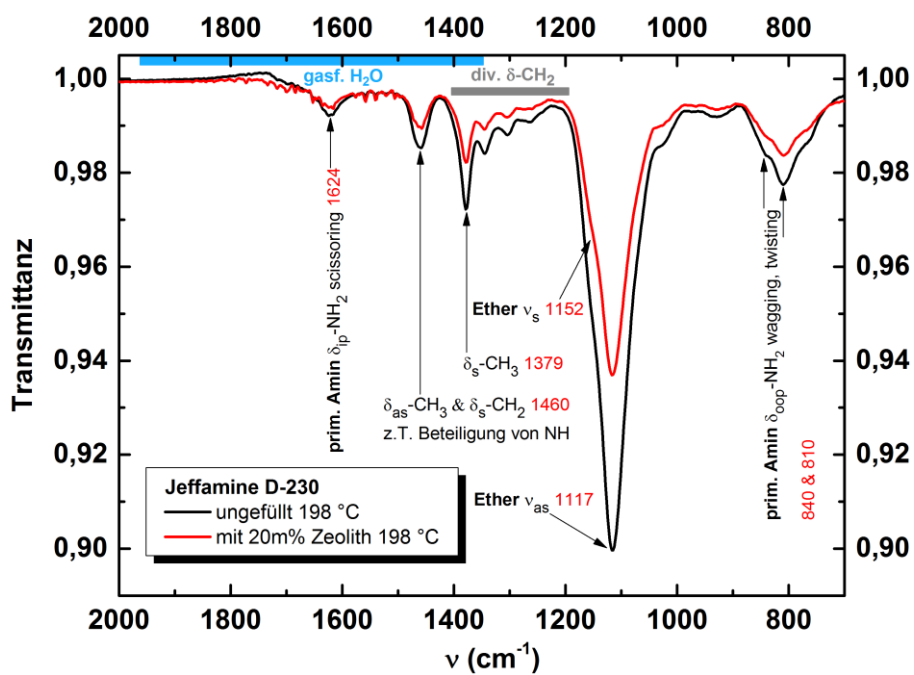


Abbildung 12.4: TGA-IR-Gasphasenspektren des Jeffamine D-230 und der Nanosuspension bei 198 °C

Zu Kapitel 8 – Direkte Vernetzung bei 80 °C:

Um aus betriebswirtschaftlichen und prozesstechnischen Gründen die Vernetzungszeit zu senken, könnte die Aushärtung direkt bei 80 °C durchgeführt werden. Dies ist jedoch im Falle des Komposits keine gute Idee – vgl. ausgehärtete Proben in Abbildung 12.5. Die linke Probe stellt das in dieser Arbeit untersuchte, transparente Bulk-EP dar. Bei der rechten Probe handelt es sich um das verwendete Komposit EP_{nano10}, welches 10 m% an Zeolithpartikeln enthält. Aufgrund der Verteilung und der Agglomeratgrößen der Zeolithpartikel ist dieser Verbundwerkstoff opak. Die mittlere Probe besteht aus einer Schichtung von EP_{nano10} und Bulk-EP. Dies ist in Abbildung 12.6 detaillierter zu erkennen: In die Silikongießform wurde zunächst eine Schicht des Komposits gegeben (unten) und dann eine Schicht von Bulk-EP darüber gegossen. *Diese Probe* wurde direkt bei 80 °C für eine Dauer von sieben Tagen ausgehärtet. In Abbildung 12.6 kann eine deutliche Blasenbildung, ausgehend vom Komposit, beobachtet werden. Blasen haben - ähnlich wie Kerben - negative Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften. Die Blasenanzahl wird von unten nach oben, also mit zunehmender Entfernung vom Komposit, weniger. Die Blasen steigen während der Aushärtung nach oben, bis die Viskosität vernetzungsbedingt so stark zunimmt, dass sie in der Probe gefangen sind. Einige Blasen haben die Probenoberfläche erreicht. Die Blasenbildung ist auf die porösen Zeolithpartikel zurückzuführen. Wird die flüssige Probe von RT auf 80 °C erwärmt, so kommt es zur thermischen Ausdehnung und zum Entweichen des in den Zeolithkanälen enthaltenen Gases (Argon und / oder getrocknete Luft, vgl. Unterkapitel 6.3).¹⁹¹

Mittels IR- μ ATR-Messungen (hier nicht gezeigt) konnten keine Abweichungen in der chemischen Struktur der Probe identifiziert werden. Nach der üblichen Vernetzungsroutine (7 d bei 25 °C plus 7 d bei 80 °C) sind im Komposit nur selten Blasen zu beobachten. Dies ist nicht verwunderlich, da die Proben nach 2 d Raumtemperaturvernetzung im festen Zustand vorliegen, wodurch beim Aufheizen auf 80 °C keine Blasen mehr gebildet werden können.



Abbildung 12.5: Links: Bulk-EP, 7 Tage Raumtemperaturvernetzung plus 7 Tage bei 80 °C nachvernetzt
Mitte: Bulk-EP (vorderer, sichtbarer Teil), EP_{nano10} (hintere Ebene), direkt bei 80 °C vernetzt (7 d)
Rechts: EP_{nano10}, 7 Tage Raumtemperaturvernetzung plus 7 Tage bei 80 °C nachvernetzt

¹⁹¹ Wegen der thermischen Konditionierung des Zeoliths sowie der akribischen Prozesskontrolle beim Partikeltransport und der Probenpräparation, ist eine H₂O-Desorption ausgeschlossen. Die Blasen enthalten keine kondensierte Materie.

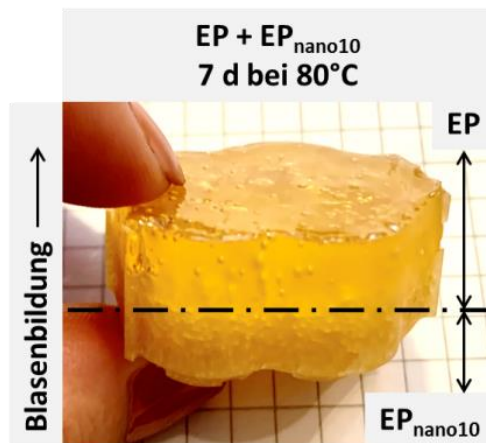


Abbildung 12.6: EP_{nano10} (unterer Teil) mit Bulk-EP (oberer Teil), direkt bei 80 °C für 7 Tage vernetzt
Ausgehend von der EP_{nano10}-Schicht unten ist eine Blasenbildung zu beobachten

Zu Abschnitt 8.1.1 – Reaktionen der Netzwerkgenese:

In Abbildung 12.7 wird der Reaktionsmechanismus der nukleophilen Substitution für die beschriebene Vernetzung schematisch dargestellt¹⁹². Das freie Elektronenpaar der primären bzw. sekundären Aminogruppen greift dabei ein C-Atom neben dem Epoxidsauerstoff nukleophil an, wodurch der Sauerstoff negativ und der Stickstoff positiv geladen werden. Dann lagert sich ein aminischer Wasserstoff an die Alkoholatgruppe (-O-) unter Ausbildung einer Hydroxylgruppe an. Der negativ geladene Sauerstoff bzw. die OH-Gruppe bleiben am wasserstoffärmsten bzw. am stärksten substituierten Kohlenstoffatom des ehemaligen Oxiranrings zurück. Durch das damit entstandene sekundäre Amin kommt es zunächst nur zur Kettenverlängerung und erst durch deren Weiterreaktion zu tertiären Aminen bildet sich eine verzweigte Kette aus. Diese Verzweigung / Quervernetzung ist auf den dreidimensionalen Raum übertragbar [4-6, 114, 210].

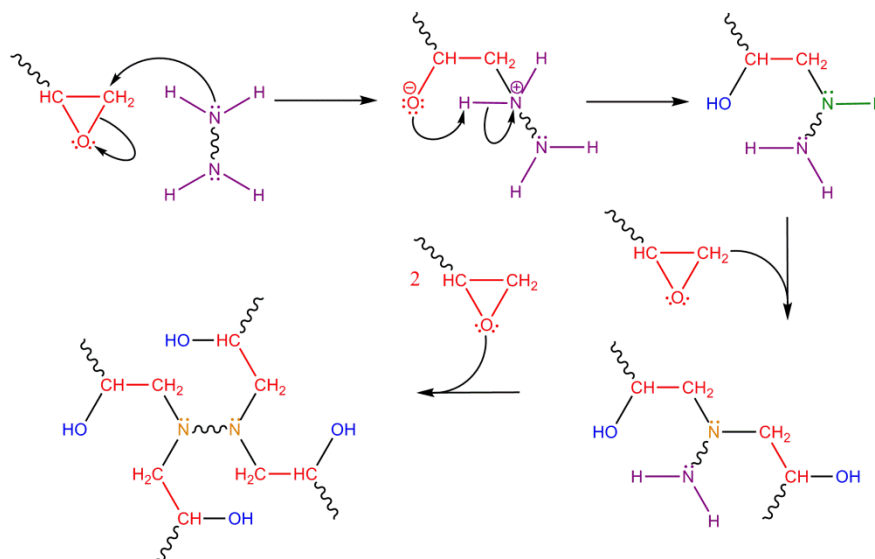


Abbildung 12.7: Reaktionsmechanismus der nukleophilen Substitution für Epoxid-Amino-Reaktionen

¹⁹² Die Oxiranringöffnung kann auch durch den elektrophilen Angriff eines Amin-H-Atoms auf das O-Atom erfolgen.

Zu Abschnitt 9.4.4 – Auswirkungen der *physikalischen* Alterung des Bulkpolymers und Komposits –Kalorische Eigenschaften:

Nachfolgend sind die kalorischen Eigenschaften der drei Ansätze (A1, A2, A3) zusammengefasst. Die Auswirkungen des Ansatzes und signifikante Trends wurden in Abschnitt 9.4.4 diskutiert.

1. Heizlauf:

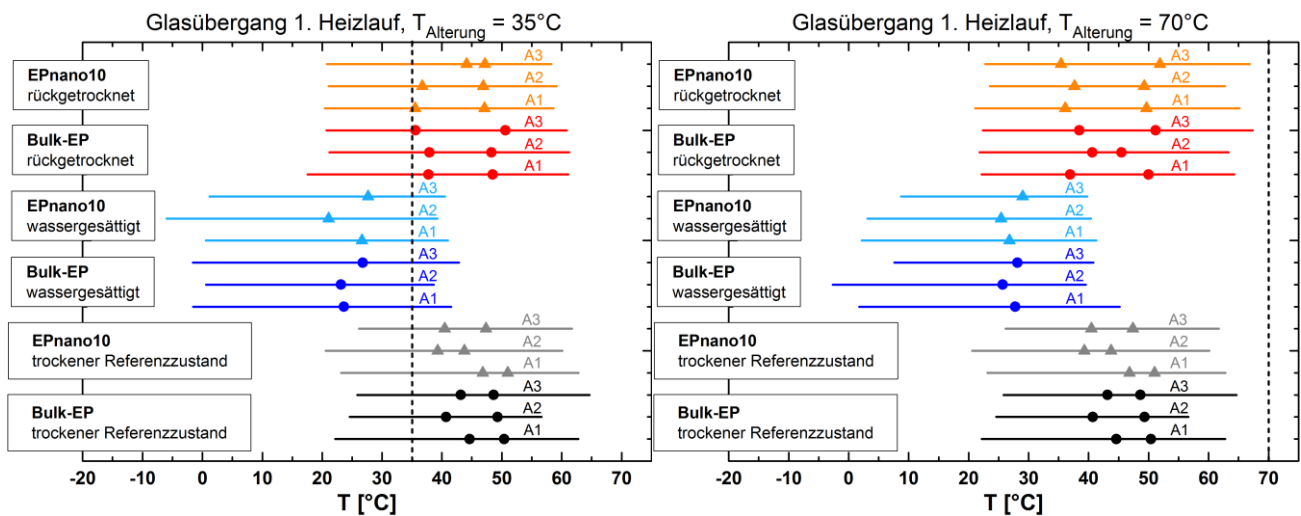


Abbildung 12.8: Mittelwerte des Glasübergangs des 1. Heizlaufs aus jeweils 3 Proben pro Ansatz (A1, A2, A3) für die verschiedenen Alterungszustände (links: 35 °C, rechts: 70 °C) des Bulk-EP und EP_{nano10}
Linie = Breite des GÜ, **Symbole** = Glasübergangstemperatur T_g (Bimodalität = 2 Symbole)

Tabelle 12.4: Kalorische Glasübergangstemperaturen des 1. Heizlaufs des Bulk-EP (zwei T_g -Werte: Bimodalität) Mittelwerte und Standardabweichungen aus jew. 3 Proben (insg. wurden 45 Bulk-EP Proben gemessen)

