

Synthese neuer funktioneller Polysulfid-Telechele und deren industrielle Applikation

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl. Chem. Silke Witzel
geboren am 18.10.1979 in Nordhausen

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Klemm
2. Gutachter: Prof. Dr. B. Ondruschka

Tag der öffentlichen Verteidigung: 14. März 2007

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung und Aufgabenstellung | 4 |
| 2 | Literaturübersicht | 6 |
| 2.1 | Thioplaste – Aliphatische Polysulfid-Polymere | 7 |
| 2.1.1 | Thioplast™ | 7 |
| 2.1.2 | EPS™ | 10 |
| 2.2 | Funktionelle Terminierung der Polysulfid-Polymere | 13 |
| 2.2.1 | Epoxidringöffnung | 13 |
| 2.2.2 | Addition von Mercaptanen an Doppelbindungen..... | 15 |
| 2.2.3 | Addition von Mercaptanen an α , β -ungesättigte Carbonyle.. | 16 |
| 2.2.4 | Umsetzung von Epoxiden zu Thiirananen (Episulfiden) | 18 |
| 2.3 | Reaktionsmechanismen zur Aushärtung | 20 |
| 2.3.1 | Polyaddition | 20 |
| 2.3.2 | Polykondensation | 22 |
| 2.3.3 | Photoinduzierte Addition von Thiol/ En – Systemen | 23 |
| 2.4 | Grundlagen der Kleb- und Dichtstoffe | 26 |
| 2.4.1 | Begriffsbestimmung | 26 |
| 2.4.2 | Abbinden von Kleb- und Dichtstoffen | 29 |
| 3 | Ergebnisse und Diskussion | 31 |
| 3.1 | Allgemeine Bemerkungen | 31 |
| 3.2 | Modifizierte epoxidierte Polysulfide | 32 |
| 3.2.1 | Synthese | 32 |
| 3.2.2 | Anwendung | 38 |
| 3.3 | Polysulfid-Polymere mit Amidterminierung | 49 |
| 3.3.1 | Synthese | 49 |
| 3.3.2 | Anwendung | 57 |
| 3.4 | Polysulfid-Polymere mit Silanalkoxyterminierung | 64 |
| 3.4.1 | Synthese | 64 |
| 3.4.2 | Anwendung | 70 |

| | |
|--|------------|
| 3.5 Polysulfid-Polymere mit Doppelbindung | 76 |
| 3.5.1 Synthese | 76 |
| 3.5.2 Anwendung | 79 |
| 3.6 Synthetisierte Modellverbindungen | 88 |
| 3.6.1 TPS - Modell (M1) | 88 |
| 3.6.2 APS – Modell (M2) | 91 |
| 3.6.3 Silanalkoxyterminierte Modellverbindung | 93 |
| 3.6.4 AIPS – Modell (M5 & M6) | 98 |
| 4 Zusammenfassung | 100 |
| 5 Experimentelle Untersuchungen | 104 |
| 5.1 Allgemeine Bemerkungen | 104 |
| 5.2 Synthese der Ausgangs- und Modellverbindungen | 106 |
| 5.3 Synthese der Polymere | 112 |
| 5.3.1 Silanterminierte Polysulfid-Polymere | 113 |
| 5.3.2 Modifizierte Epoxidterminierte Polysulfid-Polymere | 121 |
| 5.3.3 Amidterminierte Polysulfid-Polymere | 122 |
| 5.3.4 Allylterminierte Polysulfid-Polymere | 123 |
| 5.3.5 Acrylterminierte Polysulfid-Polymere | 125 |
| 5.4 Anwendung der funktionellen Polysulfid-Polymere | 127 |
| 5.4.1 Silanterminierte Polysulfid-Polymere (SPS) | 127 |
| 5.4.2 Thiiranterminierte Polysulfid-Polymere (TPS) | 129 |
| 5.4.3 Amidterminierte Polysulfid-Polymere (APS) | 137 |
| 5.4.4 Allylterminierte Polysulfid-Polymere (AIPS) | 141 |
| 5.4.5 Acrylterminierte Polysulfid-Polymere (AcPS) | 143 |
| 6 Literaturverzeichnis | 147 |
| 7 Abkürzungen | 152 |
| 8 Erläuterungen zum Anhang | 154 |
| 9 Publikationsliste | 155 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 10 | Danksagungen | 156 |
| 11 | Curriculum Vitae | 158 |
| 12 | Selbstständigkeitserklärung | 159 |

Anhang: CD-Rom

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Der Polymerchemiker steht mehr und mehr vor der Aufgabe, Netzwerke mit ganz bestimmten Eigenschaften wie Härte, Bruchdehnung oder Haftung zu synthetisieren. Meist ist dieses Ziel nur durch den Aufbau von Copolymeren aus mehreren Bausteinen zu lösen, wobei die Bausteine nicht statistisch, sondern in bestimmten Sequenzen angeordnet sein müssen. In der Praxis lässt sich ein solches Konzept am einfachsten verwirklichen, indem man eine oder auch mehrere Sequenzen zunächst separat präpolymerisiert. Anschließend werden die Präpolymere durch Additions- oder Kondensationsreaktion zu fertigen Polymeren umgesetzt. Ein derartiger Aufbau ist in seiner Vielfalt und Variationsfähigkeit fast unerschöpflich. Verfahrenstechnisch sind die Präpolymer-Verfahren attraktiv, weil die Unterbrechung des Polymeraufbaus auf einer niedrigviskosen Vorstufe vor allem für den Kunststoff-Verarbeiter vorteilhaft ist. Als eine beispielhafte Auswahl sollen hier die Silikonharze, Epoxidharze und Polysulfide angeführt werden [1].

1927 erfand Dr. J. C. Patrick den Polysulfid-Kautschuk [2]. Dieser erste synthetische Kautschuk war ein Nischenprodukt, das hauptsächlich für Schläuche, Matten und Textilbeschichtungen auf Grund seiner exzellenten Chemikalienbeständigkeit eingesetzt wurde. Der kommerzielle Durchbruch wurde mit der Entwicklung der flüssigen Polysulfid Typen 1941/42 erzielt [3]. Von 1945 bis 1950 wurden in Greiz unter dem Handelsnamen „Perithiokol“ Polysulfid-Kautschuke produziert. Die Produktion der flüssigen Polysulfid Typen („Thioplast“) begann 1963 [4].

Augenblicklich gibt es noch 4 Produzenten von flüssigen Polysulfiden, welche den weltweiten Bedarf von 30.000 t pro Jahr bedienen. Die Materialien, basierend auf flüssigen Polysulfid-Polymeren, genießen große Akzeptanz in vielen Industrien wie zum Beispiel in der Bauindustrie, in der Flugzeugindustrie, der Marine und ganz besonders in der Isolierglasindustrie.

Da jedoch diese Polysulfide mit einer immensen Geruchsbelastung einhergehen und stetiger Bedarf nach Nutzung weiterer Härtungsmechanismen und Härtungsreagenzien besteht, sind neue Funktionalisierungen dieser Polymere erforderlich geworden. Erste kommerzielle Modifikationen stellen die

epoxidterminierten Polysulfid-Polymere (EPS™) dar; diese Polymere sind nicht auf den Gebrauch von Schwermetalloxiden angewiesen, sondern können vorwiegend mit Aminen gehärtet werden. Weitere neue Funktionalisierungen von Polysulfid-Polymeren sowie die Untersuchung in technischen Anwendungen beschreibt die vorliegende Promotionsarbeit (Abb. 1.1).

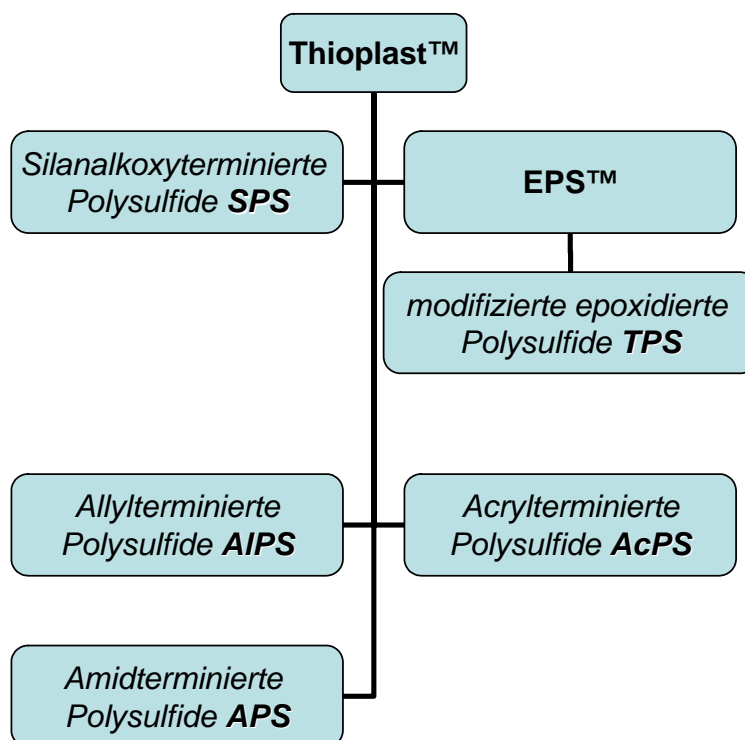


Abb. 1.1: Darstellung der neuen funktionalisierten Polysulfid-Polymere

So wurden im Rahmen dieser Arbeit silanalkoxyterminierte Polysulfide **SPS** hergestellt, die MS-Polymer-Produkten (MS = modifiziertes Silan) entsprechen. Diese wurden Mitte der Siebziger Jahre entwickelt und gehören zur Familie der reaktiven einkomponentigen Dichtstoffe (1K-Dichtstoffe). Unter silan-modifizierten Polymeren werden Polymere verstanden, die hydrolysierbare (vernetzbar) Silangruppen tragen, deren Hauptkettenstruktur jedoch nicht ausschließlich aus Siloxanketten wie bei Siliconen besteht. MS-Polymere weisen - bei meist primerlosen Haftung auf vielen Untergründen wie Metalle, Gläser und Kunststoffen - eine hohe UV- und Witterungsstabilität sowie eine hohe Elastizität auf. Ziel hierbei soll die Kombination der Chemikalienbeständigkeit der Polysulfide mit den guten Hafteigenschaften der Silanendgruppe und der Härtung durch Luftfeuchtigkeit mittels Polykondensation sein.

Basierend auf den Thioplast EPS-Polymeren wurde das modifizierte epoxidterminierte Polysulfid **TPS** entwickelt. Dieses verfügt über eine höhere Reaktivität, was gleichbedeutend ist mit einer verkürzten Topfzeit und bessere Hafteigenschaften als das bisher kommerzielle aliphatische EPS-Harz EPS 25.

Die Nachteile der Nutzung von Aminen (störender Geruch und Gesundheitsschädlichkeit der Amine) zur Härtung von Epoxid- bzw. EPS-Harzen soll mit der Synthese von amidterminierten Polysulfiden **APS** beseitigt werden. Dieses Polymer übernimmt die Funktion des Härters in entwickelten Formulierungen von epoxidterminierten Harzen bzw. der neuen modifizierten epoxidterminierten Polysulfiden.

Ferner wurden allyl- und methacrylterminierte Polysulfide (**AIPS** bzw. **AcPS**) entwickelt, die Zugriff auf UV-Härtungsmechanismen ermöglichen. Diese Option der Härtung gab es bisher noch nicht. Die genutzten Reaktionsarten zur Polymersynthese werden im Abschnitt 2 genauer beschrieben.

Neben der Synthese dieser Präpolymere beinhaltet diese Dissertation überdies die Präparation neuartiger Modellverbindungen sowie die Anwendung der neuen Polymere in Form von entwickelten Formulierungen. Die Herstellung der Modellverbindungen ist deshalb erforderlich, um spektroskopische Untersuchungen von Verbindungen mit definierten Molmassen durchzuführen; bei den Polysulfid-Polymeren handelt es sich um technische Produkte. Modellverbindungen erleichtern die Aufklärung von Strukturelementen wie z. Bsp. Endgruppen. Ebenfalls ist es aufschlussreich, den Einfluss der Polymerkette auf die Reaktivität funktioneller Gruppen zu untersuchen.

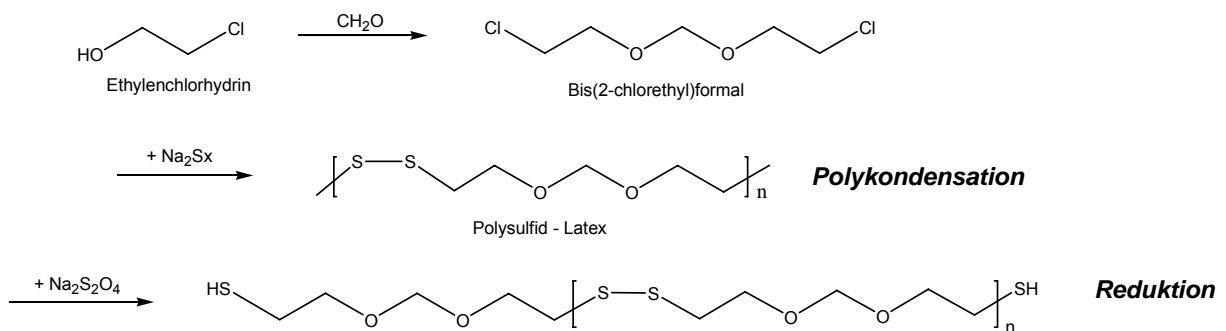
Durch die vier neuen funktionellen Präpolymergruppen soll folgendes erreicht werden: Vermeidung der Nachteile der Polysulfid-Polymere wie Geruch und den erforderlichen Einsatz von Primern, Anwendung alternativer Härtungsmechanismen und Erhöhung der Reaktivität kommerzieller Produkte.

2 Literaturübersicht

2.1. Thioplaste - Aliphatische Polysulfid-Polymere

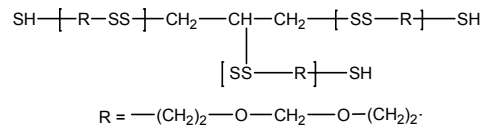
2.1.1 Thioplast™

Bereits seit 1963 werden in Greiz-Dörlau flüssige Polysulfide hergestellt. Flüssige Polysulfid-Polymere gehören zur Gruppe der aliphatischen Polysulfide, die in wässriger Dispersion durch Polykondensation von einem organischen Halogenid mit Alkalipolysulfid produziert werden (Schema 2.1).



Schema 2. 1: Synthese SH-terminierter Polysulfid-Polymere

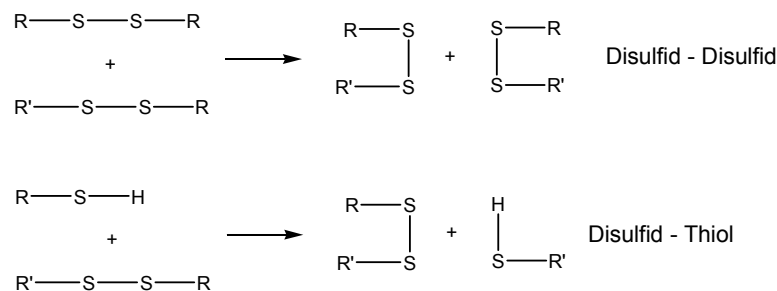
Durch Einführung eines trifunktionellen Co-Monomers als Vernetzungsmittel wird ein makromolekulares Netzwerk während der Synthese geformt. Durch reduktive Spaltung einzelner S-S-Bindungen des hochmolekularen Polysulfidnetzwerkes wird die gewünschte Kettenlänge eingestellt. Dabei werden die Disulfidgruppen in reaktive terminale Thiolgruppen umgewandelt. Abbildung 2.1 zeigt die Besonderheiten der flüssigen Polysulfide bezüglich ihrer molekularen Struktur.

Struktur - Eigenschaftsbeziehungen

- Formal- und Methylenbindungen: Flexibilität bei geringer Temperatur
- Trifunktionelle Verzweigung: Vernetzung/ elastische Deformation
- Disulfidbrücken: Austauschreaktionen, Spannungsrelaxation
~37 % Schwefel → hohe chemische Resistenz
- Thiol-Endgruppen: hoch reaktiv, S-S-Bindungen durch Härtung
- keine ungesättigte Bindungen: gute Witterungsbeständigkeit

Abb. 2. 1: Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Polysulfid-Polymeren

Eine besondere Fähigkeit der Polysulfide ist es Bindungen auszutauschen; die Reaktion ist basenkatalysiert [5].

**Schema 2. 2: Bindungsaustausch von Polysulfid-Polymeren**

Dieser Austausch tritt zwischen Disulfid-Disulfid und zwischen Thiol-Disulfid auf und führt zu Spannungsrelaxationen der gehärteten Polysulfide. Sobald auf das Material eine Belastung ausgeübt wird, würden diese Reaktionen es der internen Struktur erlauben, einem Ausgleich ohne physischen oder chemischen Schäden auszulösen zu erhalten [6].

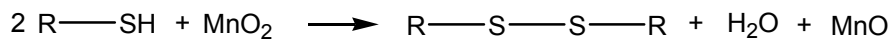
Bei Thioplast Chemicals GmbH & Co KG sind Polysulfid-Polymere in Bereichen von unter 1100 g/mol bis zu 6500 g/mol erhältlich. Sie unterscheiden sich neben Viskosität bzw. Molekulargewicht auch in der Verzweigung [7].

In dieser Arbeit wurden folgende Thioplast™ Typen verwendet:

Tab. 2. 1: Verwendete Thioplast Typen (TCP = Trichlorpropan)

| Thioplast™ Typ | G4 | G21 | G10 |
|----------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Mittleres Molekulargewicht | <1100 g/mol | 2100 - 2700 | 4400 - 4700 |
| Viskosität | Max. 1.3Pa*s | 10 – 20 Pa*s | 42 – 48 Pa*s |
| Vernetzer | 2 mol% TCP | 2 mol% TCP | 0 mol% TCP |

Die hochreaktiven terminalen Thiolgruppen können mittels der oxidativen Härtung oder Additionsreaktionen verknüpft werden. Die Vernetzung durch Oxidation ist die wichtigste Härtungsvariante. Als Oxidationsmittel werden anorganische (u. a. Mangan-(IV)-oxid oder Blei-(II)-oxid), organische (u. a. organische Peroxide) und gasförmige Vernetzer (Luft, Sauerstoff) genutzt, wobei die Härtung mit Mangan-(IV)-oxid industriell die größte Bedeutung hat [8].



Schema 2. 3: Härtungsreaktion

Mangan-(IV)-oxid gewährleistet eine Vernetzung ohne Schrumpfung und eine sehr gute chemische Resistenz und Witterungsbeständigkeit des gehärteten Produkts. Etwa 94 % der flüssigen Polysulfide werden in der Herstellung für Dichtungsstoffe verwendet, davon ca. 75 % bei der Isolierglas-Herstellung. Der allgemeine Aufbau einer solchen Isolierglasscheibe ist im nachfolgenden Bild dargestellt (Abb. 2.2).

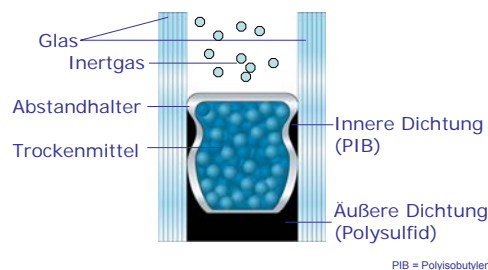


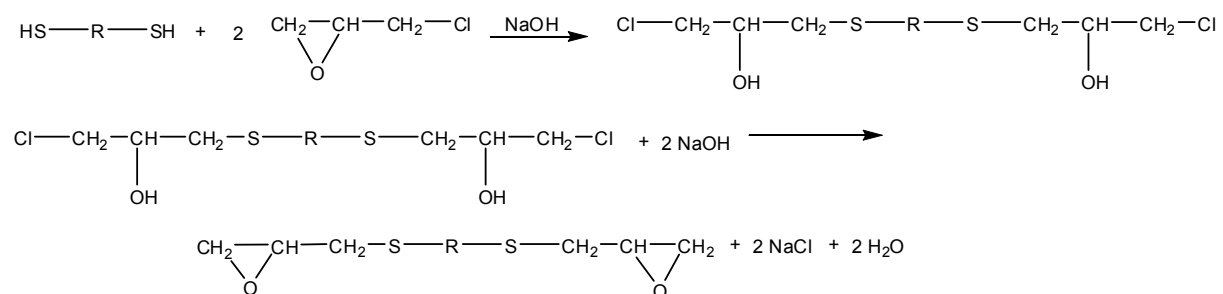
Abb. 2. 2: Aufbau eines Isolierglases

Diese Verwendung erklärt sich aus der Summe der positiven Eigenschaften der Polysulfid-Produkte: resistent gegen Alterung, Bewitterung und hohe Temperaturen, hochelastisch im Temperaturbereich von -40 bis +120 °C, gute chemische Resistenz und geringe Wasserdampf- und Gasdurchlässigkeit.

2.1.2 EPS™

Seit bekannt werden der Epoxidharze, basierend auf Bisphenoldiglycidylethern, hat man sich bemüht, maßgeschneiderte Materialien mit lenkbarer Flexibilität herzustellen. Man erkannte, dass Epoxidharze wie Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE) durch Verarbeitung mit flüssigen Thioplasten in dieser Hinsicht wirksam modifiziert werden können. Hierdurch erhöht sich ihre Flexibilität und Schlagfestigkeit [9]. EPS™ sind Polysulfid-Polymere mit terminaler Epoxidfunktion. Thioplast Chemicals bietet zwei Arten von epoxidierten Polysulfid-Polymeren an: aromatische und aliphatische EPS™ Harze mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften und Verhalten.

Schema 2.4 zeigt die Synthese der aliphatischen EPS™ Harze [10]. Die Synthese findet in zwei Stufen statt, wobei zunächst das oligomeres Dithiol mit Epichlorhydrin unter Ringöffnung reagiert. Ein zugefügtes Alkalihydroxid fungiert als Katalysator.

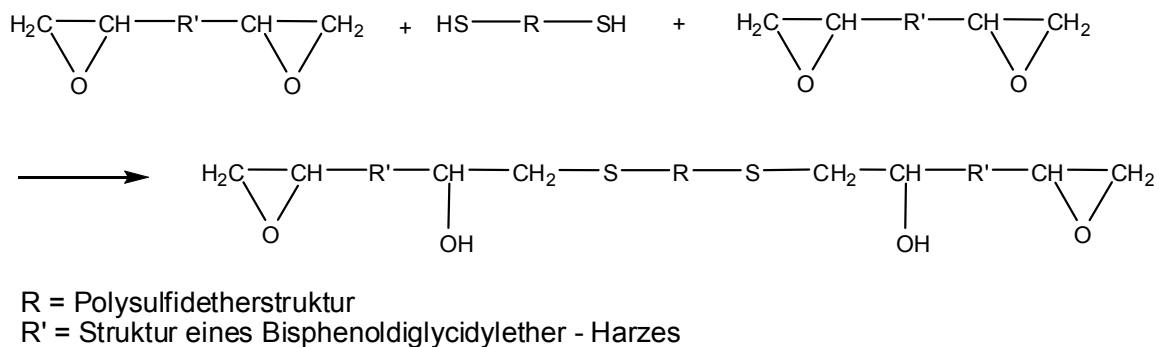


R = Polysulfidetherstruktur

Schema 2. 4: Synthese aliphatischer EPS-Polymere

In der zweiten Stufe erfolgt schließlich ein erneuter Ringschluss unter Abspaltung von Alkalichlorid, wobei Alkalihydroxid in stöchiometrischer Menge verbraucht und als Phasentransferkatalysator ein quartäres Amin eingesetzt wird. Als oligomeres Dithiol wird bei der Herstellung des aliphatischen EPS™-Typs EPS 25 der Thioplast-Typ G4 mit einer mittleren Molmasse von ca. 1100 g/mol genutzt.

Die Synthese der aromatischen EPS™ Typen wird im Schema 2.5 dargestellt [11]:

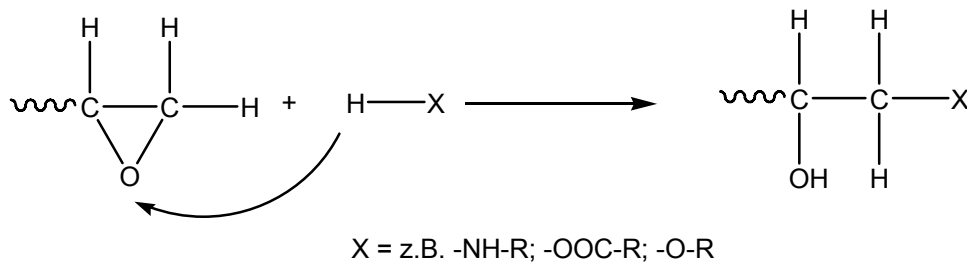


Schema 2. 5: Synthese aromatischer EPS-Polymere

Als Epoxidharz wird ein flüssiges und lösemittelfreies Epoxidharz eingesetzt, welches aus niedermolekularen Epoxidharzen auf der Basis von Bisphenol A und Bisphenol F besteht. Die Epoxidharz-Komponente wird hier im Überschuss eingesetzt, um eine vollständige Umsetzung der SH-Gruppen zu gewährleisten und ein epoxidterminiertes Präpolymer zu erhalten bzw. Vernetzungen zu verhindern. Der Thioplast-Typ G44 ($\bar{M}_n = 1100 \text{ g/mol}$) wird als Polysulfid Polymer bei der Produktion des aromatischen EPS™-Typs EPS 350 verwendet. Ferner wird bei der Synthese von EPS 70 noch ein bifunktionaler Reaktivverdünner in Form eines niedermolekularen Diglycidylethers zugesetzt.

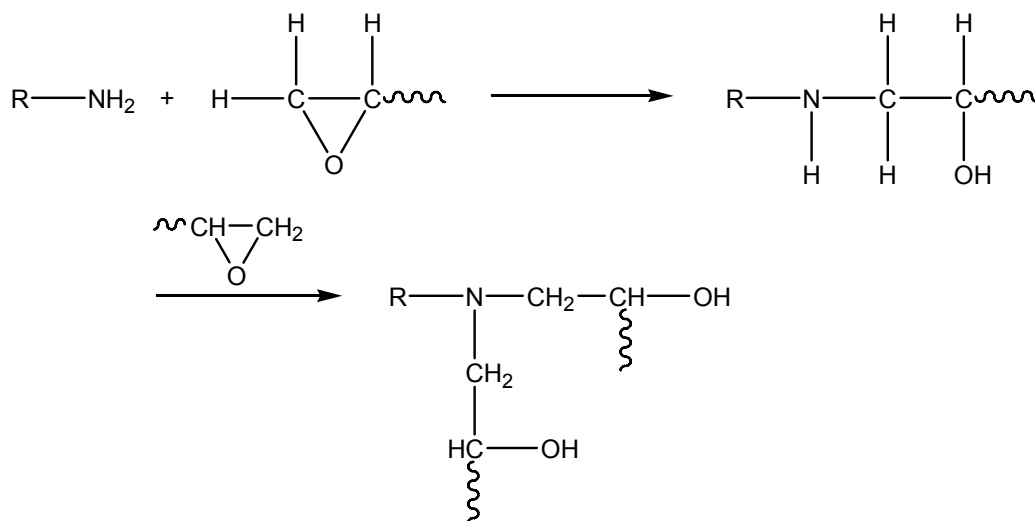
Die aliphatischen EPS™-Harze wurden u. a. für die Anwendung als Reaktivverdünner für Epoxidharze und für die aromatischen EPS™-Polymere eingesetzt. Weitere Verwendungen für EPS™-Harze sind Beschichtung im Bereich Korrosionsschutz, als Fußbodenbeschichtung oder als Klebstoff.

Gewöhnlich werden epoxidierte Polysulfide wie auch Epoxidharze mit Verbindungen ausgehärtet, die über ein bewegliches Wasserstoffatom verfügen. Dazu gehören insbesondere Amine, Carbonsäuren, Thiole und hydroxylhaltige Harze, wie z.B. Phenolharze. Die für Epoxidharze typischen Additionsreaktionen lassen sich auf das folgende einfache Reaktionsschema zurückführen (Schema 2.6) [12]:



Schema 2. 6: Additionsreaktion von Epoxidharzen

Der Epoxidring wird unter Ausbildung einer Hydroxylgruppe geöffnet, über die sich nunmehr ausbildenden freien Valenzen erfolgt die Addition der entsprechenden Molekülgruppe. Schema 2.7 zeigt die weitere Anlagerung einer Epoxidgruppe. Reaktionen an der OH-Gruppe erfolgen erst wenn dann, alles Amin-NH verbraucht ist.



Schema 2. 7: Härtingsreaktion von Epoxidharzen

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Polyaddition bei Epoxidharzen hängt in entscheidender Weise von der Beweglichkeit des an der Umlagerung beteiligten Wasserstoffatoms ab. Diese Acidität wiederum ist durch die Bindungsverhältnisse in der funktionellen Molekülgruppe bestimmt. Durch die chemische Struktur des Nukleophils gelingt es, schnell oder langsam ablaufende Reaktionssysteme und damit die Härtungsgeschwindigkeit des Reaktionssystems einzustellen.

2.2. Funktionelle Terminierung der Polysulfid-Polymere

2.2.1 Epoxidringöffnung

Der aufgrund seiner Winkelspannung sehr reaktive Epoxidring kann als Reagenz bei nukleophilen Substitutionen eingesetzt werden [13]. Auch durch Solvolyse ist eine Ringöffnung möglich [14].

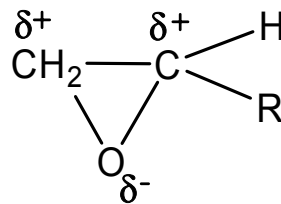
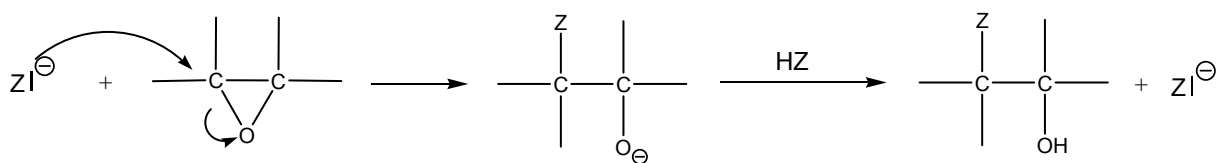


Abb. 2. 3: Epoxidring

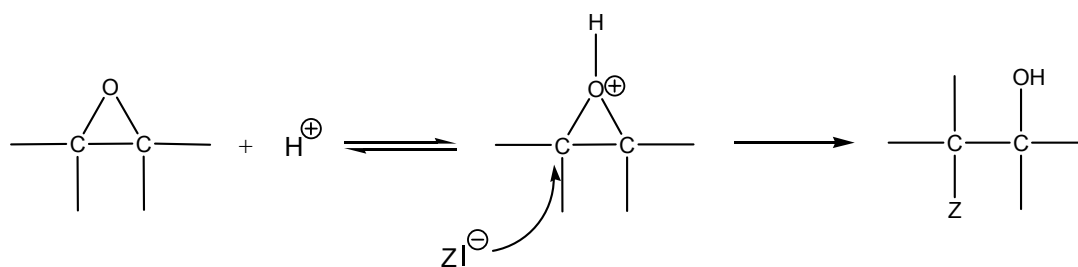
Im Falle von unsymmetrisch substituierten Epoxiden sind die beiden möglichen Angriffsstellen nicht äquivalent. Die Art des verwendeten Katalysators hat einen starken Einfluss auf das Verhältnis der entstehenden Produkte.

In der basenkatalysierten Substitution (Schema 2.8), in der das Nukleophil die treibende Kraft ist, erfolgt die Ringöffnung bevorzugt bzw. ausschließlich am weniger substituierten Kohlenstoffatom, da diese Bindung der angreifenden Spezies sterisch besser zugänglich ist [15].



Schema 2. 8: Basenkatalysierte Ringöffnung von Epoxiden

Dem gegenüber, lagert sich in der säurekatalysierten Ringöffnung (Schema 2.9) ein Proton an den Epoxy-Sauerstoff an, schwächt damit die C-O-Bindung und erleichtert die Bindungsspaltung.



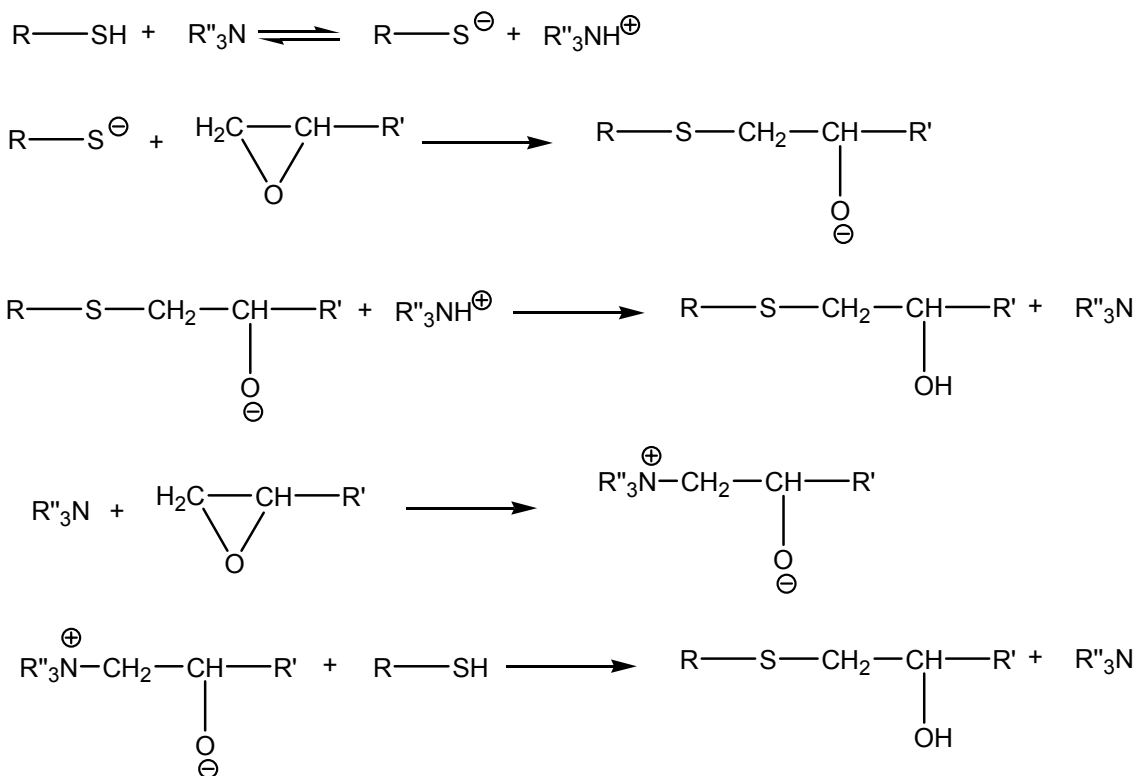
Schema 2. 9: Säurekatalysierte Ringöffnung

Hierbei werden zwei Fälle unterschieden.

Wenn die Bindungen im Übergangszustand noch relativ intakt sind, wird das Nukleophil aus den gleichen Gründen wie bei der basenkatalysierten Ringöffnung hauptsächlich am weniger substituierten Kohlenstoffatom angreifen.

Sind die Bindungen allerdings schon stark geschwächt, erfolgt der Bindungsbruch weitgehend am höher substituierten Kohlenstoffatom, da sekundäre und tertiäre Kohlenstoffatome leichter die positive Ladung des intermediär entstandenen Carbenium-Ions übernehmen und stabilisieren können als ein primäres [14]. Hier spielen also die elektronischen Faktoren eine wesentlich größere Rolle als die sterischen, auch da im Übergangszustand die basische Hydroxy-Austrittsgruppe und das schwache Nukleophil (z.B. Alkohol, Wasser) weit voneinander entfernt sind [15]. Dabei kann der ringöffnende Schritt monomolekular oder bimolekular sein [16].

Die Epoxidringöffnung kann durch eine Reihe von Nukleophilen erfolgen. Diese beinhalten u. a. Sauerstoffverbindungen (Wasser, Alkohole), Stickstoffverbindungen (Amine und Aminderivate) und Schwefelverbindungen [17]. Schema 2.9 zeigt den Mechanismus der basisch katalysierten Epoxidringöffnung mit Mercaptanen [18].

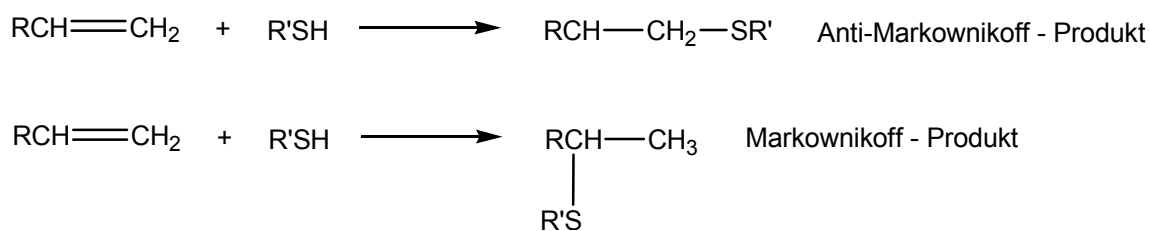


Schema 2. 10: Basenkatalysierte Ringöffnung mit Mercaptanen

Durch ein tertiäres Amin wird zunächst das Mercaptid-Ion gebildet, welches dann als Nucleophil den Epoxidring angreift. Alternativ kann eine nucleophile Katalyse stattfinden, in der zuerst das Amin mit dem Epoxid ein reaktives Zwischenprodukt bildet, welches dann mit dem Mercaptan in einer nucleophilen Substitution reagiert.

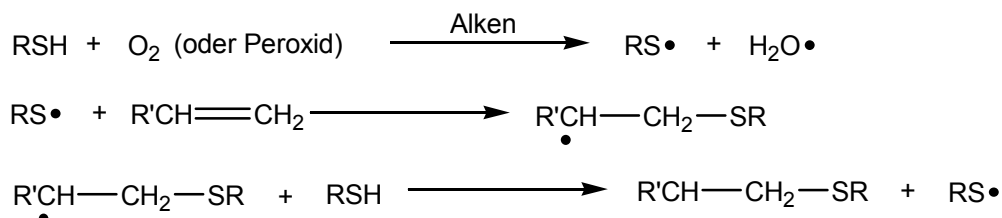
2.2.2 Addition von Mercaptanen an Doppelbindungen

Die Addition von Mercaptanen an unsymmetrisch substituierte Doppelbindung (Schema 2.11) führt entweder zu Markownikoff- oder Anti-Markownikoff-Produkten [19].



Schema 2. 11: Addition von Mercaptanen an Doppelbindungen

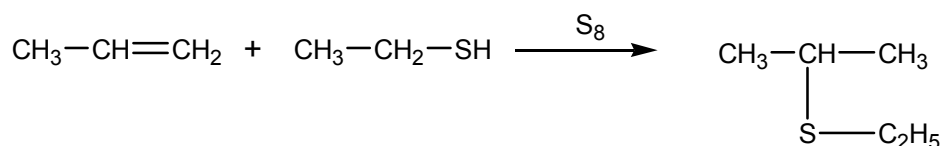
Es ist bekannt, dass die Anti-Markownikoff-Produkte entstehen, wenn die Addition durch Sauerstoff oder Peroxide katalysiert wird. Beschleunigt wird die Reaktion durch Sonnenlicht [20]. Schema 2.12 macht deutlich, dass es sich hierbei um eine radikalische Kettenreaktion handelt [20]:



Schema 2. 12: Radikalische Addition von Mercaptanen an Doppelbindungen

Im sauren oder basischen Medium (ohne Radikalbildner) führt die Addition über ionische Zwischenstufen meist zum regulären Markownikoff-Produkt. Anti-Markownikoff-Addukte treten aber auch auf, wenn sterische Hinderungen eine andere Addition verhindern [21].

Schema 2.13 zeigt eine durch Schwefel katalysierte Addition von Mercaptanen an Olefinen, die zu einem Markownikoff-Produkt führen [22]:



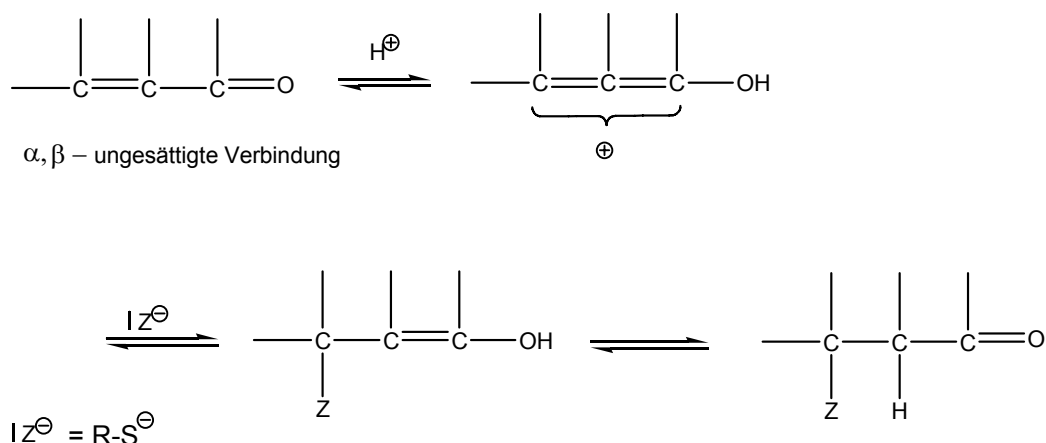
Schema 2. 13: Schwefel katalysierte Addition von Mercaptanen

2.2.3 Addition von Mercaptanen an α , β -ungesättigte Carbonyle

Durch elektronenliefernde Substituenten wird eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung im Falle einer elektrophilen Reaktion aktiviert oder durch einen elektronenziehenden Substituenten, wie Carbonylgruppen, deaktiviert. Ein elektronenliefernder Substituent stabilisiert den Übergangszustand, der zum intermediären Carbenium-Ion führt, indem er die sich entwickelnde positive Ladung verteilt. Ein elektronenziehender Substituent dagegen erhöht die Energie des Übergangszustandes, indem er die positive Ladung verstärkt. Dieser Elektronenzug,

der die Reaktivität einer C-C-Doppelbindung gegenüber elektronensuchenden Reagenzien verringert, aktiviert gleichzeitig die Doppelbindung gegenüber elektronenreichen Reagenzien. Demzufolge sind Verbindungen wie α,β -ungesättigte Ketone, Carbonsäuren oder Carbonsäureester zur nukleophilen Addition befähigt, die bei einfachen Alkenen ungewöhnlich sind [13].

Die Anwesenheit der Carbonylgruppe beeinträchtigt nicht nur die Reaktivität der C-C-Doppelbindung bei der elektrophilen Addition, sondern beeinflusst auch die Orientierung der Addition. Die Addition an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen erfolgt so, dass sich das stabilste intermediäre Carbenium-Ion bildet. Jedoch ist das konjugierte System als Ganzes zu betrachten. In diesem Falle ist die Addition am Ende des konjugierten Systems bevorzugt, weil sie zu einem resonanzstabilisierten Carbenium-Ion führt (Schema 2.14). Im zweiten Additionsschritt lagert sich ein Anion an den β -Kohlenstoff des resonanzstabilisierten Ions an. Die Enolform wandelt sich dann in die tautomere Ketoform um.



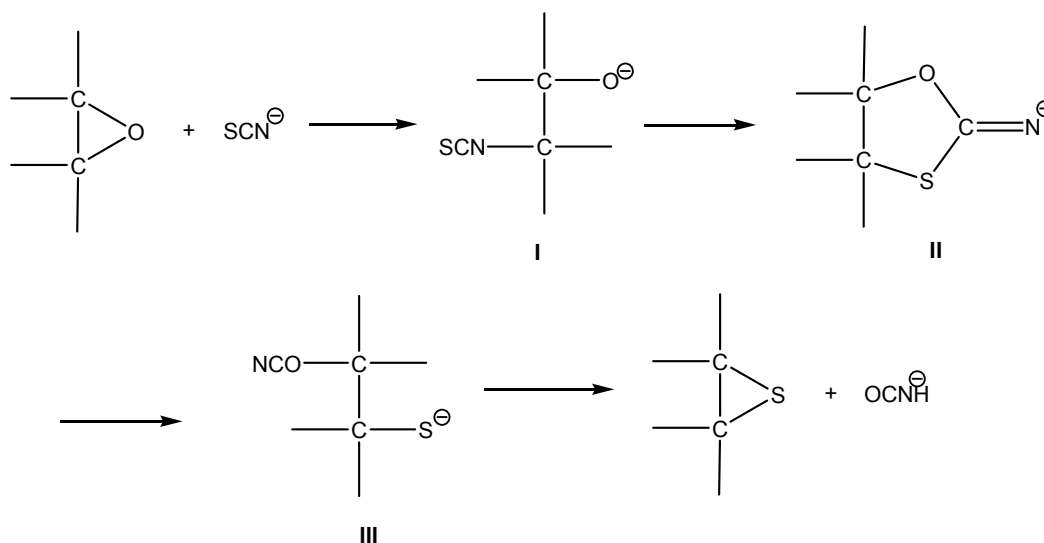
Schema 2. 14: Elektrophile Addition an α, β -ungesättigte Carbonylverbindungen

Bei der nukleophilen Addition von Thiolen an α,β -ungesättigte Carbonyle wird diese durch Basen wie Piperidin und Trimethylamin katalysiert, aber auch Alkalimetallalkanolate können eingesetzt werden [21].

2.2.4 Umsetzung von Epoxiden zu Thiiranen (Episulfiden)

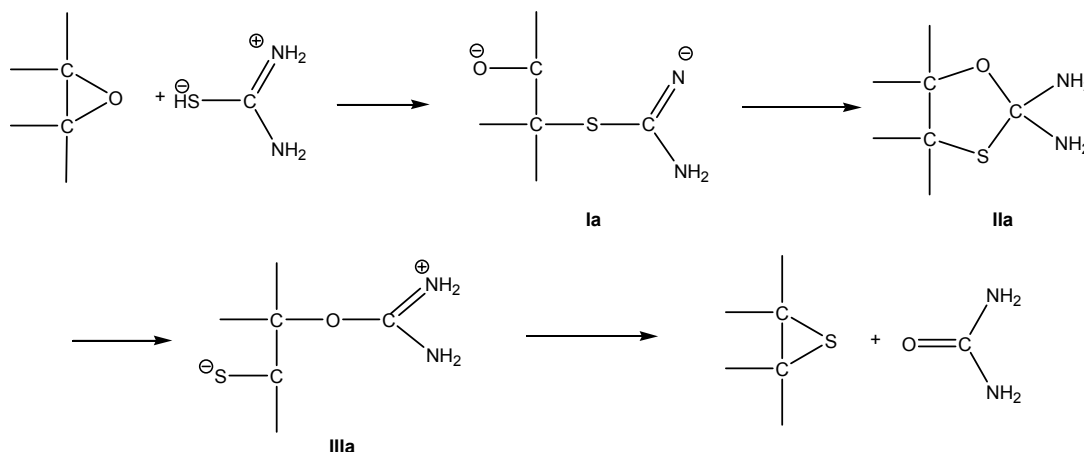
Der Ersatz von Sauerstoff in Oxiranen durch Schwefel unter Bildung von Thiiranen führt zu einer höheren Reaktivität des Dreiringes und somit zu einer leichteren Ringöffnung. Weiterhin verfügen Materialien basierend auf Episulfiden über eine geringere Polymerisationsschrumpfung [23]. Für eine Anwendung ist es interessant, dass die durch Ringöffnung gebildeten Thiolgruppen mit Metallen wie Gold, Kupfer oder Eisen reagieren und somit eine verstärkte Haftung auf Metallen erfolgt [24].

Die Schwefelanaloga der Epoxidverbindungen sind seit langem bekannt. Sie werden vorwiegend aus entsprechenden Epoxidverbindungen durch Umsetzung mit Thioharnstoff [25] oder mit anorganischen Thiocyanaten [26] erhalten. Schema 2.15 zeigt die jeweiligen Mechanismen.



Schema 2. 15a: Synthese von Episulfiden mit Thiocyanat-Anion

Die ersten zwei Reaktionsschritte erfolgen sehr rasch während die letzten zwei Schritte nur sehr langsam verlaufen. Die gesamte Reaktion verläuft unter Walden-Umkehr. Ein ähnlicher Reaktionsmechanismus wird für die Umsetzung mit Thioharnstoff diskutiert (Schema 2.15b) [26a].



Schema 2. 15b: Synthese von Episulfiden mit Thioharnstoff

Die Ausbeuten sind im Allgemeinen relativ niedrig; lange Reaktionszeiten, schwierige Aufarbeitungsabläufe, wässrige Reaktionsbedingungen und die Bildung polymerer Nebenprodukte erforderten die Entwicklung neuer und effizienterer Methoden. Zum einen wurden bekannte Reaktionen durch Einsatz verschiedener Katalysatoren wie Silicagel, organische Bismut(III)-Salze oder organische Säuren modifiziert [27]. Zum anderen wurden neue schwefelhaltige Reagenzien wie 3-Methylbenzothiazol-2-thion [28], Phosphinsulfid [29] oder Dimethylthioformamide [30] zur Synthese von Thiirane eingesetzt. Neben niedermolekularen Thiirane sind in der Literatur auch hochmolekulare Thiirane bekannt. Hierbei seien u. a. die Arbeiten von J. P. Bell erwähnenswert [23, 24, 31]. In seinen Arbeiten wurden schnell härtende Epoxy-Episulfid-Harze basierend auf Bisphenol-A-Diglycidylether-Harzen (BADGE) entwickelt. In den oben genannten Arbeiten wurden Thiiranausbeuten von ca. 50 bis 75 % erreicht, d.h. es wurden meist Gemische von Epoxid- und Thiiranterminierten Polymeren erhalten.

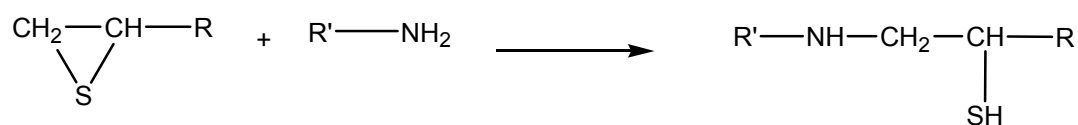
2.3 Reaktionsmechanismen zur Aushärtung

Im folgenden Abschnitt werden die Reaktionsmechanismen diskutiert, die zur Aushärtung bzw. Vernetzung der synthetisierten Polymere genutzt werden. Dazu gehören die Polyaddition (Härtung der modifizierten Epoxid- und der Amid-Polysulfid-Polymere), die Polykondensation (Härtung der silanmodifizierten Polysulfid-Polymere) und die Photoaddition (Härtung der acryl- und allylterminierten Polysulfid-Polymere).

2.3.1 Polyaddition

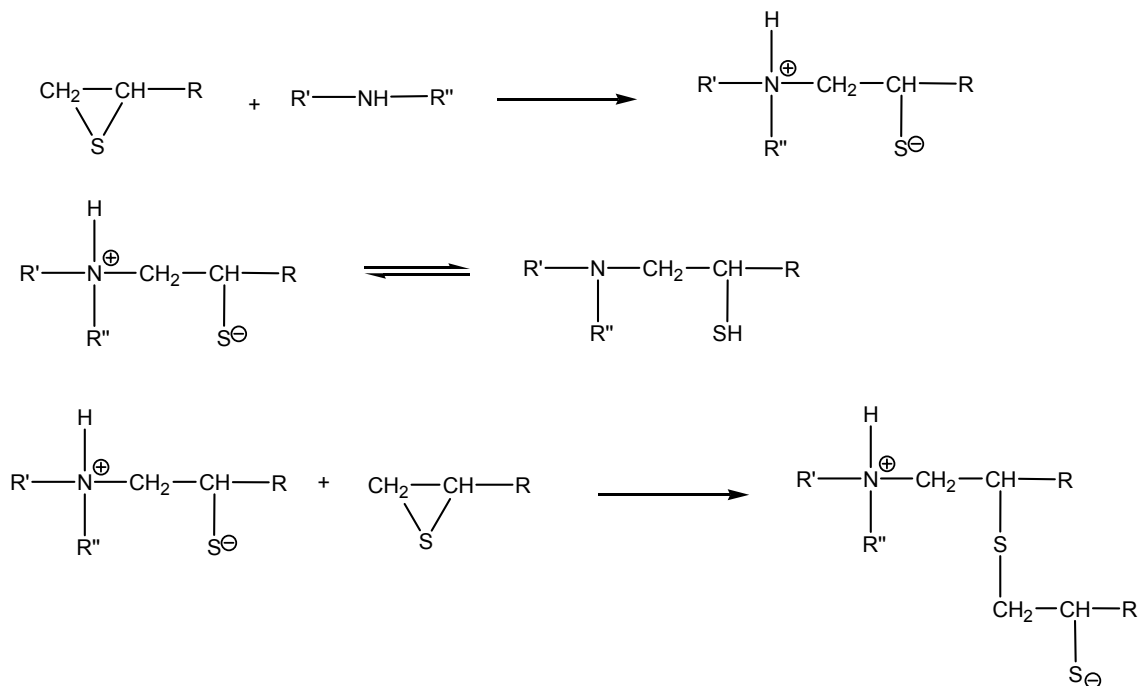
Zu den wichtigsten Vertretern für Polyadditionspolymere zählen Epoxidharz- und Polyurethansysteme [12].

Da im Abschnitt 2.1 der Mechanismus der Epoxidringöffnung bereits erläutert wurde, soll hier der Mechanismus der Härtung von Episulfiden mit Aminen erörtert werden. Episulfide nehmen, wie ihre entsprechenden Epoxide, an Ringöffnungen teil [32]. Die Addition zu asymmetrischen Episulfiden schließt eine „normale“ Ringöffnung ein – ein nukleophiler Angriff am primären Kohlenstoffatom der terminalen Episulfidgruppe (Schema 2.16) [23].



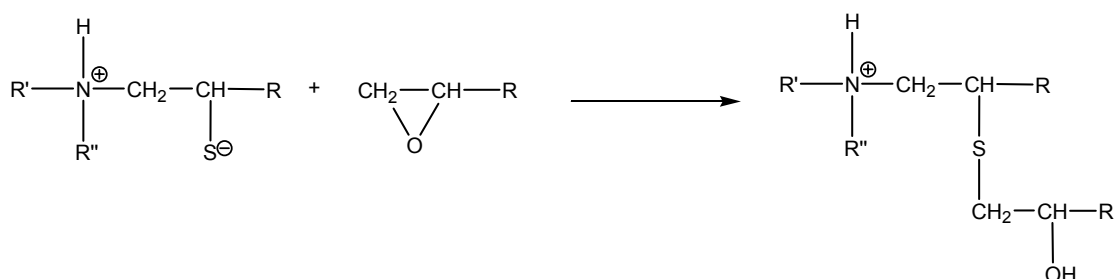
Schema 2. 16: Härtung von Episulfiden

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit sinkender Basizität des Amins und mit sterischer Hinderung ab. Ku und Bell postulierten, dass das nach der Ringöffnung gebildete Mercaptid-Ion stabil ist [32]. Der dazugehörige Reaktionsmechanismus ist im Schema 2.17 dargestellt.



Schema 2. 17: Reaktionsmechanismus der Episulfid-Amin-Reaktion

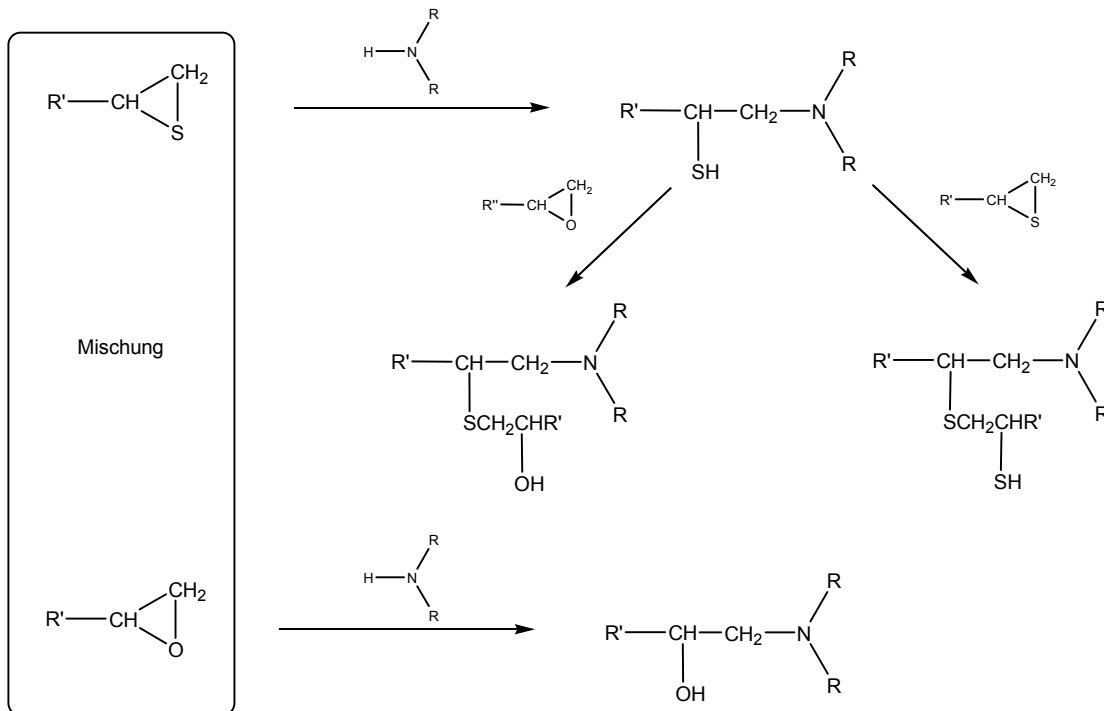
Darüber hinaus kann das Schwefelanion den Epoxidring angreifen (Schema 2.18).



Schema 2. 18: Reaktion von Schwefelanion mit Epoxidring

Zusammenfassend müssen deshalb sowohl die ringöffnende Addition als auch die Episulfid-Homopolymerisation betrachtet werden.

Tsuchida und Bell [24] untersuchten Epoxid/Episulfidharz-Systeme und deren Anwendung. Sie bewiesen die diskutierten Reaktionsmechanismen durch den Einsatz von Modellverbindungen und spektroskopischer Methoden wie ¹³C-NMR, FT-IR und GPC (Schema 2.19).



EPOMO: 2,3-Epoxypropylphenylether; DBA: Dibutylamin; EPIMO: 2,3-Epithiopropylphenylether;
Verhältnis EPOMO/EPIMO/DBA = 46/54/100

Schema 2. 19: Auftretende Reaktionen bei der Episulfid/Epoxid-Härtung

Neben primären Aminen können noch Säureanhydride, tertiäre Amine (einschließlich Mannich-Basen) und primäre-sekundäre Polyamine als Härterkomponente eingesetzt werden [31d].

2.3.2 Polykondensation

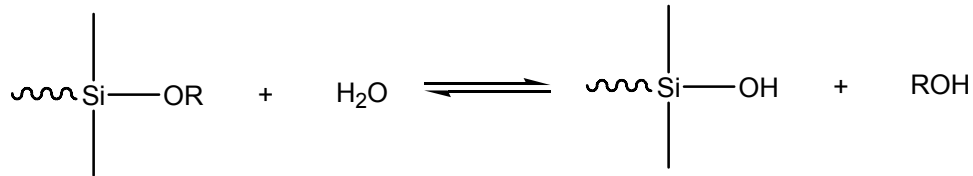
In dem folgenden Abschnitt wird sich, da in dieser Arbeit nur silanmodifizierte Polysulfid-Polymere zur Polykondensation gebracht werden, auf die Diskussion der Polykondensation von silanmodifizierten Polymeren beschränkt.

Verbindungen, die durch Kondensation bei Raumtemperatur gehärtet werden, wie Silane oder Silicone, sind als RTV-Verbindungen (RTV – Raum-Temperatur-Vernetzung) bekannt. Erfolgt die Härtung (Abbindevorgang) bei Raumtemperatur durch Luftfeuchtigkeit handelt es sich um RTV-1-Systeme (Einkomponenten-RTV-Systeme). Während des Aushärtungsvorganges werden Abspaltprodukte frei, bei reinen Siliconen handelt es sich z.B. um Methanol, Essigsäure oder Amine [33]. RTV-2-Systeme (Zweikomponenten-RTV-Systeme) finden insbesondere

Anwendung, wo die RTV-1 Systeme aufgrund zu geringer Luftfeuchtigkeit oder zu großer Schichtdicken nicht mehr oder zu langsam aushärten.

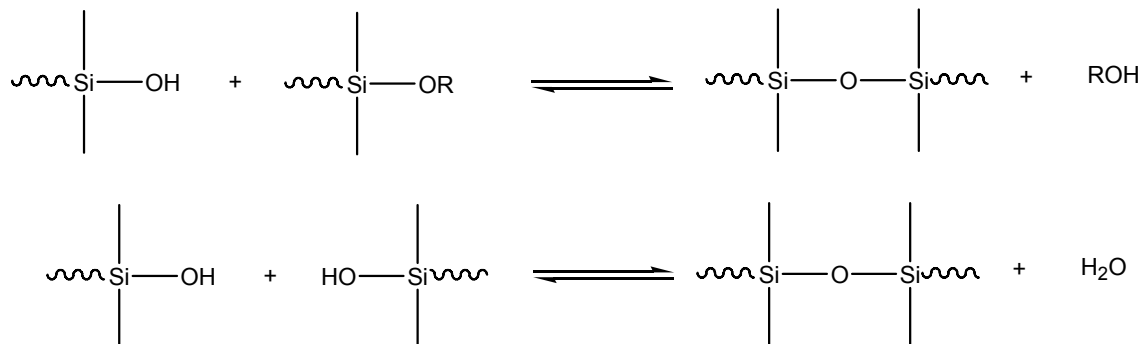
Die Vernetzung von Alkoxysilanendgruppen erfolgt in zwei Stufen [33]:

a) Hydrolyse der Alkoxysilangruppen am Präpolymer



Schema 2. 20: Hydrolyse der Alkoxysilangruppen

b) Kondensation der Silanol-Endgruppen verschiedener Präpolymere miteinander

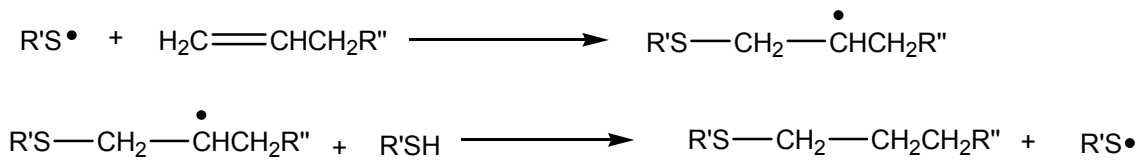


Schema 2. 21: Kondensation der Silanol-Endgruppen

Meist werden Alkoxysilangruppen verwendet, bei denen $R = \text{CH}_3$ ist, damit lassen sich relativ hohe Reaktivitäten erzielen. Nur in speziellen Fällen kann $R = \text{C}_2\text{H}_5$ sein, denn damit erhält man signifikant niedrigere Reaktionsgeschwindigkeiten. Will man eine lineare Polykondensation erreichen, verwendet man Endgruppen mit nur je zwei hydrolysierbaren Stellen. Zusätzlich werden zur Aushärtung noch Metallkatalysatoren wie Organozinn- oder Organotitaniumverbindungen zugesetzt, um eine komplette Vernetzung zu gewährleisten [34].

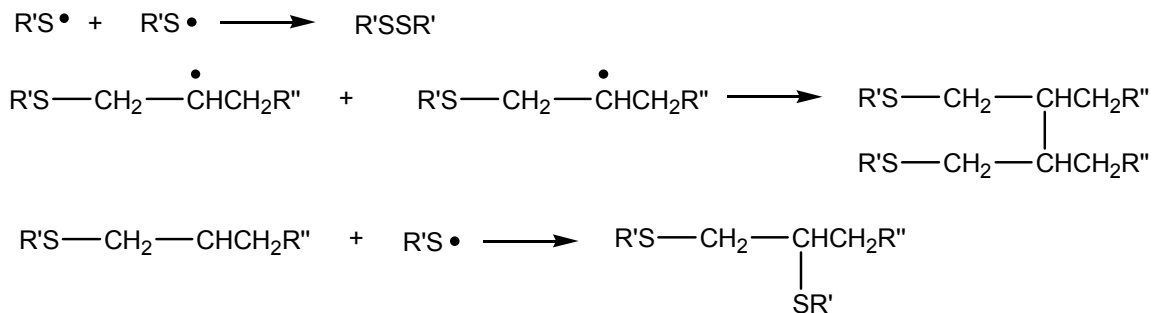
2.3.3 Photoinduzierte Addition von Thiol/En - Systemen

Die photoinduzierte SH/En-Polyaddition ist gut bekannt [35]. Diese Reaktion verläuft rasch unter UV-Bestrahlung in Gegenwart eines geeigneten Photoinitiators zu Polymeren. Die Polymerbildung wird als Kombination einer Radikaladdition und einer Kettenübertragung beschrieben, wobei die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion durch den langsamen Radikaladditionsschritt bestimmt wird (Schema 2.22) [36].



Schema 2. 22: Radikaladdition

Abbruch erfolgt durch Radikalrekombinationen:



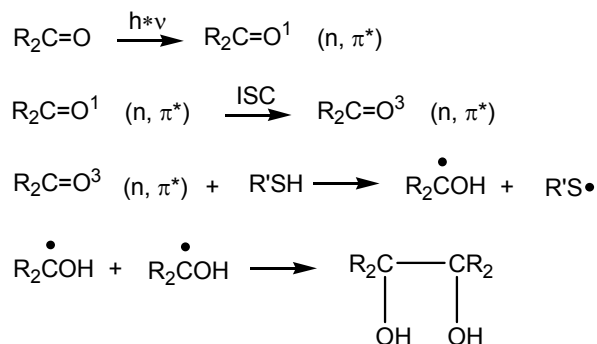
Schema 2. 23: Abbruchreaktionen

Für die Härtung solcher Systeme haben sich drei Klassen von Photoinitiatoren als besonders effektiv erwiesen:

1. Aromatische Ketone
2. Triarylphosphine bzw. -phosphite
3. Benzoinether

Am häufigsten werden aromatische Ketone, insbesondere Benzophenon, verwendet. Es wird diskutiert, dass ihre Initiierungseffektivität von ihrer Absorption bei der relevanten Wellenlänge abhängt und in keiner Beziehung zur Triplettenergie oder Triplettlebensdauer steht. In Abhängigkeit von der Sensibilisatorkonzentration durchläuft die Polymerisationsgeschwindigkeit ein Maximum, da bei höheren Konzentrationen der Sensibilisator mehr oder minder als Filter zu wirken beginnt, d.h. die Eigenabsorption überwiegt, und möglicherweise erfolgt auch Selbstlöschung [35a].

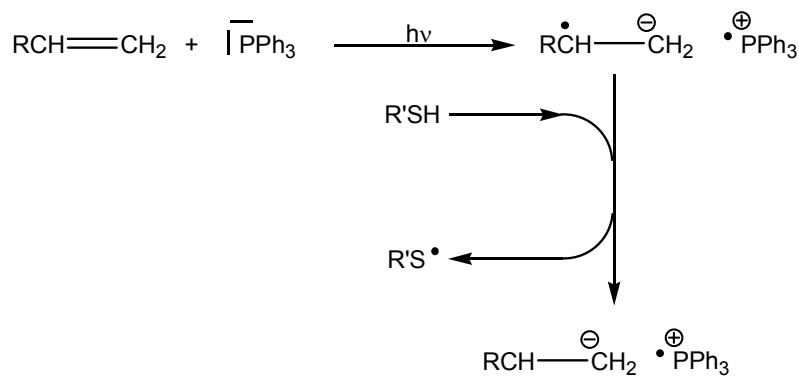
Nach Morgan *et al.* [35a] wird folgender Mechanismus angenommen:



Schema 2. 24: Photoinduzierter Zerfall von Benzophenon

Hierbei gibt die Anregung des Sensibilisators durch Lichtabsorption in den Singulettzustand, gefolgt von einem Intersystem Crossing (ISC), ein photochemisch reaktives (n, π^*) -Triplet, das durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus dem Thiol Ketyl- und Thiylradikale erzeugt. Zumindest einige der Ketylradikale dimerisieren dann unter Bildung des korrespondierenden Pinakolderivats, während sich die Thiylradikale nach genanntem Kettenmechanismus an das Polyen addieren.

Neben aromatischen Ketonen können wie bereits erwähnt auch Triarylphosphine als Initiator wirken. Nach Morgan *et al.* [35a] wird ein Mechanismus über einen Charge-Transfer-Komplex angenommen (Schema 2.25):



Schema 2. 25: Photoinduzierte Addition, initiiert von Triarylphosphinen

Neben aromatischen Ketonen haben sich Benzoinether als ebenso effektive Initiatoren für photochemische Addition von Thiolen an ungesättigte Verbindungen erwiesen. Hier soll besonders 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (DMPA; Benzildimethylketal) erwähnt sein [37].

2. 4. Grundlagen der Kleb- und Dichtstoffe

Da die Anwendung der synthetisierten Polysulfid-Polymere ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit ist, wird in diesem Abschnitt ein Überblick über die Grundlagen der Kleb- und Dichtstofftechnik gegeben. Zunächst sollen hier verwendete Begriffe eingeführt werden.

2.4.1 Begriffsbestimmung

Klebstoffe

Klebstoffe sind nichtmetallische Stoffe, die Füge­teile durch Flächenhaftung (Adhäsion) und innere Festigkeit (Kohäsion) verbinden können. Als Kleben bezeichnet man das Fügen gleicher oder ungleicher Werkstoffe unter Verwendung eines Klebstoffs. Klebstoffe werden in einem fließfähigen Zustand appliziert, sie benetzen Substrate (Füge­teile) und binden danach physikalisch oder chemisch ab (sie verfestigen). Unter Adhäsion versteht man die Haftwirkung zwischen einer festen Grenzfläche und einer zweiten Phase; Kohäsion ist die Bezeichnung für den Zusammenhalt von Stoffen. Die Kohäsion ist somit ein Sonderfall der Adhäsion, bei der gleichartige Teilchen aneinander haften. Abbildung 2.4 zeigt eine Unterteilung der Klebstoffe in Haftklebstoffe, Schmelzklebstoffe und Strukturklebstoffe hinsichtlich ihrer Adhäsion bzw. Kohäsion. Strukturelles Kleben beschreibt eine durch Kleben mögliche, dauerhafte konstruktive Gestaltung mit hoher Festigkeit bzw. Steifheit. Aus Abbildung 2.4 ist ersichtlich, dass die Anforderungen an strukturelle Klebstoffe gemäß der Haftung sehr groß sind, während Haftklebstoffe eine wesentlich geringere Haftung aufweisen müssen [38].