Bulk-EP – 1. Heizlauf – kalorischer T_g [°C]					
	Referenz	$T_{Alterung} = 35\text{ °C}$		$T_{Alterung} = 70\text{ °C}$	
Ansatz	trocken	H₂O-gesättigt	rückgetrocknet	H₂O-gesättigt	rückgetrocknet
1	44,6 ± 4,1	23,6 ± 0,9	37,8 ± 0,6	27,75 ± 1,6	36,9 ± 0,3
	50,4 ± 2,1		48,5 ± 1,5		50 ± 0,9
2	40,7 ± 4,5	23,1 ± 1,0	37,9 ± 0,5	25,7 ± 2,5	40,6 ± 5,4
	49,3 ± 3,6		48,3 ± 0,1		45,5 ± 5,6
3	43,2 ± 4,2	26,8 ± 1,7	35,6 ± 4,8	28,2 ± 1,9	38,5 ± 1,2
	49,0 ± 0,4		50,6 ± 0,6		51,2 ± 1,0

Tabelle 12.5: Kalorische Glasübergangstemperaturen des 1. Heizlaufs des EP_{nano10} (zwei T_g -Werte: Bimodalität) Mittelwerte und Standardabweichungen aus jew. 3 Proben (insg. wurden 45 EP_{nano10} Proben gemessen)

EP _{nano10} – 1. Heizlauf – kalorischer T_g [°C]					
	Referenz	$T_{\text{Alterung}} = 35\text{ °C}$		$T_{\text{Alterung}} = 70\text{ °C}$	
Ansatz	trocken	H ₂ O-gesättigt	rückgetrocknet	H ₂ O-gesättigt	rückgetrocknet
1	46,8 ± 0,1	26,7 ± 4,9	35,5 ± 1,7	26,8 ± 2,9	36,1 ± 1,1
	51 ± 0,3		47,1 ± 0,3		49,6 ± 0,7
2	39,3 ± 4,3	21,1 ± 1,0	36,7 ± 3,9	25,4 ± 1,9	37,6 ± 1,2
	43,8 ± 0,8		46,9 ± 1,2		49,3 ± 0,8
3	40,5 ± 5,7	27,7 ± 1,9	44,1 ± 11,0	29,0 ± 1,1	35,4 ± 3,0
	47,4 ± 0,5		47,2 ± 6,4		51,9 ± 0,4

2. und 3. Heizlauf:

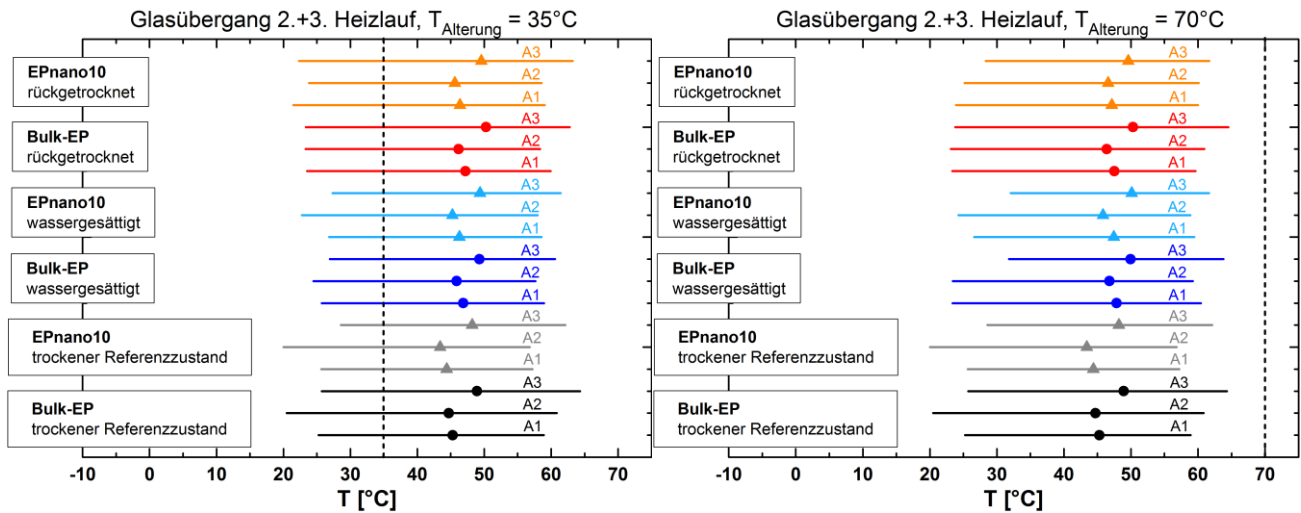


Abbildung 12.9: Mittelwerte des Glasübergangs des 2. und 3. Heizlaufs aus jeweils 3 Proben pro Ansatz (A1, A2, A3) für die verschiedenen Alterungszustände (links: 35 °C, rechts: 70 °C) des Bulk-EP und EP_{nano10}
Linie = Breite des GÜ, **Symbol** = Glasübergangstemperatur T_g

Tabelle 12.6: Kalorische Glasübergangstemperaturen des 2. und 3. Heizlaufs des Bulk-EP

Bulk-EP – kalorischer T_g [°C]					
	Referenz	$T_{\text{Alterung}} = 35\text{ °C}$		$T_{\text{Alterung}} = 70\text{ °C}$	
Ansatz	trocken	H ₂ O-gesättigt	rückgetrocknet	H ₂ O-gesättigt	rückgetrocknet
1	45,3 ± 0,4	46,9 ± 0,2	47,2 ± 0,6	47,9 ± 0,3	47,5 ± 0,7
2	44,7 ± 0,3	45,8 ± 0,6	46,2 ± 0,6	46,8 ± 0,4	46,4 ± 0,1
3	48,9 ± 0,4	49,3 ± 0,6	50,3 ± 0,6	50,0 ± 0,3	50,3 ± 0,4

Tabelle 12.7: Kalorische Glasübergangstemperaturen des 2. und 3. Heizlaufs des EP_{nano10}

EP _{nano10} – kalorischer T_g [°C]					
	Referenz	$T_{\text{Alterung}} = 35\text{ °C}$		$T_{\text{Alterung}} = 70\text{ °C}$	
Ansatz	trocken	H ₂ O-gesättigt	rückgetrocknet	H ₂ O-gesättigt	rückgetrocknet
1	44,4 ± 0,5	46,3 ± 0,3	46,4 ± 0,5	47,5 ± 1,1	47,1 ± 0,9
2	43,4 ± 0,8	45,3 ± 0,7	45,6 ± 0,6	45,9 ± 0,5	46,6 ± 0,2
3	48,2 ± 0,4	49,4 ± 0,8	49,6 ± 0,3	50,1 ± 0,6	49,6 ± 0,6

Kühlläufe:

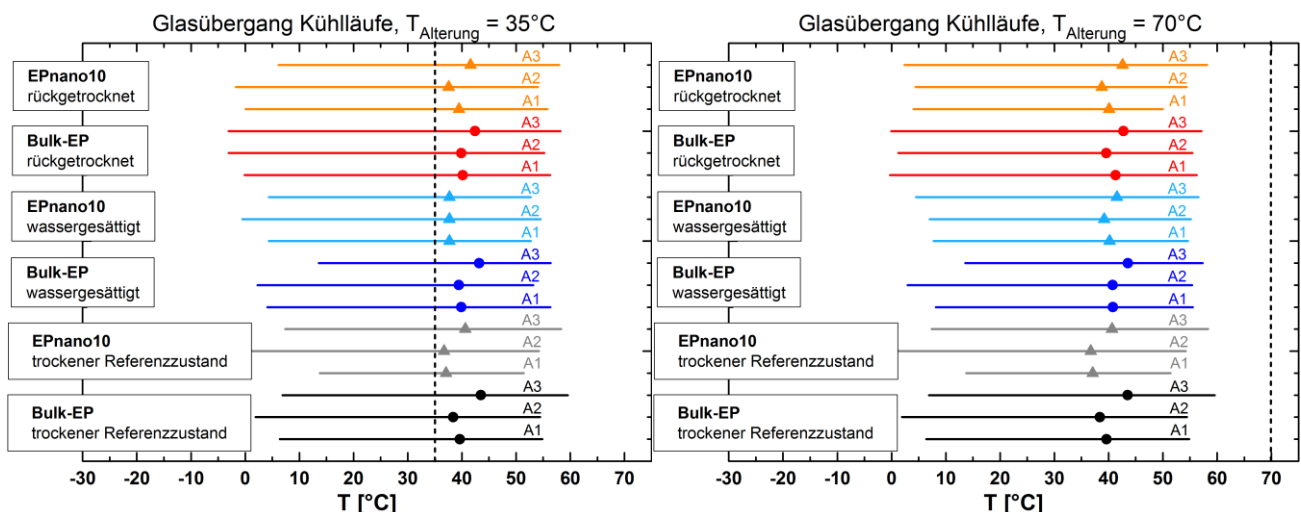


Abbildung 12.10: Mittelwerte des GÜ des 1., 2. und 3. Kühllaufs aus jeweils 3 Proben pro Ansatz (A1, A2, A3) für die verschiedenen Alterungszustände (links: 35 °C, rechts: 70 °C) des Bulk-EP und EP_{nano10}
Linie = Breite des GÜ, **Symbole** = Glasübergangstemperatur T_g

Tabelle 12.8: Kalorische Glasübergangstemperaturen der 3 Kühlläufe des Bulk-EP
Mittelwerte und Standardabweichungen aus jew. 3 Proben (insg. wurden 45 Bulk-EP Proben gemessen)

Bulk-EP – kalorischer T_g [°C]					
	Referenz	$T_{\text{Alterung}} = 35\text{ °C}$		$T_{\text{Alterung}} = 70\text{ °C}$	
Ansatz	trocken	H ₂ O-gesättigt	rückgetrocknet	H ₂ O-gesättigt	rückgetrocknet
1	39,62 ± 0,9	39,9 ± 1,1	40,17 ± 0,8	40,8 ± 0,8	41,3 ± 0,6
2	38,4 ± 0,8	39,4 ± 1,0	39,9 ± 1,1	40,8 ± 0,7	39,6 ± 1,5
3	43,5 ± 0,9	43,2 ± 1,1	42,4 ± 1,4	43,5 ± 0,8	42,7 ± 1,1

Tabelle 12.9: Kalorische Glasübergangstemperaturen der 3 Kühlläufe des EP_{nano10}
Mittelwerte und Standardabweichungen aus jew. 3 Proben (insg. wurden 45 EP_{nano10} Proben gemessen)

EP_{nano10} – kalorischer T_g [°C]					
	Referenz	$T_{\text{Alterung}} = 35\text{ °C}$		$T_{\text{Alterung}} = 70\text{ °C}$	
Ansatz	trocken	H ₂ O-gesättigt	rückgetrocknet	H ₂ O-gesättigt	rückgetrocknet
1	37,1 ± 0,8	37,7 ± 1,2	39,5 ± 3,1	40,2 ± 0,9	40,1 ± 0,6
2	36,7 ± 1,4	37,7 ± 0,9	37,6 ± 0,8	39,2 ± 1,3	38,8 ± 0,9
3	40,6 ± 0,8	41,3 ± 0,5	41,6 ± 0,8	41,5 ± 0,6	42,6 ± 1,2

13 Literaturverzeichnis

- [1] K. T. Hsiao, J. Alms, S. G. Advani,
Use of epoxy/multiwalled carbon nanotubes as adhesives to join graphite fibre reinforced polymer composites,
Nanotechnology 2003, 14 (7), p. 791-793.
- [2] J. Zhu, S. Wei, J. Ryu, M. Budhathoki, G. Liang, Z. Guo,
In situ stabilized carbon nanofiber (CNF) reinforced epoxy nanocomposites,
Journal of Materials Chemistry 2010, 20 (23), p. 4937-4948.
- [3] X. Zhang, O. Alloul, Q. He, J. Zhu, M. J. Verde, Y. Li, S. Wei, Z. Guo,
Strengthened magnetic epoxy nanocomposites with protruding nanoparticles on the graphene nanosheets,
Polymer 2013, 54 (14), p. 3594-3604.
- [4] C. Wehlack,
Chemische Struktur und ihre Entstehung in dünnen Epoxid- und Polyurethanschichten auf Metallen,
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2008.
- [5] A. Meiser,
Vernetzung und Alterung eines Epoxidklebstoffs im Kontakt mit Atmosphären und Metallen,
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2010.
- [6] J. C. Gaukler,
Lagerungsstabilität, Netzbildung und Eigenschaften von Epoxid-Dicyandiamid-Systemen für Nanoverbundwerkstoffe,
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2012.
- [7] A. Toldy, B. Szolnoki, G. Marosi,
Flame retardancy of fibre-reinforced epoxy resin composites for aerospace applications,
Polymer Degradation and Stability 2011, 96 (3), p. 371-376.
- [8] H. Gu, J. Guo, Q. He, S. Tadakamalla, X. Zhang, X. Yan, Y. Huang, H. A. Colorado, S. Wei, Z. Guo,
Flame-Retardant Epoxy Resin Nanocomposites Reinforced with Polyaniline-Stabilized Silica Nanoparticles,
Industrial & Engineering Chemistry Research 2013, 52 (23), p. 7718-7728.
- [9] W. Tian, L. Liu, F. Meng, Y. Liu, Y. Li, F. Wang,
The failure behaviour of an epoxy glass flake coating/steel system under marine alternating hydrostatic pressure,
Corrosion Science 2014, 86, p. 81-92.