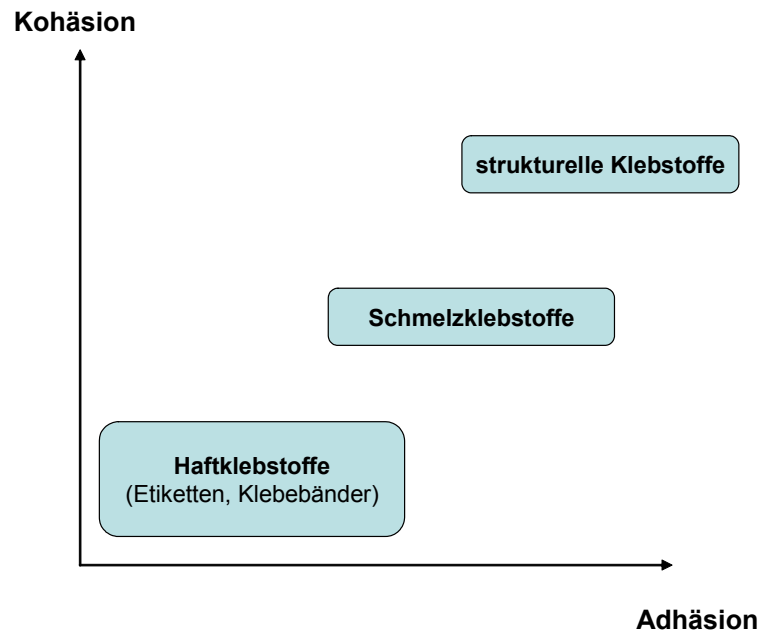


Abb. 2. 4: Unterteilung der Klebstoffe

Dichtstoffe

Ein Dichtstoff ist ein Werkstoff zur Abdichtung von Fugen. Eine Fuge ist ein beabsichtigter oder toleranzbedingter Raum zwischen Bauteilen; eine Dichtstofffuge ist in der Regel viel breiter als eine Klebefuge (der Zwischenraum zwischen zwei Klebflächen). Unter Dichtstoffen werden pastöse Materialien, die in der Fuge zu mehr oder weniger festen Materialien abbinden, verstanden. Dichtstoffe sollen dafür sorgen, dass z.B. fertigungs- und montagebedingte Trennstellen an Bauteilen gleichartiger oder unterschiedlicher Materialzusammensetzung undurchdringlich sind im Hinblick auf:

- Gase
- Flüssigkeiten
- Feststoffe (z.B. Staub)
- Energieverluste
- Lärm

Abgebundene Dichtstoffe übertragen in der Praxis nur geringe Kräfte zwischen den abgedichteten Teilen. Ein fester Dichtstoff hat somit neben seiner Elastizität auch einen mehr oder weniger ausgeprägten plastischen Anteil [38].

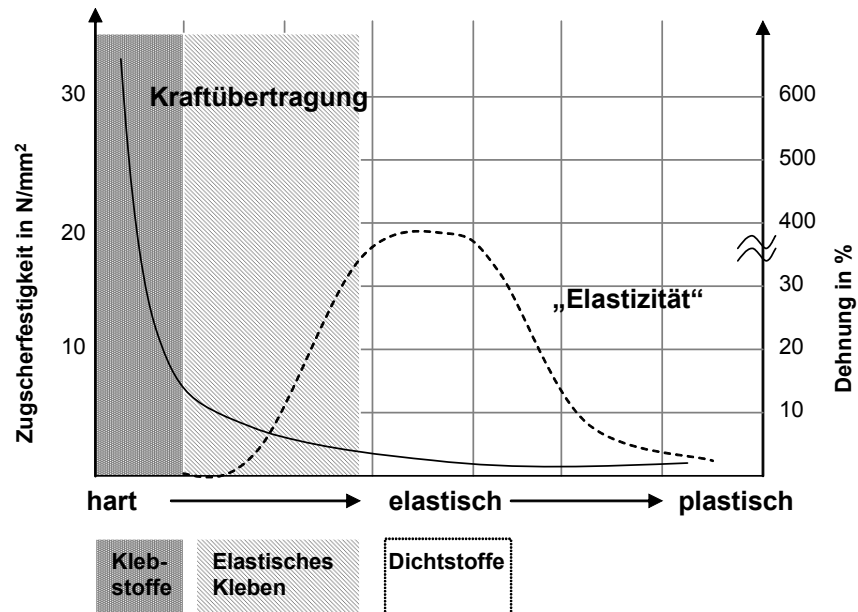


Abb. 2. 5: Abgrenzung der Kleb- und Dichtstoffe

Abbildung 2.5 zeigt die Abgrenzung der Kleb- und Dichtstoffe. Es ist ersichtlich, dass die plastischen Dichtstoffe keine hohe Elastizität aufweisen. Weiterhin besteht ein inverser Zusammenhang zwischen der hohen Zugfestigkeit der (Struktur-)Klebstoffe, verbunden mit einer geringen Elastizität und der äußerst geringen Zugfestigkeit (Haftfestigkeit) der plastischen Produkte, die bei niedriger Elastizität jedoch Reißdehnungen von mehreren Hundert bis Tausend % aufweisen können [39].

Klebdichtstoffe

Klebdichtstoffe bilden einen wichtigen Übergangsbereich zwischen Kleb- und Dichtstoffen. Abbildung 2.6 zeigt eine Verdeutlichung der Abgrenzung zwischen Kleb-, Klebdicht- und Dichtstoffen anhand des Spannungs-Dehnungsverhaltens [38].

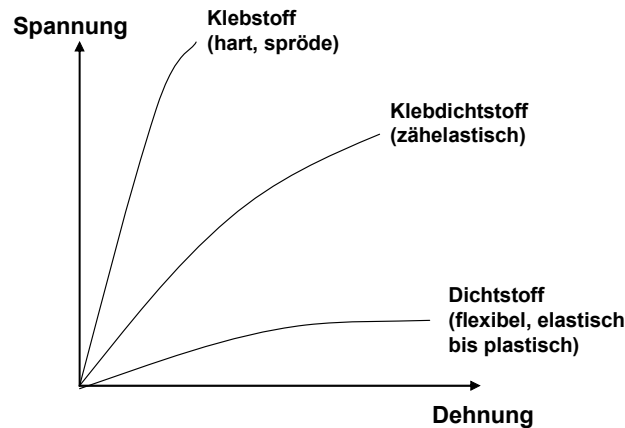


Abb. 2. 6: Abgrenzung von Kleb- und Dichtstoff aufgrund des Spannungs-Dehnungsverhaltens

2.4.2 Abbinden von Kleb- und Dichtstoffen

Zum Zeitpunkt einer Applikation müssen Kleb- und Dichtstoffe fließfähig sein, um die Füge­teile benetzen zu können. Das ist eine Voraussetzung für die Haftung. Das Abbinden von Kleb- und Dichtstoffen wird auch Verfestigung genannt und ist der Übergang vom fließfähigen in den festen Zustand; dies kann rein physikalisch oder auch durch chemische Reaktionen erfolgen [38]. Abbildung 2.7 stellt die wichtigsten Mechanismen dar.

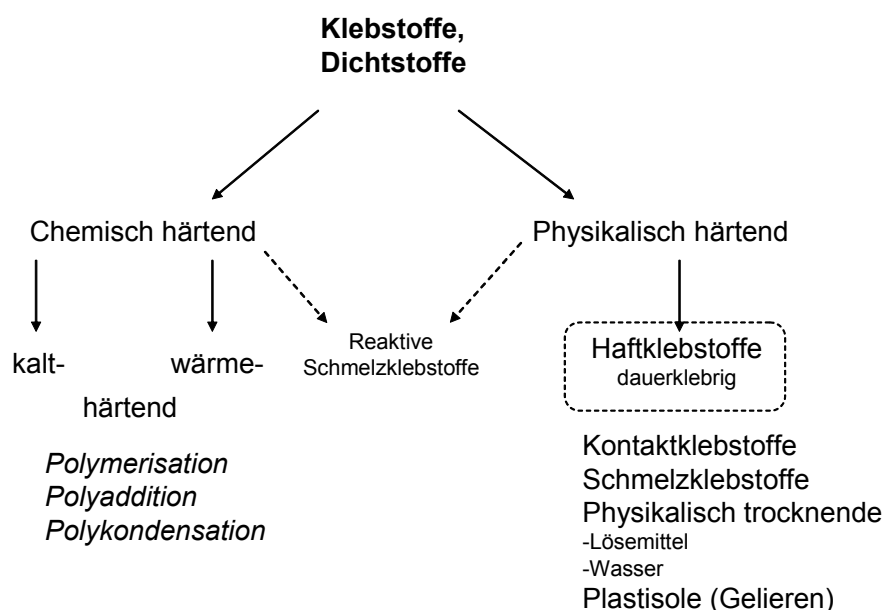


Abb. 2. 7: Härtungsmöglichkeiten von Klebstoffen

Im Falle des physikalischen Abbindens liegen die Bindemittel-Polymere bereits vor. Sie können einmal durch Lösen oder Dispergieren in Lösemitteln in einen fließfähigen Zustand gebracht werden. Das Abbinden der gelösten oder dispergierten Bindemittel erfolgt durch Verdunsten des Lösemittels. Eine andere Möglichkeit besteht im reversiblen Schmelzen von thermoplastischen Polymeren. Kontaktklebstoffe binden meist durch Teilkristallisation der Polymere ab.

Bei chemisch abbindenden Kleb- und Dichtstoffen liegen die Bindemittel als fließfähiges Monomer oder Präpolymer vor und es findet eine Molmassenvergrößerung oder eine Vernetzung statt. Je nach Vernetzungsgrad erhält man Duromere (engmaschig vernetzte Polymere) oder chemisch vernetzte Elastomere (weitmaschig vernetzte Polymere) [38].

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Allgemeine Bemerkungen

Wie bereits in der Einleitung aufgezeigt wurde, ist die Synthese von funktionalisierten Polysulfid-Polymeren und deren weitere Anwendung Gegenstand dieser Dissertation. An die Synthese der Polymere wurde folgende Bedingungen geknüpft: Um die Übertragung der Laborsynthesen später in den Industriemaßstab zu ermöglichen, ist es entscheidend, dass jene möglichst wenige Reaktionsschritte enthalten und das ökonomisch gearbeitet wird, d.h. Kosten für Reagenzien müssen mit in Betracht genommen werden. Auch ist der Umfang der Aufarbeitung möglichst gering zu halten. Als Ausgangsprodukte werden thiolterminierte Polysulfid-Polymere eingesetzt, die in ihren Molmassen variiert werden, um gezielte mechanische Eigenschaften zu erhalten. Ausgenommen wird hiervon die Synthese der modifizierten epoxidterminierten Polysulfid-Polymere, wobei das epoxidierte Polysulfid-Polymer mit dem Handelsnamen Thioplast EPS 25 als Ausgangsverbindung dient. Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts werden die Synthese, die Anwendung der Polymere und strukturelevante Untersuchungen neuer vergleichbarer Modellverbindungen diskutiert.

Die synthetisierten Polymere wurden maßgeblich durch NMR-Spektroskopie charakterisiert. Als weitere analytische Methoden wurden IR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Gelpermeationschromatographie und die Thermogravimetrie genutzt. Abbildung 3.1 zeigt das ^1H -NMR eines thiolterminierten Polysulfid-Polymer mit mittlerer Molmasse von 1100 g/mol (Handelsname Thioplast G4).

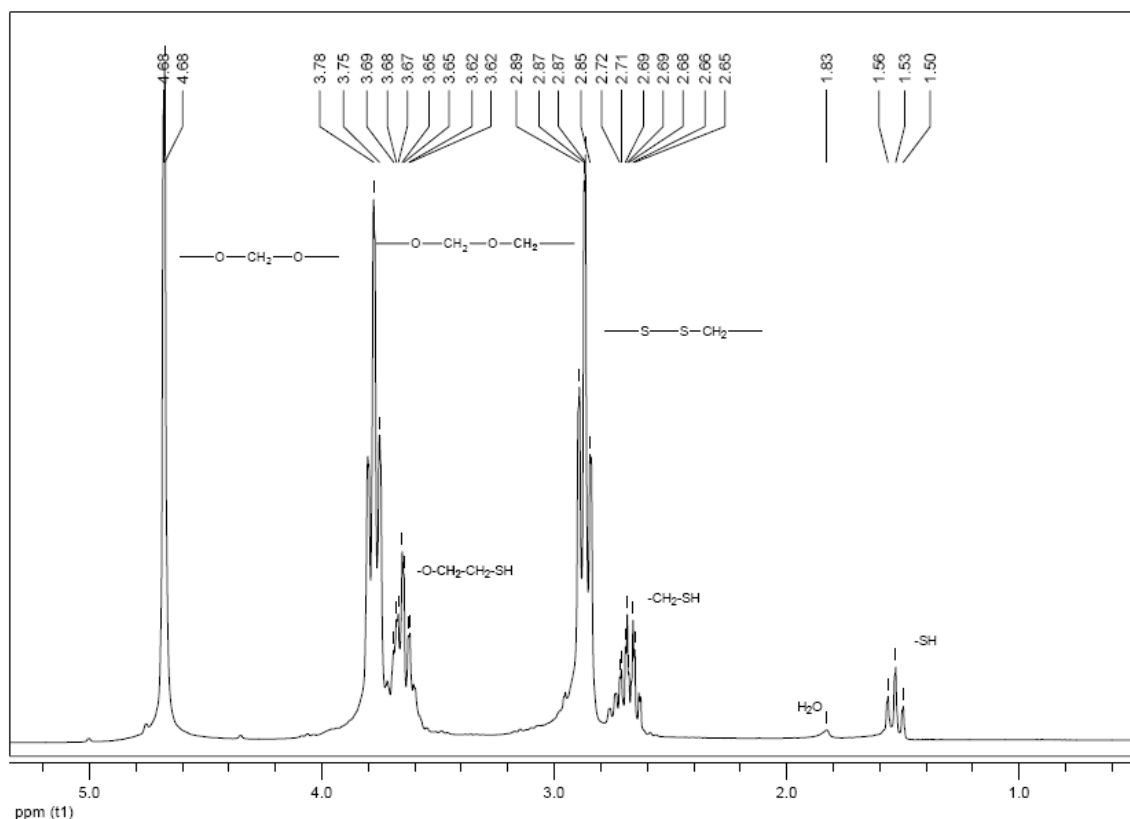


Abb. 3. 1: $^1\text{H-NMR}$ von Thioplast G4

In dem abgebildeten Spektrum sind Signale zu erkennen, die nahe den eigentlichen zugeordneten Protonensignalen auftreten. Diese Signale können den Kettenenden der Polymere zugeordnet werden [40]. Auf Grund der niedrigen Molmasse von G4 kann die Thiolendgruppe sehr gut identifiziert werden.

Im Anhang dieser Dissertation ist eine CD-Rom angefügt, die alle spektroskopischen Messergebnisse der Syntheseprodukte enthält.

3.2 Modifizierte Epoxidierte Polysulfide

3.2.1 Synthese

Bereits im Abschnitt 2.2.4 wurde die höhere Reaktivität der Episulfide als Beweggrund für die Synthese von modifizierten epoxidierten Polysulfiden diskutiert und ein Überblick über bisherige Veröffentlichungen gegeben. Für die hier angewandte Synthese wurde das reaktivere Ammoniumthiocyanat dem

reaktionsträgeren Thioharnstoff vorgezogen und auf andere schwefelhaltigen Reagenzien wurde aus Kostengründen verzichtet [27d]. Die Tabelle 3.1 zeigt genutzte Synthesebedingungen. Der in der Tabelle aufgeführte Reaktionsumsatz wurde aus dem elementaranalytisch ermittelten Schwefelgehalt bestimmt. Der höchste somit erhaltene Umsatz beträgt ca. 70 %. Penczek *et al.* [31c] erhielten jedoch bei ihren Synthese von Epithioharzen basierend auf Dianepoxidharzen ca. 70 % niedrigere Schwefelgehalte (Verbrennen in Sauerstoff auf Platindraht, Absorbieren in H₂O₂-Lösung und anschließende Titration der Schwefelsäure mit NaOH [41]), obwohl Signale der Epoxidgruppen nach der Umsetzung bei IR-spektroskopischen Messungen abgenommen hatten. Dieser Sachverhalt ist auch hier bei Reaktionen zu beobachten, bei denen Umsätze von > 50 % (entsprechend Schwefelgehalt) erhalten wurden. Eine genauere Diskussion der Ergebnisse der IR-Spektroskopie wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels folgen.

Tab. 3. 1: Verwendete Synthesemethoden für das TPS-Polymer

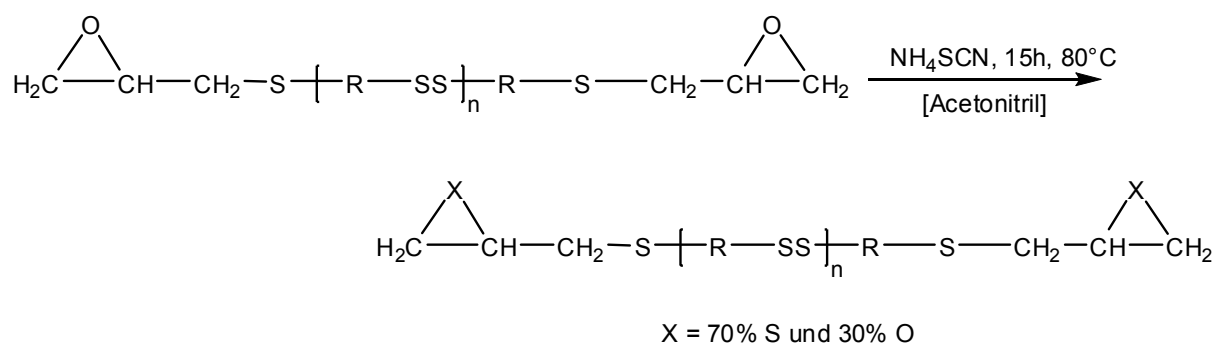
| | Reagenz | Katalysator (bezogen auf Polymer) | Reaktionsbedingungen; Lösungsmittel | Reaktionsumsatz a) |
|----|---------------------|---|---|-----------------------|
| 1 | NH ₄ SCN | | 2Tage bei RT; EtOH | ~35 % |
| 2 | NH ₄ SCN | Essigsäureanhydrid; 10mol% | 9h bei RT; Gemisch aus Toluol und Methanol | ~25 % |
| 5 | NH ₄ SCN | | 4h bei 40°C; Mischung aus Methylethylketon und Methanol | ~40 % |
| 6 | NH ₄ SCN | | 5h bei 40°C; Mischung Methylisobutylketon und Methanol | ~25 % |
| 7 | NH ₄ SCN | | 5h 45°C; Mischung aus Dichlormethan und Ethanol | ~12 % |
| 8 | NH ₄ SCN | | 5h 45°C; Aceton | ~25 % |
| 9 | NH ₄ SCN | | 5h 45°C; Aceton | ~45 % |
| 10 | NH ₄ SCN | | 90min, 80°C; Acetonitril | ~30 % |
| 11 | NH ₄ SCN | Oxalsäure-Dihydrat; 20mol% | 90min, 80°C; Acetonitril | ~40 % |
| 12 | NH ₄ SCN | Oxalsäure-Dihydrat; 20mol% | 2h 80°C; Acetonitril | ~41 % |
| 13 | NH ₄ SCN | Oxalsäure; 40mol% | 2h 80°C; Acetonitril | ~45 % |
| 14 | NH ₄ SCN | Oxalsäure; 40mol% | 4h 80°C; Acetonitril | ~53 % |
| 15 | NH ₄ SCN | Oxalsäure; 40mol% | 8h 80°C; Acetonitril | ~46 % |
| 16 | NH ₄ SCN | Oxalsäure; 40mol% | 11h 80°C; Acetonitril | ~57 % |
| 17 | NH ₄ SCN | Oxalsäure; 40mol% | 15h 80°C; Acetonitril | ~70 % |
| 18 | P-SCN ^{b)} | | 15h 90°C; Toluol | ~12 % |
| 19 | P-SCN ^{b)} | | 15h 90°C; Acetonitril | ~23 % |
| 20 | K-SCN ^{c)} | | 15h 90°C; Toluol | ~34 % |

a) bestimmt durch Schwefelgehalt

b) P-SCN: das Thiocyanat-Ion ist an einen Ionenaustauscher gebunden

c) K-SCN: das Thiocyanat-Ion ist an Kieselgel gebunden

Zunächst wurde die Synthese in Alkohol oder in Alkohol-Gemischen durchgeführt, da die Synthese von Thiiranen mit Thiocyanaten mit Wasser oder wässrigen Lösungsmitteln als günstigste angesehen wird [27a]. Jedoch führten diese Umsetzungen zu ungenügenden Ergebnissen, aus diesem Grund wurden polarere Lösungsmittel wie Aceton und Acetonitril eingesetzt [27d, 42]. Durch die Erhöhung der Reaktionszeit auf ca. 15 h in Acetonitril und in Anwesenheit von Oxalsäure als Katalysator wurden Umsätze von ca. 70 % erzielt. Da die Rückgewinnung reiner Lösungsmittel im Gegensatz von Lösungsmittelmischungen sehr viel einfacher ist, wurde die Nutzung von reinen Lösungsmitteln bevorzugt. Neuere Veröffentlichungen diskutieren die Möglichkeit, das Thiocyanat-Ion auf einen Ionenaustauscher bzw. Kaliumthiocyanat auf Kieselgel zu binden [27b, 27g]. Diese Methoden, angewandt bei niedermolekularen Epoxidverbindungen, sollen den Arbeitsaufwand der Aufarbeitung auf eine einfache Filtration verringern. Jedoch zeigen sie bei der Verwendung der epoxidierten Polysulfide nur geringe Umsätze von ca. 34 %. Schlussfolgernd lässt sich die Reaktionsgleichung von der Umsetzung von epoxidierten Polysulfiden zu modifizierten epoxidierten Polysulfiden nach Schema 3.1 festhalten.



Schema 3. 1: Synthese von TPS-Polymer

Abbildung 3.2 zeigt Ausschnitte der ^{13}C -NMR-Spektren des Reaktionsproduktes TPS und des Ausgangspolymeres EPS 25. Auf Grund der Substitution des Sauerstoffatoms im Dreiring durch Schwefel erfahren die betreffenden Signale Hochfeldverschiebungen. Im Spektrum von TPS sind keine klaren Signale von EPS 25 zu erkennen. Dies unterstützt die vorher getätigten Aussagen, dass der durch Elementaranalyse bestimmte Schwefelgehalt zu gering ist. Das ^1H -NMR ist im Bezug zur Endgruppenbestimmung angesichts der nicht klaren Signalzuordnungsmöglichkeit nicht aussagekräftig genug.

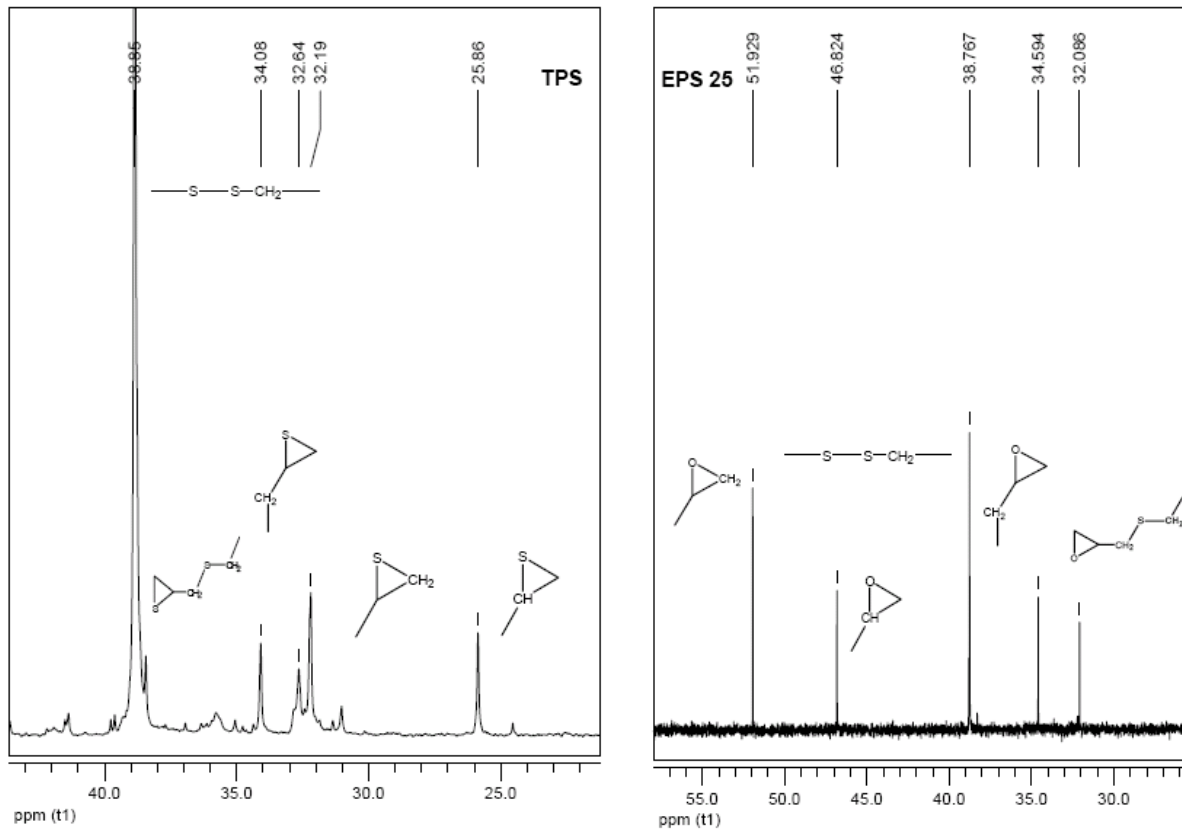


Abb. 3. 2: Ausschnitte aus ^{13}C -NMR von TPS im Vergleich zur Ausgangsverbindung EPS 25

Die IR-Spektren entsprechender Episulfid- und Epoxidharze sind sich sehr ähnlich und unterscheiden sich nur in der An- bzw. Abwesenheit der Epoxid- und Episulfidbanden. Das erhaltene IR-Spektrum von TPS (Abb. 3.3) zeigt kein Absorptionsmaximum, das den Epoxidgruppen (bei ca. 841 cm^{-1}) zugeordnet werden könnte. Dagegen erscheinen neue Absorptionsmaxima im Bereich von 1560 bis 1660 cm^{-1} und bei 632 cm^{-1} , die der Anwesenheit der Episulfidringen zuzuschreiben sind.

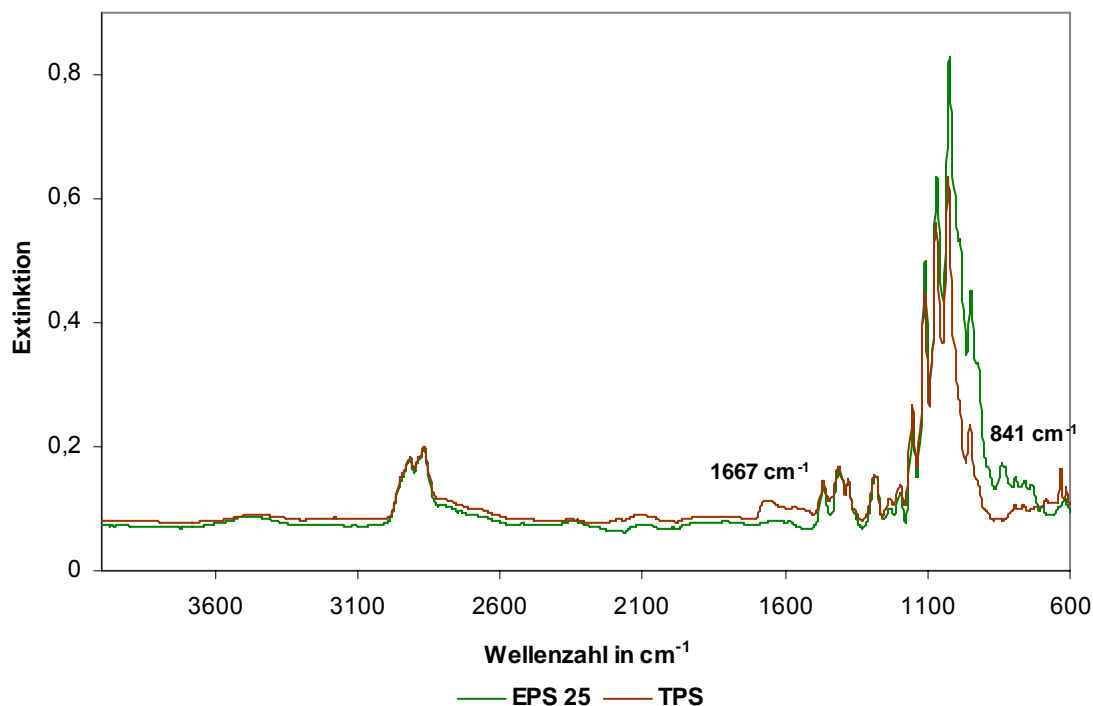


Abb. 3. 3: IR-Spektrum von TPS im Vergleich zu EPS 25

Eine genauere Auswertung der IR-Spektroskopie wird mittels der synthetisierten Modellverbindungen erfolgen. Schlussfolgernd lässt sich sagen, dass der eigentliche Reaktionsumsatz am schnellsten qualitativ mittels IR-Spektroskopie zu bestimmen ist.

Das TPS-Polymer hat eine mit 79 Pa*s höhere Viskosität und eine dunklere Farbe als das Ausgangsepoxydharz. Um genauere Aussagen über die Stabilität des Polymers bei höheren Temperaturen zu erhalten, wurden Proben zunächst bei 75 °C für 24 h und anschließend bei Raumtemperatur gelagert. Daneben wurden weiteren Proben Diphenylisodecylphosphit (DPDP) in verschiedenen Anteilen zugesetzt. Bereits bei der Synthese von episulfidterminierten Bisphenol-A-Harzen wurde die Lagerstabilität diskutiert und vermehrt Phosphorverbindungen als Stabilisatoren eingesetzt [31b]. Den Phosphorverbindungen wird dabei die Fähigkeit zugeschrieben, die durch Reaktion von Thiiränen mit Wasser entstehende Thiolgruppen abzufangen. Die erhaltenen Ergebnisse weisen zusätzlich auf einen Zusammenhang zwischen der erwähnten Fähigkeit und der Löslichkeit der Phosphite in den Bisphenol-A-Thiiran-Harzen hin. Die Abfangfähigkeit erhöhte sich mit steigender Elektronendichte am Phosphoratom (d.h. mit steigender Anzahl

Alkoxygruppen) und mit sinkender sterischer Behinderung (d.h. mit sinkender Anzahl Phenoxygruppen). Jedoch erhöht sich die Löslichkeit mit steigender Anzahl Phenoxygruppen. Somit stellt ein Phosphit mit 2 Phenoxygruppen und einer Alkoxygruppen wie DPDP die am besten geeignete Verbindung dar [31b].

Tab. 3. 2: Bestimmung der Thermostabilität bei 75 °C (Ursprungviskosität: 79 Pa*s)

| Zeit [Wochen] | Viskosität Polymer [Pa*s] | Zugabe von 1 Gew% DPDP [Pa*s] | Zugabe von 2 Gew% DPDP [Pa*s] |
|---------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 0 | 151 | 119 | 101 |
| 1 | 208 | 157 | 149 |
| 3 | 228 | 152 | 142 |

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Proben des Polymers ohne Stabilisator zeigten unmittelbar nach 24stündiger Lagerung bei 75 °C bereits eine Verdopplung ihrer Viskosität. Nach 3 Wochen vernetzte das Polymer soweit, dass eine Verdreifachung der Viskosität festgestellt wurde. Andere Ergebnisse lieferten die Messungen mit DPDP-Zusatz. Zunächst wurde eine 1,5-fache Viskosität bei der Verwendung von 1 Gew% Stabilisator bzw. 1,2-fache Viskosität bei 2 Gew% Stabilisator festgestellt. Nach 3 Wochen vernetzten die Polymerproben nur noch in geringer Weise nach, so dass lediglich nahezu eine Verdopplung der Viskosität bei der Verwendung von DPDP ermittelt werden konnte. Ein genaues Bild über das Verhalten des Polymers gegenüber Wärme konnte durch thermogravimetrische Messungen erhalten werden (Abb. 3.4).

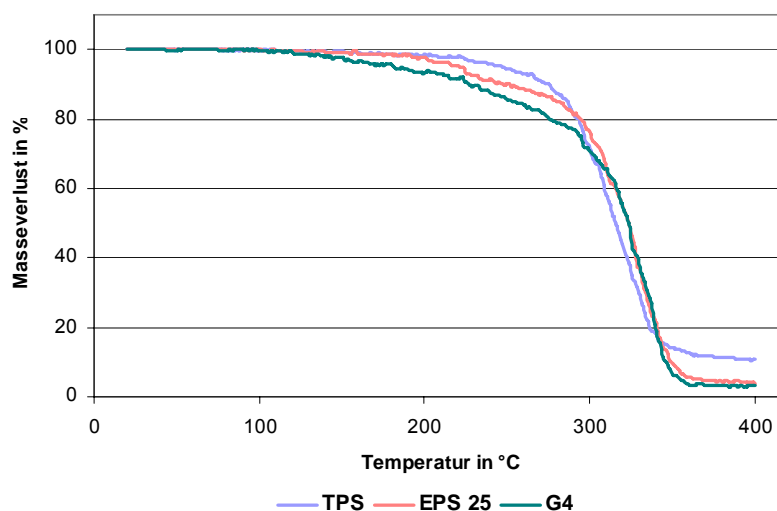


Abb. 3. 4: TGA-Untersuchungen des TPS-Polymers und der Ausgangspräpolymere

Bei ca. 160 °C traten erste Masseverluste auf und nahe 385 °C wurden letzte Masseminderungen verzeichnet. Abbildung 3.4 macht zudem deutlich, dass EPS 25 eine höhere Thermostabilität als Thioplast G4 besitzt und wiederum TPS eine gering höhere Thermostabilität als EPS 25 aufweist. Zurzeit laufen noch Untersuchungen zur Langzeitstabilität, die u. a. durch den Einsatz von Inertgas oder Additiven erhöht werden soll. Erste Ergebnisse zeigen, dass bei der Verwendung von Inertgas nur eine geringe Erhöhung der Langzeitstabilität (auf ca. 3 Monate) erreicht wurde.

3.2.2 Anwendung

Zunächst soll die im Abschnitt 2.2.4 formulierte Aussage, dass die Ringöffnung von Episulfiden im Vergleich zu Epoxiden leichter erfolgt, mittels Messungen der Viskosität über einen definierten Zeitraum bewiesen werden. Bereits in früheren Diskussionen wurde aufgezeigt, dass die Aktivierungsenergie von Thiiran-Amin-Reaktionen geringer ist als die von analogen Epoxid-Amin-Reaktionen [43]. Weiterhin begründen sich die Reaktivitätsunterschiede der beiden funktionellen Endgruppen auf die beteiligte Thermodynamik. Die Spannungsenergie für den Epoxidring ist -114 kJ/mol, verglichen zu -83 kJ/mol für den Episulfidring. Hingegen ist die Bindungsdissoziationsenergie für C-S nur 260 kJ/mol verglichen zu 352 kJ/mol für C-O [73]. Für Topfzeitmessungen wurde eine Auswahl kommerzieller modifizierter Amine und unmodifizierter Amine mit den Polymeren TPS und EPS 25 in stöchiometrischen Mengen vermischt und die Viskositätserhöhungen beobachtet. In der Tabelle 3.3 sind die verwendeten Härter aufgeführt (die genauen Bestandteile laut ihrer Sicherheitsdatenblätter sind im Abschnitt 5.4.2b dargelegt).

Tab. 3. 3: Verwendete Härter

| Härter | Typ | Amin-Hauptbestandteil | H-Äquivalent |
|---------------|----------------------------------|----------------------------|--------------|
| Aradur 2964 | cycloaliphatisches Amin | Isophorondiamin | 92 |
| Ancamine 1768 | Modifiziertes aliphatisches Amin | 1-(2-Aminoethyl)-piperazin | 95 |
| Ancamine 2432 | Modifiziertes aliphatisches Amin | m-Xylylendiamin | 88 |
| Vestamin TMD | Aliphatisches Amin | Trimethylhexamethyldiamin | 39,6 |

| | | | |
|--------------------|---|---|------|
| Vestamin IPD | Cycloaliphatisches Amin | Isophorondiamin | 42,6 |
| Triethylentetramin | Aliphatisches Amin; | Triethylentetramin | 24 |
| Polypox H503 | Modifiziertes, formuliertes Aliphatisches Polyamin | Pentaethylenhexamin | 35 |
| Polypox H445 | modifiziertes cycloaliphatisches Polyamin | Aminomethyl-2,5,5- trimethylcyclohexylamin | 105 |
| Polypox H013 | Phenol freie Mannichbase | m-Xylylendiamin | 90 |
| Polypox P450 S | Formuliertes Polyaminoamidaddukt | Polymer aus Fettsäure mit Polyethylenamin | 115 |
| Polypox H354 | Modifiziertes cycloaliphatisches Polyamin | Isophorondiamin | 93 |
| Polypox H206 | Aliphat. Polyamin | Polyoxyethertriamin | 81 |
| Polypox H229 | MXDA-ACN | Umsetzungsprodukt aus m- Xylylendiamin und Acrylnitril | 102 |

Die Messungen wurden für die Dauer von 150 Minuten durchgeführt, um klare Aussagen bezüglich der Viskositätsentwicklung zu erhalten. Abbildung 3.5 zeigt die Ergebnisse von drei Härtern. Blau gefärbt ist die Viskosität zu Beginn der Messungen, rötlich gefärbt ist die Viskosität nach 150 min. Bei der Verwendung von TPS und Triethylentetramin verdreifachte sich die Viskosität nahezu während sich die Viskosität bei EPS 25 mit dem gleichen Härter nur um die Faktor 1,2 erhöhte.

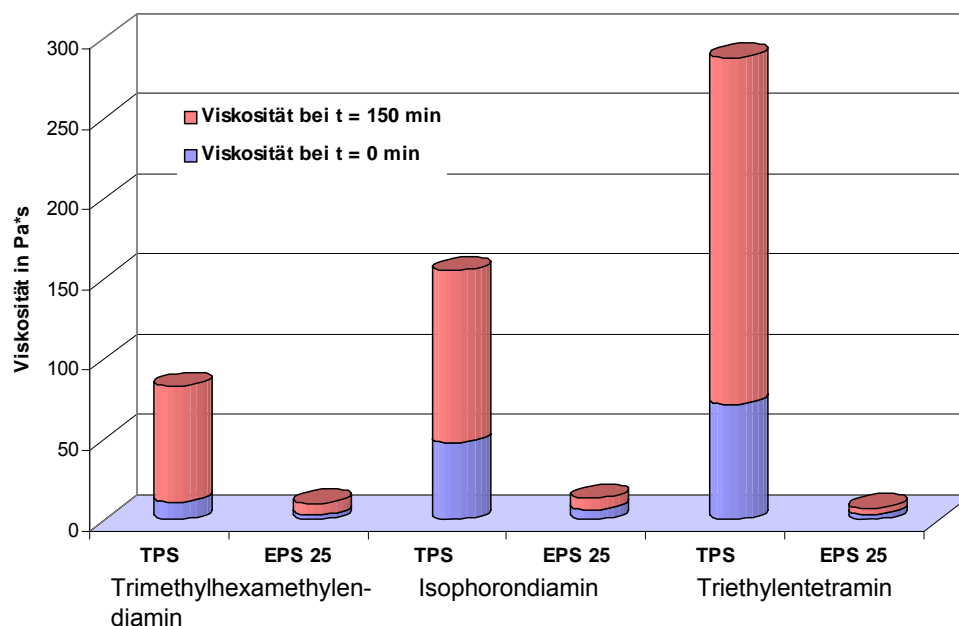


Abb. 3. 5: Topfzeitmessungen: Verwendung aliphat. und cycloaliphat. Amine

Verwendet man jedoch Härterformulierungen, deren Bestandteile alkoholische Verbindungen wie Benzylalkohol in hohen Maßen aufweisen oder Härter, die auf cycloaliphatischen bzw. aromatischen Aminen basieren, zeigt sich ein geringerer Anstieg der Viskosität bei TPS, der nahezu dem des EPS 25 gleicht. Die Abbildung 3.6 zeigt die Viskositätsmessungen bei der Verwendung von Polylox H445, ein kommerzieller Härter der bis zu 50 % Benzylalkohol enthält.

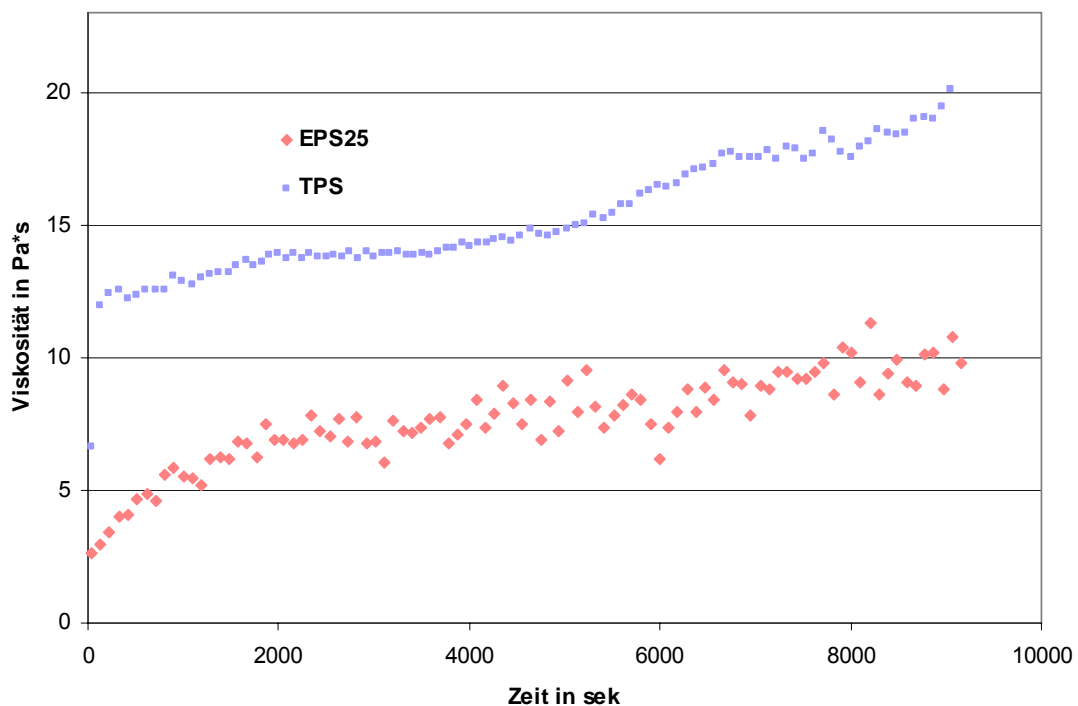


Abb. 3. 6: Topzeitmessung von TPS und EPS 25 mit Polylox H445

Mit Hilfe einer Trendlinie lässt sich der Anstieg der Messkurve ermitteln. Der geringe Anstieg der TPS-Kurve begründet sich darauf, dass Episulfide nur unter Katalyse oder bei höheren Temperaturen mit Wasser, aliphatischen Alkoholen und Phenolen unter Ringöffnung reagieren [25b, 44]. Desgleichen folgt durch eine Zunahme sterischer Hinderung eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, wie im Falle der cycloaliphatischen Amine. Somit lässt sich aus diesen Versuchen schlussfolgern, dass die erwartete höhere Reaktivität der TPS-Polymere gegenüber aliphatischen Aminen besteht. Dieses Ergebnis stimmt mit früheren Diskussionen überein [43].

Von E. Babatz wurden in der Fa. Thioplast Chemicals Richtformulierungen von EPS 25 entwickelt. Sie beinhalten das Polysulfid-Polymer EPS 25, prozentuale Anteile eines Bisphenol-A/F-Diglycidylethers (Epoxidäquivalentgewicht ca. 180 g/Äquv; T 19-

27 von Leuna Harze) und Füllstoffe. Als Aminkomponente wurde der Härter Aradur 2964 genutzt. Diese Richtformulierungen zeigen mit steigendem Bisphenol-Harzgehalt eine abnehmende Flexibilität und zunehmende Festigkeit. Tabelle 3.4 zeigt die Bestandteile der Richtformulierungen und die ermittelte Shore D-Härte nach 10 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur.

Tab. 3. 4: Richtformulierungen von EPS 25 (BAFDGE: Bisphenol-A/F-diglycidylether)

| Materialien in Gew% | Formulierung | | | |
|----------------------|--------------|------|------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| EPS 25 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| BAFDGE | 65 | 55 | 45 | 35 |
| Talkum | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Pigment | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Σ Komponente A | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Komponente B: Aradur | 34,7 | 31,1 | 27,5 | 24 |
| Shore D (10d) | 65 | 59 | 49 | 30 |

Diese Formulierungen wurden auf TPS übertragen und alle ausgehärteten Materialien wurden auf ihre mechanischen Eigenschaften geprüft (Tab. 3.5).

Tab. 3. 5: Auf TPS übertragende Richtformulierungen (BAFDGE: Bisphenol-A/F-diglycidylether)

| Materialien in Gew% | Formulierung | | | |
|---------------------------|--------------|------|------|------|
| | 5 | 6 | 7 | 8 |
| TPS | 10 | 20 | 30 | 40 |
| BAFDGE | 65 | 55 | 45 | 35 |
| Talkum | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Pigment | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Σ Komponente A | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Komponente B: Aradur 2964 | 34,6 | 30,7 | 26,8 | 22,9 |
| Shore D (10d) | 65 | 58 | 49 | 29 |

Die gemessenen Shore D-Härten der zu vergleichenden Formulierungen sind annähernd identisch. Abbildung 3.7 zeigt die Ergebnisse von Zugmessungen (durchgeführt nach DIN EN 1465). Dargestellt sind hier die erhalten Messergebnisse bezüglich der maximale Dehnung.

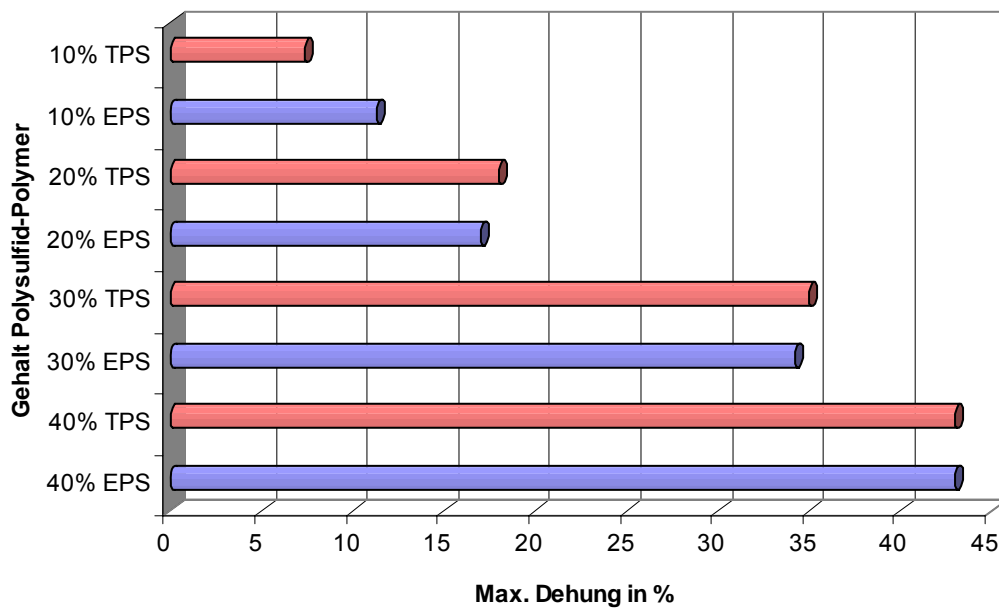


Abb. 3. 7: Vergleich Dehnungseigenschaften der Formulierungen

Deutlich ist zu erkennen, dass sich die mechanischen Eigenschaften von EPS 25 (blau) und TPS (rot) in den einzelnen Richtformulierungen stark ähneln. Die geringen Unterschiede, besonders bei niedrigen Polysulfid-Gehalten, können Messfehlern zugeschrieben werden. Diese Feststellung legt die Vermutung nahe, dass das modifizierte EPS-Harz TPS über die gleichen mechanischen Eigenschaften verfügt wie EPS 25. Der Sachverhalt, dass beide Präpolymere über die gleiche Polymergrundstruktur verfügen und sich nur in ihren Terminierungen unterscheiden, bekräftigt diese Annahme. Abbildung 3.8 zeigt einen Überblick über alle erhaltenen Messwerte der Zugmessungen von TPS.

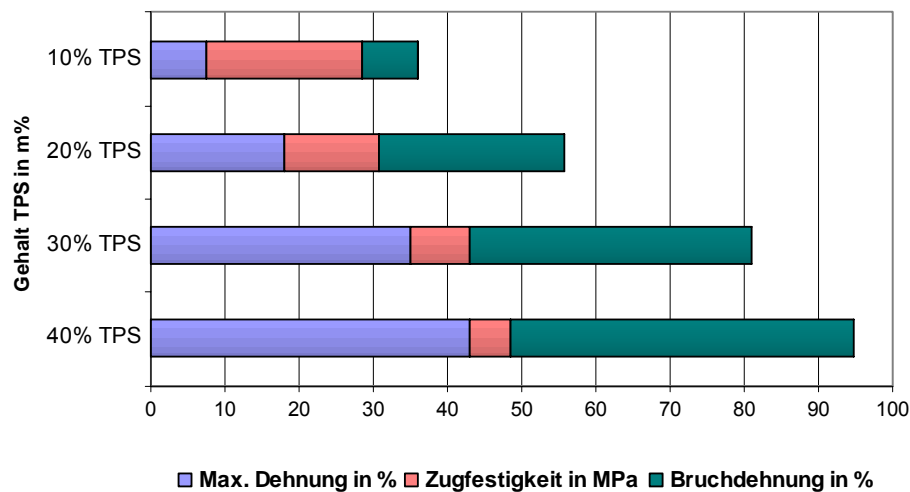


Abb. 3. 8: Einfluss von TPS-Gehalt auf Zugeigenschaften

Wie EPS 25 zeigt auch TPS in den angewendeten Formulierungen eine deutliche Abnahme der Flexibilität und Zunahme der Härte mit zunehmendem Anteil von Bisphenol-Harz.

Im nächsten Schritt der Anwendung von TPS wurden Haftzugmessungen (Abreißprüfung nach DIN ISO 4624) auf verschiedenartigen Substraten durchgeführt. Als Substrate wurden Beton, Stahl (Legierung DC04), Edelstahl und Aluminium ausgewählt. Abbildung 3.9 zeigt den schematischen Versuchsaufbau der Haftfestigkeitsmessungen.

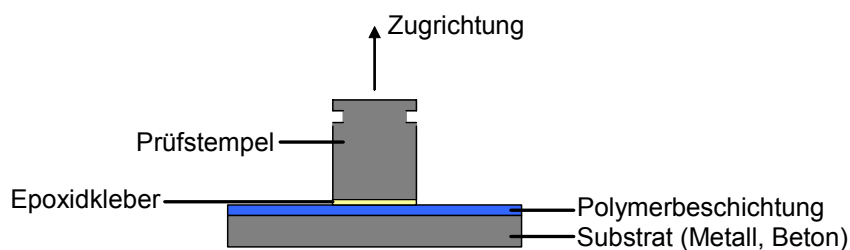


Abb. 3. 9: Prüfaufbau

Abgebildet ist das beschichtete Substrat, an dem mit einem zweikomponentigen Epoxidkleber (Scotch Weld DP 460; 3M) der Prüfstempel befestigt wird. Vor der Prüfung wurden die beschichteten Metallprobekörper für 15 h bei 80 °C im Wasserbad gelagert. Diese korrosive Beanspruchung, die durch Wärme noch

verstärkt wird, verursacht einen besonders starken Angriff und somit schon in relativ kurzer Zeit erkennbare Schädigungen. Solche Tests werden in der Praxis als Abkürzungsverfahren für Langzeitbeanspruchungen genutzt [45]. Die nach der Wasserlagerung getrockneten Metallkörper zeigten keine Beschichtungsschäden und konnten folglich zur Haftzugsmessung genutzt werden. Das auftretende Bruchverhalten wurde in Adhäsionsbruch und in Kohäsionsbruch unterschieden. Tritt in einem Bruchbild jede Versagensart auf, werden prozentuale Anteile der einzelnen Brucharten angeben. In dieser Messanordnung sind folgende Bruchbilder möglich: Adhäsionsbruch zwischen Beschichtung/Untergrund (AF-S; Abb. 3.10a), Adhäsionsbruch zwischen Prüfstempel/Epoxidkleber (BF), Kohäsionsbruch der Beschichtung (CF-A; Abb. 3.10b), Substratsbruch (Abb. 3.10c) und Adhäsionsbruch zwischen Epoxidkleber/Beschichtung (AF-T).

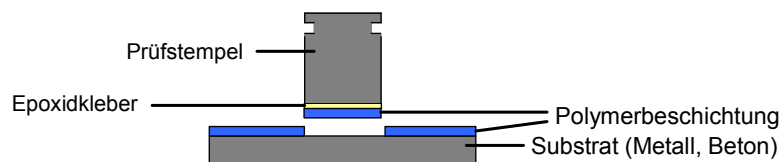


Abb. 3. 10a: Schadensbild Adhäsionsbruch Beschichtung/Untergrund (AF-S)

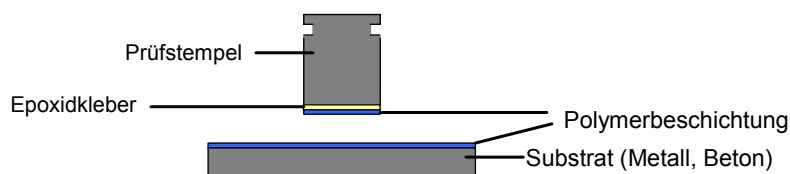


Abb. 3. 10b: Schadensbild Kohäsionsbruch Beschichtung (CF-A)

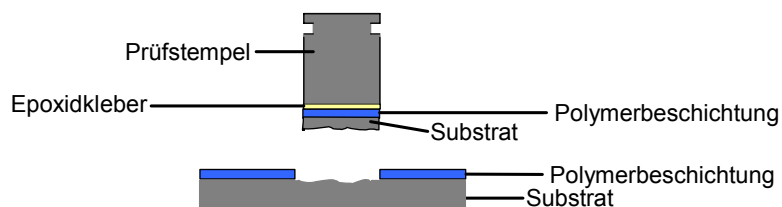


Abb. 3. 10c: Schadensbild Substratbruch

Von Adhäsionsbruch ist üblicherweise die Rede, wenn sich die Beschichtung durch den Bruch vollständig von der Substratfläche trennt. Im strengen Sinne ist nur dann

von einem Adhäsionsbruch zu sprechen, wenn der Bruch tatsächlich genau entlang der Phasengrenzfläche auftritt. Das heißt, dass der Untergrund nach dem Bruch keinerlei Beschichtungsreste aufweist und das wiederum die Beschichtung völlig frei von Resten des Substrats ist. Die bisher bekannten Untersuchungen zeigen, dass ein Adhäsionsbruch im strengen Sinne höchst selten und auf metallischen sowie anorganischen Klebflächen praktisch niemals beobachtet wird. In der Praxis wird von einem beschichtungsseitigen Kohäsionsbruch gesprochen, wenn Beschichtungsreste die Substratoberfläche gänzlich bedecken. Um den Bruch richtig zu charakterisieren, wird zwischen Kohäsions- und Grenzschichtbruch zu unterschieden. Der Kohäsionsbruch findet in jenem Bereich des Klebstoffs statt, der nicht von der Phasengrenze beeinflusst ist. Für diese Haftfestigkeitsmessungen wurden 3 verschiedene Formulierungen entwickelt. Sie beinhalten das TPS-Polymer vermischt mit anderen epoxidierten Harzen. Das alleinige TPS-Polymer verfügt ausgehärtet nicht über die notwendige Härte (Shore A-Härte: 38). Tab. 3.6 zeigt die genutzten Formulierungen mit ihren mechanischen Eigenschaften. Bei Formulierung 10 ist auf Grund der hohen Viskosität der Harze der Zusatz eines Verdünners, hier Xylol, nötig.

Tab. 3. 6: Genutzte Formulierungen für Haftzugmessungen (BADGE: Bisphenol-A-diglycidylether)

| Materialien in Gew% | Formulierung | | |
|------------------------------------|--------------|-------|-------|
| | 9 | 10 | 11 |
| EPS 70 | | | 37,5 |
| EPS 350 | | 37,5 | |
| BADGE | 37,5 | | |
| TPS-Polymer | 37,5 | 37,5 | 37,5 |
| Füllstoff | 20 | 20 | 20 |
| Pigment | 5 | 5 | 5 |
| Verdünner Xylol | 0 | 5,5 | 0 |
| Härter Polypox H503 | 8,9 | 6,3 | 6,5 |
| | | | |
| Shore D | 62 | 21 | 24 |
| Max. Dehnung in % | 18,3 | 35,04 | 39,32 |
| Zugfestigkeit in N/mm ² | 13,75 | 1,59 | 1,54 |

Im Abschnitt 5.4.2 sind Erläuterungen über die genutzten Rohstoffe und die Durchführung zu finden. EPS 70 und EPS 350 unterscheiden sich darin, dass EPS 70 während der Produktion ein Reaktivverdünner (1,6-Hexandiolglycidylether) zugesetzt wird. Weiterhin sind im Abschnitt. 5.4.2 weitere Abbildungen aufgetretener Schadensbilder dargestellt. Abbildung 3.11 zeigt das Schadensbild bei der Verwendung der Formulierung 9 auf dem Substrat Beton. Hierbei sind in Folge der

hohen Festigkeit der Beschichtung Substratbrüche während der Messungen aufgetreten.

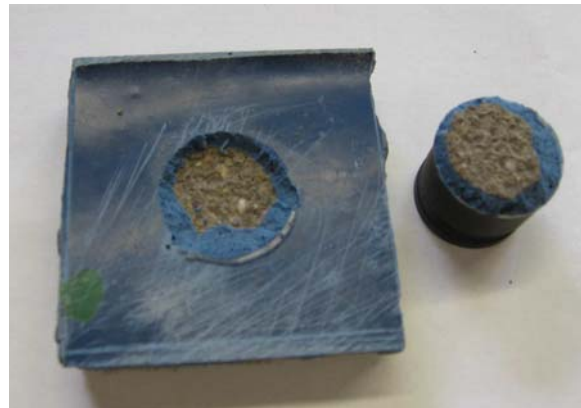


Abb. 3. 11: Schadensbild Substratbruch

In der untenstehenden Tabelle (Tab. 3.7) sind alle Ergebnisse der Haftzugmessungen zusammengefasst. Zu den einzelnen Messergebnissen wurde eine Beurteilung der Bruchstellen eingegliedert. Die Haftung auf Beton ist am stärksten bei der Formulierung 11, d.h. bei der Verwendung von TPS und EPS 70. Auf Aluminium zeigt die Formulierung 10 die besten Hafteigenschaften, wobei jedoch die zahlenmäßigen Abstände zwischen den einzelnen Formulierungen relativ gering sind.

Tab. 3. 7: Erhaltene Ergebnisse der Haftzugmessungen

| Formulierung | Substrat | Zugfestigkeit (MPa) | Beurteilung der Bruchstellen (%) | | | | |
|--------------|-----------|---------------------|----------------------------------|----|------|------|----------------|
| | | | AF-S | BF | CF-A | AF-T | Substratsbruch |
| 9 | Beton | 5,63 | | | 30% | | 70% |
| 10 | Beton | 4,75 | | | 95% | | 5% |
| 11 | Beton | 6,21 | | | 97% | | 3% |
| 9 | Aluminium | 3,61 | 30% | | 70% | | |
| 10 | Aluminium | 3,92 | 20% | | 80% | | |
| 11 | Aluminium | 2,44 | | | 100% | | |
| 9 | Edelstahl | 5,06 | 20% | | 80% | | |
| 10 | Edelstahl | 4,19 | | | 100% | | |
| 11 | Edelstahl | 3,75 | | | 95% | 5% | |
| 9 | Stahl | 2,56 | 80% | | 20% | | |
| 10 | Stahl | 3,64 | 40% | | 60% | | |
| 11 | Stahl | 4,79 | | | 100% | | |

AF-S - Adhäsionsbruch zwischen Beschichtung/Untergrund; BF - Adhäsionsbruch zwischen Prüfstempel/Epoxidkleber; CF-A - Kohäsionsbruch der Beschichtung; AF-T - Adhäsionsbruch zwischen Epoxidkleber/Beschichtung

Auf Edelstahl ist die Formulierung 10 am besten geeignet. Zwar besitzt Formulierung 9 die größte Haftfestigkeit, andererseits tritt beim Schadensbild ein Adhäsionsbruch zwischen Beschichtung und Untergrund auf. Im Falle von Stahl sind Adhäsionsbrüche zwischen Beschichtung und Untergrund am stärksten ausgeprägt. In diesem Fall ist eine Formulierung notwendig, die eine geringere Härte als Formulierung 9 aufweist, da bei mechanischen Belastungen die Beschichtung förmlich abplatzen würde. Die Formulierung 11 zeigt in dieser Untersuchung die besten Hafteigenschaften auf Stahl. In Abbildung 3.12 sind die Resultate grafisch dargestellt.

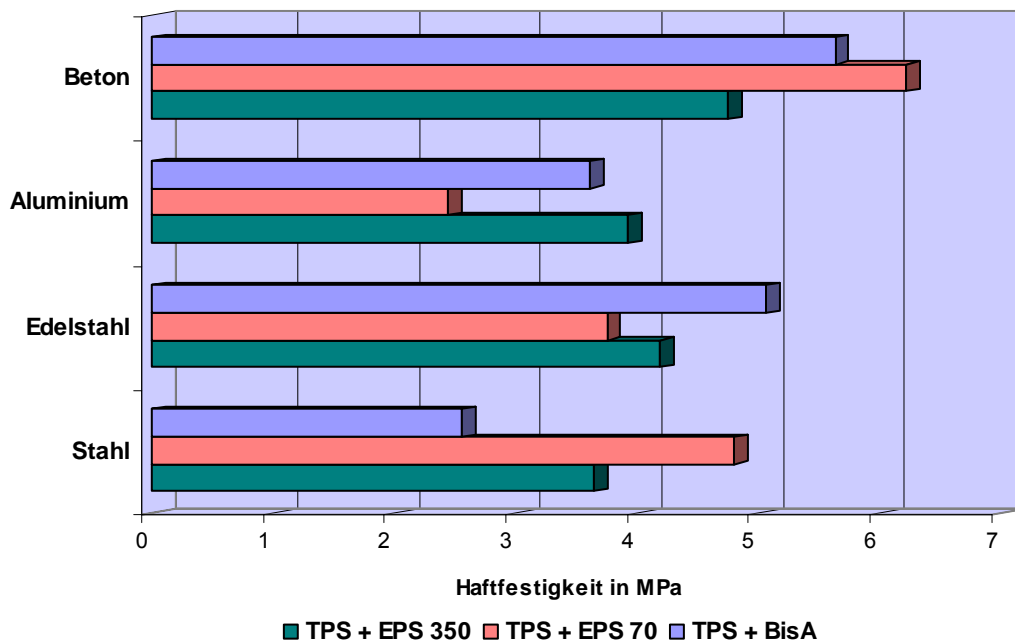


Abb. 3. 12: Resultate der Haftzugmessungen

Abschließend sollte die Chemikalienbeständigkeit des Polymers untersucht werden. Für diese Untersuchungen wurde ein bestimmter Härter verwendet, der gemäß Hersteller über eine gute allgemeine Chemikalienbeständigkeit verfügt. Der Auswahl des Härters fällt bei der Zusammenstellung der Bindemittel eine größere Bedeutung zu. Er bestimmt maßgeblich die Verarbeitungseigenschaften, Reaktivität und Endeneigenschaften der Bindemittel. Über Härter können auf diese Weise wichtige Eigenschaften wie Verarbeitungszeit, Optik der Oberfläche, Flexibilität oder Festigkeit der Bindemittel und die Chemikalienbeständigkeit eingestellt werden [46]. Die verwendete Formulierung besteht aus 80 Gew% TPS, 20 Gew% BADGE-Harz und

stöchiometrischen Mengen Härter Aradur 2432 (von Huntsman Advanced Materials). Der Zusatz von Bisphenol-A-diglycidylether ist wegen der unerlässlichen Materialhärte notwendig. Das gehärtete Material besitzt eine Shore A-Härte von 70. Für die Prüfung der Chemikalienbeständigkeit wurden kleine Probekörper des Materials in den zu untersuchenden Medien für einen gewissen Zeitraum gelagert und anschließend, nach Prüfung auf Gewichtskonstanz, einer optischen Prüfung und einer Shore-Härte-Messung unterworfen.

In der unten stehenden Tabelle (Tab. 3.8) sind die relevanten Belastungszeiträume aufgeführt [47].

Tab. 3. 8: Belastungszeiträume

| Belastungsstufe | Beschreibung | Beanspruchungszeitraum | Prüfzeitraum |
|------------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------|
| Gering | Kurzzeitige Beanspruchung | ≤ 8h | 8 h |
| Mittel | Begrenzte Beanspruchung | > 8h bis 72h | 72 h |
| hoch | Langzeitige Beanspruchung | > 72h bis 3 Monate | 14 d |

Es wird bei der Prüfung auf chemische Beständigkeit in 3 Belastungsstufen unterschieden, eine geringe, eine mittlere und eine hohe Belastungsstufe. Diese Stufen unterscheiden sich im Beanspruchungszeitraum. So kann von einer Langzeitbeanspruchung gesprochen werden, wenn die Probe in einem Zeitraum von > 72 h bis 3 Monaten im Medium gelagert wird. In dieser Prüfung wurden drei Prüfungszeiträume festgelegt: 8 h, 72 h und 14 Tage. In Tabelle 3.9 sind die Resultate der Chemikalienbeständigkeitstests aufgeführt. Als unbeständig zeigt sich das Material gegen konzentrierte Salzsäure, konzentrierte Schwefelsäure, 40%ige Salpetersäure und gegen chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chloroform und Methylenchlorid. Im Falle der konzentrierten anorganischen Säuren wurde das ausgehärtete Polymer unmittelbar nach Einlegen ins Medium abgebaut, bei der Verwendung von 95 %iger Schwefelsäure erfolgte eine oxidative Zersetzung.

Tab. 3. 9: Ergebnisse der Prüfung auf Chemikalienbeständigkeit

| | A | B | C | Z | Shore A-Härte | Belastungsstufe |
|---|---|---|---|---|---------------|--------------------------|
| Salzsäure, 30% | | | ▲ | ▲ | 78 | Hohe Belastungsstufe |
| Salzsäure, 37% | | | | ▲ | - | Unbeständig |
| Schwefelsäure, 40% | | | ▲ | | 88 | Hohe Belastungsstufe |
| Schwefelsäure, 95% | | | | ▲ | - | Unbeständig |
| Salpetersäure, 40% | | | | ▲ | - | Unbeständig |
| Essigsäure, 50% | | | | ▲ | 68 | Mittlere Belastungsstufe |
| NaOH, gesättigt | ▲ | | | | 75 | Hohe Belastungsstufe |
| KOH, gesättigt | ▲ | | | | 76 | Hohe Belastungsstufe |
| Na ₂ CO ₃ -Lösung | ▲ | | | | 75 | Hohe Belastungsstufe |
| Aceton | | ▲ | | | 75 | Hohe Belastungsstufe |
| Diethylether | ▲ | | | | 75 | Hohe Belastungsstufe |
| Essigester | | ▲ | | | 77 | Hohe Belastungsstufe |
| Ethanol | ▲ | | | | 83 | Hohe Belastungsstufe |
| Chloroform | | | | ▲ | - | Unbeständig |
| Methylenchlorid | | | | ▲ | - | Unbeständig |
| Xylen | ▲ | | | | 72 | Hohe Belastungsstufe |

A = Probekörper ist unverändert; B = Verfärbungen sind aufgetreten; C = Probekörper ist angegriffen; Z = Probekörper ist zerstört

Jedoch zeigt das Material in der verwandten Formulierung eine gute Beständigkeit gegen Laugen, verdünnten Säuren und Lösungsmittel. Die anschließende Bestimmung der Shore A-Härte weist auf eine gering mäßige Veränderung des Materials in Form einer Verfestigung hin. Zusammenfassend ist zu sagen, dass das TPS-Polymer neben gleichen mechanischen Eigenschaften auch eine analoge Chemikalienbeständigkeit wie die Ausgangsverbindung EPS 25 besitzt und auf Grund der höheren Reaktivität sogar vorteilhafter ist.

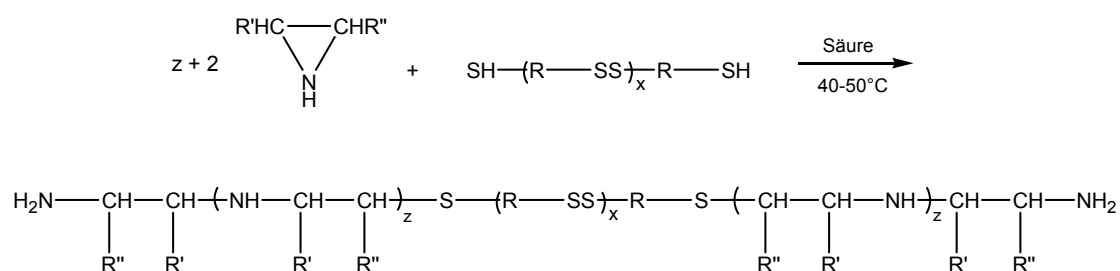
3.3 Polysulfid-Polymere mit Amidterminierung

3.3.1 Synthese

Aliphatische und aromatische Polyamine werden für die Härtung von flüssigen Epoxidharzen in Folge ihrer guten und schnellen Reaktion mit diesen Verbindungen bei Raumtemperatur genutzt. Weiterhin besitzen diese Polyamine durch ihre Polyfunktionalität die Eigenschaft, hohe Netzwerkichten zu bilden. Aliphatische Amine wurden wegen ihrer Toxizität und ihrer Eigenschaft leicht an Luft zu Carbamaten zu reagieren mit einer Reihe von Verbindungen modifiziert. Diese

Modifizierungen wurden entwickelt, um selektiv die Handhabung und Eigenschaften, wie günstige Mischungsverhältnisse, beschleunigte Härtungen bei Raumtemperatur und die Topfzeitregulation, zu verbessern [48].

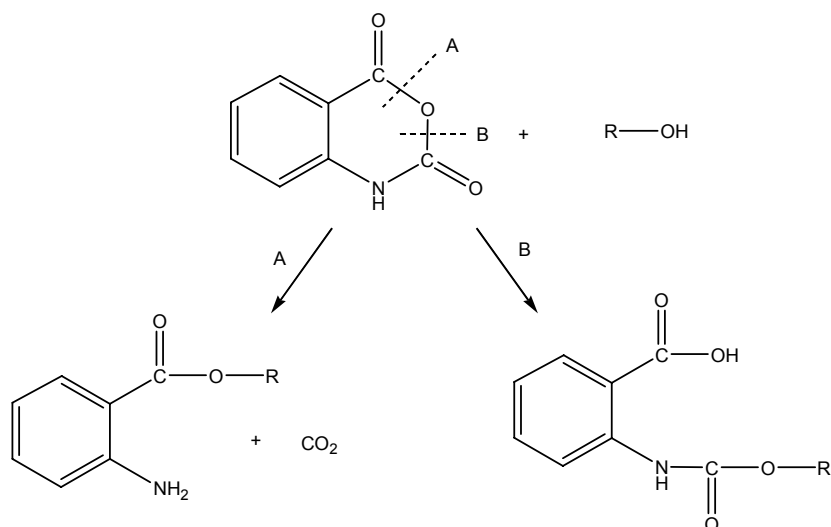
Zunächst sollen diese bekannten Modifizierungen hier vorgestellt werden. Aus mehreren Patenten ist die Synthese von aminterminierten Polysulfiden durch Reaktion mit Ethylenimin (Aziridin) bekannt [49]. Aus dem Schema 3.2 ist die Reaktionsweise zu entnehmen.