- [10] X. L. Wang, Y. Y. Yang, H. J. Chen, Y. Wu, D. S. Ma, Synthesis of a vinylchlorine-containing 1,3-diol from a marine cyanophyte, *Tetrahedron* 2014, 70 (30), p. 4571-4579.
- [11] H. Gu, C. Ma, J. Gu, J. Guo, X. Yan, J. Huang, Q. Zhang, Z. Guo, An overview of multifunctional epoxy nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry C* 2016, 4 (25), p. 5890-5906.
- [12] E. Tuncer, I. Sauers, D. R. James, A. R. Ellis, M. P. Paranthaman, T. Aytug, S. Sathyamurthy, K. L. More, J. Li, A. Goyal, Electrical properties of epoxy resin based nano-composites, *Nanotechnology* 2006, 18 (2), p. 025703ff.
- [13] H. Jin, C. L. Mangun, D. S. Stradley, J. S. Moore, N. R. Sottos, S. R. White, Self-healing thermoset using encapsulated epoxy-amine healing chemistry, *Polymer* 2012, 53 (2), p. 581-587.
- [14] A. C. Balazs, T. Emrick, T. P. Russell, Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet, *Science* 2006, 314 (5802), p. 1107-1110.
- [15] G. Armstrong, An introduction to polymer nanocomposites, *Eur. J. Phys.* 2015, 36 (6).
- [16] K. Friedrich, S. Fakirov, Z. Zhang, *Polymer Composites: From Nano- to Macro-Scale*, Springer Science+Business Media, New York, 2005, ISBN 9780387262130.
- [17] L. H. Sharpe, The Interphase in Adhesion, *The Journal of Adhesion* 1972, 4 (1), p. 51-64.
- [18] R. E. Swain, K. L. Reifsnider, K. Jayaraman, M. El-Zein, Interface/Interphase Concepts in Composite Material Systems, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 1990, 3 (1), p. 13-23.
- [19] A. Meiser, W. Possart, Epoxy-Metal Interphases: Chemical and Mechanical Aging, *The Journal of Adhesion* 2011, 87 (4), p. 313-330.
- [20] E. Mäder, K. Mai, E. Pisanova, Interphase characterization in polymer composites - monitoring of interphasial behavior in dependence on the mode of loading, *Composite Interfaces* 2000, 7 (3), p. 133-147.

- [21] M. G. Barthés-Labrousse,
Mechanisms of Formation of the Interphase in Epoxy-Amine/Aluminium Joints,
The Journal of Adhesion 2012, 88 (8), p. 699-719.
- [22] G. Possart, M. Presser, S. Passlack, P. L. Geiß, M. Kopnarski, A. Brodyanski, P. Steinmann,
Micro–macro characterisation of DGEBA-based epoxies as a preliminary to polymer
interphase modelling,
International Journal of Adhesion and Adhesives 2009, 29 (5), p. 478-487.
- [23] P. Jojibabu, Y. X. Zhang, B. G. Prusty,
A review of research advances in epoxy-based nanocomposites as adhesive materials,
International Journal of Adhesion and Adhesives 2020, 96, p. 102454ff.
- [24] G. Kickelbick,
Hybrid Materials - Synthesis, Characterization and Applications,
Wiley-VCH, Weinheim, 2007, ISBN 978-3-527-31299-3.
- [25] A. Meiser, C. Kübel, H. Schäfer, W. Possart,
Electron microscopic studies on the diffusion of metal ions in epoxy-metal interphases,
International Journal of Adhesion and Adhesives 2010, 30 (3), p. 170-177.
- [26] C. Bockenheimer, B. Valeske, W. Possart,
Network structure in epoxy aluminium bonds after mechanical treatment,
International Journal of Adhesion and Adhesives 2002, 22, p. 349-356.
- [27] W. Possart, J. K. Krüger, C. Wehlack, U. Müller, C. Petersen, R. Bactavatchalou, A. Meiser,
Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native metal
surfaces,
Comptes Rendus Chimie 2006, 9 (1), p. 60-79.
- [28] M. Aufray, A. A. Roche,
Residual stresses and practical adhesion: effect of organo-metallic complex formation and
crystallization,
Journal of Adhesion Science and Technology 2006, 20 (16), p. 1889-1903.
- [29] D. Fata, C. Bockenheimer, W. Possart,
Epoxyes on Stainless Steel – Curing and Aging,
Wulff Possart (Ed.),
Adhesion (Wiley Online Books), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005,
ISBN 9783527607303, p. 479-505.
- [30] D. Fata,
Epoxidsysteme im Verbund mit rostfreien Stählen - Vernetzung und Alterung,
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2005.

- [31] A. Meiser, K. Willstrand, P. Fehling, W. Possart, Chemical Aging in Epoxies: A Local Study of the Interphases to Air and to Metals, *The Journal of Adhesion* 2008, 84 (4), p. 299-321.
- [32] A. Meiser, K. Willstrand, W. Possart, Influence of Composition, Humidity, and Temperature on Chemical Aging in Epoxies: A Local Study of the Interphase with Air, *The Journal of Adhesion* 2010, 86 (2), p. 222-243.
- [33] J. K. Krüger, U. Müller, R. Bactavatchalou, D. Liebschner, M. Sander, W. Possart, C. Wehlack, J. Baller, D. Rouxel, Mechanical Interphases in Epoxies as seen by Nondestructive High-Performance Brillouin Microscopy, Wulff Possart (Ed.), *Adhesion (Wiley Online Books)*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005, ISBN 9783527607303, p. 125-142.
- [34] L. Krogh, Interphases in Polymer-Metal adhesive joints, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2021.
- [35] M. C. Weidner, DGEBA - Zeolith Nanokomposit: Herstellung und Eigenschaften, Masterarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2015.
- [36] M. C. Weidner, Z. Evenson, M. Zamponi, W. Possart, Molecular Motion in Viscous DGEBA with Nanoparticles as Seen by Quasi-Elastic Neutron Scattering, *Macromolecular Chemistry and Physics* 2018, 220 (1), p. 1800275ff.
- [37] I. Alig, W. Jenninger, J. E. K. Schawe, Curing kinetics of phase separating thermosets studied by DSC, TMDSC and dielectric relaxation spectroscopy, *Thermochimica Acta* 1999, 330 (1-2), p. 167-174.
- [38] J. P. Bell, Structure of a typical amine-cured epoxy resin, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 1970, 8 (3), p. 417-436.
- [39] L. Depollier, J. E. Huacuja-Sánchez, W. Possart, Joints with a Basic Epoxy Adhesive: Ageing Processes, Wulff Possart, Markus Brede (Eds.), *Adhesive Joints (Wiley Online Books)*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2018, ISBN 9783527803743, p. 265-307.

- [40] L. F. M. da Silva, T. N. S. S. Rodrigues, M. A. V. Figueiredo, M. F. S. F. de Moura, J. A. G. Chousal,
Effect of Adhesive Type and Thickness on the Lap Shear Strength,
The Journal of Adhesion 2006, 82 (11), p. 1091-1115.
- [41] A. A. Roche, J. Bouchet, S. Bentadjine,
Formation of epoxy-diamine/metal interphases,
International Journal of Adhesion and Adhesives 2002, 22 (6), p. 431-441.
- [42] Y. Fukushima, Nagaki, Shinji,
Synthesis of an Intercalated Compound of Montmorillonite and 6-Polyamide,
Journal of Inclusion Phenomena 1987 (5), p. 473-482.
- [43] U. Wagenknecht, B. Kretzschmar, P. Pötschke, F. R. Costa, S. Pegel, K. W. Stöckelhuber,
G. Heinrich,
Polymere Nanokomposite mit anorganischen Funktionsfüllstoffen,
Chemie Ingenieur Technik 2008, 80 (2), p. 1683-1699.
- [44] P. Pötschke, L. Häußler, S. Pegel, R. Steinberger, G. Scholz,
Thermoplastic Polyurethane Filled with Carbon Nanotubes for Electrical Dissipative and
Conductive Applications,
Kautschuk Gummi Kunststoffe 2007, p. 432-437.
- [45] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, K. Schulte,
Evaluation of the potential of carbon nanotubes as reinforcement of an epoxy matrix and its
application to fibre reinforced polymers,
ECCM 11, Online-Proceedings, 2004.
- [46] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, K. Schulte,
Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix
composites - A comparative study,
Composites Science and Technology 2005, 65 (15-16), p. 2300-2313.
- [47] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, K. Schulte,
Critical Consideration of the potential of carbon nanotubes as a structural modifiers for epoxy
matrix composites,
Conference Proceedings of 'Nanocomposites 2005', 2005.
- [48] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, K. Schulte,
Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness
at low nanotube content,
Composites Science and Technology 2004, 64 (15), p. 2363-2371.
- [49] P. Carballeira Pol,
Mechanical and electrical properties of carbon nanofiber-ceramic nanoparticle-polymer
composites,
Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, 2010.
-

- [50] D. J. Bray, P. Dittanet, F. J. Guild, A. J. Kinloch, K. Masania, R. A. Pearson, A. C. Taylor, The modelling of the toughening of epoxy polymers via silica nanoparticles, The effects of volume fraction and particle size, *Polymer* 2013, 54, p. 7022-7032.
- [51] D. Carponcin,
Composite hybride à matrice polymère pour l'amortissement de vibrations par transduction-dissipation locale,
Dissertation, Université Toulouse, Toulouse, 2012.
- [52] M. J. Kadhim, A. K. Abdullah, I. A. Al-Ajaj, A. S. Khalil,
Mechanical Properties of Epoxy/ Al_2O_3 Nanocomposites,
International Journal of Application or Innovation in Engineering and Management 2013, 2 (2).
- [53] M. Philipp, P. C. Gervais, R. Sanctuary, U. Müller, J. Baller, B. Wetzler, J. K. Krüger,
Effect of mixing sequence on the curing of amine-hardened epoxy/alumina nanocomposites as assessed by optical refractometry,
eXPRESS Polymer Letters 2008, 2 (8), p. 546-552.
- [54] T. H. Hsieh, A. J. Kinloch, K. Masania, J. Sohn Lee, A. C. Taylor, S. Sprenger,
The toughness of epoxy polymers and fibre composites modified with rubber microparticles and silica nanoparticles,
Journal of Materials Science 2010, 45 (5), p. 1193-1210.
- [55] M. H. G. Wichmann, M. Cascione, M. Quaresimin, B. Fiedler, K. Schulte,
Influence of Surface Treatment on the Mechanical Behaviour of Fumed Silica/Epoxy Resin Nanocomposites,
Composite Interfaces 2006, 13 (8-9), p. 699-715.
- [56] M. Battistella, M. Cascione, B. Fiedler, M. H. G. Wichmann, M. Quaresimin, K. Schulte,
Fracture behaviour of fumed silica/epoxy nanocomposites,
The Journal of Composites: Part A 2008, 39, p. 1851-1858.
- [57] R. Bactavatchalou,
Nanokomposite: Wirkung der lokalen Störungen auf das Materialverhalten,
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2007.
- [58] O. Starkova, S. T. Buschhorn, E. Mannov, K. Schulte, A. Aniskevich,
Water transport in epoxy/MWCNT composites,
European Polymer Journal 2013, 49 (8), p. 2138-2148.
- [59] M. Agwa, I. Taha, M. Megahed,
Experimental and analytical investigation of water diffusion process in nano-carbon/alumina/silica filled epoxy nanocomposites,
International Journal of Mechanics and Materials in Design 2017, 13, p. 607-615.