Schema 3. 2: Synthese von aminterminierten Polysulfiden mittels Aziridin

Anstatt thiolterminierten Polysulfiden kann man gemäß obiger Literatur auch auf hydroxyterminierte Polysulfide zurückgreifen. Um eine schnellere Härtung zu erreichen, kann das Verhältnis der Reaktanden von 2:1 auf 10:1 gesteigert werden, somit erhöht sich die Zahl z im Schema und die Anzahl von sekundären Aminogruppen, die auch in den Härtungsprozess mit Epoxidharzen beteiligt sind. Nachteilig an dieser Synthese ist der Ausgangsstoff Aziridin. Er bildet an Luft ein explosionsfähiges Gemisch und wirkt akut toxisch beim Einatmen, Verschlucken und bei Hautkontakt.

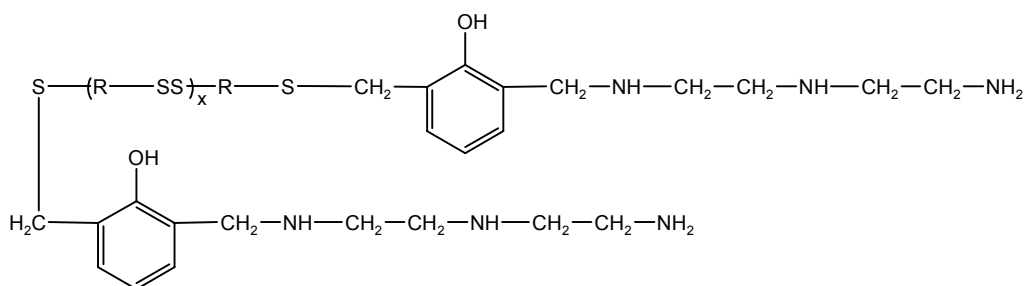
Eine weitere Möglichkeit aminterminierte Polysulfid herzustellen, ist durch Reaktion mit Isatosäureanhydrid (Schema 3.3) [50]. Isatosäureanhydrid reagiert hierbei unter Ringöffnung mit nukleophilen Reagenzien. So entsteht z.B. mit aliphatischen Hydroxyverbindungen nach Weg A ein Anthranilsäurederivat, nach Weg B eine Urethan-o-benzoesäure. Das Verhältnis der beiden Reaktionsprodukte hängt stark von den Reaktionsbedingungen, von der Art des nukleophilen Reagens, des Katalysators und der Temperatur ab.



Schema 3. 3: Synthese von amineterminierten Polysulfiden mittels Isatosäureanhydrid

Der Literatur zufolge können auch thiolterminierte Polymere eingesetzt werden. Leider zeigt sich auch bei dieser Methode ein Nachteil: die Produktbildung nach Reaktionsweg B kann nicht ausgeschlossen werden. Diese Mischungen können Probleme im Formulierungsprozess und eine geringe Reproduzierbarkeit hervorrufen. Das nach Weg B substituierte Polysulfid-Polymer würde so nicht oder deutlich langsamer mit Epoxidharzen reagieren. Daneben kann die im Produkt B vorhandene Carboxygruppe Nebenreaktionen eingehen, die sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften der gehärteten Produkte auswirkt [50a].

Alternativ in der Literatur bekannte amineterminierte Polymere sind u. a. die arylamineterminierten Polysulfiden (Schema 3.4) [48, 51].

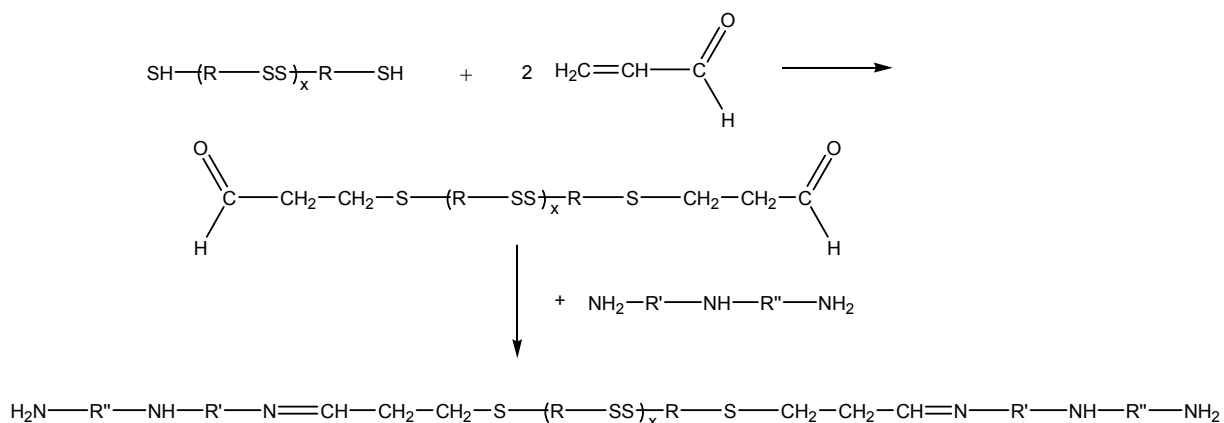


Schema 3. 4: Arylamineterminierte Polysulfid-Polymere

Hierbei wurden thiol- oder hydroxyterminierte Polysulfid-Polymere in einer Kondensationsreaktion mit Phenol, Paraformaldehyd und einem aliphatischen Amin

wie Diethylentriamin umgesetzt. Eigene Versuche der Synthese zeigten Umsätze von ca. 10 %, sodass diese Methode als nicht effektiv genug verworfen wurde.

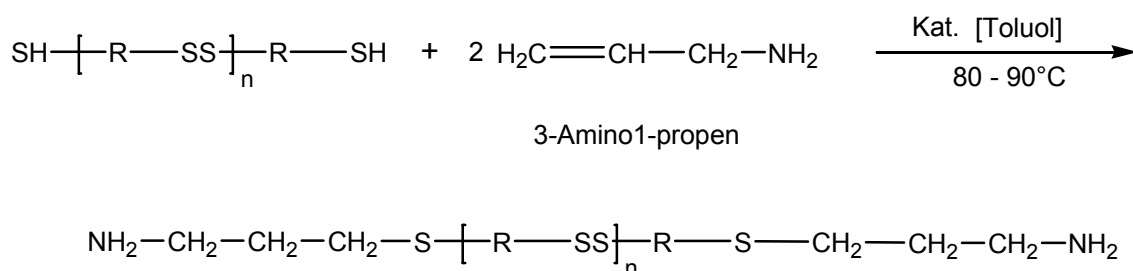
Als letzte aus der Literatur bekannte Methode soll die Synthese von aminofunktionellen Azomethin-enthaltende Polysulfid-Polymere (Schema 3.5) genannt werden [52].



Schema 3. 5: Azomethin-enthaltene Polysulfid-Polymere

Die Umsetzung von Polysulfid-Polymeren mit Acrolein hat wesentliche Nachteile: zum einem ist die Handhabung von Acrolein äußerst gesundheitsschädlich, zum anderen zeigen eigene Versuche, dass es bei der Zugabe des aliphatischen Amins leicht zu Inhomogenitäten innerhalb der Reaktionsmischung kommen kann. Auch ist die Reaktionsdauer von bis zu 4 Tagen, wie in der oben genannten Literaturstelle angeben, für ein kosteneffektives Arbeiten zu lang.

Da die in der Literatur bekannten Verfahren nur unzureichend die in Kapitel 3.1 definierten Randbedingungen erfüllten, war die Entwicklung eines eigenen Verfahrens notwendig. Durch die Reaktionsmöglichkeit, ungesättigte Verbindungen auf Thiole zu addieren, wurde die Reaktion von Polysulfid-Polymeren mit Allylamin entwickelt (Schema 3.6).



Schema 3. 6: Synthese von amineterminierten Polysulfid-Polymeren mittels Allylamin

Tabelle 3.10 zeigt einen Überblick über genutzte Katalysatoren - radikalisch und basisch - und Reaktionsbedingungen. Das Allylamin und Polysulfid-Polymer wurden jeweils in einem Molverhältnis von 2,3 : 1 eingesetzt.

Tab. 3. 10: Genutzte Reaktionsmethoden zur Synthese von aminterminierten Polysulfiden

| | Ausgangsstoffe a) | Katalysator (bezogen auf Polymer) | Reaktionsbedingungen; Lösungsmittel | Reaktionsumsatz b) |
|----|----------------------|--|--|-----------------------|
| 1 | G44 Allylamin | Di.-tert.-butylperoxid (0.72mol%) | 9h 45min; 90°C; Toluol | 20 % |
| 2 | G44' Allylamin | Di.-tert.-butylperoxid (1mol%) | 14h 30min; 90°C; Toluol | 62% |
| 4 | G44 Allylamin | 1,1'-Azobis(cyanocyclohexan) (1.7mol%) | 3h 45min; 90°C; Toluol | 70% |
| 4 | G44 Allylamin | 1,1'-Azobis(cyanocyclohexan) (1.7mol%) | 7h; 90°C; Toluol | 68% |
| 5 | G44 Allylamin | 1,1'-Azobis(cyanocyclohexan) (4.1mol%) | 13h 45min; 90°C; Toluol | 22% |
| 6 | G44 Allylamin | 1,1'-Azobis(cyanocyclohexan) (6.5mol%) | 3h 45min; 90°C; Toluol | 15% |
| 7 | G44 Allylamin | Azobisisobutyronitril (0.9mol%) | 5h 30min; 90°C; Toluol | 33% |
| 8 | G4 Allylamin | Azobisisobutyronitril (14.6mol%) | 3h; 90°C | 30% |
| 9 | G4 Allylamin | Azobisisobutyronitril (29mol%) | 3h; 90°C | 38% |
| 10 | G4 Allylamin | Triethylamin (1mol%) | 2h; 70°C | 33% |
| 11 | G4 Allylamin | Triethylamin (1mol%) | 6h; 70°C | 51% |
| 12 | G4 Allylamin | Triethylamin (1mol%) | 9h 30min; 75°C | 0 % |
| 13 | G4 Allylamin | Triethylamin (5mol%) | 2h; 70°C | 11,7 % |
| 14 | G4 Allylamin | Triethylamin (11mol%) | 3h; 80°C | 0% |
| 15 | G4 Allylamin | Triethylamin (11mol%) | 5h; 80°C | 0% |
| 16 | G4 Allylamin | Triethylamin (30mol%) | 7h; 100°C | 0% |
| 17 | G4 Allylamin | Trisdimethylaminomethylphenol (3.7mol%) | 6h; 70°C | 13,3 % |
| 18 | G4 Allylamin | 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (0.4mol%) | 6h; 75°C | 37% |

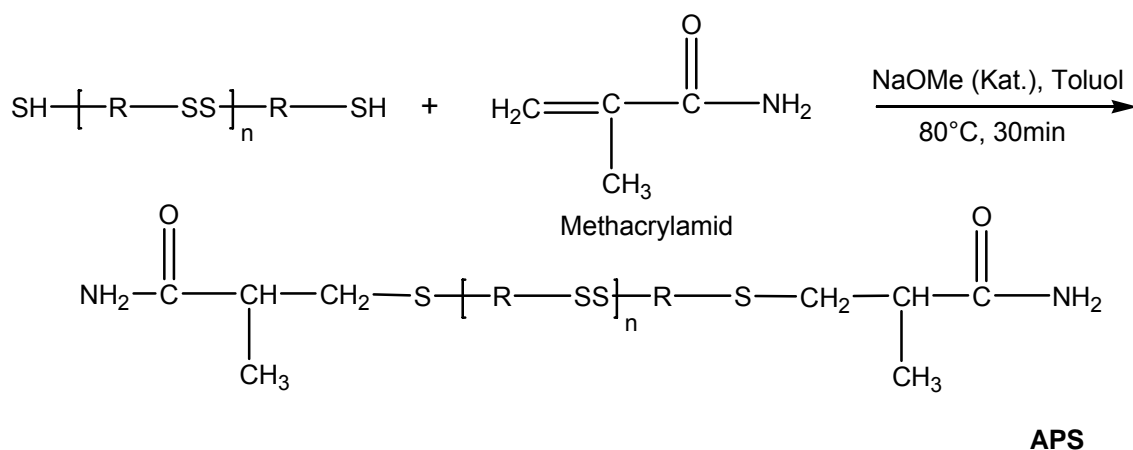
a) G44: Polysulfid-Polymer, Molmasse ca. 1100g/mol, Verzweigungsgrad: 0,5%; G4: Polysulfid-Polymer, Molmasse ca. 1100g/mol, Verzweigungsgrad: 2%;

b) Reaktionsumsatz bestimmt durch Titration der vorhandenen SH-Gruppen

Aus den experimentellen Ergebnissen ließ sich schlussfolgern, dass keiner der verwendeten Katalysatoren zu hinreichend hohen Umsätzen führte. Die Erhöhung von Katalysatorkonzentration und Reaktionszeit ergab, wie im Falle von Di.-ter.-butylperoxid, zwar eine Erhöhung des Umsatzes, die jedoch mit 62 % relativ gering ausfiel. Mit der Verwendung 1,1'-Azobis(cyanocyclohexan) konnte trotz Verlängerung

der Reaktionszeit keine Umsatzsteigerung erreicht werden. Weiterhin wurde beobachtet, dass bei einer Erhöhung der Katalysatorkonzentration die Umsätze geringer wurden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass sich die Zahl der Radikalabbruchsreaktionen wie Radikalrekombinationen erhöhen. Auch die Verwendung von basischen Katalysatoren zeigte keine zufrieden stellenden Umsatzergebnisse.

Begründet durch die Ergebnisse aus Tabelle 3.10 folgten Überlegungen, dass eine reaktivere Doppelbindung möglicherweise höhere Umsätze liefert. Daher wurde Methacrylsäureamid statt Allylamin eingesetzt (auf den Einsatz von Acrylsäureamid wurde auf Grund der Toxizität verzichtet). Bereits im Kapitel 2.2.3 wurde die Addition von Mercaptanen auf α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen geschildert. Im Schema 3.7 ist die Reaktion dargestellt. Als basischer Katalysator wurde eine 20 %ige Lösung von Natriummethylat in Methanol eingesetzt.



Schema 3. 7: Synthese von APS

Die erhaltenen Syntheseprodukte basieren zum einem auf den Thioplast Typ G4 (APS 1) und zum anderen auf den Thioplast Typ G21 (APS 2). Die Tabelle 3.11 gibt einen Überblick über die erhaltenen GPC-Daten. Ergebnisse der GPC-Messungen zeigen, dass es zu keinen Kettenabbau während der Synthese kommt.

Tab. 3. 11: GPC-Daten der APS-Polymer

| APS-Polymer | Basierend auf Thioplast Typ | \bar{M}_n | \bar{M}_w |
|-------------|-----------------------------|-------------|-------------|
| APS 1 | G4 | 1130 | 2460 |
| APS 2 | G21 | 1880 | 5830 |

Abbildung 3.13 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ von APS 1. Deutlich sind die Signale der eingeführten NH_2 -Gruppe (bei 5,27 ppm) und die der eingeführten CH_3 -Gruppe (bei 1,22 ppm) zu erkennen. Das Protonenverhältnis von $-\text{NH}_2$ zu $-\text{O-CH}_2\text{-O-}$ bestätigt die Vollständigkeit der Umsetzung.

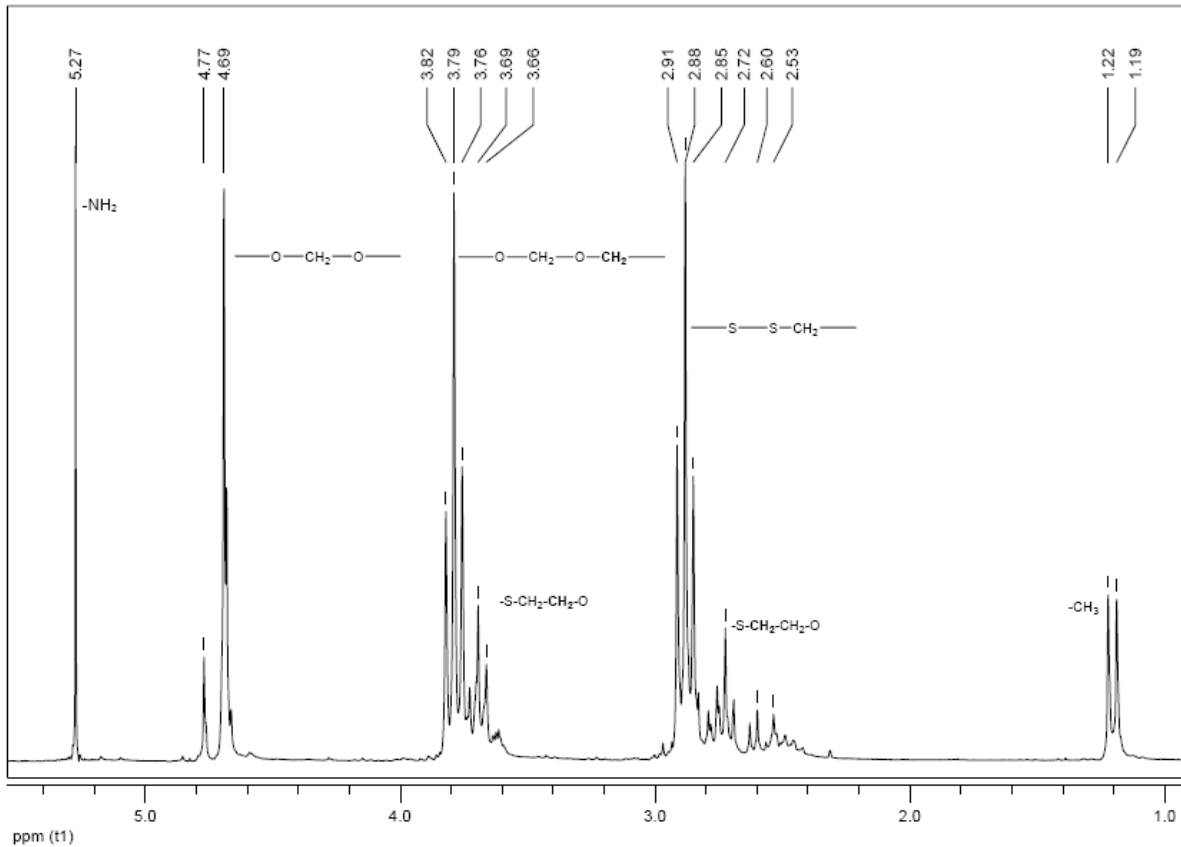


Abb. 3. 13: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von APS 1

Die Polymere sind nahezu geruchlos und stabil, d.h. es tritt keine Viskositätszunahme während einer Lagerung bei Raumtemperatur über die Dauer von 12 Monaten auf.

Abbildung 3.14 zeigt die Messergebnisse der Thermogravimetrie von APS 1 und APS 2.

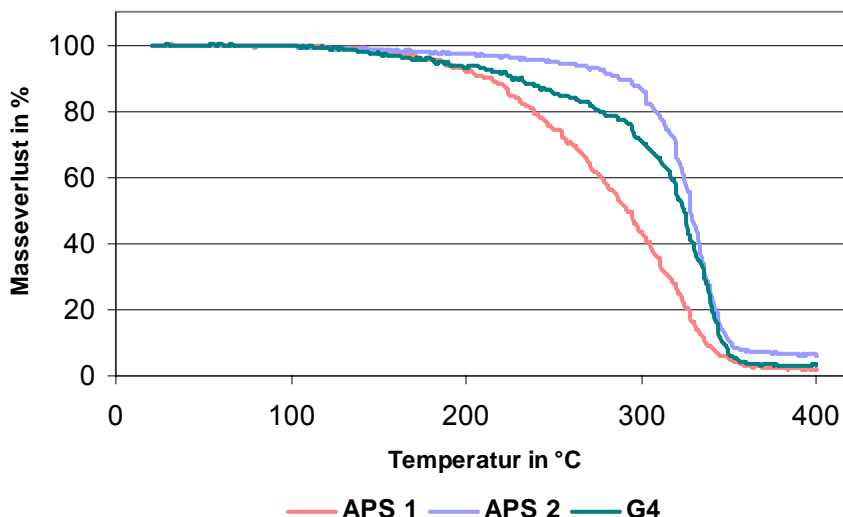
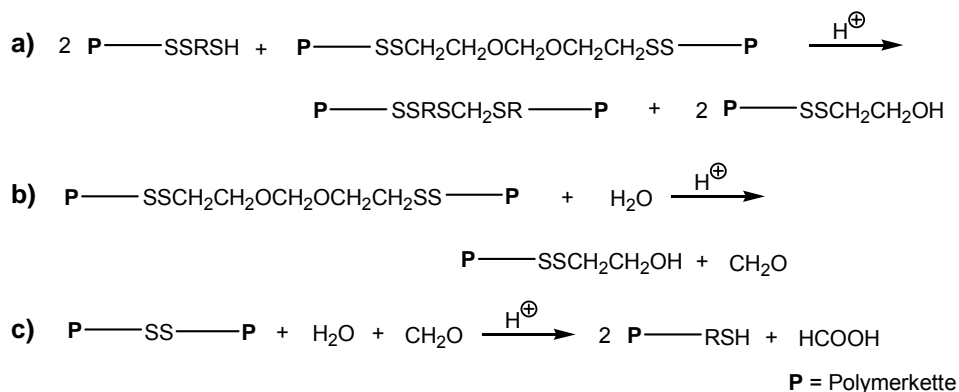


Abb. 3. 14: Thermogravimetrie-Messungen der APS-Polymere und thiolterminierten Polysulfid G4

Erste Massenverluste treten bei APS 1 ebenso wie im Falle des APS 2 bei ca. 140 °C auf. TGA-Untersuchungen des thiolterminierten Polysulfides G4 (Ausgangsmaterial für APS 1) haben ergeben, dass bei ca. 120 °C erste Masseverluste auftreten. Dieser Abbauprozess wird durch Verunreinigungen katalysiert. Bei SH-terminierten Polysulfiden reagiert die SH-Gruppe mit Formalgruppen der Polymerkette in Austauschreaktionen zu Thioformale und Hydroxylgruppen (Schema 3.8a). Die wahrscheinlich überwiegende Abbaureaktion ist eine radikalische Oxidation der Formalgruppe zur Ameisensäure. Letztere kann, bei Spuren von Wasser, andere Formalgruppen angreifen, was zur Freisetzung von Formaldehyd führt (Schema 3.8b). Das polymere Disulfid kann anschließend durch Formaldehyd zu Thiolgruppen reduziert werden, während Formaldehyd zu Ameisensäure oxidiert wird (Schema 3.8c) [74].



Schema 3. 8: Abbaureaktionen der Polysulfid-Polymere

Da bei APS keine SH-Terminierung vorhanden ist, treten vermehrt beim Abbau der APS-Polymere die Reaktionen nach Schema 3.8b und 3.8c auf. Der im Bild 3.14 dargestellte TGA-Kurvenverlauf macht einen schnelleren thermalen Abbau von APS 1 im Vergleich zu APS 2 deutlich. Es ist anzunehmen, dass dieser Sachverhalt auf die höhere Anzahl reaktiver Endgruppen zurückzuführen ist.

3.3.2. Anwendung

Die Verwendung der APS-Polymere zielt auf den Einsatz als Amin-Härterkomponente im Bereich von Epoxidharz- bzw. modifizierten Epoxidharzformulierungen. Die Bestimmung der Härtermenge folgt nach nachstehender Gleichung (bezogen auf 100 g Epoxidharz):

$$\frac{H - \text{Äquivalent}}{\text{Endgruppenäquivalent Epoxidkomponente}} \times 100 = \text{Härtermenge}$$

Formel 3. 1: Berechnung der Härtermenge

Das Endgruppenäquivalent, auch Epoxyäquivalent genannt, wird bei kommerziellen Harzen vom Hersteller angegeben. Das H-Äquivalent des Amins ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$\frac{\text{Molmasse des Härters}}{\text{Anzahl vorhandener NH - Gruppen}} = H - \text{Äquivalent}$$

Formel 3. 2: Berechnung des H-Äquivalents

Der obigen Gleichung und den aus GPC-Daten ermittelten \overline{M}_n folgend wurde für APS 1 ein H-Äquivalent von 283 ermittelt. APS 2 wird ein H-Äquivalent von 670 zugeordnet. Dem folgend wurden ersten Vorversuche mit Härtungen von epoxidierten Polysulfiden und Bisphenol-A-Diglycidylether Harzen durchgeführt. Tabelle 3.12 gibt einen Überblick über die Harze, die für die Anwendungsuntersuchungen herangezogen wurden.

Tab. 3. 12: Genutzte Epoxidharze

| Harz mit Handelsnamen | Typ | Hersteller | Endgruppenäquivalent |
|-----------------------|--|---------------------|-----------------------|
| Epilox A 19-00 | Bisphenol-A-Diglycidylether Harz | Leuna Harze | 190 |
| EPS25 | Aliphatisches epoxidiertes Polysulfid | Thioplast Chemicals | 640 |
| EPS70 | Aromatisches epoxidiertes Polysulfid | Thioplast Chemicals | 310 |
| TPS | Mod. aliphatisches epoxidiertes Polysulfid | aus Kap. 3.2 | 770 (aus GPC Messung) |

Erste Versuche strebten die Aushärtung des Materials an. Hierbei wurde die Harzkomponente mit APS 1 vermischt und eventuelle Härtingsanzeichen wie Hautbildung oder Andickung, d.h. starke Zunahme der Viskosität, registriert. Auch nach mehr als 5 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur traten bei allen eingesetzten Epoxiden weder Hautbildung noch Viskositätserhöhung auf. Die geringere Reaktivität des APS-Polymers im Vergleich zu gebräuchlichen Aminhärttern lässt sich durch eine geringere Nucleophilie des Amidstickstoffs erklären. Daraus folgte der Schluss, dass der Zusatz eines tertiärenamins als Beschleuniger nötig sei, dieser würde die Protonierung desamins verbessern. Als Katalysator wurde 2,4,6-Trisdimethylaminomethylphenol (Ancamine K54; Air Products) in Abstufungen von 1 Gew%, 5 Gew% und 10 Gew% (bezogen auf die Epoxidkomponente) zugesetzt und alle Vorversuche wiederholt (Tab. 3.13). Dieser Beschleuniger katalysiert die Ringöffnungspolymerisation der Epoxide und wird seit längerem bei Epoxidringöffnungsreaktionen in der Entwicklung von Formulierungen genutzt [70]. Im Abschnitt 5.4.3 sind alle dokumentierten Vorversuche zu finden.

Tab. 3. 13: Auswirkung durch Zusatz von 2,4,6-Trisdimethylaminomethylphenol (Ancamine K54)

| Harz / APS - Mischung | Gew% Katalysator | Beobachtung nach 1d Lagerung |
|------------------------|------------------|---|
| Epilox A 19-00 / APS 1 | 1 % | schwache Hautbildung |
| | 5 % | Klebefrei |
| | 10 % | Klebefrei |
| EPS25 / APS 1 | 1 % | Hautbildung |
| | 5 % | Hautbildung |
| | 10 % | Hautbildung & starke Viskositätszunahme |
| EPS70 / APS 1 | 1 % | Hautbildung |
| | 5 % | Nahezu klebefrei |
| | 10 % | Klebefrei |
| TPS / APS 1 | 1 % | keine Hautbildung |
| | 5 % | schwache Hautbildung |
| | 10 % | schwache Hautbildung |

Ziel hierbei war es, nach 1-2 Tagen ein Material zu erhalten, das an der Oberfläche vollständig ausgehärtet ist (Klebfreiheit) und dabei den Anteil des Beschleunigers so gering wie möglich zu wählen. Tabelle 3.13 zeigt die erhaltenen Beobachtungen. Mischungen mit den aromatischen Epoxidkomponenten sind schon nach einem Tag Lagerung klebefrei ausgehärtet, während Mischungen mit aliphatischen Epoxidkomponenten lediglich Hautbildung zeigen. Dies stimmt mit den bekannten Ausführungen überein, dass aromatische Epoxidverbindungen reaktiver sind als aliphatische Epoxidverbindungen, da der aromatische Charakter die Stabilisierung von Ladungen erlaubt. Generell können folgende Reaktivitätsabstufungen gemacht werden (Abb. 3.15) [53]:

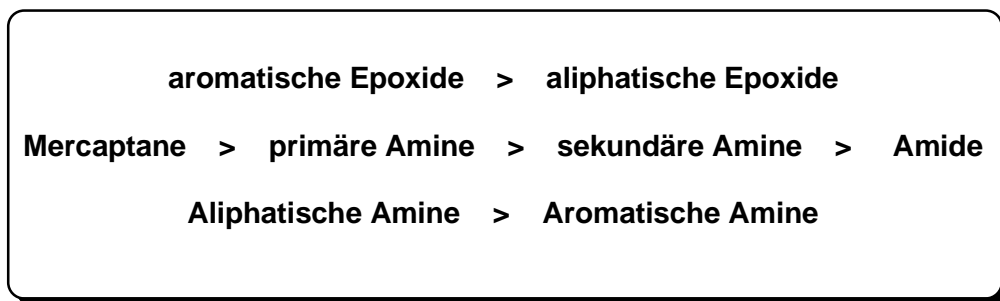


Abb. 3. 15: Reaktivitätsabstufungen

Um auch eine Aushärtung aliphatischer Epoxide zu gewährleisten, wurden mit weiteren kommerziellen Epoxidhärtungsbeschleunigern (Aminverbindungen; Versamine I 756 & Versamine EH 50; Cognis) die Tests wiederholt. Eine Aushärtung wurde weder durch diese Katalysatoren noch durch zusätzliche Temperaturerhöhung beobachtet. Grafik 3.16 zeigt Topfzeitmessungen des Systems APS 1 und BADGE-Harz ohne und mit Zusatz des Katalysators 2,4,6-Trisdimethylaminomethylphenol (2,5 Gew% bezogen auf die Harzmenge).

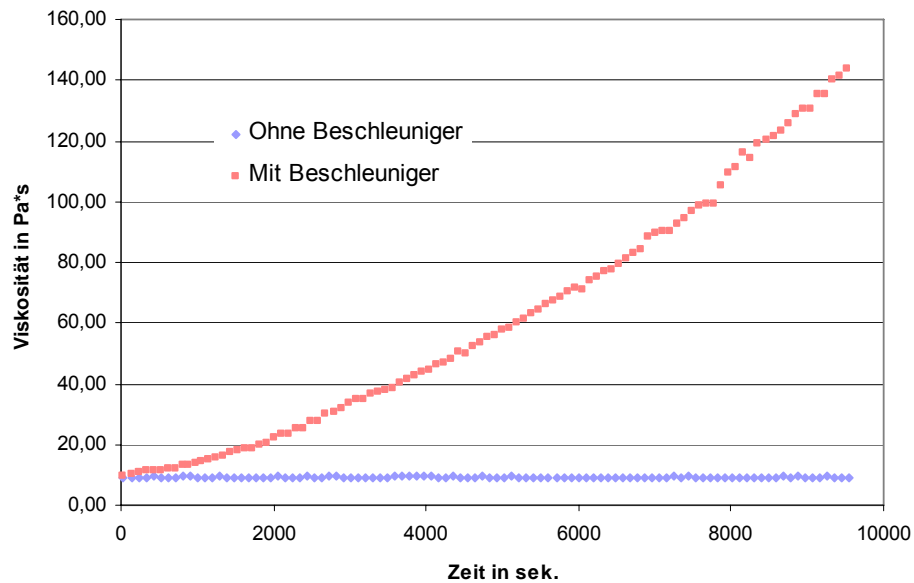


Abb. 3. 16: Topfzeitmessungen

Auf diesen Ergebnissen basierend wurden erste Formulierungen mit aromatischen Epoxidharzen (Tab. 3.14 & Tab. 3.15) entwickelt. Dazu wurden den Harzmischungen Füllstoff, in Form von Talkum, Pigment und als Katalysator 2,4,6-Trisdimethylaminomethylphenol zugesetzt.

Tab. 3. 14: Richtformulierungen APS 1

| Materialien in Gew% | Formulierung | |
|---------------------|--------------|----|
| | 1 | 2 |
| APS 1 | 50 | 40 |
| Epilox A 19-00 | 33 | 0 |
| EPS 70 | 0 | 37 |
| Talkum | 23 | 23 |
| Ancamine K54 | 1,65 | 2 |
| Pigment (grün) | 5 | 5 |

Tab. 3. 15: Richtformulierungen APS 2

| Materialien in Gew% | Formulierung | |
|---------------------|--------------|-----|
| | 3 | 4 |
| APS 2 | 124 | 87 |
| Epilox A 19-00 | 34,5 | 0 |
| EPS 70 | 0 | 40 |
| Talkum | 31 | 25 |
| Ancamine K54 | 1,75 | 2 |
| Pigment (grün) | 10 | 8,5 |

Nach einer Lagerung von 10 Tagen bei Raumtemperatur wurde die Shore A-Härte und das Reißverhalten der Materialien bestimmt. In Tabelle 3.16 sind die ermittelten mechanischen Eigenschaften dargestellt.

Tab. 3. 16: Mechanische Eigenschaften der APS-Richtformulierungen

| Mechanische Eigenschaften | Formulierung | | | |
|------------------------------------|--------------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Max. Dehnung in % | 14,71 | 44,06 | 61,3 | 34,3 |
| Zugfestigkeit in N/mm ² | 2,64 | 1,48 | 0,29 | 0,89 |
| Bruchdehnung in % | 16,23 | 45,94 | 68,05 | 35,51 |
| Shore A-Härte | 77,9 | 64,7 | 21,8 | 57,5 |

Die Ergebnisse zeigen, dass im Falle der Formulierungen 1 und 2 der Einsatz von EPS 70 anstatt Bisphenol-A-Diglycidylether eine höhere Dehnung und eine geringere Bruchdehnung und Shore A-Härte zur Folge hat. Somit ist es möglich, eine Formulierung ganz auf die benötigten Eigenschaften abzustimmen. Im Falle der Formulierungen 3 und 4 sind Abweichungen zu den obigen Feststellungen zu erkennen. Dieser begründet sich in einem höheren Gewichtsanteil von APS 2 in der Formulierung 3 (Formulierung 3: Verhältnis APS 2 zu Bisphenol A ist 3,6 : 1; Formulierung 4: Verhältnis APS 2 zu EPS 70 ist 2,1 : 1). Jener erhöhte Polysulfidgehalt beeinflusst schließlich die oben bestimmten Reiß- und Dehnungseigenschaften und die Shore A-Härte.

Ähnlich dem TPS-Polymer wurde auch das APS-Polymer für Haftzugmessungen genutzt. Nach Vorversuchen zeigte sich, dass die Formulierungen 3 und 4 dafür insofern ungeeignet sind, als dass sie eine qualitativ sehr schlechte Haftung auf Metallen wie Stahl und Aluminium aufweisen. In diesen Formulierungen wird quantitativ weniger Epoxidharz eingesetzt, was auf Grund des guten Einflusses von Epoxidharzen auf die Hafteigenschaften zu einer schlechteren Haftung führt [71]. Folgend den Ergebnissen der Vorversuche wurden für die Haftzugmessungen die Formulierungen 1 und 2 genutzt. In der Tabelle 3.17 sind alle Ergebnisse der Haftzugmessungen zusammengefasst, in Abbildung 3.16 sind die Ergebnisse grafisch dargestellt. Zu den einzelnen Messergebnissen wurde eine Beurteilung der Bruchstellen eingegliedert. Anstelle von Beton wurde in dieser Messung Faserzement zwecks der besseren Handhabung eingesetzt.