-
- [60] W. M. Banks, P. Boinard, R. A. Pethrick,
Use of dielectric spectroscopy to assess adhesively bonded composite structures, Part III:
Investigation of mechanical strength,
The Journal of Adhesion 2002, 78 (12), p. 1027-1038.
- [61] P. Boinard, W. M. Banks, R. A. Pethrick,
Use of dielectric spectroscopy to assess adhesively bonded composite structures, Part I:
Water permeation in epoxy adhesive,
The Journal of Adhesion 2002, 78 (12), p. 1001-1014.
- [62] R. A. Pethrick, P. Boinard, W. M. Banks,
Use of dielectric spectroscopy to assess adhesively bonded composite structures, Part II:
Dielectric study,
The Journal of Adhesion 2002, 78 (12), p. 1015-1026.
- [63] T. F. Saunders, M. F. Levy, J. F. Serino,
Mechanism of the tertiary amine-catalyzed dicyandiamide cure of epoxy resins,
Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry 1967, 5 (7), p. 1609-1617.
- [64] B. C. Erdogan, A. T. Seyhan, Y. Ocak, M. Tanoglu, D. Balköse, S. Ülkü,
Cure kinetics of epoxy resin-natural zeolite composites,
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2008, 94 (3), p. 743-747.
- [65] M. Lu, M. Shim, S. Kim,
Effect of filler on cure behavior of an epoxy system: Cure modeling,
Polymer Engineering & Science 1999, 39 (2), p. 274-285.
- [66] M. J. Shim, S. W. Kim,
Effect of Zeolite Filler on the Cure and Thermal Characteristics of Diglycidyl Ether of
Bisphenol A/4,4'-Methylene Dianiline System,
Polymer Journal 1998, 30 (2), p. 73-77.
- [67] P. A. Sitnikov, A. V. Kuchin, A. G. Belykh, I. N. Vaseneva, Yu. I. Ryabkov,
Preparation of Epoxy Composite Material Containing Natural Aluminosilicate Filler,
Journal of Polymer Science 2011, 4 (4), p. 281-283.
- [68] J. C. Gaukler, U. Müller, J. K. Krüger, W. Possart,
Shelf life and Controlled Cure of Epoxies by Loaded Zeolite,
Journal of Composite Interfaces 2010, 17, p. 743-755.
- [69] J. C. Gaukler, U. Müller, J. K. Krüger, W. Possart,
Functional nano fillers in epoxy-dicyandiamide adhesives for prolonged shelf life and efficient
cure,
e-Polymers 2011, 010, p. 1-15.
-

- [70] M. Q. Shaikh, K. Rätzke, J. C. Gaukler, W. Possart, F. Faupel, Reactive epoxies with functional zeolite fillers: IR spectroscopy and PALS studies, *Journal of Materials Research* 2011, 26 (22), p. 2877-2886.
- [71] L. Krogh, Molekulare Beweglichkeit Dicyandiamid-basierter Epoxidklebstoffe: Chemische Verglasung und Netzwerkzustände, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2008.
- [72] B. Bengu, F. J. Boerio, Interaction of Epoxy/Dicyandiamide Adhesives with Metal Substrates, *Journal of Adhesion* 2006, 82 (12), p. 1133-1155.
- [73] F. Desbordes, Untersuchung von Grenzschichteffekten im System Dicyandiamid / Bisphenol A-diglycidylether, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2008.
- [74] J. C. Gaukler, Werkstoffverbund aus nichtrostenden Cr-Mn-N-Stählen mit Dicyandiamid-basiertem Epoxidklebstoff - Vernetzung und Alterung, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2007.
- [75] G. Ehrenstein, W., G. Riedel, P. Trawiel, Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen, Ed.2., völlig überarb. Aufl., Hanser, München, 2003, ISBN 3-446-22340-1.
- [76] Pyknometer nach Gay-Lussac, 6-6-2019
<https://www.wepa.shop/pyknometer-nach-gay-lussac-50-ml-kalibriert-mit-024821>.
- [77] Wikipedia Die freie Enzyklopädie, Gaspyknometer, 14-1-2021
<https://de.wikipedia.org/wiki/Gaspyknometer>.
- [78] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 2015, 87 (9-10), p. 1051-1069.
- [79] M. Thommes, Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials, *Chemie Ingenieur Technik* 2010, 82 (7), p. 1059-1073.
- [80] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, A. V. Neimark, Density functional theories and molecular simulations of adsorption and phase transitions in nanopores, *Physical Review E* 2001, 64 (1), p. 011602ff.

- [81] J. Silvestre-Albero, A. Silvestre-Albero, F. Rodriguez-Reinoso, M. Thommes, Physical characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4K), carbon dioxide (273K) and argon (87.3K) adsorption in combination with immersion calorimetry, *Carbon* 2012, 50 (9), p. 3128-3133.
- [82] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society* 1938, 60 (2), p. 309-319.
- [83] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, Adsorption by powders and porous solids, Elsevier Collection, 2014, Academic Press, 2013, ISBN 9780080970363.
- [84] E. Bojemüller, Porenstruktur und Adsorptionsverhalten von Tonmineralen, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, 2003.
- [85] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society* 1918, 40 (9), p. 1361-1403.
- [86] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, Pore size heterogeneity and the carbon slit pore: a density functional theory model, *Langmuir* 1993, 9 (10), p. 2693-2702.
- [87] G. Y. Gor, M. Thommes, K. A. Cychosz, A. V. Neimark, Quenched solid density functional theory method for characterization of mesoporous carbons by nitrogen adsorption, *Carbon* 2012, 50 (4), p. 1583-1590.
- [88] F. A. Bovey, P. A. Mirau, NMR of Polymers, Academic Press, 1996, ISBN 0-12-1 19765-4.
- [89] Wikipedia Die freie Enzyklopädie, Kernspinresonanzspektroskopie, 15-1-2021 <https://de.wikipedia.org/wiki/Kernspinresonanzspektroskopie>.
- [90] T. Schläger, Grundlagen der NMR-Spektroskopie, Praktikum, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster, 2020.
- [91] Quadrupol-Massenfilter, 11-12-2018 <http://www.icp-ms.de/tech/quad.html>.

- [92] Massenspektrometer, 10-12-2018
http://www.chemgapedia.de/vsengine/topics/de/Chemie/Analytische_00032Chemie/Massenspektrometrie/index.html.
- [93] R. E. March, J. F. J. Todd,
Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry,
Ed.2, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005, ISBN 9780471717980.
- [94] P. Kebarle, U. H. Verkerk,
Electrospray and MALDI Mass Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation, Practicalities,
and Biological Applications, Part I,
R. B. Cole (Ed.),
Chap.1, Ed.2, John Wiley & Sons, 2010, ISBN 978-0-471-74107-7, p. 1-48.
- [95] R. B. Cody,
Applied Electrospray Mass Spectrometry, Chapter 1: Electrospray Ionisation,
Marcel Dekker, Inc., 2002, ISBN 0-8247-0618-8.
- [96] Wikipedia Die freie Enzyklopädie,Electrospray ionization, 12-12-2018
https://en.wikipedia.org/wiki/Electrospray_ionization.
- [97] C. S. Ho, C. W. K. Lam, M. H. M. Chan, R. C. K. Cheung, L. K. Law, L. C. W. Lit, K. F. Ng,
M. W. M. Suen, H. L. Tai,
Electrospray ionisation mass spectrometry: principles and clinical applications,
The Clinical biochemist. Reviews 2003, 24 (1), p. 3-12.
- [98] Wikipedia Die freie Enzyklopädie,Quadrupol-Massenspektrometer, 12-12-2018
<https://de.wikipedia.org/wiki/Quadrupol-Massenspektrometer>.
- [99] E. De Hoffmann, V. Stroobant,
Mass Spectrometry: Principles and Applications,
Ed.3rd Edition, John Wiley & Sons, Chichester, 2007, ISBN 978-0-470-03310-4.
- [100] J. H. Gross,
Mass Spectrometry,
Ed.2, Springer, Berlin, Weinheim, 2011, ISBN 978-3-642-10711-5.
- [101] M. E. Pantiru,
Entwicklung einer LC/MS/MS- Methode zur Analytik polarer Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe
und ihrer Metabolite in Erntegütern,
Dissertation, Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung
und Umwelt, Technische Universität München, 2004.
- [102] A. Wokaun, B. Schrader,
Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications. VCH, Weinheim,
Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie 1996, 100 (7), p. 1268-1269.

- [103] W. Gottwald, G. Wachter,
IR-Spektroskopie für Anwender,
Wiley-VCH, Weinheim, 1997, ISBN 3-527-28749-3.
- [104] C. Marcott, F. M. Mirabella,
Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy: Techniques in Analytical Chemistry,
Journal of the American Chemical Society 1999, 121 (15), p. 3809-3810.
- [105] B. Smith,
Infrared Spectral Interpretation - A Systematic Approach,
CRC Press, Boca Raton, 1999, ISBN 0-8493-2463-7.
- [106] B. Schrader,
Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications,
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1995, ISBN 9783527615438.
- [107] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli,
The Handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules,
Academic Press, San Diego, 1991, ISBN 0-12-451160-0.
- [108] N. P. G. Roeges,
A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures,
John Wiley & Sons, Chichester, 1994, ISBN 0-471-93998-6.
- [109] G. Socrates,
Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts,
Ed.3, John Wiley & Sons, Chichester, 2001, ISBN 0-470-09307-2.
- [110] B. Zimmer,
Vernetzung und Stabilität eines reaktiven PU-Systems: dielektrische und IR-Spektroskopie,
Masterarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2016.
- [111] R. W. Duerst, M. D. Duerst, W. L. Stebbings,
Transmission Infrared Spectroscopy,
F. M. Mirabella (Ed.),
Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy (Techniques in Analytical Chemistry
Series), Chap.2, John Wiley & Sons, New York, 1998, ISBN 0-471-12359-5, p. 11-81.
- [112] F. Fug,
Chemische Adhäsionswechselwirkungen zwischen Isocyanaten und Metallsubstraten,
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2011.
- [113] F. Kremer, A. Schönhals,
Broadband Dielectric Spectroscopy,
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003, ISBN 978-3-642-62809-2.

-
- [114] O. Devriendt,
Molekulare Beweglichkeit Dicyandiamid-basierter Epoxidklebstoffe in Abhängigkeit von der Aushärtungstemperatur,
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2009.
- [115] M. Fischer, R. Schmid,
Elektrische Eigenschaften,
H. Batzer (Ed.),
Polymere Werkstoffe Band 1: Chemie und Physik, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1985, ISBN 3136481011, p. 384-440.
- [116] D. A. Seanor,
Electrical Conduction in Polymers,
Electrical Properties of Polymers, Chap.1, Ed.1, Academic Press, New York, London, 1982.
- [117] NOVOCONTROL. Novocontrol Broadband Dielectric Converter, Owner's Manual. 56414 Hundsangen, Germany Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG. (1996).
- [118] NOVOCONTROL. Quatro Cryosystem, Owner's Manual. 56414 Hundsangen, Germany Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG. (1996).
- [119] NOVOCONTROL. Alpha High Resolution Dielectric Analyzer, User's Manual. 56414 Hundsangen, Germany Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG. (2001).
- [120] NOVOCONTROL. WinDETA, Owner's Manual. 56414 Hundsangen, Germany Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG. (2001).
- [121] H. Neurohr,
Molekulare Dynamik in dünnen Polymerschichten auf Metallen: Vernetzung, Netzwerkzustand und Alterung,
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2006.
- [122] J. Lacava,
Assembly of gold nanoparticles into regular clusters inside emulsion droplets,
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2014.
- [123] E. Macherauch, H. W. Zoch,
Rasterelektronenmikroskopie,
E. Macherauch, H. W. Zoch (Eds.),
Praktikum in Werkstoffkunde: 91 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2011, ISBN 978-3-8348-9884-5, p. 289-296.
- [124] J. Thomas, T. Gemming,
Analytische Transmissionselektronenmikroskopie - Eine Einführung für den Praktiker,
Springer-Verlag, Wien, 2013, ISBN 978-3-7091-1439-1 (Hardcover), 978-3-7091-1440-7 (eBook).
-

- [125] Science Services GmbH, DiATOME Diamantmesser, ultra AFM 2,0mm Produktdetails, 16-1-2021
<https://www.scienceservices.de/diatome-diamond-knife-ultra-afm-2-0mm.html>.
- [126] S. Pabisch, B. Feichtenschlager, G. Kickelbick, H. Peterlik,
Effect of interparticle interactions on size determination of zirconia and silica based systems
– A comparison of SAXS, DLS, BET, XRD and TEM,
Chemical Physics Letters 2012, 521, p. 91-97.
- [127] R. Pecora,
Dynamic Light Scattering, Applications of Photon Correlation Spectroscopy,
Springer US, 1985, ISBN 978-0-306-41790-0.
- [128] 3P Instruments GmbH & Co.KG, Partikelgrößenmessung mittels dynamischer Lichtstreuung,
16-1-2021
<https://www.3p-instruments.com/de/measurement-methods/dynamic-light-scattering/>.
- [129] U. Kätzel, M. Vorbau, M. Stintz, T. Gottschalk-Gaudig, H. Barthel,
Dynamic Light Scattering for the Characterization of Polydisperse Fractal Systems: II.
Relation between Structure and DLS Results,
Particle & Particle Systems Characterization 2008, 25 (1), p. 19-30.
- [130] A. Aerts, L. R. A. Follens, M. Haouas, T. P. Caremans, M. A. Delsuc, B. Loppinet, J.
Vermant, B. Goderis, F. Taulelle, J. A. Martens, C. E. A. Kirschhock,
Combined NMR, SAXS, and DLS Study of Concentrated Clear Solutions Used in Silicalite-1
Zeolite Synthesis,
Chemistry of Materials 2007, 19 (14), p. 3448-3454.
- [131] C. Smuda,
Diffusive Bewegungen in molekularen Flüssigkeiten,
Dissertation, Technische Universität München, Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-
Leibnitz, München, 2009.
- [132] A. G. Novikov, M. N. Robnikova, O. V. Sobolev,
Reorientation and diffusion motions in liquid ethylene glycol,
Physica B: Condensed Matter 2004, 350 (1, Supplement), p. e363-e366ff.
- [133] C. Smuda, S. Busch, G. Gemmecker, T. Unruh,
Self-diffusion in molecular liquids: Medium-chain n-alkanes and coenzyme Q10 studied by
quasielastic neutron scattering,
The Journal of Chemical Physics 2008, 129 (014513).
- [134] J. T. Cabral, A. Luzar, J. Teixeira, M. C. Bellissent-Funel,
Single-particle dynamics in dimethylsulfoxide/water eutectic mixture by neutron scattering,
The Journal of Chemical Physics 2000, 113 (19), p. 8736-8745.

- [135] K. Kyriakos, M. Philipp, L. Silvi, W. Lohstroh, W. Petry, P. Müller-Buschbaum, C. M. Papadakis,
Solvent Dynamics in Solutions of PNIPAM in Water/Methanol Mixtures – A Quasi-Elastic Neutron Scattering Study,
The Journal of Physical Chemistry B 2016, 120 (20), p. 4679-4688.
- [136] C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson,
Atlas of Zeolite Framework Types,
Ed.6, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [137] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker,
A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates,
Journal of the American Chemical Society 1992, 114 (27), p. 10834-10843.
- [138] L. Puppe,
Zeolithe - Eigenschaften und technische Anwendungen,
Chemie in unserer Zeit 1986, 4, p. 117-127.
- [139] K. Schumann, B. Unger, A. Brandt, G. Fischer, H. Richter, J. Jänchen,
Herstellung und Charakterisierung von kompakten bindemittelfreien Zeolithformkörpern mit Faustjasit- und Linde Typ A-Struktur,
Chemie Ingenieur Technik 2013, 86, p. 106-111.
- [140] S. Thiede,
Charakterisierung der aktiven Zentren von heterogenen Katalysatoren,
Diplomarbeit, Carl von Ossietzky, Universität Oldenburg, 2006.
- [141] W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann,
Zeolites: Catalysts for Organic Syntheses,
Angewandte Chemie International Edition 1988, 27, p. 226-246.
- [142] R. M. Barrer,
Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves,
Academic Press, London ; New York, 1978, ISBN 0120793504.
- [143] D. W. Breck,
Crystalline Molecular Sieves,
Journal of Chemical Education 1964, 41 (12), p. 678-689.
- [144] E. M. Flanigen, J. C. Jansen, H. Van Bekkum,
Introduction to Zeolite Science and Practice,
Ed.1, Elsevier, Amsterdam, 1991, ISBN 9780444889690.

- [145] D. S. Coombs,
Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names,
Mineralogical Magazine 1998, 62 (4), p. 533-571.
- [146] L. B. McCusker, C. Baerlocher,
Introduction to Zeolite Science and Practice, Chapter 3 Zeolite structures,
H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen (Eds.),
Studies in Surface Science and Catalysis, Introduction to Zeolite Science and Practice, Ed.137, Elsevier, 2001, ISBN 0167-2991, p. 37-67.
- [147] W. Loewenstein, M. Lowenstein,
The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates,
Amer. Mineralog. 1954, 39 (92).
- [148] Paulingsche Verknüpfungsregeln, 8-10-2018
https://de.wikipedia.org/wiki/Paulingsche_Verknüpfungsregeln.
- [149] A. A. C. Braga, N. H. Morgon,
Descricoes estruturais cristalinas de zeólitos,
Química Nova 2006, 30 (1), p. 178-188.
- [150] G. C. Da Silva Lopes,
Produção de Mordenita mesoporosa por síntese direta usando diferentes directionadores,
Dissertation, Universidade federal rural do Rio de Janeiro, 2016.
- [151] H. Gies, B. Marler,
Zeolithe erobern den Alltag: Das Spiel mit den Strukturen,
Naturwissenschaften 2004, p. 12-20.
- [152] V. Santos,
Caractérisation et modification de l'acidité résiduelle de zéolithes cationiques,
Dissertation, Université de Poitiers, 2008.
- [153] J. W. Ward,
The nature of active sites on zeolites: I. The decationated Y zeolite,
Journal of Catalysis 1967, 9 (3), p. 225-236.
- [154] M. Köstner,
Diffusionskontrolle in der Zeolithkatalyse -Direkte Hydroxylierung von Methylbenzolen-,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2006.
- [155] S. De Tarso Figueiredo Grecco, M. Do Carmo Rangel, E. A. Urquieta-González,
Zeólitas hierarquicamente estruturadas,
Química Nova 2013, 36 (1), p. 131-142.

- [156] A. R. Crisóstomo Monteiro,
Aplicação de Zeólitos Modificados por Dessilicação à Catálise Bifuncional,
Dissertation, Instituto superior de engenharia de Lisboa, Lisboa, 2010.
- [157] R. A. van Santen, B. van de Graaf, B. Smit,
Introduction to Zeolite Science and Practice, Chapter 10 Introduction to zeolite theory and modelling,
H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen (Eds.),
Studies in Surface Science and Catalysis, Introduction to Zeolite Science and Practice,
Ed.137, Elsevier, Amsterdam, 2001, ISBN 0167-2991, p. 419-466.
- [158] A. Auroux,
Microcalorimetry Methods to Study the Acidity and Reactivity of Zeolites, Pillared Clays and Mesoporous Materials,
Topics in Catalysis 2002, 19 (3), p. 205-213.
- [159] L. P. Hammett, A. J. Deyrup,
A series of simple basic indicators. I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water,
Journal of the American Chemical Society 1932, 54 (7), p. 2721-2739.
- [160] R. J. Gorte,
Handbook of Porous Solids: Surface Acidity,
F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp (Eds.),
Handbook of Porous Solids (Wiley Online Books), WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2008, ISBN 9783527618286.
- [161] J. Cejka,
Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications: Proceedings of the 3rd International Zeolite Symposium (3rd FEZA) Prague, Czech Republic, August, 23-26, 2005,
Elsevier Science, Amsterdam, 2005, ISBN 9780080473512.
- [162] J. Dedecek, S. Sklenak, C. Li, F. Gao, J. Brus, Q. Zhu, T. Tatsumi,
Effect of Al/Si Substitutions and Silanol Nests on the Local Geometry of Si and Al Framework Sites in Silicone-Rich Zeolites: A Combined High Resolution ^{27}Al and ^{29}Si NMR and Density Functional Theory/Molecular Mechanics Study,
The Journal of Physical Chemistry C 2009, 113 (32), p. 14454-14466.
- [163] R. Szostak,
Introduction to Zeolite Science and Practice, Chapter 5 Modified Zeolites,
H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen (Eds.),
Studies in Surface Science and Catalysis, Introduction to Zeolite Science and Practice,
Ed.58, Elsevier, Amsterdam, 1991, ISBN 0167-2991, p. 153-199.
- [164] M. H. W. Sonnemans, C. Den Heijer, M. Crocker,
Studies on the acidity of mordenite and ZSM 5. 2. Loss of Broensted acidity by dehydroxylation and dealumination,
The Journal of Physical Chemistry 1993, 97 (2), p. 440-445.

- [165] T. Chen, A. Men, P. Sun, J. Zhou, Z. Yuan, Z. Guo, J. Wang, D. Ding, H. Li, Lewis acid sites on dehydroxylated zeolite HZSM-5 studied by NMR and EPR, *Catalysis Today* 1996, 30 (1), p. 189-192.
- [166] D. Barthomeuf, Acidity and Basicity in Zeolites, G. Öhlmann, H. Pfeifer, R. Fricke (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Ed.65, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1991, ISBN 0167-2991, p. 157-169.
- [167] P. B. Venuto, P. S. Landis, Organic Catalysis over Crystalline Aluminosilicates, D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz (Eds.), *Advances in Catalysis*, Ed.18, Academic Press, New York, London, 1968, ISBN 0360-0564, p. 259-371.
- [168] H. G. Karge, V. Dondur, J. Weitkamp, Investigation of the distribution of acidity strength in zeolites by temperature-programmed desorption of probe molecules. 2. Dealuminated Y-type zeolites, *The Journal of Physical Chemistry* 1991, 95 (1), p. 283-288.
- [169] H. G. Karge, V. Dondur, Investigation of the distribution of acidity in zeolites by temperature-programmed desorption of probe molecules. I. Dealuminated mordenites, *The Journal of Physical Chemistry* 1990, 94 (2), p. 765-772.
- [170] K. A. Becker, H. G. Karge, W. D. Streubel, Benzene alkylation with ethylene and propylene over H-mordenite as catalyst, *Journal of Catalysis* 1973, 28 (3), p. 403-413.
- [171] P. D. Hopkins, Cracking activity of some synthetic zeolites and the nature of the active sites, *Journal of Catalysis* 1968, 12 (4), p. 325-334.
- [172] M. Guisnet, F. R. Ribeiro, Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise, Fundação Calouste Gulbenkian, 2004, ISBN 9789723110715.
- [173] C. Osterhoff, Untersuchung der Kristallinität oberflächennaher Bereiche mikroporöser Materialien mittels NMR-Spektroskopie, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 2000.
- [174] A. S. de Araujo, V. J. Fernandes, G. J. T. Fernandes, Determination of Ca/NaY zeolite acidity by TG and DSC, *Journal of thermal analysis* 1997, 49 (1), p. 567-572.

-
- [175] R. Carvajal, P. J. Chu, J. H. Lunsford,
The role of polyvalent cations in developing strong acidity: A study of lanthanum-exchanged zeolites,
Journal of Catalysis 1990, 125 (1), p. 123-131.
- [176] W. F. Hölderich, H. Van Bekkum,
Introduction to Zeolite Science and Practice, Chapter 18 Zeolites and related materials in organic syntheses. Brønsted and Lewis Catalysis,
H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen (Eds.),
Studies in Surface Science and Catalysis, Introduction to Zeolite Science and Practice, Ed.137, Elsevier, Amsterdam, 2001, ISBN 0167-2991, p. 821-910.
- [177] H. W. Kouwenhoven, B. de Kroes,
Introduction to Zeolite Science and Practice, Chapter 15 Preparation of zeolite catalysts,
H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen (Eds.),
Studies in Surface Science and Catalysis, Introduction to Zeolite Science and Practice, Ed.137, Elsevier, Amsterdam, 2001, ISBN 0167-2991, p. 673-706.
- [178] J. A. Martens, P. A. Jacobs,
Introduction to Zeolite Science and Practice, Chapter 14 Introduction to acid catalysis with zeolites in hydrocarbon reactions,
H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen (Eds.),
Studies in Surface Science and Catalysis, Introduction to Zeolite Science and Practice, Ed.137, Elsevier, Amsterdam, 2001, ISBN 0167-2991, p. 633-671.
- [179] K. Shirono, A. Endo, H. Daiguji,
Molecular Dynamics Study of Hydrated Faujasite-Type Zeolites,
The Journal of Physical Chemistry B 2005, 109 (8), p. 3446-3453.
- [180] S. Jungstittiwong, J. Limtrakul, T. N. Truong,
Theoretical Study of Modes of Adsorption of Water Dimer on H-ZSM-5 and H-Faujasite Zeolites,
The Journal of Physical Chemistry B 2005, 109 (27), p. 13342-13351.
- [181] S. P. Greatbanks, I. H. Hillier, N. A. Burton, P. Sherwood,
Adsorption of water and methanol on zeolite Bronsted acid sites: An ab initio, embedded cluster study including electron correlation,
The Journal of Chemical Physics 1996, 105 (9), p. 3770-3776.
- [182] S. A. Zygmunt, L. A. Curtiss, L. E. Iton, M. K. Erhardt,
Computational Studies of Water Adsorption in the Zeolite H-ZSM-5,
The Journal of Physical Chemistry 1996, 100 (16), p. 6663-6671.
- [183] F. Heinrich,
Selektive katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Kohlenwasserstoffen an eisenmodifizierten Zeolithen,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 2002.
-

- [184] H. Robson, K. P. Lillerud,
Verified Syntheses of Zeolitic Materials,
Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2001, ISBN 0-444-50703-5.
- [185] F. Salzbauer,
Dealuminierung von Zeolithen mittels fluoridischer Reagenzien,
Dissertation, Universität Stuttgart, Institut für Technische Chemie, Stuttgart, 2011.
- [186] J. C. Jansen,
Introduction to Zeolite Science and Practice: Chapter 5A The preparation of oxide molecular sieves A. Synthesis of zeolites,
H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen (Eds.),
Studies in Surface Science and Catalysis, Introduction to Zeolite Science and Practice,
Ed.137, Elsevier, Amsterdam, 2001, ISBN 0167-2991, p. 175-227.
- [187] H. van Koningsveld,
Introduction to Zeolite Science and Practice, Chapter 4 How to build zeolites,
H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen (Eds.),
Studies in Surface Science and Catalysis, Introduction to Zeolite Science and Practice,
Ed.137, Elsevier, Amsterdam, 2001, ISBN 0167-2991, p. 69-173.
- [188] S. Mintova, V. Valtchev, T. Onfroy, C. Marichal, H. Knözinger, T. Bein,
Variation of the Si/Al ratio in nanosized zeolite Beta crystals,
The Journal Microporous and Mesoporous Materials 2006, 90, p. 237-245.
- [189] J. Weitkamp,
Zeolites and catalysis,
Solid State Ionics 2000, 131 (1), p. 175-188.
- [190] V. L. Jessen Alípio Machado,
Estudo das alterações no comportamento catalítico do zeólito MCM-22
por modificação controlada da porosidade,
Dissertation, Instituto superior de engenharia de Lisboa, Lisboa, 2012.
- [191] Mineralienatlas - Fossilienatlas
Tschernichit, 17-1-2021
<https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Mineralienportrait/Zeolithe/Tschernichit>.
- [192] Structure Commission of the International Zeolite Association, Database of Zeolite Structures
Framework Type *BEA, 17-1-2021
<https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=BEA>.
- [193] W. Daniell,
beta-BEA Zeolithe: Information,
Persönliche Mitteilung vom 2014,
NanoScape AG, Planegg-Martinsried.