Insgesamt hat die Formulierung 1 auf allen Substraten die größte Haftfestigkeit. Dieser Zusammenhang lässt sich auf die höhere Epoxidzahl des Bisphenol-A-Diglycidyletherharzes zurückführen. Die stärkste Haftung (2,97 MPa) wurde auf Faserzement mit der Formulierung 1 ermittelt. Dabei trat in Folge der hohen Härte des Beschichtungsmaterials ein Substratbruch als Schadensbild auf. Größtenteils treten bei allen metallischen Substraten Adhäsionsbrüche zwischen Beschichtung

und Untergrund auf. Die Ausnahme bildet die Formulierung 1 und Stahl als Untergrund. Jedoch ist, im Unterschied zu den Haftzugmessungen des TPS-Polymers, eine starke Zunahme der Adhäsionsbrüche zwischen Epoxidkleber und Beschichtung zu beobachten.

Tab. 3. 17: Ergebnisse Haftzugmessungen APS 1-Formulierungen

| Formulierung | Substrat | Zugfestigkeit (MPa) | Beurteilung der Bruchstellen (%) | | | | |
|--------------|-------------|---------------------|----------------------------------|----|------|------|-----|
| | | | AF-S | BF | CF-A | AF-T | SB |
| 1 | Faserzement | 2,97 | | | 10% | | 90% |
| 2 | Faserzement | 1,74 | | | 30% | 70% | |
| 1 | Aluminium | 1,82 | 80% | | | 20% | |
| 2 | Aluminium | 1,31 | 5% | | 80% | 15% | |
| 1 | Edelstahl | 2,19 | 20% | | | 80% | |
| 2 | Edelstahl | 1,82 | 20% | | 80% | | |
| 1 | Stahl | 1,49 | | | | 100% | |
| 2 | Stahl | 1,43 | 30% | | 70% | | |

AF-S - Adhäsionsbruch zwischen Beschichtung/Untergrund

BF - Adhäsionsbruch zwischen Prüfstempel/Epoxidkleber

CF-A - Kohäsionsbruch der Beschichtung

AF-T - Adhäsionsbruch zwischen Epoxidkleber/Beschichtung

SB - Substratsbruch

Die Abbildung 3.17 verdeutlicht den Umstand, dass die Messergebnisse von Formulierung 1 und 2 auf allen metallischen Untergründen große Ähnlichkeiten aufweisen, allein auf Edelstahl zeigt die Formulierung 1 stärkere Vorteile. Resultierend aus den erhaltenen Ergebnissen muss bei den oben verwendeten Formulierungen bei einer Beschichtung auf Stahl Additive, wie Haftvermittler, zugesetzt bzw. die Formulierung weiterentwickelt werden.

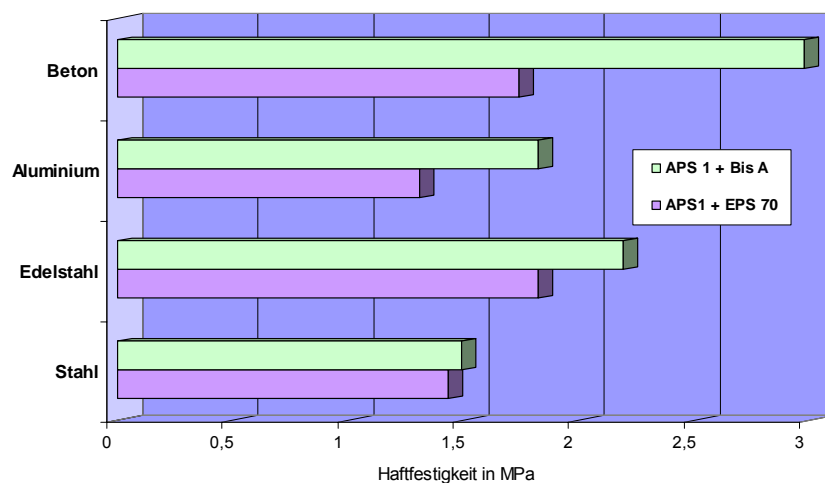


Abb. 3. 17: Ergebnisse Haftzugmessungen der APS 1-Formulierungen

Abschließend wurden auch APS-Formulierungen auf ihre Chemikalienbeständigkeit geprüft. Tabelle 3.18a veranschaulicht die erhaltenen Resultate der APS 1-Formulierungen, Tabelle 3.18b die der APS 2-Formulierungen. Im Abschnitt 5.4.3d sind die resultierenden Shore A-Härten angegeben.

Tab. 3. 18a: Prüfung auf Chemikalienbeständigkeit der APS 1-Formulierungen

| | A | B | C | Z | Belastungsstufe (BS) |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|----------|---|
| HCl, 30% | ▲, □ | | | | Hohe Belastungsstufe |
| H ₂ SO ₄ , 40% | ▲, □ | | | | Hohe Belastungsstufe |
| Essigsäure, 50% | | | ▲, □ | | Mittlere Belastungsstufe |
| NaOH, ges. | ▲, □ | | | | Hohe Belastungsstufe |
| KOH, ges. | ▲, □ | | | | Hohe Belastungsstufe |
| K ₂ CO ₃ -Lsg. | ▲, □ | | | | Hohe Belastungsstufe |
| Aceton | | ▲, □ | | | Hohe Belastungsstufe |
| Diethylether | ▲, □ | | | | Hohe Belastungsstufe |
| Essigester | | ▲, □ | | | Hohe Belastungsstufe |
| Ethanol | | ▲, □ | | | Hohe Belastungsstufe |
| CHCl ₃ | | | □ | ▲ | Niedrige Belastungsstufe bzw. Unbeständig |
| CH ₂ Cl ₂ | | | ▲, □ | | Niedrige Belastungsstufe |
| Xylen | ▲, □ | | | | Hohe Belastungsstufe |

A = Probekörper ist unverändert; B = Verfärbungen sind aufgetreten; C = Probekörper ist angegriffen; Z = Probekörper ist zerstört; ▲: BisA + APS1; □: EPS70 + APS1; Geringe Belastungsstufe: 8 h Beanspruchung; Mittlere Belastungsstufe: 72 h Beanspruchung; Hohe Belastungsstufe 14d Beanspruchung

Tab. 3. 18b: Prüfung auf Chemikalienbeständigkeit der APS 2-Formulierungen

| | A | B | C | Z | Belastungsstufe |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|----------|---|
| HCl, 30% | ■, ● | | | | Hohe Belastungsstufe |
| H ₂ SO ₄ , 40% | ■, ● | | | | Hohe Belastungsstufe |
| Essigsäure, 50% | | | ■, ● | | Mittlere Belastungsstufe |
| NaOH, ges. | ■, ● | | | | Hohe Belastungsstufe |
| KOH, ges. | ■, ● | | | | Hohe Belastungsstufe |
| K ₂ CO ₃ -Lsg. | ■, ● | | | | Hohe Belastungsstufe |
| Aceton | | ■ | ● | | Hohe Belastungsstufe |
| Diethylether | ■, ● | | | | Hohe Belastungsstufe |
| Essigester | | ■, ● | | | Hohe Belastungsstufe |
| Ethanol | | ■, ● | | | Hohe Belastungsstufe |
| CHCl ₃ | | | ■ | ● | Niedrige Belastungsstufe bzw. Unbeständig |
| CH ₂ Cl ₂ | | | ■ | ● | Niedrige Belastungsstufe bzw. Unbeständig |
| Xylen | ■, ● | | | | Hohe BS |

A = Probekörper ist unverändert; B = Verfärbungen sind aufgetreten; C = Probekörper ist angegriffen; Z = Probekörper ist zerstört; ■: EPS70 + APS2; ●: BisA + APS2; Geringe Belastungsstufe: 8 h Beanspruchung; Mittlere Belastungsstufe: 72 h Beanspruchung; Hohe Belastungsstufe 14d Beanspruchung

Wie schon bei den TPS-Formulierungen sind die APS-Formulierungen gering beständig bzw. unbeständig gegen chlorierte Kohlenwasserstoffe. Sehr gut

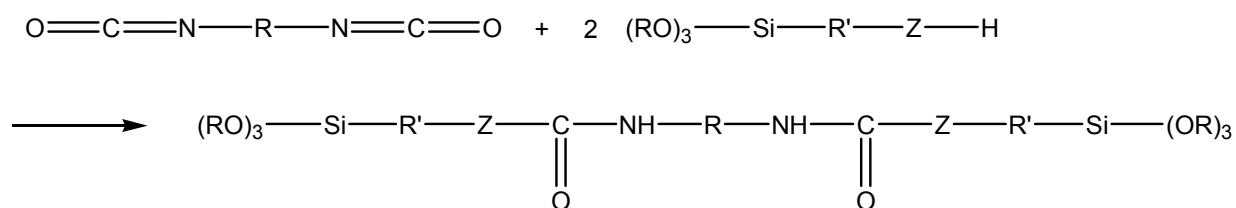
beständig zeigten sich die Materialien gegen organische Lösungsmittel, verdünnte anorganische Säuren und anorganische Laugen. Geringste Auswirkung bezüglich der Shore A-Härten wurden bei den Formulierungen bestehend aus APS 1 und den jeweiligen Epoxidharzen beobachtet. Verhärtungen traten bei Materialien der Formulierung 3 und insbesondere bei Materialien der Formulierung 4 auf. Dies ist vermutlich zurückzuführen auf eine nicht vollkommene Vernetzung des Materials. Schlussfolgernd aus allen Untersuchungen ist das APS-Polymer als eine neue mögliche Komponente in Epoxidharz-Amin-Formulierungen anzusehen. Das Polymer verfügt über eine hervorragende Langzeitbeständigkeit und besitzt in den hier entwickelten Formulierungen sehr gute mechanische Eigenschaften.

3.4 Polysulfid-Polymere mit Silanalkoxyterminierung

3.4.1 Synthese

Flüssige Polymere, die bei Raumtemperatur härten, sind zunehmend wichtiger für die verarbeitende Industrie und für die Bauindustrie geworden. Zu den kommerziell erhältlichen Polymeren für solche Zwecke gehören mercaptanterminierte Polysulfide, silanterminierte Polymere, isocyanatterminierte Polymere und epoxidterminierte Polymere. Jedes dieser Polymere besitzt bestimmte Vorteile für spezielle Anwendungen. Man kann im Allgemeinen sagen, dass die silanterminierten Polymere auf Grund ihres geringen Geruchs und Toxizität bevorzugt wurden, jedoch schränkten relativ schwache physikalischen Eigenschaften zu großen Maße ihre Anwendung ein. Es ist somit erstrebenswert, die guten Hafteigenschaften der Silane mit Eigenschaften wie guter Reißfestigkeit anderer Polymere zu kombinieren.

Brode *et al.* [54] und Bryant *et al.* [55] versuchten silanterminierte Polymere zu produzieren, indem eine Silanverbindung auf isocyanatterminierte Polyether addiert wurden (Schema 3.9).



R = Polyurethan mit mind. 2 Urethanbrücken im Polymer

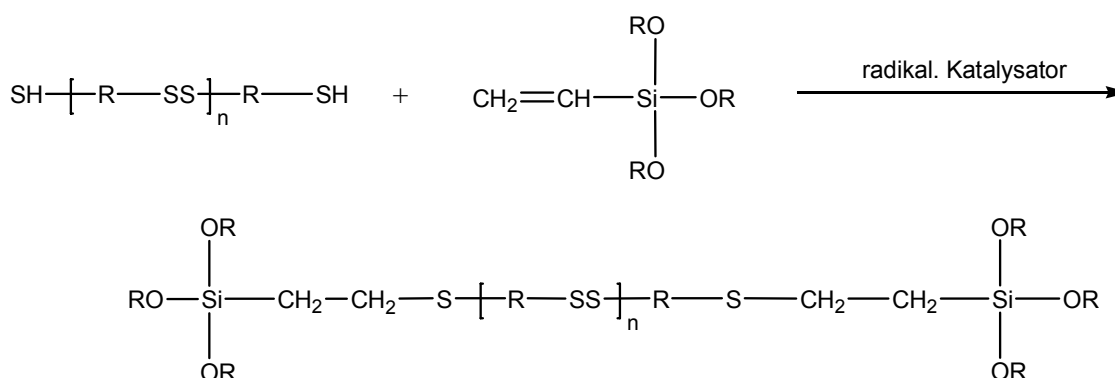
R' = Alkyl

Z = -S; NR'' R'' = H oder Alkyl

Schema 3. 9: Synthese alkoxyilanterminierter Polymere

Es resultierten jedoch nur, besonders gegen Wasser, instabile Polymere. Eine andere Herangehensweise war die Additionsreaktion von einem ungesättigten Ureidpolymer mit einem Mercaptopropyltrimethoxysilan [56]. Das Syntheseprodukt härtete aber nicht schnell genug bei Raumtemperatur. Zuletzt soll hier ein Patent [57] hier erwähnt werden, welches die Synthese von silanterminierten Polymeren durch Reaktion von hydroxylierten Polymeren mit einer organischen Diisocyanatverbindung beschreibt, resultierend in einem isocyanatterminierten Polymer. Das erhaltene Polymere kann in Folge daran mit einem Mercaptoalkylenalkohol oder mit einem ungesättigten Alkohol und schließlich mit einem Vinylalkoxysilan zur Reaktion gebracht werden.

Im Falle der silanalkoxyterminierten Polysulfide dieser Arbeit wurde zunächst die Addition von ungesättigten Verbindungen, hier Vinylalkoxysilane, auf thiolterminierte Polysulfid-Polymeren angewandt. Schema 3.10 zeigt die Reaktion.



Schema 3. 10: Synthese alkoxyilanterminierter Polysulfid-Polymere mittels Alkoxyvinylsilan

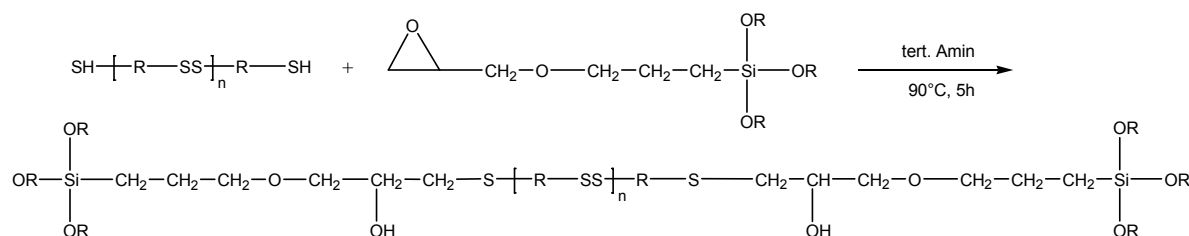
Wie aus Tabelle 3.19 ersichtlich wurden Katalysator und Reaktionszeit variiert, jedoch ähnlich der aminterminierten Polysulfid-Polymere APS, ergab die Reaktion nach Schema 3.10 ungenügende Umsätze.

Tab. 3. 19: Variation der Reaktionsmethoden

| | Ausgangsstoffe ^{a)} | Katalysator (bezogen auf Polymer) | Reaktionsbedingungen; Lösungsmittel | Umsatz ^{b)} |
|---|------------------------------|---|--|-------------------------|
| 1 | G44 Trimethoxyvinylsilan | Di.-tert.-butylperoxid (0.72mol%) | 8h 45min; 90°C; Toluol | 55 % |
| 2 | G44 Trimethoxyvinylsilan | 1,1'- Azobis(cyanocyclohexan) (6,5mol%) | 4h 30min; 90°C; Toluol | 25% |
| 4 | G44 Trimethoxyvinylsilan | 1,1'- Azobis(cyanocyclohexan) (1.6mol%) | 3h; 90°C; Toluol | 73% |
| 5 | G44 Trimethoxyvinylsilan | 1,1'- Azobis(cyanocyclohexan) (1.6mol%) | 6h; 90°C; Toluol | 81% |
| 6 | G4 Trimethoxyvinylsilan | Azobisisobutyronitril (1.7mol%) | 3h; 90°C; Toluol | 68% |
| 7 | G4 Trimethoxyvinylsilan | Azobisisobutyronitril (1.7mol%) | 5h 30min; 90°C; Toluol | 77% |
| 8 | G4 Trimethoxyvinylsilan | Azobisisobutyronitril (4.1mol%) | 3h; 90°C; Toluol | 22% |

^{a)} G44: Polysulfid-Polymer, Molmasse ca. 1100g/mol, Verzweigungsgrad: 0,5%; G4: Polysulfid-Polymer, Molmasse ca. 1100g/mol, Verzweigungsgrad: 2%; ^{b)} Reaktionsumsatz bestimmt durch Titration der vorhandenen SH-Gruppen

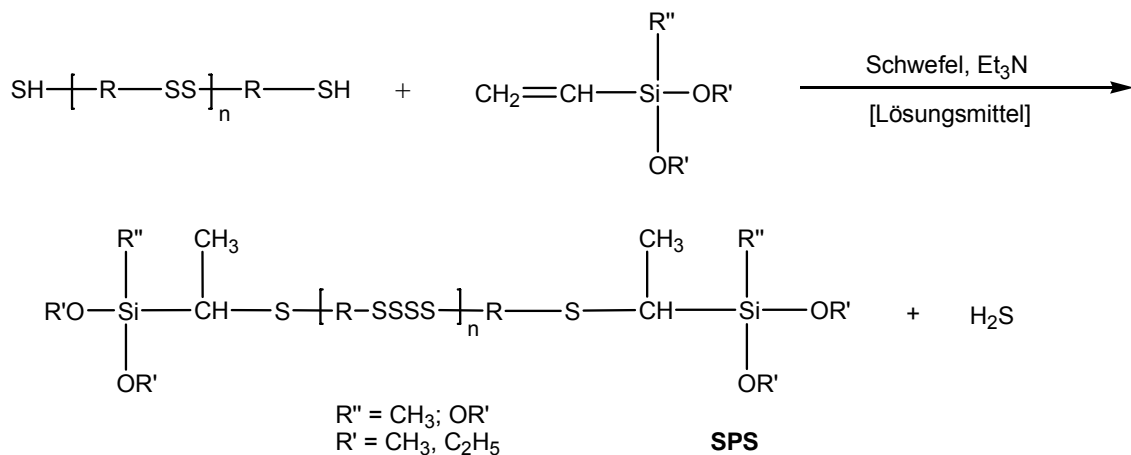
Eine weitere Möglichkeit silanalkoxyterminierte Polysulfide herzustellen ist in Schema 3.11 dargestellt [58]. Es handelt sich hier um die Addition von epoxidierten Alkoxysilanverbindungen auf die thiolterminierten Polymere unter Einsatz eines tertiärenamins als Katalysator. Als epoxidierte Verbindung wurde hier (3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilan und als tertiäres Amin 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol verwendet.



Schema 3. 11: Synthese alkoxy-silanterminierter Polysulfid-Polymere mittels Epoxysilan

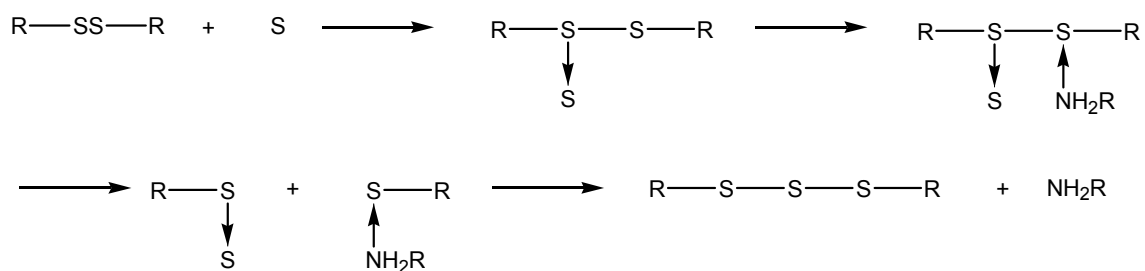
Zwar wurden Reaktionsumsätze von ca. 98 % erhalten, jedoch ist dieses Polymer äußerst instabil gegenüber Luftfeuchtigkeit und besitzt eine große Neigung zur

Gelbildung bzw. zur Polykondensation. Wurde z.B. auf Feuchtigkeitsausschluss während der Synthese verzichtet, polykondensierte das Polymer bereits im Reaktionsgefäß. Eine mögliche Ursache ist die Katalyse der Polykondensation durch die durch Öffnung des Epoxidringes entstandene Hydroxyfunktion. Um solche Handhabungsschwierigkeiten zu umgehen, wurde wieder auf die Addition von Vinylalkoxysilanen auf thiolterminierten Polysulfiden zurückgegriffen, allerdings unter anderen katalytischen Bedingungen. Das Patent WO 2004039867 beschreibt die im folgenden Schema 3.12 dargestellte Reaktion [59]:



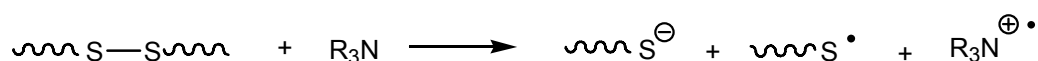
Schema 3. 12: Synthese der SPS-Polymere

Der Schwefel verfügt hier sowohl über katalytische Eigenschaften als auch dient er der Einstellung der Anzahl der Schwefelatome im Polymer. Seit geraumer Zeit wird diskutiert, dass durch die Reaktion von organischen Disulfiden mit Schwefel und Ammoniak bzw. Aminen, unter endothermen Bedingungen, Polysulfide gebildet werden [60]. Smyth *et al.* [61] schlägt den in Schema 3.13 dargestellten Mechanismus vor:



Schema 3. 13: Mechanismus zur Bildung von Polysulfiden

Zunächst wird Schwefel an eins der Disulfid-Schwefelatome addiert. Die daraus resultierende positive Ladung des letzteren, auch unterstützt durch die Annäherung der Amingruppe zum Nachbarschwefelatom, würde das Aufspalten der S-S-Bindung und die Rekombination der Fragmente in eine lineare Kette von drei Schwefelatomen verursachen. Ein freier radikalischer Mechanismus, in welcher die Disulfidbindung möglicherweise durch den Einfluss desamins zuerst in R-S-Fragmente gespalten wird, die dann den freien Schwefel aufnehmen und anschließend rekombinieren, kann als plausible Alternative diskutiert werden (Schema 3.14) [62].



Schema 3. 14: Radikalischer Mechanismus

Letzterer Mechanismus wird hier auf Grund der starken Rotfärbung (Hinweis auf die Bildung von Schwefelanionen) der Reaktionsmischung als wahrscheinlicher angesehen.

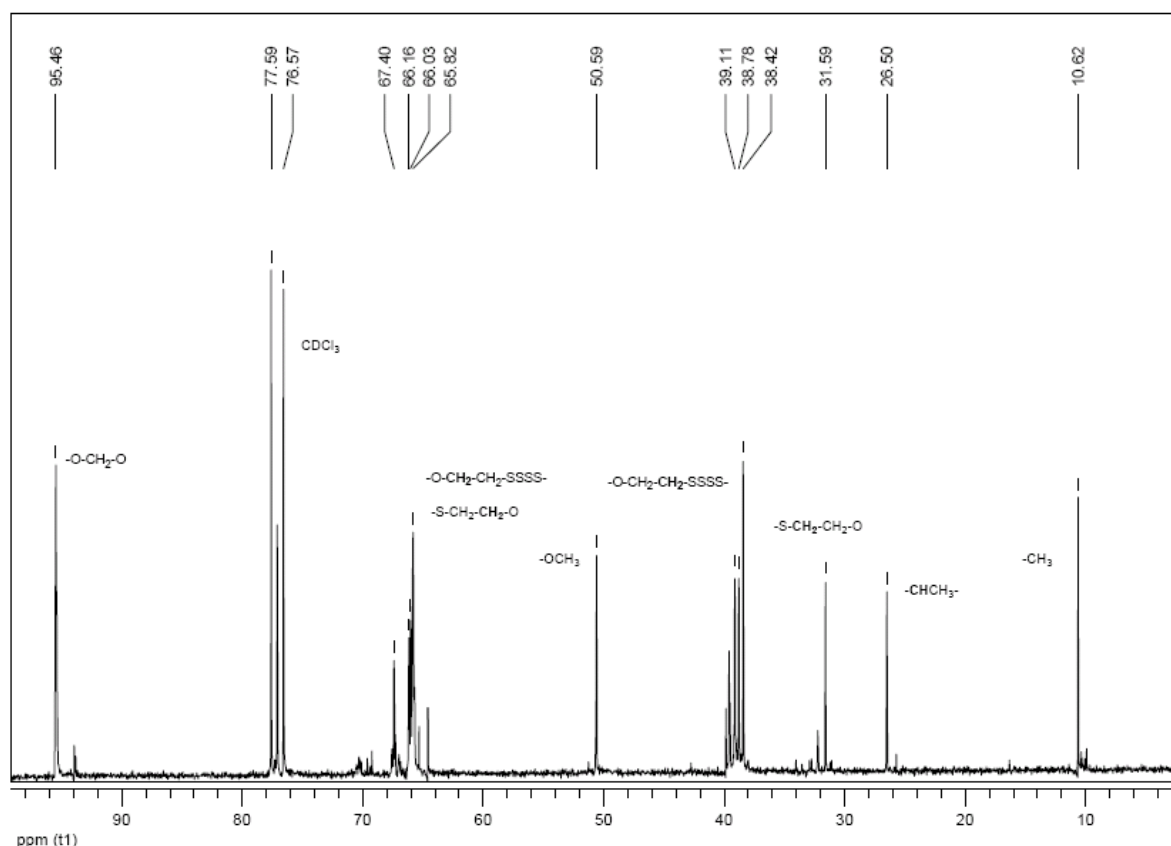
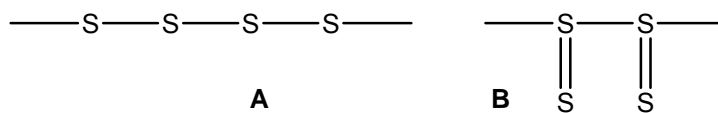


Abb. 3. 18: ¹³C-NMR Spektrum von SPS 1-Polymer

In Abbildung 3.18 ist das ^{13}C -NMR eines trimethoxysilanterminierten Polysulfid-Polymers dargestellt. Dieses gibt Auskunft über die Struktur der eingebauten Schwefelatome.



Schema 3. 15

Wären die Schwefelatome nicht zu einer linearen Kette (Schema 3.15A), sondern z.B. in Form von Thiocarbonyl (Schema 3.15B) eingebaut, würden die Signale des Kohlenstoffs, der den mehreren Schwefelatomen benachbart ist, eine größere Tieffeldverschiebung erfahren. Weiterhin beweist das abgebildete Spektrum, dass im Additionsmechanismus das erwartete Markownikoff-Produkt gebildet wird.

Tabelle 3.20 zeigt einen Überblick über die synthetisierten silanalkoxyterminierten Polysulfide, die eine sehr gute Langzeitstabilität besitzen:

Tab. 3. 20: Synthetisierte SPS-Polymere

| SPS-Polymer | Basierend auf Thioplast Typ | Endgruppe | \bar{M}_n | \bar{M}_w |
|-------------|-----------------------------|----------------------|-------------|-------------|
| SPS 1 | G4 | (OMe) ₃ | 1770 | 3890 |
| SPS 2 | G4 | (OEt) ₃ | 2320 | 5440 |
| SPS 3 | G4 | Me(OMe) ₂ | 1710 | 3140 |
| SPS 4 | G21 | (OMe) ₃ | 4850 | 11760 |
| SPS 5 | G21 | (OEt) ₃ | 4730 | 11770 |
| SPS 6 | G21 | Me(OMe) ₂ | 2580 | 7220 |
| SPS 7 | G10 | (OMe) ₃ | 6060 | 17550 |
| SPS 8 | G10 | (OEt) ₃ | 4650 | 11980 |
| SPS 9 | G10 | Me(OMe) ₂ | 3320 | 9890 |

Die erhaltenen Elementaranalysen der Substanzen (siehe Abschnitt 5.3.1) stimmen sehr gut mit den theoretischen Werten überein. Durch die Variation von Molmassen und Terminierungen ließen sich Formulierungen mit spezifischen Eigenschaften wie u. a. Härtungsgeschwindigkeit und Reißigenschaften entwickeln. Wie bei den vorangegangenen Polymeren wurden auch mit den SPS-Polymeren thermogravimetrische Messungen durchgeführt. Erste Massenverluste der SPS-Polymere wurden bei ca. 140 °C detektiert. Abbildung 3.19 zeigt TGA-Kurven der SPS-Polymere SPS 1, SPS 2 und SPS 3. Diese Polymere besitzen das gleiche

Ausgangspolysulfid, sind aber mit verschiedenen Alkoxysilangruppen terminiert. Alle drei TGA-Kurven sind nahezu identisch.

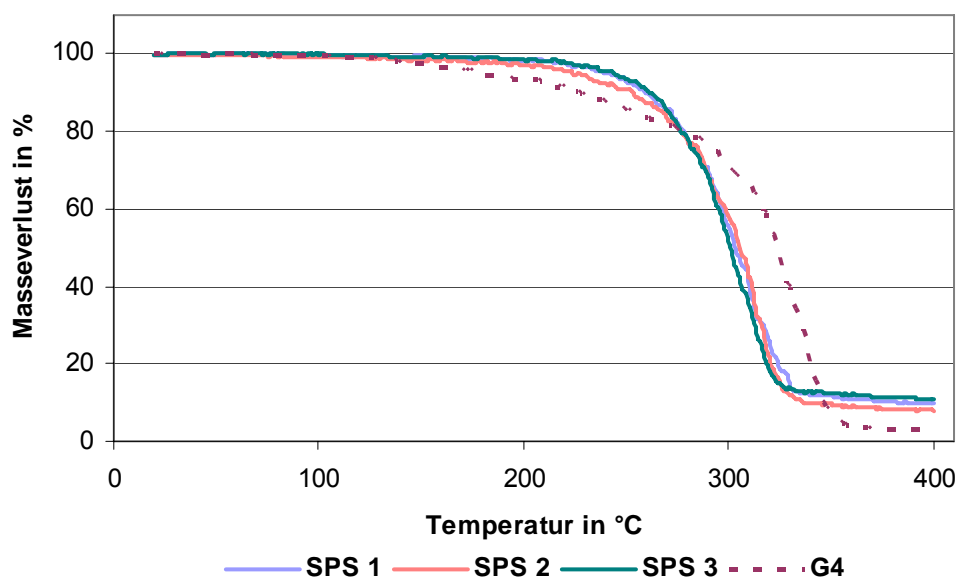


Abb. 3. 19: Thermogravimetrie-Messungen von SPS-Polymeren

Weiterhin ist in der Abbildung die TGA-Kurve des Ausgangspolysulfids G4 dargestellt. Dieser Vergleich macht deutlich, dass diese SPS-Polymere um ca. 15 °C thermisch stabiler sind als die Ausgangsverbindung. Höher molekularere SPS-Polymere, wie z.B. SPS 9, besitzen annähernd die gleiche thermische Stabilität wie ihr Ausgangspolysulfid.

3.4.2 Anwendung

Zunächst wurde in Vorversuchen die einzelnen Polymere zusammen mit einem Härtungskatalysator vermengt und in dünnen Schichten auf PP-Substrate aufgetragen. Als Katalysator wurde eine Organozinnverbindung wie Zinnoctoat in Mengen von 1 Gew% genutzt. Hierbei war bereits nach 1 Tag Lagerung bei Raumtemperatur eine Hautbildung zu verzeichnen. Nach weiteren 3 Tagen waren die einzelnen Beschichtungen ausgehärtet und konnten vom Substrat abgelöst werden. Die quantitative Bestimmung der „Hautbildungszeit“ wurde in Tabelle 3.21 mit verschiedenen Kondensationskatalysatoren und SPS 1 durchgeführt.

Tab. 3. 21: Bestimmung der Hautbildungszeit

| Nr. | Gew% Härtungskatalysator auf 10g SPS 1 | Hautbildungszeit [min] |
|-----|--|------------------------|
| 1 | 0,1 % DBTDL | 80 |
| 2 | 0,2 % DBTDL | 78 |
| 3 | 0,3 % DBTDL | 75 |
| 4 | 0,2 % DBTDL 0,1 % Triethylamin | 73 |
| 5 | 0,2 % Zinnoctoat 0,1 % Triethylamin | 170 |
| 6 | 0,2 % Zinnoctoat 0,1 % Triethylentetramin | 185 |

Den Versuchen 4, 5 und 6 wurden Amine zugesetzt. Sollten die eingesetzten organischen Metallsalze nur über eine geringe Aktivität verfügen, können Amine als weitere Katalysatoren zugesetzt werden [63]. Im Falle des hier eingesetzten SPS-Polymers verfügt der Katalysator Dibutylzinndilaurat (DBTDL) in Verbindung mit Triethylamin über die beste „Hautbildungszeit“. Diese Katalysatormischung wird in weiteren folgenden Formulierungen eingesetzt.

Da die SPS-Polymere, die auf das Polysulfid-Polymer G10 basieren, eine sehr hohe schwer zu handhabende Viskosität besitzen, wurden SPS-Polymere basierend auf G21 und G4 als Reaktivverdünner eingesetzt. Tabelle 3.22 zeigt die verwendeten Mischungen.

Tab. 3. 22: Verdünnung hochmolekularer SPS-Polymere

| SPS-Polymer | Bestandteile in Gew% |
|-------------|-------------------------|
| SPS 7A | 50 % SPS 7 & 50 % SPS 4 |
| SPS 7B | 70 % SPS 7 & 30 % SPS 1 |
| SPS 8A | 50 % SPS 8 & 50 % SPS 5 |
| SPS 8B | 70 % SPS 8 & 30 % SPS 2 |
| SPS 9A | 50 % SPS 9 & 50 % SPS 6 |
| SPS 9B | 70 % SPS 9 & 30 % SPS 3 |

Die gehärteten Materialien der SPS-Polymere zeigten bei weiteren Untersuchungen qualitativ sehr geringe Reißfestigkeiten, welche in Tabelle 3.23 quantifiziert wurden. Dazu wurden SPS-Polymere SPS 1, SPS 2 und SPS 3 mit DBTDL ausgehärtet.

Tab. 3. 23: Bestimmung der Zugfestigkeit

| Eingesetztes SPS-Polymer | Zugfestigkeit [N/mm ²] |
|--------------------------|------------------------------------|
| SPS 1 | 0,23 |
| SPS 2 | 0,26 |
| SPS 3 | 0,34 |

Abbildung 3.20 zeigt den Vergleich zwischen niedermolekularen und hochmolekularen SPS-Polymeren. Ermittelt wurden die Reißfestigkeit und die maximale Dehnung der methyldimethoxyterminierten SPS 3 und SPS 9A bzw. SPS 9B. Wurden Polymere mit höheren Molmassen zur Synthese verwendet, verbesserten sich die Dehnungseigenschaften in geringen Maßen, die Reißfestigkeit blieb aber konstant.