- [194] B. Feichtenschlager, C. J. Lomoschitz, G. Kickelbick,
Tuning the self-assembled monolayer formation on nanoparticle surfaces with different curvatures: Investigations on spherical silica particles and plane-crystal-shaped zirconia particles,
Journal of Colloid and Interface Science 2011, 360 (1), p. 15-25.
- [195] Wikipedia Die freie Enzyklopädie, Aluminiumoxid, 17-1-2021
<https://de.wikipedia.org/wiki/Aluminiumoxid>.
- [196] Wikipedia Die freie Enzyklopädie, Siliciumdioxid, 17-1-2021
<https://de.wikipedia.org/wiki/Siliciumdioxid>.
- [197] A. Srebowata, R. Barab, D. Lomot, D. Lisovytskiy, T. Onfroy, S. Dzwigaj,
Remarkable effect of postsynthesis preparation procedures on catalytic properties of Ni-loaded BEA zeolites in hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane,
Applied Catalysis 2014, 147, p. 208-220.
- [198] M. A. Aramendía, V. Boráu, I. M. García, C. Jiménez, A. Marinas, J. M. Marinas, A. Porras, F. J. Urbano,
Comparison of different organic test reactions over acid-base catalysts,
Applied Catalysis 1999, 184 (1), p. 115-125.
- [199] H. Lauron-Pernot, F. Luck, J. M. Popa,
Methylbutynol: a new and simple diagnostic tool for acidic and basic sites of solids,
Applied Catalysis 1991, 78 (6), p. 213-225.
- [200] Bruhn, Clemens and Steinborn, Dirk, IR-Spektroskopie von Ammoniak, 23-3-2015
http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/bibliothek/_vlu/ammoniak.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/bibliothek/ammoniak/spektroskopie_ir.vscml.html.
- [201] P. W. Atkins, R. S. Friedman,
Molecular Quantum Mechanics,
Ed. Third Edition, Oxford University Press, Oxford, 2003, ISBN 0-19-855947-X.
- [202] C. W. David,
IR Vibration-Rotation Spectra of the Ammonia Molecule,
Journal of Chemical Education 1996, 73, p. 46-50.
- [203] T. M. Gesing,
Bildung, Strukturen, Eigenschaften und Phasenbeziehungen von Zinkarsenat-, Gallosilikat- und Alumosilikat-Sodalithen, Cancriniten und verwandten Verbindungen,
Habilitation, Universität Hannover, Hannover, 1999.
- [204] U. Lohse, F. Alsdorf, H. Stach,
Dealuminierte Molekularsiebe vom Typ Y: Herstellung und Charakterisierung durch IR-Spektren DTA/DTG-Messungen und Adsorptionsdaten,
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 1978, 447, p. 64-74.
-

- [205] D. Konjhodzic,
Optische und elektronische Eigenschaften von Si-Nanopartikeln,
Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2003.
- [206] S. Music, N. Filipovic-Vincekovic, L. Sekovanic,
Precipitation of amorphous SiO₂ Particles and their properties,
Brazilian Journal of Chemical Engineering 2011, 28, p. 89-94.
- [207] J. P. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J. C. Bordado, J. M. Lopes, F. Ramôa Ribeiro, M. Guisnet,
Infrared spectroscopic study of the acid properties of dealuminated BEA zeolites,
The Journal Microporous and Mesoporous Materials 2003, 60, p. 251-262.
- [208] K. Nakamoto,
Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry,
Ed.6th Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, 2009, ISBN 978-0-471-74339-2.
- [209] S. Dzwigaj, M. Che,
Incorporation of Co(II) in Dealuminated BEA Zeolite at Lattice Tetrahedral Sites Evidenced by XRD, FTIR, Diffuse Reflectance UV-Vis, EPR, and TPR,
The Journal of Physical Chemistry B 2006, 110, p. 12490-12493.
- [210] O. Devriendt,
Molekulare Beweglichkeit partikelgefüllter Dicyandiamidbasierter Epoxidklebstoffe und Epoxidmatrixharze,
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2009.
- [211] P. Dezalys,
Lagerungsbeständigkeit und molekulare Beweglichkeit von Epoxid-Zeolith-Verbundwerkstoffen,
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2010.
- [212] P. Engel,
Mechanische und kalorische Charakterisierung eines Polyurethan- und Epoxidsystemes,
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2013.
- [213] L. Krogh,
Möglichkeiten der dielektrischen Spektroskopie zur Untersuchung Dicyandiamid-basierter Epoxidklebstoffe,
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2008.
- [214] D. A. Schäfer,
Chemische und kalorische Charakterisierung eines zweikomponentigen Epoxidklebstoffs,
Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2012.

-
- [215] B. Ellis,
Introduction to the Chemistry, Synthesis, Manufacture and Characterization of Epoxy Resins,
B. Ellis (Ed.),
Chap.1, Ed.1, Blackie Acad. & Professional, London, 1993, ISBN 0-7514-0095-5, p. 1-36.
- [216] H. Jahn,
Epoxidharze,
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1969.
- [217] DOW Chemical. D.E.R.[®] 332 Liquid Epoxy Resin. Product Information, Midland, MI, USA
Dow Plastics. (2000).
- [218] D.E.R.[®] 332 Liquid Epoxy Resin,
Ed.Produktinformation, Dow Chemical Company Plastics, Midland, MI, USA, 2011.
- [219] J. Xue, K. Kannan,
Novel Finding of Widespread Occurrence and Accumulation of Bisphenol A Diglycidyl Ethers
(BADGEs) and Novolac Glycidyl Ethers (NOGEs) in Marine Mammals from the United States
Coastal Waters,
Environmental Science & Technology 2016, 50 (4), p. 1703-1710.
- [220] Umweltbundesamt, Bisphenol A unerwünschten Nebenwirkungen
Massenchemikalie mit unerwünschten Nebenwirkungen, 2010
<https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3782.pdf>.
- [221] Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland e.V.(BUND) - Friends of the Earth
Germany, Offiziell bestätigt: Bisphenol A ist hormonschädlich für den Menschen, 18-2-2019
www.bund.net/aktuelles/detail-aktuelles/news/offiziell-bestaetigt-bisphenol-a-ist-hormonschaedlich-fuer-den-menschen/.
- [222] GESTIS: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen
Unfallversicherung, Epichlorhydrin, 23-2-2019
[http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/013630.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/013630.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0).
- [223] GisChem, Datenblatt Epichlorhydrin, 23-2-2019
https://www.gischem.de/download/01_0-000106-89-8-000000_1_1_343.PDF.
- [224] J. L. Fippen-Anderson, R. Gilardi,
Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA),
Acta Crystallographica 1981, B37 (7), p. 1433-1435.
- [225] F. Heinemann, H. Hartung, S. Derling,
Crystal structure of 2,2-bis[4-(2,3-epoxy-propyloxy)phenyl]propane, C₂₁H₂₄O₄,
Zeitschrift für Kristallographie 1993, 207, p. 299-301.

- [226] G. C. Stevens,
Cure kinetics of a low epoxide/hydroxyl group-ratio bisphenol a epoxy resin–anhydride system by infrared absorption spectroscopy,
Journal of Applied Polymer Science 1981, 26 (12), p. 4259-4278.
- [227] X. Wang, J. K. Gillham,
Competitive primary amine/epoxy and secondary amine/epoxy reactions: Effect on the isothermal time-to-vitrify,
Journal of Applied Polymer Science 1991, 43, p. 2267-2277.
- [228] J. P. Bell, J. A. Reffner, S. Petrie,
Amine-Cured Epoxy Resins: Adhesion Loss Due to Reaction with Air,
Journal of Applied Polymer Science 1977, 21 (4), p. 1095-1102.
- [229] H. Dannenberg, W. R. Harp,
Determination of Cure and Analysis of Cured Epoxy Resins,
Analytical Chemistry 1956, 28 (1), p. 86-90.
- [230] J. B. Enns, J. K. Gillham,
Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagram: Modeling the Cure Behaviour of Thermosets,
Journal of Applied Polymer Science 1983, 28 (8), p. 2567-2591.
- [231] D.E.R.® 736 Liquid Epoxy Resin,
Ed.Produktinformation, Dow Chemical Company Plastics, Midland, MI, USA, 2011.
- [232] Olin Epoxy, Epoxy industrial coating materials: D.E.R.® 736P liquid epoxy resin, 5-5-2021
https://olinepoxy.com/wp-content/uploads/2016/10/Olin_Epoxy_GlobalIndustrialCoatings_2015-1.pdf.
- [233] Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Dipropylene glycol, 18-1-2021
https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/mm/803265?lang=de®ion=DE&cm_sp=Insite_-_caSrpResults_srpRecs_srpModel_25265-71-8_-_srpRecs3-2.
- [234] GESTIS: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Dipropylenglycol, Isomerengemisch, 23-2-2019
[http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/013630.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/013630.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0).
- [235] JEFFAMINE® D230 Polyetheramines,
Ed.Produktinformation, Huntsman Corporation, 2007.
- [236] JEFFAMINE® D230,
Ed.Produktinformation, Huntsman Holland B.V., Rozenburg, Netherlands, 2011.
- [237] Huntsman Corporation. Technical Bulletin: JEFFAMINE®D-230 Polyetheramine. (2019).

- [238] BASF. Polyetheramine D 230, Baxxodur® EC 301:Technical Data Sheet. (2012).
- [239] B. L. Burton,
Amine-Blushing Problems? No Sweat!,
Proceedings, Epoxy Resin Formulators' Meeting of The Society of the Plastics Industry,
Baltimore, Maryland, USA, September 9-11, 2001, p. 1-17.
- [240] S. G. Croll,
Atmospheric gases and the hardening of an amine-cured epoxy coating,
Journal of Coatings Technology 1980, 52 (664), p. 65-69.
- [241] J. C. Graham, D. A. Gloskey, T. G. Fisher, R. A. Garling,
Effect of Temperature and Relative Humidity on Intercoat Adhesion Failure of Aliphatic
Amine Cured Epoxy Coatings,
Journal of Coatings Technology 1988, 60 (760), p. 35-39.
- [242] P. A. Lucas, P. A. Clark, R. J. Haney, M. R. Kittek,
Investigation of Water Spot and Blush Resistance of Epoxy Industrial Floors,
Journal of Protective Coatings and Linings 1998, 15 (8), p. 20-27.
- [243] V. Mercier,
Kalorische Charakterisierung der Vernetzung und Stabilität eines Epoxidsystems mit und
ohne Nanopartikel,
Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in
Polymeren, Saarbrücken, 2018.
- [244] L. Depollier,
Thermomechanische Eigenschaften von Metall-Klebung mit vernetztem Polyurethan,
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2012.
- [245] C. Bach,
Alterung von Epoxid-Klebstoffen in Wasser,
Projektarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2014.
- [246] EXAKT Advanced Technologies GmbH, EXAKT-Produkte, Dreiwälzwerke, Elektronikmodelle,
Zubehör, Anwendungsbeispiele, 2015
www.exakt.de.
- [247] EXAKT Advanced Technologies GmbH. EXAKT Betriebsanleitung Dreiwälzwerk 80E.
Bedienungsanleitung, 22851 Norderstedt, Germany EXAKT Advanced Technologies
GmbH. (2014).
- [248] EXAKT Advanced Technologies GmbH. EXAKT Zusatz zur Betriebsanleitung.
Bedienungsanleitung, 22851 Norderstedt, Germany EXAKT Advanced Technologies
GmbH. (2014).

- [249] EXAKT Advanced Technologies GmbH. Technische Daten 80E. Technisches Datenblatt, EXAKT Advanced Technologies GmbH. (2010).
- [250] F. J. Boerio, S. L. Chen,
Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy and Ellipsometry of Epoxy Films on Metals,
Applied Spectroscopy 1979, 33 (2), p. 121-126.
- [251] J. Marsh, L. Minel, M.-G. Barthés-Labrousse, D. Gorse,
The nature of the surface acidity of anodised titanium: an XPS study using 1,2-diaminoethane,
Applied Surface Science 1996, 99 (4), p. 335-343.
- [252] R. Wilken, S. Dieckhoff,
Reactive Interactions between Native Aluminium Surfaces and Epoxy Based Adhesives,
Proceedings, 6th European Adhesion Conference EURADH 2002 and 8th International
Conference on the Science & Technology of Adhesion and Adhesives ADHESION '02,
September 10-13, 2002, p. 117-118.
- [253] J. Marsh, L. Minel, M.-G. Barthés-Labrousse, D. Gorse,
Interaction of epoxy model molecules with Al, anodized Al and Cu: An XPS study,
Applied Surface Science 1998, 133 (4), p. 270-286.
- [254] M. Bauer,
Adhesion, clusters and functionals,
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2010.
- [255] I. Kley,
Katalytische Eigenschaften von Zeolithen des Strukturtyps MWW,
Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart, 2013.
- [256] J. Weitkamp, R. Gläser,
Katalyse,
R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz (Eds.),
Chemische Technik: Prozesse und Produkte, Chap.5, WILEY-VCH, Weinheim, 2004.
- [257] H. G. Karge,
Introduction to Zeolite Science and Practice, Chapter 16 Coke formation on zeolites,
H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen (Eds.),
Studies in Surface Science and Catalysis
Introduction to Zeolite Science and Practice, Ed.137, Elsevier, 2001, ISBN 0167-2991, p.
707-746.
- [258] M. Guisnet, P. Magnoux,
Coking and deactivation of zeolites: Influence of the pore structure,
Applied Catalysis 1989, 54 (1), p. 1-27.

- [259] D. M. Bibby, R. F. Howe, G. D. McLellan,
Coke formation in high-silica zeolites,
Applied Catalysis A: General 1992, 93 (1), p. 1-34.
- [260] E. E. Wolf, F. Alfani,
Catalysts Deactivation by Coking,
Catalysis Reviews 1982, 24 (3), p. 329-371.
- [261] L. D. Rollmann, D. E. Walsh,
Shape selectivity and carbon formation in zeolites,
Journal of Catalysis 1979, 56 (1), p. 139-140.
- [262] H. Yan, C. Lu, D. Jing, X. Hou,
Chemical degradation of amine-cured DGEBA epoxy resin in supercritical 1-propanol for recycling carbon fiber from composites,
Chinese Journal of Polymer Science 2014, 32 (11), p. 1550-1563.
- [263] M. B. Neiman, B. M. Kovarskaya, L. I. Golubenkova, A. S. Strizhkova, I. I. Levantovskaya, M. S. Akutin,
The thermal degradation of some epoxy resins,
Journal of Polymer Science 1962, 56 (164), p. 383-389.
- [264] A. J. Colussi, F. Zabel, S. W. Benson,
The very low-pressure pyrolysis of phenyl ethyl ether, phenyl allyl ether, and benzyl methyl ether and the enthalpy of formation of the phenoxy radical,
International Journal of Chemical Kinetics 1977, 9 (2), p. 161-178.
- [265] L. Qiu, V. Murashov, M. A. White,
Zeolite 4A: heat capacity and thermodynamic properties,
Solid State Sciences 2000, 2 (8), p. 841-846.
- [266] J. Baller, N. Becker, M. Ziehmer, M. Thomassey, B. Zielinski, U. Müller, R. Sanctuary,
Interactions between silica nanoparticles and an epoxy resin before and during network formation,
Polymer 2009, 50 (14), p. 3211-3219.
- [267] S. K. Schnell,
Molecular Simulations of Zeolites: Heterogeneous Systems at Equilibrium and Non-Equilibrium,
Dissertation, Delft University of Technology, Delft, 2013.
- [268] A. Shimamura, Y. Hotta, H. Hyuga, M. Hotta, K. Hirao,
Improving the thermal conductivity of epoxy composites using a combustion-synthesized aggregated beta-Si₃N₄ filler with randomly oriented grains,
Scientific Reports, natureresearch 2020, 10 (1), p. 14926ff.

- [269] Y. Guo, K. Ruan, X. Shi, X. Yang, J. Gu,
Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: A review,
Composites Science and Technology 2020, 193, p. 108134ff.
- [270] M. Bée,
Quasielastic neutron scattering : principles and applications in solid state chemistry, biology
and materials science,
Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 1988, ISBN 0852743718.
- [271] Heinz Maier-Leibnitz Zentrum,
TOFTOF: Cold neutron time-of-flight spectrometer,
Journal of large-scale research facilities 2015, 1 (A15).
- [272] T. Unruh, J. Neuhaus, W. Petry,
The high-resolution time-of-flight spectrometer TOFTOF,
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators,
Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 2007, 580 (3), p. 1414-1422.
- [273] J. Wuttke, A. Budwig, M. Drochner, H. Kämmerling, F. J. Kayser, H. Kleines, V. Ossovyi, L.
C. Pardo, M. Prager, D. Richter, G. J. Schneider, H. Schneider, S. Staringer,
SPHERES, Jülich's high-flux neutron backscattering spectrometer at FRM II,
Review of Scientific Instruments 2012, 83 (7), p. 075109-1-075109-11.
- [274] Heinz Maier-Leibnitz Zentrum,
SPHERES: Backscattering spectrometer,
Journal of large-scale research facilities 2015, 1 (A30).
- [275] Wuttke, J., SLAW - a neutron histogram to scattering law converter, 10-6-2018
<http://apps.jcns.fz-juelich.de/sl原因>.
- [276] Wuttke, J., FRIDA - fast reliable interactive data analysis, 10-6-2018
<http://apps.jcns.fz-juelich.de/doku/frida/start>.
- [277] S. Busch, C. Smuda, L. C. Pardo, T. Unruh,
Molecular Mechanism of Long-Range Diffusion in Phospholipid Membranes Studied by
Quasielastic Neutron Scattering,
Journal of the American Chemical Society 2010, 132 (10), p. 3232-3233.
- [278] J. P. Boon, S. Yip,
Molecular Hydrodynamics,
McGraw-Hill, New York, 1980.
- [279] W. Doster, S. Busch, A. M. Gaspar, M. S. Appavou, J. Wuttke, H. Scheer,
Dynamical Transition of Protein-Hydration Water,
Physical Review Letters 2010, 104 (9), p. 098101-1-098101-4.

- [280] R. Zorn,
Neutron spectroscopy for confinement studies,
The European Physical Journal Special Topics 2010, 189 (1), p. 65-81.
- [281] K. S. Singwi, A. Sjölander,
Resonance Absorption of Nuclear Gamma Rays and the Dynamics of Atomic Motions,
Physical Review 1960, 120 (4), p. 1093-1102.
- [282] M. Bée,
Quasielastic neutron scattering study of large amplitude motions in molecular systems,
Introduction to Neutron Scattering Lecture Notes of the Introductory Course, 1996, p. 174.
- [283] H. Jobic, M. Bée, G. J. Kearley,
Dynamics of ethane and propane in zeolite ZSM-5 studied by quasi-elastic neutron scattering,
Zeolites 1992, 12 (2), p. 146-151.
- [284] F. Volino, A. J. Dianoux,
Neutron incoherent scattering law for diffusion in a potential of spherical symmetry: general formalism and application to diffusion inside a sphere,
Molecular Physics 1980, 41 (2), p. 271-279.
- [285] N. M. D. Brown, R. J. Turner, S. Affrossman, I. R. Dunkin, R. A. Pethrick, C. J. Shields,
Adsorption of a simulated epoxy resin fragment: IETS and matrix isolation i.r. study of an adduct of n-propylamine and 1,2-epoxy butane,
Spectrochimica Acta 1985, 40B (5/6), p. 847-851.
- [286] J. A. Kelber, R. K. Brow,
Model epoxy/metal-oxide chemical interactions: diethanolamine on oxidized copper and aluminium,
Applied Surface Science 1992, 59 (3-4), p. 273-280.
- [287] D. Mercier, J. C. Rouchaud, M.-G. Barthés-Labrousse,
Interaction of amines with native aluminium oxide layers in non-aqueous environment: Application to the understanding of the formation of epoxy-amine/metal interphases,
Applied Surface Science 2008, 254 (20), p. 6495-6503.
- [288] W. Tsang,
Thermal Stability of Primary Amines,
International Journal of Chemical Kinetics 1978, 10 (1), p. 41-66.
- [289] S. L. Fischer, F. L. Dryer, H. J. Curran,
The Reaction Kinetics of Dimethyl Ether. I: High-Temperature Pyrolysis and Oxidation in Flow Reactors,
International Journal of Chemical Kinetics 2000, 32 (12), p. 713-740.

- [290] H. L. Lee, K. Neville,
Handbook of Epoxy Resins,
McGraw-Hill, New York, 1967, ISBN 0-07-036997-6.
- [291] C. A. May,
Epoxy Resins - Chemistry and Technology,
Marcel Dekker, New York, 1988, ISBN 0-8247-7690-9.
- [292] G. Kempfer, F. Kasper, D. Kreysig, E. Uhlemann, F. Welsch,
Chemie für Lehrer, Band 9: Synthetische Hochpolymere,
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976.
- [293] J. F. Harrod,
Reactions of primary amines with epoxides,
Journal of Applied Polymer Science 1962, 6 (24), p. 63-64.
- [294] L. Shechter, J. Wynstra, R. P. Kurkij,
Glycidyl Ether Reactions with Amines,
Industrial and Engineering Chemistry 1956, 48 (1), p. 94-97.
- [295] I. T. Smith,
The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines,
Polymer 1961, 2, p. 95-108.
- [296] K. Lederer,
Technische Kunststoffe,
H. Batzer (Ed.),
Polymere Werkstoffe, Band III: Technologie 2, Chap.Abschnitt 1.A.7, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart, 1984, ISBN 3-136-48301-4, p. 131-198.
- [297] G. C. Stevens,
Microstructure in Crosslinked Epoxy Polymers,
A. J. Kinloch (Ed.),
Structural Adhesives: Developments in Resins and Primers, Elsevier Applied Science
Publishers Ltd., London, 1986, ISBN 1-85166-002-X, p. 201-267.
- [298] J. L. Han, K. H. Hsieh, W. Y. Chiu,
Kinetics of Curing Reaction of Epoxide Catalyzed by Tertiary Amine,
Journal of Applied Polymer Science 1993, 50 (6), p. 1099-1106.
- [299] L. A. O'Neill, C. P. Cole,
Chemical and spectroscopic studies of epoxy resin reactions in the surface coating field,
Journal of Applied Chemistry 1956, 6 (8), p. 356-364.
- [300] M. C. John,
Structure of diepoxide-diamine network polymers. I. Average network properties,
Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition 1979, 17 (9), p. 1557-1569.
-

- [301] S. Paul, B. Raanby,
The reaction of epoxy side groups in polymers and amines - Influence of solvent and additives,
Journal of the Oil and Colour Chemists' Association 1979, 62, p. 153-156.
- [302] C. C. Riccardi, R. Williams,
A Kinetic Scheme for an Amine-Epoxy Reaction with Simultaneous Etherification,
Journal of Applied Polymer Science 1985, 32, p. 3445-3456.
- [303] R. E. Cuthrell,
Macrostructure and Environment-Influenced Surface Layer in Epoxy Polymers,
Journal of Applied Polymer Science 1967, 11 (6), p. 949-952.
- [304] R. E. Cuthrell,
Epoxy Polymers. II. Macrostructure,
Journal of Applied Polymer Science 1968, 12 (6), p. 1263-1278.
- [305] J. Mijovic, L. Tsay,
Correlations between dynamic mechanical properties and nodular morphology of cured epoxy resins,
Polymer 1981, 22 (7), p. 902-906.
- [306] U. T. Kreibich, F. Lohse, R. Schmid, G. Wegner,
Einfluß struktureller Merkmale,
H. Batzer (Ed.),
Polymere Werkstoffe, Band I: Chemie und Physik, Chap.6, Georg Thieme Verlag Stuttgart,
New York, 1985, p. 587-714.
- [307] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams,
Thermosetting Polymers,
Dekker, New York, 2002, ISBN 0-8247-0670-6.
- [308] K. Demmler, K. Bergmann, E. Schuch,
Neue Einsichten in die Struktur von UP-Harz-Formstoffen,
Kunststoffe 1972, 62 (12), p. 845-850.
- [309] T. Takahama, P. H. Geil,
Structural Inhomogeneities of Cured Epoxy Resins,
Makromolekulare Chemie, Rapid Communications 1982, 3 (6), p. 389-394.
- [310] C. Wu, J. Zuo, B. Chu,
Laser Light Scattering Studies of Epoxy Polymerization of 1,4-Butanediol Diglycidyl Ether
with cis-1,2-Cyclohexanedicarboxylic Anhydride,
Macromolecules 1989, 22 (2), p. 838-842.