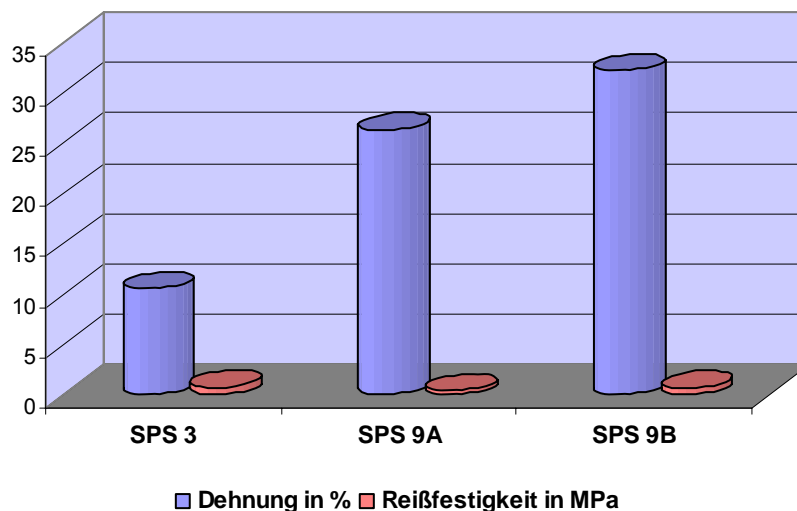


Abb. 3. 20: Abhängigkeit mechanischer Eigenschaften von der Molmasse

Materialien basierend auf methyldimethoxyterminierten SPS-Polymeren sind elastischer und flexibler als trimethoxy- bzw. triethoxyterminierte SPS-Polymere. Dies begründet sich durch den grobmaschigeren Aufbau des Netzwerkes, welches durch die Polykondensation entsteht. Um eine höhere Reißfestigkeit der Materialien zu erreichen, wurde dem Polymer Füllstoffe zugesetzt. Dieser Versuch macht überdies den Einfluss der Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften des Materials deutlich. Folgende Eigenschaftsänderungen können u. a. durch Füllstoffe hervorgerufen werden: Ausweitung des Temperatur Anwendungsbereichs, Beeinflussung mechanische Eigenschaften (Festigkeit; Formbeständigkeit), Verlängerung der Topfzeit, Erzielung besonderer elektrischer und physikalischer Eigenschaften [64]. Abbildung 3.21 zeigt die gehärteten Materialien SPS 1, SPS 2

und SPS 3 mit zugesetztem Füllstoff mechanisch untersucht. Durch den Einsatz von 25 Gew% Talkum (bezogen auf die Polymermenge) verdoppelte sich die Reißfestigkeit in Vergleich zur vorangegangenen Messung.

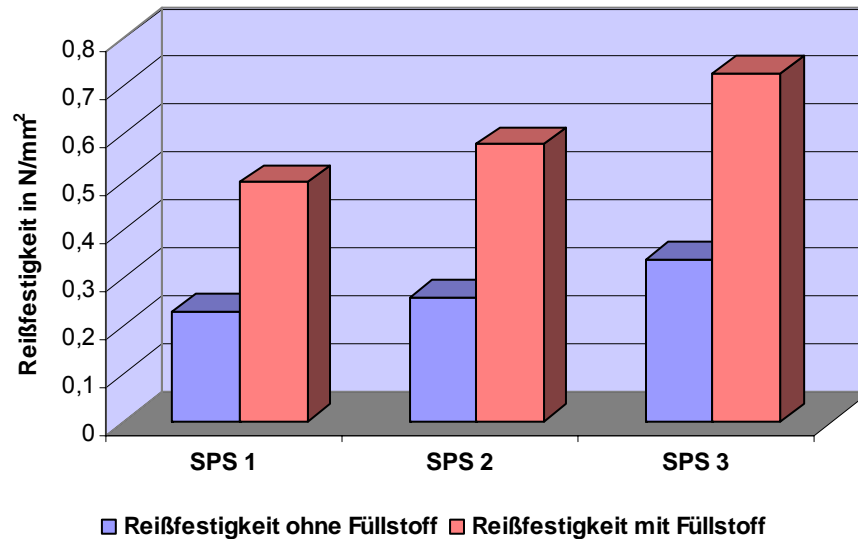


Abb. 3. 21: Abhängigkeit mechanischer Eigenschaften von der Alkoxyendgruppe; Einfluss von Füllstoffen

Weiterhin wurden der Füllstoffanteil und die Füllstoffart variiert. So wurde zunächst bei der Verwendung des Polymers SPS 9A der Anteil an Talkum um 50 % erhöht, weiterhin wurde anstatt Talkum eine Mischung aus Kreide und Ruß eingesetzt (Abschnitt 5.4.1b). Grafik 3.22 stellt die Ergebnisse der Reißmessungen dar.

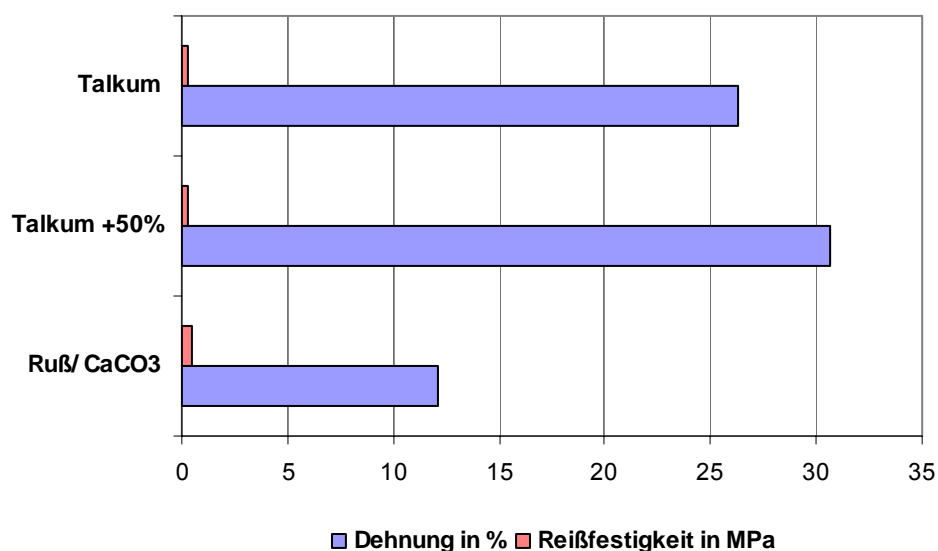


Abb. 3. 22: Einfluss von Füllstoffen auf mechanische Eigenschaften

Demnach verringert der Einsatz von Ruß die Dehnung bzw. Bruchdehnung und vergrößert die Zugfestigkeit. Dies stimmt mit bekannten Diskussionen überein, dass Ruß als verstärkender Füllstoff wirkt und die mechanischen Eigenschaften verbessert [77]. Die Verdopplung des Füllstoffanteils bei der Nutzung von Talkum führte zur Vergrößerung der Dehnung bzw. Bruchdehnung bei einer nahezu gleich bleibenden Reißfestigkeit.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass kein Material, welches unter den oben angegebenen Bedingungen gehärtet wurde, über ausreichende Reißigenschaften verfügt. Die Materialien können somit nicht allein als Beschichtungsmaterial oder Dichtstoff eingesetzt werden, da bei im allgemeinen eine Reißfestigkeit von $>1 \text{ N/mm}^2$ notwendig ist. Ein typischer Wert für Reißfestigkeiten von Bodenbeschichtungen ist zum Beispiel 6,6 MPa.

Eine andere Anwendung der SPS-Polymere wurde in der Funktion eines Haftvermittlers in Form eines Schäl-Zugversuches getestet. Abbildung 3.23 zeigt den Aufbau eines solchen Tests.

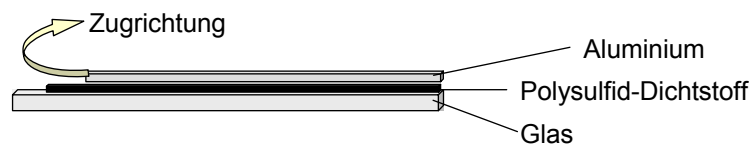


Abb. 3. 23: Aufbau Zug-Schälversuch

Hierzu wurde in einer handelsüblichen Polysulfid-Fugendichtstoffformulierung der ursprüngliche Haftvermittler (3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan) mit einem SPS-Polymer ersetzt. Auf Grund der geringsten Viskosität und der vorliegenden Methoxysilanendgruppen wurde das SPS 1-Polymer verwandt. In Tabelle 3.24 sind die verwandten Formulierungen und die erhaltenen Ergebnisse aufgelistet (Abschnitt 5.4.1c gibt Erklärungen zu den verarbeiteten Rohstoffen).

Tab. 3. 24: Polysulfid-Dichtstoffformulierungen

| Material in Gew% | Formulierung | | | | |
|--------------------------------------|--------------|------|-------|------|------|
| | 1 | 2A | 2B | 3A | 3B |
| G21 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Santicizer 160 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| Omycarb 2GU | 155 | 155 | 155 | 155 | 155 |
| Winnofil SPM | 32,5 | 32,5 | 32,5 | 32,5 | 32,5 |
| Silan | 1,2 | 8,5 | 0 | | |
| Härter | 32,37 | 33,1 | 32,25 | | |
| Topfzeit | 60 – 90 min | | | | |
| Schälfestigkeit in N/mm ² | 1,4 | 1,3 | 1,05 | 0,22 | 0,15 |
| Bruchart | KB | AB1 | | AB2 | |

KB = Kohäsionsbruch des Dichtstoffes; AB1 = Adhäsionsbruch zw. Dichtstoff und Aluminium; AB2 = Adhäsionsbruch zw. Dichtstoff und Glas

Spalte 1 enthält eine Polysulfid Dichtstoff Formulierung angewendet bei Isolierglas [75], Spalte 2 enthält die Formulierung mit dem verwandten SPS 1-Polymer und Spalte 3 enthält eine Formulierung ohne Zusatz von Haftvermittler. Nach einer 24stündigen Lagerung bei Raumtemperatur wurde die Schälfestigkeit auf Glas/Aluminium getestet (Tab. 3.24 2A & 3A). In einem zweiten Test wurden die Proben zusätzlich 24 h bei 60°C in Feuchtklima gelagert (Tab. 3.24 Versuch 2B & 3B). Abbildung 3.24 zeigt eine Fotografie der Testkörper nach dem Schäl-Zugversuch nach Lagerung bei Raumtemperatur.



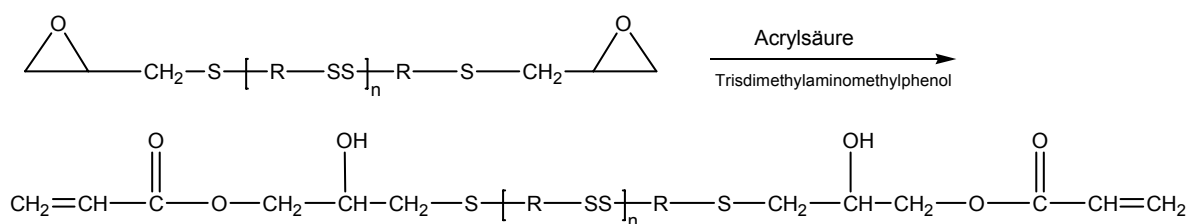
Abb. 3. 24: Ergebnisse von Schälfestigkeitsbestimmung

Die Bruchbilder der Formulierungen 2A und 2B sind tatsächlich Kohäsionsbrüche und zwar in einer grenzflächennahen Schicht mit geringerer Festigkeit (Grenzschichtbruch). Zu erkennen ist dies an einer dünnen Haut auf dem Aluminium. Die Anordnung der Polymermoleküle in einer grenzflächennahen Schicht unterscheidet sich häufig von der „reinen“ Kleb- oder Dichtstoffphase. Der Einfachheit halber wird dieses unerwünschte Schadensbild aber meist als Adhäsionsbruch bezeichnet. Die 24stündige Lagerung bei 60°C in Feuchtklima simuliert erste Witterungsanforderungen an das Dichtstoffmaterial. Auch bei handelsüblichen Isolierglasdichtstoffen treten leichte Verringerungen der Schälfestigkeiten auf. Betrachtet man ermittelten Zugschälfestigkeiten, ist nur ein geringer Unterschied zwischen dem Ergebnis der üblichen Isolierglasdichtstoffformulierung und den Versuch aus Spalte 2A festzustellen. Jedoch sind die Bruchbilder ungleich. Während der Formulierung der Spalte 1 ein Kohäsionsbruch auftrat, wurden beim Einsatz des SPS 1-Polymers Adhäsionsbrüche registriert. Adhäsionsbrüche sind meist in der Kleb- bzw. Dichtstoffindustrie unerwünscht, da hierbei Indizien für minderwertigere Haftverhältnisse aufgezeigt werden; ein angestrebtes Versagensverhalten ist der Kohäsionsbruch bei maximaler Festigkeit. Somit sind weitere Formulierungsarbeiten notwendig.

3.5 Polysulfid-Polymere mit Doppelbindung

3.5.1 Synthese

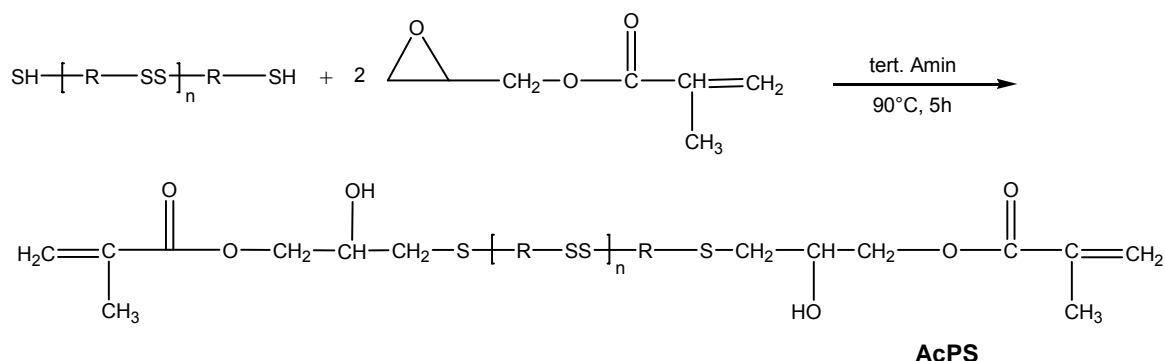
Ausgangspunkt für diese Entwicklung war die Forderung von Industriepartnern nach Polysulfid-Polymeren mit ungesättigter Terminierung. Diese Polymere sollten mittels UV-Strahlung gehärtet werden. Bisher wurden in Publikationen zwei Reaktionswege zur Synthese von ungesättigten Polysulfiden diskutiert. Zum einem wird die Möglichkeit aufgezeigt, epoxidierte Polysulfide mit ungesättigten organische Säuren wie Acrylsäure unter Einwirkung eines aminischen Katalysators zur Reaktion zu bringen [65]. Im Schema 3.16 ist die Reaktion dargestellt.



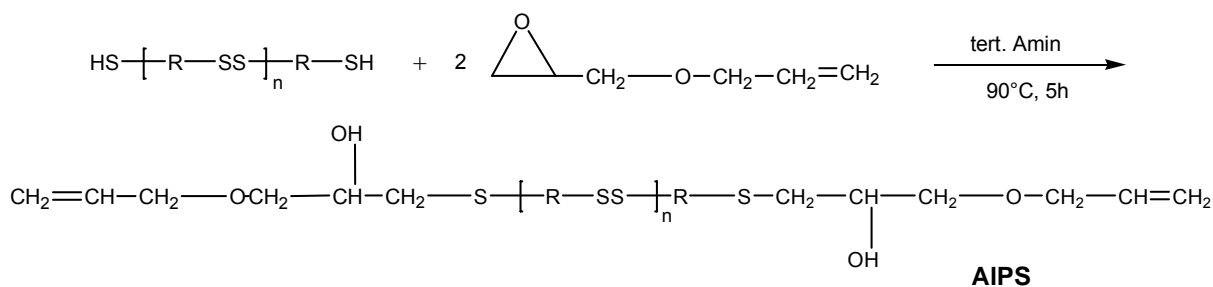
Schema 3. 16: Synthese von acrylterminierten Polysulfid-Polymeren mittels Acrylsäure

Eine Alternative stellt die Reaktion von SH-terminierten Polysulfiden mit Säurechloriden wie Acrylsäurechlorid unter Zusatz von Triethylamin dar [66]. Im Unterschied zu der obigen Struktur verfügen diese Produkte nicht über sekundäre Hydroxylgruppen. Nachteilig zeigen sich aber Toxizität und Kosten von Carbonsäurechloriden.

In der vorliegenden Arbeit wird eine allylfunktionalisierte bzw. methacrylfunktionalisierte Epoxidverbindung auf das Polysulfid-Polymer addiert. Schema 3.17 zeigt die Synthese von acrylterminierten Polysulfiden (AcPS) mit der Verwendung von Epoxymethacrylat, Schema 3.18 zeigt die Synthese von allylterminierten Polysulfiden (AIPS) mit der Verwendung von Allylglycidylether.



Schema 3. 17: Synthese von AcPS-Polymeren



Schema 3. 18: Synthese der AIPS-Polymere

Als tertiäres Amin wurde wiederum wie im Abschnitt 3.3.2 2,4,6-Trisdimethylaminomethylphenol eingesetzt. Die Reaktion gestaltet sich problemlos und verläuft mit sehr hohen Umsätzen. In Abbildung 3.25 ist eine $^1\text{H-NMR}$ eines allylterminierten Polysulfid-Polymers basierend auf das Polysulfid-Polymer G4 mit mittlerer Molmasse 1100g/mol (AIPS 1) dargestellt.

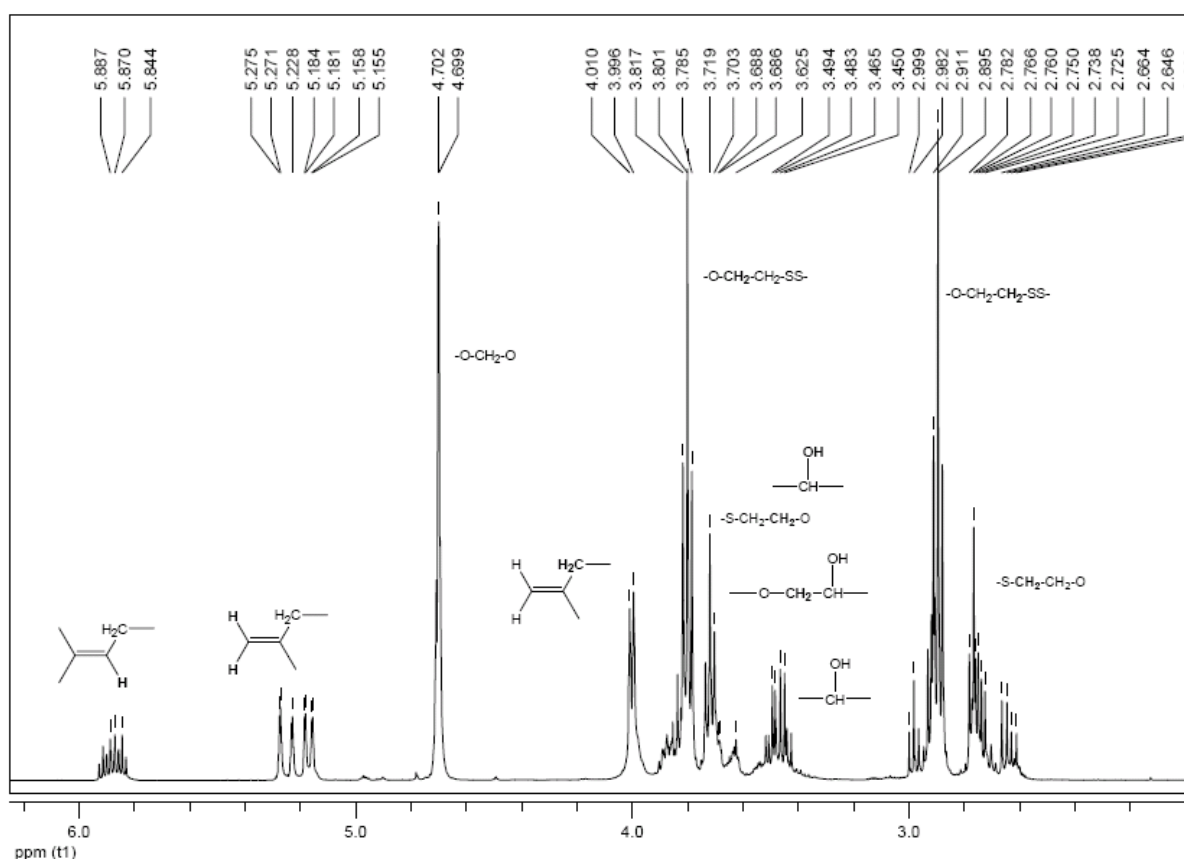


Abb. 3. 25: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von AIPS 1-Polymer

Deutlich im Spektrum zu erkennen sind die Protonensignale der Allylfunktion. Zugleich ist deutlich die erwartete Abwesenheit von Thiolprotonensignalen (bei ca. 1,5ppm) festzustellen. Die Tabelle 3.25 zeigt einen Überblick über die synthetisierten Polymere, welche geruchsneutral und langzeitstabil (im Falle von AcPS unter Zusatz von Hydrochinon) sind.

Tab. 3. 25: GPC-Daten synthetisierter AcPS und AIPS-Polymere

| | Basierend auf Thioplast Typ | Endgruppe | \bar{M}_n | \bar{M}_w |
|--------|-----------------------------|-----------|-------------|-------------|
| AIPS 1 | G4 | allyl | 970 | 2120 |
| AIPS 2 | G21 | allyl | 3890 | 14855 |
| AcPS 1 | G4 | methacryl | 2430 | 9790 |
| AcPS 2 | G21 | methacryl | 3550 | 15820 |

Die Polymere wurden neben IR-spektroskopischen Untersuchungen auch thermogravimetrischen Messungen (siehe Anhang CD-Rom) unterworfen. Auch hier zeigen sich erste Massenverluste bei ca. 140 °C.

3.5.2 Anwendung

Zielstellung der Vorversuche war wiederum eine Sicherstellung der Aushärtung der Polymere. Dazu wurden die jeweiligen Polymere mit Dithiolen und UV-Initiatoren vermengt und der UV-Strahlung ausgesetzt. Die Tabelle 3.26 gibt einen Überblick über genutzte Dithiole und UV-Initiatoren. Bereits im Abschnitt 2.3.3 wurden die Mechanismen der drei gebräuchlichsten Photoinitiatorarten erläutert.

Tab. 3. 26: Genutzte Dithiole und UV-Initiatoren

| Dithiol | UV-Initiator |
|---|--|
| 1,8-Dimercapto-3,6-dioxaoctan (<i>DMDO</i>) | 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on (Irgacure 651, Ciba Spezialitätenchemie) |
| 3,6,13,16-Tetraoxy-9,10-dithiaoctadecan-1,18-dithiol (<i>M3</i> ; Abschnitt 3.6.3) | Phenyl-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid (Irgacure 819, Ciba Spezialitätenchemie) |
| | 2-Hydroxy-2-methylpropiophenon (Darocur 1173, Ciba Spezialitätenchemie) |

Tabelle 3.27 zeigt die Ergebnisse der Vorversuche, diese beziehen sich nur auf das verwandte UV-Bestrahlungssystem. Das Molverhältnis der Endgruppen ist stöchiometrisch. Als Bestrahlungsdauer wurden 5 min und als Abstand zur Strahlungsquelle 3 cm festgelegt. Auffallend ist der merkliche Aktivitätsunterschied zwischen AIPS-Polymer und AcPS-Polymer durch das Vorhandensein der Carbonylgruppe im AcPS-Polymer.

Tab. 3. 27: Ergebnisse von ersten Härtingsversuchen

| Polymer | SH-Komponente | Initiator | Ergebnis |
|----------------|----------------------|------------------|-----------------------------------|
| AIPS 1 | DMDO | Irgacure 651 | Geringe Hautbildung |
| AIPS 1 | DMDO | Irgacure 819 | Hautbildung & Viskositätserhöhung |
| AIPS 1 | DMDO | Darocur 1173 | Keine Hautbildung |
| AIPS 1 | M3 | Irgacure 651 | Geringe Hautbildung |
| AIPS 1 | M3 | Irgacure 819 | Hautbildung & Viskositätserhöhung |
| AIPS 1 | M3 | Darocur 1173 | Keine Hautbildung |
| AcPS 1 | DMDO | Irgacure 651 | Starke Viskositätserhöhung |
| AcPS 1 | DMDO | Irgacure 819 | Starke Viskositätserhöhung |
| AcPS 1 | DMDO | Darocur 1173 | Starke Viskositätserhöhung |
| AcPS 1 | M3 | Irgacure 651 | Starke Viskositätserhöhung |
| AcPS 1 | M3 | Irgacure 819 | Starke Viskositätserhöhung |
| AcPS 1 | M3 | Darocur 1173 | Starke Viskositätserhöhung |

Während bei AIPS 1 aus den obigen Versuchen bestenfalls nur eine geringe Hautbildung resultierte, war bei AcPS 1 bereits eine Gelbildung festzustellen. Um trotzdem ein klebefreies Material zu erhalten, wurden den Polymeren Additive (ungesättigte Urethanacrylate) zugesetzt. In Tabelle 3.28 sind die genutzten Rohstoffe aufgeführt.

Tab. 3. 28: Genutzte Desmolux Zusätze

| Handelsname | Typ | Hersteller |
|---------------------|---|-------------------|
| Desmolux XP 2614 | Ungesättigtes aromatisches Urethanacrylat | Bayer |
| Desmolux VP LS 2220 | Ungesättigtes aliphatisches Urethanacrylat (ca. 75%ig in Tripropylenglykoldiacrylat) | Bayer |
| Desmolux VP LS 2265 | Ungesättigtes aliphatisches Urethanacrylat | Bayer |

In weiteren Versuchen ist im Falle der AcPS-Polymere auf das Dithiol verzichtet worden. Bereits in den Vorversuchen ergab der UV-Initiator auf Basis des Triphenylphosphinoxids bei der UV-Härtung die besten Härtingsresultate. Tabelle 3.29 gibt die entwickelte Formulierungen und die Ergebnisse mechanischer Belastungstests der AcPS-Polymere wieder. Tabelle 3.30 führt die entwickelten Formulierungen für AIPS 1 auf.

Tab. 3. 29: Ergebnisse erster Zugmessungen von AcPS-Formulierungen

| Material in Gew% | Formulierung | | | | | |
|------------------------------------|--------------|------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| AcPS 1 | 35 | 35 | 35 | | | |
| AcPS 2 | | | | 35 | 35 | 35 |
| Irgacure I819 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1 | 1 | 1 |
| Desmolux XP 2614 | 10,5 | | | 10,5 | | |
| Desmolux VP LS 2220 | | 10,5 | | | 10,5 | |
| Desmolux VP LS 2265 | | | 10,5 | | | 10,5 |
| Kreide | 8,4 | 8,4 | 8,4 | 8,4 | 8,4 | 8,4 |
| Maximale Dehnung in % | 9,55 | 8,51 | 17,53 | 21,40 | 23,61 | 21,08 |
| Zugfestigkeit in N/mm ² | 0,14 | 0,11 | 0,93 | 0,19 | 0,15 | 1,42 |

Tab. 3. 30: Ergebnisse erster Zugmessungen von AIPS 1-Formulierungen

| Materialien in Gew% | Formulierungen | | | |
|-------------------------------------|----------------|------------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| AIPS 1 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| I819 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 g |
| Desmolux XP 2614 | 2 | 0 | 2 | 0 |
| Desmolux VP LS 2265 | 0 | 2 | 0 | 2 |
| SH-Komponente | 1,2 (DMDO) | 1,2 (DMDO) | 2,3 (M3) | 2,3 (M3) |
| Kreide | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 |
| Reißfestigkeit in N/mm ² | 0,21 | 0,24 | 0,25 | 0,18 |
| Maximale Dehnung in % | 32,7 | 18,1 | 32,3 | 17,6 |

DMDO: 1,8-Dimercapto-3,6-dioxaocetan; M3: Modellverbindung M3 (Kap. 3.6.3)

Die minderwertige Reißfestigkeit aller Formulierungen lässt sich auf eine schlechte Vernetzung des Polymers während der Polymerisation schließen. Weiterhin sind Differenzen im Dehnverhalten zu den unterschiedlichen chemischen Strukturen der Desmolux Additive erkennbar; Desmolux XP 2614 hat nahezu die dreifache mittlere Molmasse im Vergleich zu Desmolux VP LS 2265 und bildet somit ein weitmaschigeres Polymernetzwerk.

Um eine höhere Vernetzung des Polymers während der Polymerisation zu erhalten, wurden, im Falle der AcPS, weitere Acrylat-Monomere wie z.B. Pentaerythrit-tetraacrylat (PETA) und Tripropylenglykoldiacrylat (TRPGDA) eingesetzt. Die danach erhaltenen Materialien basierend auf AcPS und Acrylatmonomeren nach Formulierungen aus Tabelle 5.22 sind sehr hart und spröde (Abschnitt 5.4.5). Jene Formulierungen enthalten beispielsweise bis zu 40 Gew% Pentaerythrit-tetraacrylat (bezogen auf die Gesamtmasse ungesättigter Verbindungen). In nachfolgenden

Schritten wurden diese Formulierungen der AcPS-Polymere weiterentwickelt (Tabelle 3.31).

Tab. 3. 31: Weiterentwickelte AcPS-Formulierungen

| Material in Gew% | Formulierung | | | | | |
|----------------------|--------------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| AcPS 1 | 5,16 | 5,16 | 4,97 | | | |
| AcPS 2 | | | | 4,61 | 4,61 | 4,45 |
| Irgacure I819 | 0,72 | 0,7 | 0,69 | 0,46 | 0,21 | 0,44 |
| PETA | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| TRPGDA | 4 | 2 | 1 | 3,5 | 2,5 | 1,5 |
| Kreide | 2,58 | 2,58 | 2,48 | 3,5 | 3,5 | 3,4 |
| | | | | | | |
| Shore D-Härte | 24 | 21 | 14 | 31 | 30 | 18 |
| Zugfestigkeit in MPa | 3,6 | 2,42 | 0,51 | 4,23 | 2,07 | 0,93 |

Die gehärteten Materialien zeigen keine Schrumpfungerscheinungen. Abbildungen 3.26 und 3.26 stellen die ermittelten mechanischen Eigenschaften grafisch dar. Diese Veranschaulichung macht den Trend deutlich, dass der abnehmende Gehalt von Tripropylenglykoldiacrylat eine Verringerung der Shore D-Härte sowie der Reißfestigkeit und eine Zunahme der Dehnung zu Folge hat. Auch konnte durch eine Verringerung des Gehaltes an Pentaerythrit-tetraacrylat die Sprödigkeit der Materialien vermindert werden. Materialien basierend auf AcPS 1 können nur indirekt mit denen basierend auf AcPS 2 verglichen werden, da die verwendeten Formulierungen nicht die gleichen prozentualen Anteile an ungesättigten Verbindungen aufweisen.

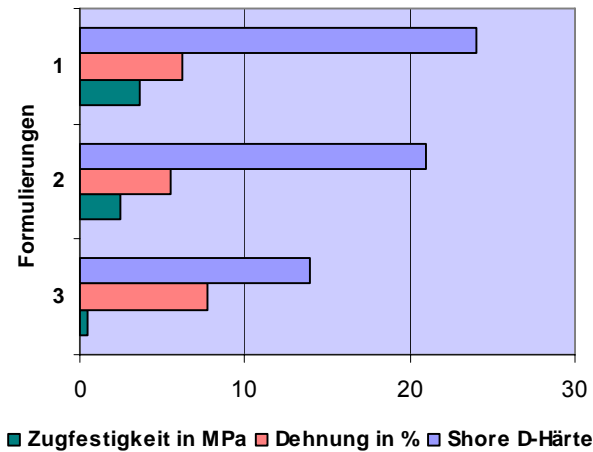


Abb. 3. 26: Mechanische Eigenschaften von AcPS 1-Formulierungen

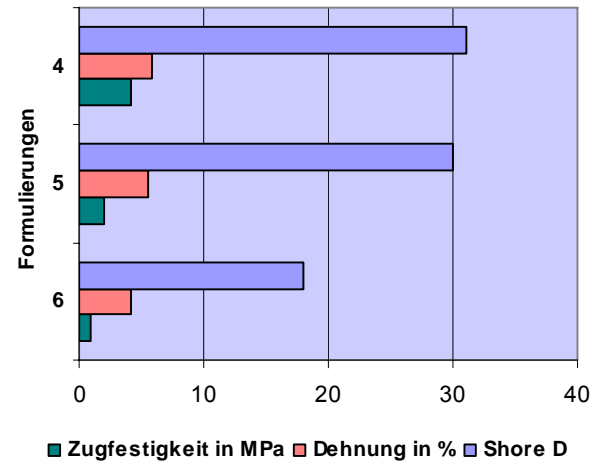
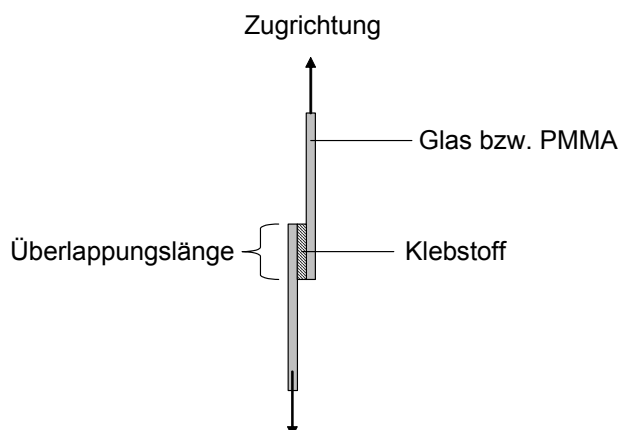


Abb. 3. 27: Mechanische Eigenschaften von AcPS 2-Formulierungen

Angesichts der vorliegenden technischen Bedingungen ist es nicht durchführbar gewesen, Haftungen auf verschiedenartigen Substraten zu testen. Jedoch wurde in weiteren Tests die Klebfestigkeit der Materialien, den Formulierungen aus Tabelle 3.31 zu Grunde liegend, bei Glas-Glas- und bei Acrylglas-Acrylglas-Klebungen bestimmt. Dazu wurden Objektträger aus Glas (Länge: 2,5 cm, Stärke: 0,77 mm) bzw. Acrylglas (PMMA; Länge: 2,5 cm, Stärke: 2 mm) mit einer definierten Fläche bzw. Überlappungslänge verklebt. Die Klebschichtdicke betrug jeweils > 0,5 mm. Anschließend wurde nach Schema 3.19 in einem Zug-Scherversuch die Kraft bestimmt, die für eine Scherung notwendig ist (in Anlehnung an DIN 53283) [76].



$$\text{Klebfestigkeit } \tau_B = \frac{F_{\max}}{A}$$

Formel 3. 3

Schema 3. 19: Aufbau Zug-Scherversuch

Nach Formel 3.3 wurde die Klebfestigkeit bestimmt [76c]. Glas und Acrylglas wurde als Klebsubstrate ausgewählt, da sie auf Grund ihrer Transparenz für UV-induzierte Klebungen optimal geeignet sind. Dem ungeachtet ist bekannt, dass Glas UV-Strahlung von unter 400 nm blockiert, wogegen Acrylglas für Strahlung ab 300 nm durchlässig ist. Vergleichend wurden die Substrate mit einem Epoxid-Zweikomponentenstrukturklebstoff (Scotch-Weld DP 460 von 3M) verklebt. Vorversuche hierbei zeigten, dass bei der Glas-Glas-Verklebung zusätzlicher Haftvermittler erforderlich ist und dass die Klebfestigkeit durch eine Oberflächenbehandlung (z.B. Entfetten, Schleifen) verbessert werden kann. So konnte die Klebfestigkeit durch alleiniges Entfetten mit Essigsäureethylester um ca. 20 % erhöht und Adhäsionsbrüche verringert werden. Weiterhin wurde in Vergleichsversuchen auf Talkum als Füllstoff verzichtet. Insgesamt zeigten diese Formulierungen die größten Klebfestigkeiten (Abb. 3.28). Dieser Sachverhalt begründet sich auf der höheren Durchlässigkeit der UV-Strahlung bzw. darauf, dass das zu härtende Material mehr UV-Strahlung absorbieren kann. Bei der Glas-Glas-Klebung kam es bei jeweils 2 Proben, bei denen die größten Klebfestigkeiten ermittelt wurden, vor bzw. während des Versagens der Klebschicht zum Substratbruch. Gleiches gilt bei dem Zweikomponentenstrukturklebstoff.