-
- [311] X. Gu, T. Nguyen, D. L. Ho, M. Oudina, D. Martin, B. Kidah, J. Jamin, A. Rezig, L. Sung, E. Byrd, J. W. Martin, Y. C. Jean,
Microstructure and Morphology of Amine-Cured Epoxy Coatings and Their Changes With Outdoor Exposures: An AFM Study,
Journal of Coatings Technology Research 2004, 1 (3).
- [312] G. Van Assche, A. Van Hemelrijck, H. Rahier, B. Van Mele,
Modulated differential scanning calorimetry: isothermal cure and vitrification of thermosetting systems,
Thermochimica Acta 1995, 268, p. 121-142.
- [313] S. Bernasconi,
Liquid phase nitration of toluene and 2-nitrotoluene using acetyl nitrate: Zeolite BEA as para-selective catalyst,
Dissertation, ETH Zürich, Swiss federal institute of technology Zurich, Zürich, 2003.
- [314] W. Vermeiren, J. P. Gilson,
Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry,
Topics in Catalysis 2009, 52 (9), p. 1131-1161.
- [315] C. Berger, R. Gläser, R. A. Rakoczy, J. Weitkamp,
The synthesis of large crystals of zeolite Y re-visited,
Microporous and Mesoporous Materials 2005, 83 (1), p. 333-344.
- [316] C. Berger,
Synthese und katalytische Charakterisierung von Zeolith Y mit unterschiedlicher Kristallgröße,
Dissertation, Universität Stuttgart, Institut für Technische Chemie, Stuttgart, 2006.
- [317] U. Müller,
Der Glasübergang als intrinsisches Phänomen,
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2006.
- [318] M. R. Vanlandingham, R. Eduljee, J. J. Gillespie,
Relationships between stoichiometry, microstructure, and properties for amine-cured epoxies,
Journal of Applied Polymer Science 1999, 71 (5), p. 699-712.
- [319] U. Müller, M. Philipp, M. Thomassey, R. Sanctuary, J. K. Krüger,
Temperature modulated optical refractometry: A quasi-isothermal method to determine the dynamic volume expansion coefficient,
Thermochimica Acta 2013, 555, p. 17-22.
- [320] D. Jackson dos Santos, J. R. Gouveia, M. Philipp, A. C. Augusto, N. M. Ito, J. K. Krüger,
Temperature modulated optical refractometry: A novel and practical approach on curing and thermal transitions characterizations of epoxy resins,
Polymer Testing 2019, 77 (105915).
-

- [321] G. W. Ehrenstein, S. Pongratz,
Beständigkeit von Kunststoffen, Band 1,
Carl Hanser Verlag, München, 2010, ISBN 978-3-446-21851-2.
- [322] H. Zhao, R. K. Y. Li,
Effect of water absorption on the mechanical and dielectric properties of nano-alumina filled epoxy nanocomposites,
Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2008, 39 (4), p. 602-611.
- [323] G. M. Odegard, A. Bandyopadhyay,
Physical aging of epoxy polymers and their composites,
Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 2011, 49 (24), p. 1695-1716.
- [324] K. I. Ivanova, R. A. Pethrick, S. Affrossman,
Hygrothermal aging of rubber-modified and mineral-filled dicyandiamide-cured DGEBA epoxy resin. II. Dynamic mechanical thermal analysis,
Journal of Applied Polymer Science 2001, 82 (14), p. 3477-3485.
- [325] E. Barjasteh, N. Kar, S. R. Nutt,
Effect of filler on thermal aging of composites for next-generation power lines,
Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2011, 42 (12), p. 1873-1882.
- [326] K. I. Ivanova, R. A. Pethrick, S. Affrossman,
Hygrothermal aging of rubber modified and mineral filled dicyandiamide cured diglycidyl ether of bisphenol A epoxy resin. I. Diffusion behavior,
Journal of Applied Polymer Science 2001, 82 (14), p. 3468-3476.
- [327] K. I. Ivanova, R. A. Pethrick, S. Affrossman,
Hygrothermal aging of rubber-modified and mineral-filled dicyandiamide-cured DGEBA epoxy resin. III. Dielectric spectroscopy investigation,
Journal of Applied Polymer Science 2002, 84 (5), p. 1011-1024.
- [328] M. Fernandez-Garcia, M. Y. M. Chiang,
Effect of hygrothermal aging history on sorption process, swelling, and glass transition temperature in a particle-filled epoxy-based adhesive,
Journal of Applied Polymer Science 2002, 84 (8), p. 1581-1591.
- [329] Rashmi, N. M. Renukappa, R. Chikkakuntappa, N. S. Kunigal,
Montmorillonite nanoclay filler effects on electrical conductivity, thermal and mechanical properties of epoxy-based nanocomposites,
Polymer Engineering & Science 2011, 51 (9), p. 1827-1836.
- [330] Y. Sun, Z. Zhang, C. P. Wong,
Influence of interphase and moisture on the dielectric spectroscopy of epoxy/silica composites,
Polymer 2005, 46 (7), p. 2297-2305.

- [331] L. Nunez, F. Fraga, A. Castro, M. R. Nunez, M. Villanueva, TTT cure diagram for an epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A/1,2 diamine cyclohexane/calcium carbonate filler, *Polymer* 2001, 42 (8), p. 3581-3587.
- [332] P. Jojibabu, G. D. J. Ram, A. P. Deshpande, S. R. Bakshi, Effect of carbon nano-filler addition on the degradation of epoxy adhesive joints subjected to hygrothermal aging, *Polymer Degradation and Stability* 2017, 140, p. 84-94.
- [333] R. Sarathi, R. K. Sahu, P. Rajeshkumar, Understanding the thermal, mechanical and electrical properties of epoxy nanocomposites, *Materials Science and Engineering: A* 2007, 445-446, p. 567-578.
- [334] A. E. Krauklis, A. I. Gagani, A. T. Echtermeyer, Hygrothermal Aging of Amine Epoxy: Reversible Static and Fatigue Properties, *Open Engineering* 2018, 8 (1), p. 447-454.
- [335] B. De Neve, M. E. R. Shanahan, Physical and Chemical Effects in An Epoxy Resin Exposed to Water Vapour, *The Journal of Adhesion* 1995, 49 (3-4), p. 165-176.
- [336] C. Bockenheimer, D. Fata, W. Possart, New aspects of aging in epoxy networks. II. Hydrothermal aging, *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 91 (1), p. 369-377.
- [337] D. J. Plazek, J. Frund, Epoxy resins (DGEBA): The curing and physical aging process, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1990, 28 (4), p. 431-448.
- [338] S. Montserrat, Physical aging studies in epoxy resins. I. Kinetics of the enthalpy relaxation process in a fully cured epoxy resin, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1994, 32 (3), p. 509-522.
- [339] A. E. Krauklis, A. T. Echtermeyer, Mechanism of Yellowing: Carbonyl Formation during Hygrothermal Aging in a Common Amine Epoxy, *Polymers* 2018, 10 (9).
- [340] C. Bockenheimer, D. Fata, W. Possart, New Aspects of Aging in Epoxy Networks. I. Thermal Aging, *Journal of Applied Polymer Science* 2003, 91 (1).
- [341] V. B. F. Mathot, *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Carl Hanser Verlag, München, 1994, ISBN 3-446-17511-3.

- [342] K. Heinz,
Thermische und hydrothermische Alterung eines Epoxid-Aluminium-Verbundes,
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2003.
- [343] B. Mailhot, S. Morlat-Thérias, M. Ouahioune, J. L. Gardette,
Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin, 1,
Macromolecular Chemistry and Physics 2005, 206 (5), p. 575-584.
- [344] K. M. Adamow,
Einfluss von Wasser auf die Kohlenstoff/Epoxid-Polymermatrix Wechselwirkung,
Dissertation, Universität Bremen, Fachbereich 2 Biologie/Chemie, 2014.
- [345] S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, M. E. R. Shanahan,
Free/bound water absorption in an epoxy adhesive,
Polymer 2005, 46 (24), p. 10733-10740.
- [346] M. Gsell,
Einfluss des Wassers auf die mechanischen Eigenschaften von Epoxid-Bulkproben,
Masterarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2016.
- [347] C. Willstrand,
Alterung eines Epoxidklebstoffes an der Grenzfläche zu Luft und zu Metall,
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2007.
- [348] H. G. Carter, K. G. Kibler,
Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins,
Journal of Composite Materials 1978, 12 (2), p. 118-131.
- [349] A. Kick,
Wasser in Polyurethan: mechanische, thermische und chemische Wirkung,
Masterarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2019.
- [350] G. Job, R. Ruffler,
Physical Chemistry from a Different Angle Workbook: Exercises and Solutions,
Springer International Publishing, 2019, ISBN 9783030284916.
- [351] Wikipedia Die freie Enzyklopädie, Sättigung (Physik), 19-1-2021
[https://de.wikipedia.org/wiki/S%C3%A4ttigung_\(Physik\)](https://de.wikipedia.org/wiki/S%C3%A4ttigung_(Physik)).
- [352] E. Schmidt,
VDI-Wasserdampf Tafeln,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1968, ISBN 978-3-662-22843-2.
- [353] M. Meisberger,
Untersuchungen zur Diffusion von Wasser in Epoxiden,
Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2018.

- [354] T. Willian,
Wasserdiffusion in einem Zeolith-gefüllten Epoxid aus feuchter Luft,
Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2018.
- [355] T. Willian,
Physikalische Alterung eines Epoxid-Zeolith-Nanokomposits,
Masterarbeit, Universität des Saarlandes
Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren, Saarbrücken, 2019.
- [356] S. Weibel,
Wasserdiffusion in Epoxid mit und ohne Zeolithe,
Projektarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2017.
- [357] Dornbusch M., Christ U., Rasing R.,
Epoxidharze: Grundlagen und Anwendungen,
Vincentz Network, Hannover, 2015.
- [358] F. L. Jin, X. Li, S. J. Park,
Synthesis and application of epoxy resins: A review,
Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2015, 29, p. 1-11.
- [359] A. Meiser,
Alterung eines Epoxidklebstoffes im Bulk und in dünnen Schichten auf metallischen
Oberflächen,
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2003.
- [360] S. Etienne, L. David,
Introduction à la science physique des polymères: Cours et exercices corrigés,
Dunod, Paris, 2002, ISBN 2100581678.
- [361] G. W. Ehrenstein,
Polymer-Werkstoffe: Struktur-Eigenschaften-Anwendung,
Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2011, ISBN 9783446422834.
- [362] M. T. Shaw, W. J. MacKnight,
Introduction to Polymer Viscoelasticity,
Wiley, Hoboken, New Jersey, 2005, ISBN 9780471741824.
- [363] J. M. G. Cowie, V. Arrighi,
Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials,
CRC Press, Boca Raton, 2007, ISBN 9780849398131.
- [364] J. D. Ferry,
Viscoelastic Properties of Polymers,
John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1980, ISBN 978-0-471-04894-7.

- [365] T. Roths,
Rheologische Charakterisierung polymerer Materialien: Statistische Datenanalyse,
Modellbildung und Simulation,
Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2000.
- [366] Y. Wang,
Artificial Ageing of Polyurethane-Steel Adhesive Joints,
Masterarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2014.
- [367] F. R. Schwarzl,
Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren,
Springer, Berlin, Heidelberg, 2013, ISBN 9783642615061.
- [368] M. Johlitz,
Experimentelle Untersuchung und Modellierung von Maßstabeffekten in Klebungen,
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2008.
- [369] M. Mooney,
A Theory of Large Elastic Deformation,
Journal of Applied Physics 1940, 11 (9), p. 582-592.
- [370] R. S. Rivlin,
Large Elastic Deformations of Isotropic Materials,
G. I. Barenblatt, D. D. Joseph (Eds.),
Collected Papers of R.S. Rivlin: Volume I and II, Springer, New York, 1997, ISBN 978-1-4612-2416-7, p. 90-108.
- [371] T. J. Pence, K. Gou,
On compressible versions of the incompressible neo-Hookean material,
Mathematics and Mechanics of Solids 2014, 20 (2), p. 157-182.
- [372] W. Retting,
Bruchverhalten von Hochpolymeren,
Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere 1966, 210 (1), p. 54-63.
- [373] R. P. Townsend, E. N. Coker,
Introduction to Zeolite Science and Practice, Chapter 11 Ion exchange in zeolites,
H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen (Eds.),
Studies in Surface Science and Catalysis, Introduction to Zeolite Science and Practice,
Ed.137, Elsevier, Amsterdam, 2001, ISBN 0167-2991, p. 467-524.
- [374] E. Bosset,
Thermomechanisches Verhalten von Polyurethan-Aluminium Klebungen,
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2013.

- [375] E. M. Flanigen,
Introduction to Zeolite Science and Practice, Chapter 2 Zeolites and molecular sieves: An historical perspective,
H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen (Eds.),
Studies in Surface Science and Catalysis, Introduction to Zeolite Science and Practice, Ed.137, Elsevier, Amsterdam, 2001, ISBN 0167-2991, p. 11-35.
- [376] L. V. C. Rees, D. Shen,
Introduction to Zeolite Science and Practice, Chapter 13 Adsorption of gases in zeolite molecular sieves,
H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen (Eds.),
Studies in Surface Science and Catalysis, Introduction to Zeolite Science and Practice, Ed.137, Elsevier, Amsterdam, 2001, ISBN 0167-2991, p. 579-631.
- [377] G. T. Kerr,
Zeolite ZK-5: A New Molecular Sieve,
Science 1963, 140 (3574), p. 1412ff.
- [378] H. Pahlke,
Die Dynamik von Wasser in Zeolithen,
Dissertation, Technische Universität, Darmstadt, 2012.