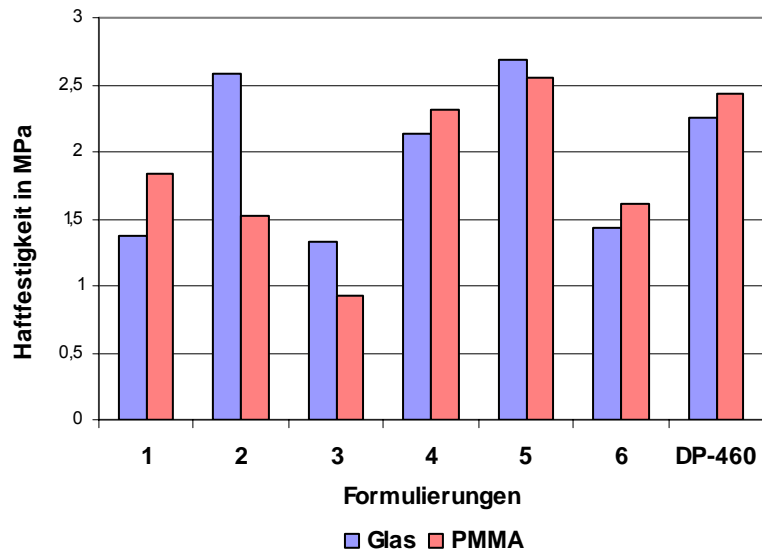


Abb. 3. 28: Klebfestigkeiten – Formulierungen ohne Füllstoff

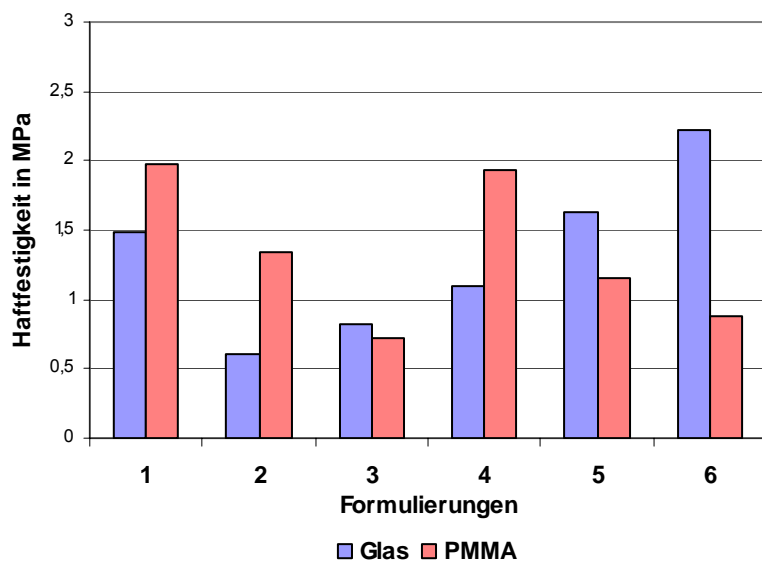


Abb. 3. 29: Klebfestigkeiten – Formulierungen mit Füllstoff

In einem Vergleich der Klebfestigkeiten auf Glas bzw. Acrylglas binnen der Formulierungen können keine allgemein geltenden Aussagen getätigt werden. In der obigen Abbildung 3.29 zeigen die Formulierungen mit Füllstoff größere Differenzen zwischen Glas und Acrylglas auf, während bei den Klebfestigkeiten in Abbildung 3.28 bei einem Vergleich der Substrate sehr geringe Unterschiede beobachtet wurden. Zusammenfassend lässt sich bemerken, dass Materialien basierend auf AcPS (in

Formulierungen ohne Füllstoff) sehr gute Klebfestigkeiten aufweisen, die Vergleiche mit einem kommerziellen Strukturklebstoff standhalten.

Die vorliegenden 6 AcPS-Formulierungen wurden in einem letzten Schritt auf ihre chemische Beständigkeit getestet (Tab. 3.32).

Tab. 3.32: Prüfung auf Chemikalienbeständigkeit

| | Formulierung | | | | | |
|--------------------------------------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| HCl, 30% | C;● | C;● | C;● | B;■ | B;■ | B;■ |
| H ₂ SO ₄ , 40% | B;■ | B;■ | B;■ | B;■ | B;■ | B;■ |
| Essigsäure, 50% | C;● | C;● | C;● | C;■ | C;■ | C;■ |
| NaOH, ges. | Z;□ | Z;□ | Z;□ | Z;□ | Z;□ | Z;□ |
| KOH, ges. | Z;□ | Z;□ | Z;□ | Z;□ | Z;□ | Z;□ |
| Aceton | C;■ | C;■ | C;■ | C;● | C;● | C;● |
| Diethylether | B;■ | B;■ | B;■ | B;■ | B;■ | B;■ |
| Essigester | B;■ | B;■ | B;■ | C;● | C;● | C;● |
| Ethanol | B;■ | B;■ | B;■ | B;■ | B;■ | B;■ |
| CH ₂ Cl ₂ | Z;▲ | Z;▲ | Z;▲ | Z;▲ | Z;▲ | Z;▲ |
| Xylen | C;● | C;● | C;● | C;● | C;● | C;● |

A = Probekörper ist unverändert; B = Verfärbungen sind aufgetreten; C = Probekörper ist angegriffen; Z = Probekörper ist zerstört; ▲: unbeständig; □: niedrige Belastungsstufe, ●: mittlere Belastungsstufe; ■: hohe Belastungsstufe

Durch zugesetzte Acrylatmonomere resultierte eine größere Unbeständigkeit gegenüber Laugen, begründet durch die Basen-katalysiert stattfindende Hydrolyse von Estern. Im Vergleich dazu zeigten sich die Materialien in Folge der geringeren Säurenkonzentration im vorliegenden Test gegenüber Säuren stabiler. Gleich bleibend war die Unbeständigkeit gegenüber Methylenchlorid.

Um ebenso eine größere Reißfestigkeit bei AIPS-Formulierungen zu erhalten, wurde anstelle der Dithiole Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercapto-propionat) (PTMP) als SH-Komponente und zusätzlich Pentaerythrit-tetraacrylat eingesetzt. Diese Vorversuche wiesen eine Abhängigkeit der Shore A-Härte vom Pentaerythrit-tetraacrylat-Gehalt auf (Abb. 3.30).

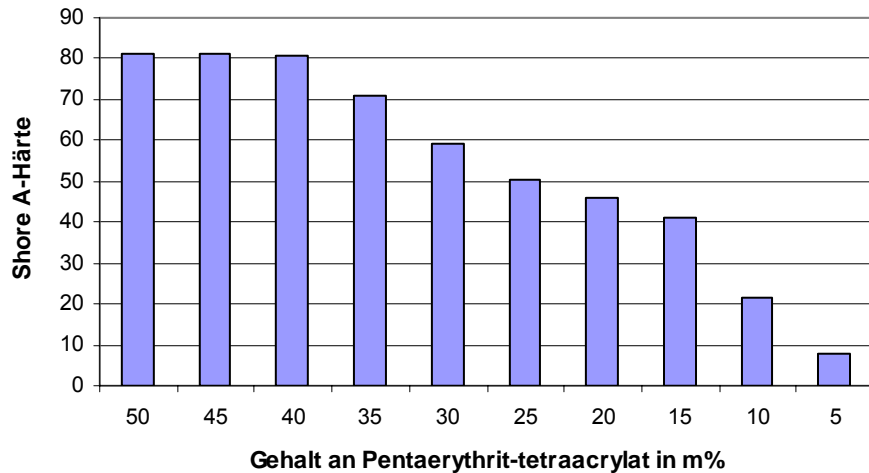


Abb. 3. 30: Abhängigkeit der Shore A-Härte zum Pentaerythrit-tetraacrylat-Gehalt

Tabelle 3.33 gibt die mechanischen Eigenschaften der Materialien wieder, die für folgende Klebfestigkeitsmessungen am geeigneten schienen. Ausgewählt wurden die Formulierungen, bei denen Anteil an Pentaerythrit-tetraacrylat 35 Gew%, 40 Gew% und 50 Gew% (bezogen auf AIPS 1-Gehalt) beträgt.

Tab. 3. 33: Mechanische Eigenschaften AIPS-Materialien

| Material in Gew% | Formulierung | | |
|----------------------|--------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 |
| AIPS 1 | 5 | 5 | 5 |
| Irgacure I819 | 0,1 | 0,125 | 0,125 |
| PTMP | 0,81 | 0,81 | 0,81 |
| PETA | 1,75 | 2 | 2,5 |
| Talkum | 1,31 | 1,29 | 1,24 |
| Shore A-Härte | 71 | 81,3 | 83,6 |
| Zugfestigkeit in MPa | 0,43 | 0,29 | 0,55 |
| Dehnung in % | 17,51 | 9,94 | 12,13 |
| Bruchdehnung in % | 17,85 | 9,33 | 12,93 |

Durch den Einsatz der neuen Monomere konnte nur eine Verdopplung der bekannten mechanischen Eigenschaften aus Tabelle 3.30 erreicht werden. Beschließend lässt sich postulieren, dass durch weiteren Zusatz von Acrylatmonomeren mechanisch stabilere Materialien erhalten werden können. Jedoch ist es hinsichtlich des vorherrschenden Kostendrucks wenig zweckmäßig, Formulierungen zu entwickeln, deren Additivanteil dem des Bindemittels gleicht.

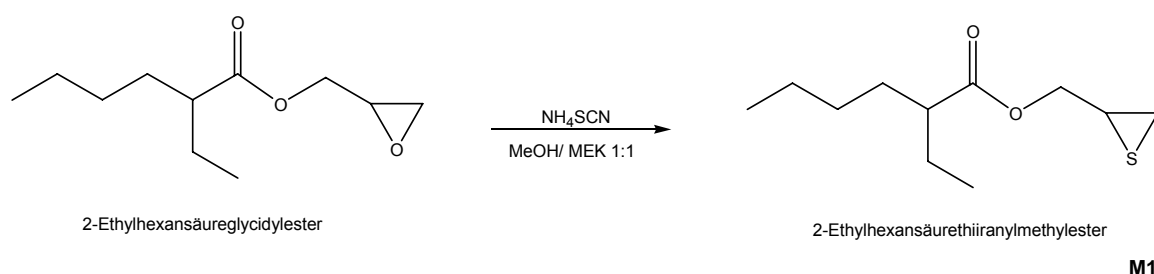
Resultierend aus allen Ergebnissen ist das AIPS-Polymer nicht akzeptabel für den Einsatz als UV-härtendes Polymer auf Grund der minderwertigen Reißigenschaften.

3.6. Synthetisierte Modellverbindungen

Analog zu den hergestellten Polysulfid-Polymeren wurden neuartige vergleichbare Modellverbindungen synthetisiert. Der folgende Abschnitt beschreibt die Synthesen, die Identifizierung der Substanzen und zeigt etwaige bestehende Unterschiede im Vergleich zu den Polymersynthesen auf. Als Ausgangsverbindungen wurden 1,2-Bis(2-mercaptoethoxy)ethan und Ethylhexansäureglycidylester herangezogen.

3.6.1 TPS - Modell (M1)

Im Gegensatz zur Synthese des TPS-Polymers konnten bei der Synthese von 2-Ethylhexansäurethiiranylmethylester (M1) auch Lösungsmittelgemische eingesetzt werden. Während bei der 1:1-Mischung von Methanol und Methylethylketon nur ein 25 %iger Umsatz der TPS-Polymersynthese erreicht wurde, konnten 83 % M1 mittels GC-MS Analyse in der Reaktionsmischung detektiert werden. Die Aufarbeitung erfolgte ähnlich dem des TPS-Polymers, zusätzlich wurde eine Säulenchromatographie (Kieselgel; Dichlormethan) durchgeführt. Schema 3.20 zeigt das Reaktionsschema. M1 wurde mit einer Ausbeute von 73 % als eine hellgelbe Flüssigkeit erhalten.



Schema 3. 20: Synthese von M1

Die Modellverbindung 1 wurde spektroskopisch charakterisiert. In Abbildung 3.31 ist das $^1\text{H-NMR}$ dargestellt. Anders als bei dem TPS-Polymer lassen sich hier die Signale der Epithiofunktion identifizieren.

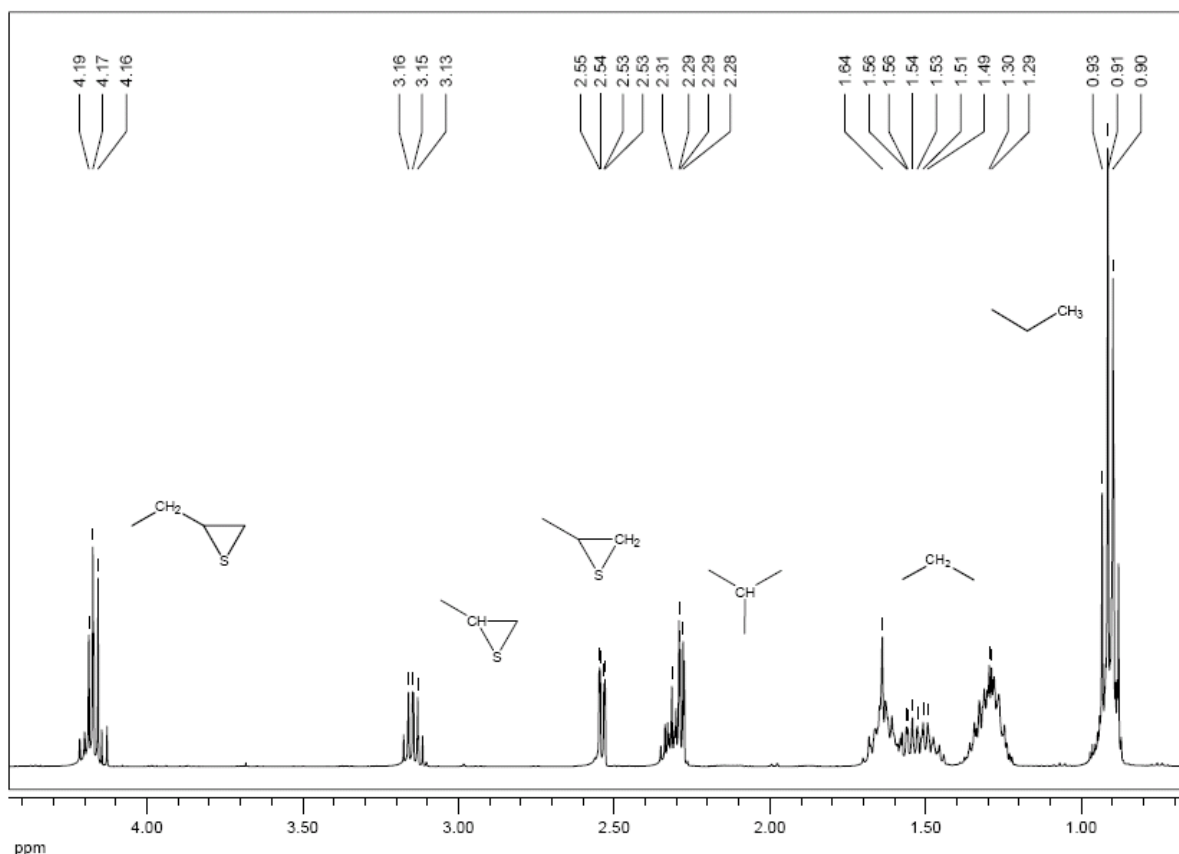


Abb. 3. 31: $^1\text{H-NMR}$ der Modellverbindung M1

Ähnlich der spektroskopischen Ergebnisse von TPS erfahren auch hier die Protonensignale, die dem Dreiring zugehörig sind, im Vergleich zur Ausgangssubstanz 2-Ethylhexansäureglycidylester, eine Hochfeldverschiebung. Diese Verschiebung ist im $^{13}\text{C-NMR}$ stärker ausgeprägt. So wird im $^{13}\text{C-NMR}$ das Kohlenstoffsignal der Methylengruppe, das dem Schwefel im Dreiring benachbart ist, von 44,61 ppm auf 25,48 ppm verschoben. Verschiebungen dieser Größenordnungen wurden auch bei dem Polymer beobachtet.

Im Abschnitt 3.2.1 wurden bereits IR-spektroskopische Ergebnisse des Polymers diskutiert. Abbildung 3.32 zeigt die IR-Spektren von M1 und der Ausgangssubstanz (ESG). Auch hier treten bei der Thiiranverbindung die Abnahme der Epoxidbande und das Vorhandensein der Thiiranbande auf.

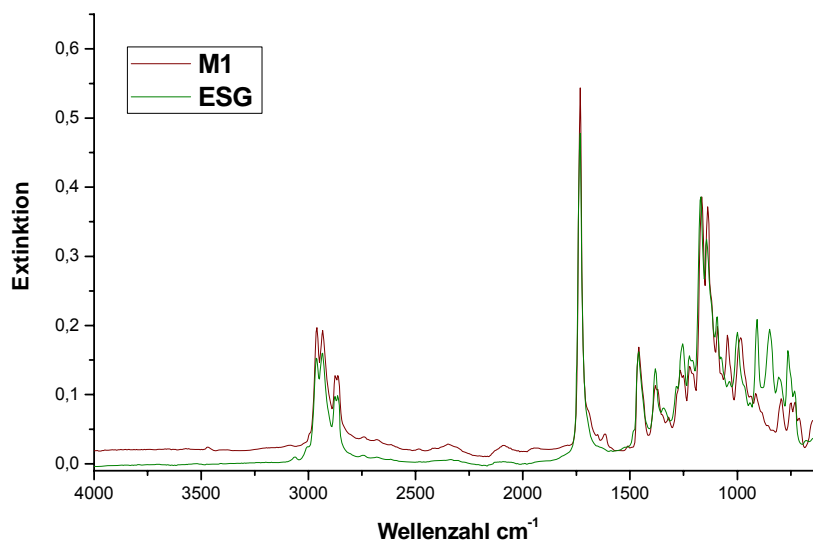


Abb. 3. 32: IR-Spektren der Verbindung M1 und der Ausgangsverbindung

Die charakteristischen Epoxidbanden, symmetrische und asymmetrische Ringschwingung bei 906 cm^{-1} und 849 cm^{-1} , die vorher deutlich in der Ausgangsverbindung zu erkennen waren, haben im IR-Spektrum von M 1 stark abgenommen während die Valenzschwingung des Thiiranrings bei 1045 cm^{-1} sehr ausgeprägt zu erkennen ist. Zusätzlich zur IR-Spektroskopie wurden spektroskopische Raman-Messungen durchgeführt. Ein Ausschnitt der Raman-Spektren ist in Abbildung 3.33 dargestellt.

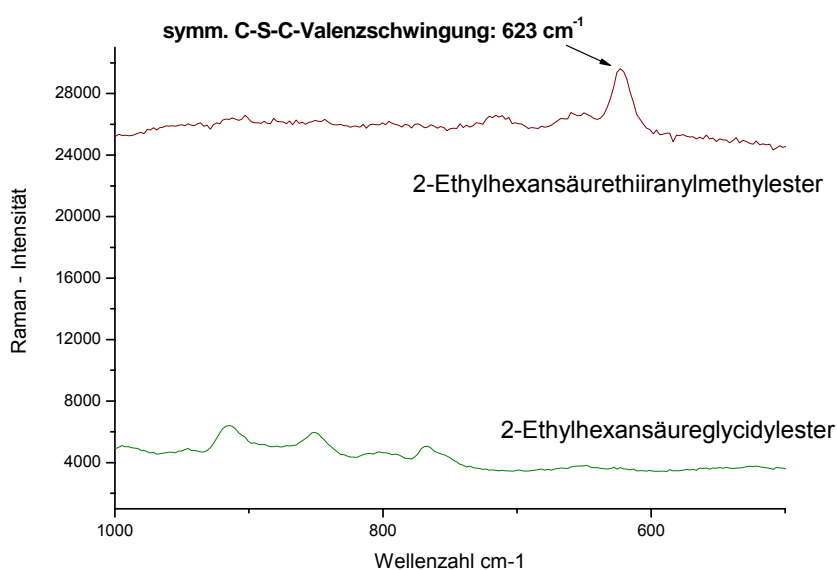


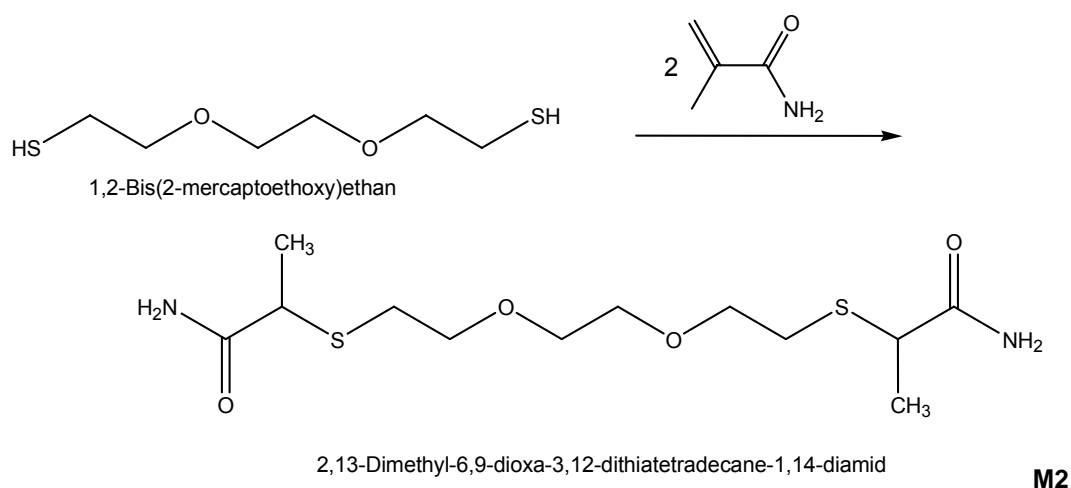
Abb. 3. 33: Ausschnitte der Raman-Spektren von M1 und der Ausgangsverbindung

Die Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 633 nm gemessen. Im oberen abgebildeten Ausschnitt des Raman-Spektrums von M1 ist klar die Valenzschwingung des Thiiranringes zu erkennen.

Die Modellverbindung M1 könnte zu einem späteren Zeitpunkt eine Anwendung als Reaktivverdünner in der Formulierungstechnik finden.

3.6.2 APS – Modell (M2)

Um die Verbindung 2,13-Dimethyl-6,9-dioxa-3,12-dithiatetradecane-1,14-diamid (M2) zu erhalten, wurde 1,2-Bis(2-mercaptoethoxy)ethan mit Methacrylsäureamid in einer Additionsreaktion von Dithiolen an α , β -ungesättigte Carbonyle analog dem APS-Polymer umgesetzt (Schema 3.21).



Schema 3. 21: Synthese von M2

Nach Umkristallisierung wurde die Substanz mit einer Ausbeute von 81 % als ein weißer Feststoff erhalten. Mittels der NMR-Spektroskopie gelang die Substanzidentifizierung.

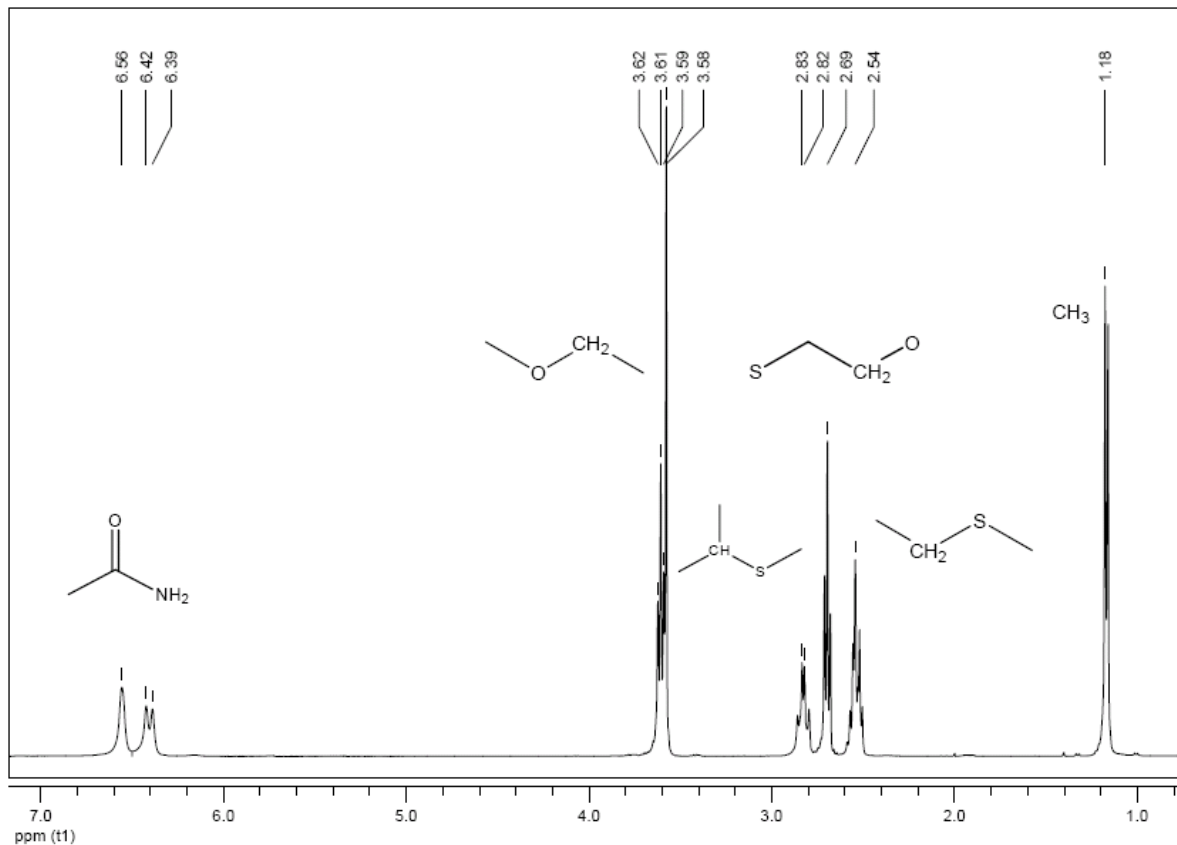


Abb. 3. 34: $^1\text{H-NMR}$ der Verbindung M2

Die Signale sind den einzelnen Protonen in der Abb. 3.34 zugeordnet. Im Vergleich zum APS 1-Polymer wurde das Signal der Methylgruppe der Modellverbindung eine Hochfeld verschoben und das Signal der NH_2 -Gruppe eine Tieffeld verschoben. Das IR-Spektrum ist in Abb. 3.35 dargestellt. Die Banden der NH_2 -Valenzschwingungen (bei 3352 cm^{-1} und 3168 cm^{-1}) und die der NH_2 -Deformationsschwingungen (bei 1464 cm^{-1}) konnten eindeutig identifiziert werden.

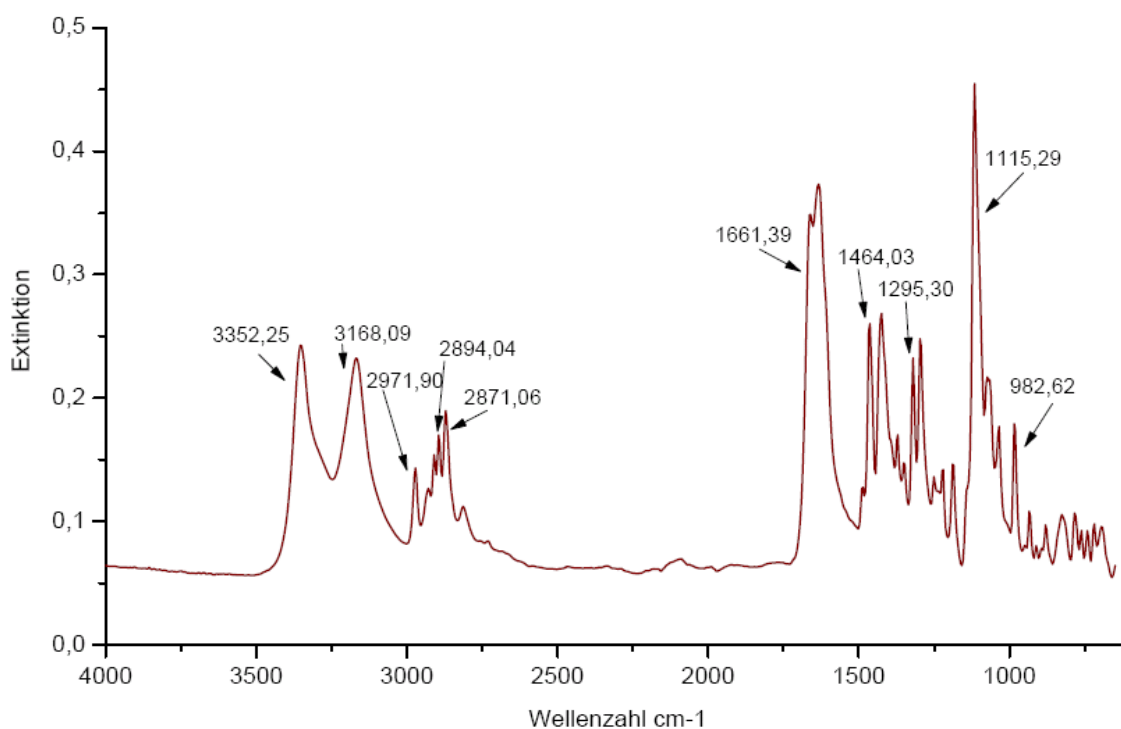
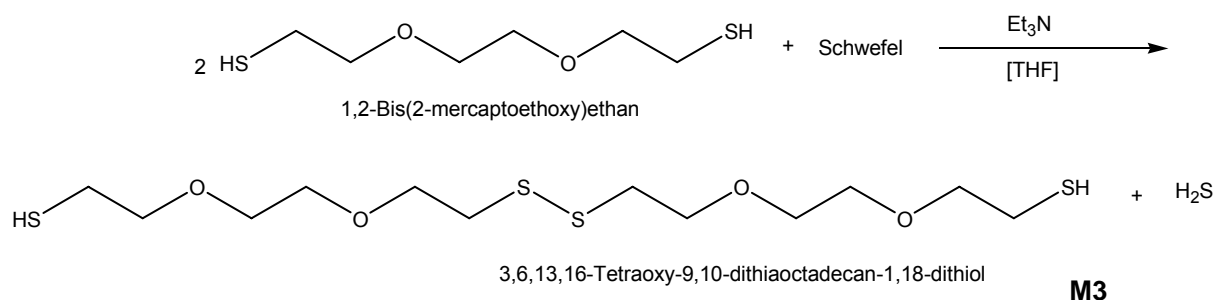


Abb. 3. 35: IR-Spektrum der Verbindung M2

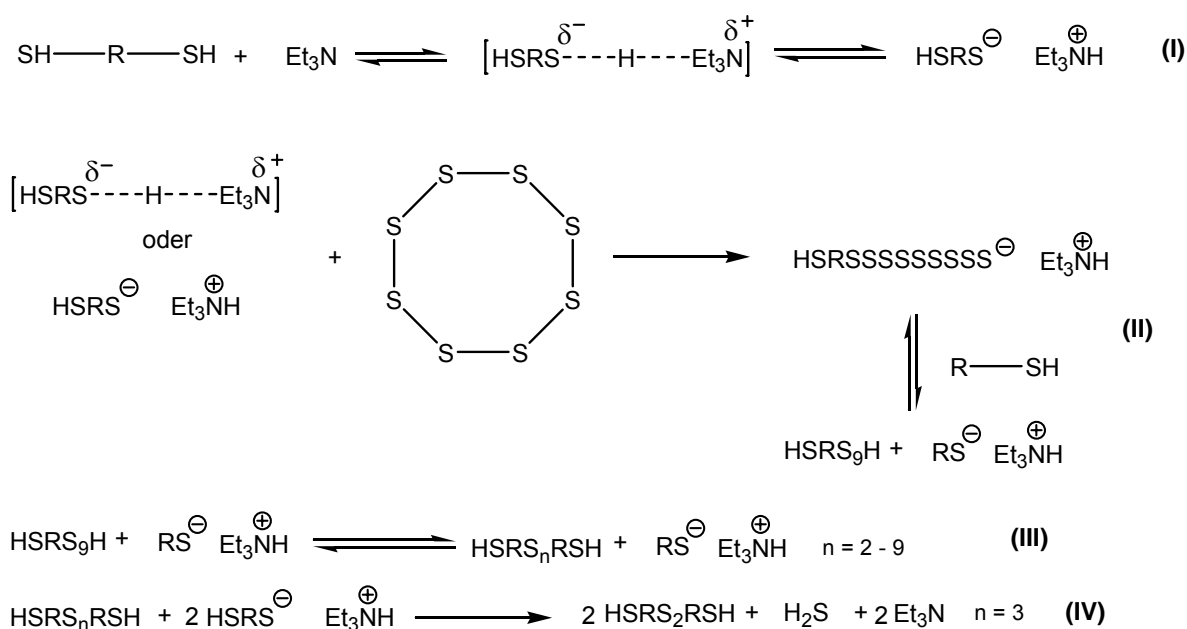
3.6.3 Silanalkoxyterminierte Modellverbindung (M4)

Neben den bereits diskutierten analytischen Aspekten der Synthese der Modellverbindungen, erlaubte die Synthese der silanalkoxyterminierten Modellverbindung den Einbau der weiteren Schwefelatome nachzuweisen. Dazu war zunächst die Synthese eines Dithiols, der Verbindung 3,6,13,16-Tetraoxy-9,10-dithiaoctadecan-1,18-dithiol (M3), mit einer Disulfidfunktion erforderlich. Diese Verbindung wurde analog der Umsetzung von Thiolen und Schwefel synthetisiert (Schema 3.22) [67].



Schema 3. 22: Synthese der Verbindung M3

Diese basenkatalysierte Reaktion läuft mit einem Mechanismus ähnlich dem für anorganische Nucleophile und Schwefel ab (Schema 3.23) [68].



Schema 3. 23: Reaktionsmechanismus

Die Wechselwirkung zwischen Amin und Thiol ist der erste Schritt (I), anschließend greift das Mercaptid-Ion den Schwefel an, öffnet den 8-gliedrigen Schwefelring und ein lineares Alkylpolysulfidthiol wird gebildet (II). Eine Mischung von Alkylpolysulfide entsteht bei der Reaktion des Mercaptid-Ions mit dem Alkylpolysulfidthiol (III). Weitere willkürliche Angriffe des Mercaptid-Ions an das Alkylpolysulfidthiol können solange auftreten, bis sterische Faktoren und Konditionen die Art des Zielprodukts regeln. Die mechanistische Interpretation ist vereinbar mit den folgenden Beobachtungen: die rot-orange Färbung, die im Verlauf der Reaktion abnimmt, vermittelt die Existenz eines Polysulfidanions. Polare Lösungsmittel erhöhen deutlich

die Reaktionsgeschwindigkeit, ein Kennzeichen für die Beteiligung von ionischen Spezies [67a]. Modellverbindung M3 wurde mit einer Ausbeute von 98 % als klare farblose Flüssigkeit mit starkem Thiolgeruch erhalten. Abb. 3.36 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des erhaltenen Disulfids 3,6,13,16-Tetraoxy-9,10-dithiaoctadecan-1,18-dithiol. Das Spektrum erlaubt eine eindeutige Zuordnung der Signale, welche auch dargestellt sind.

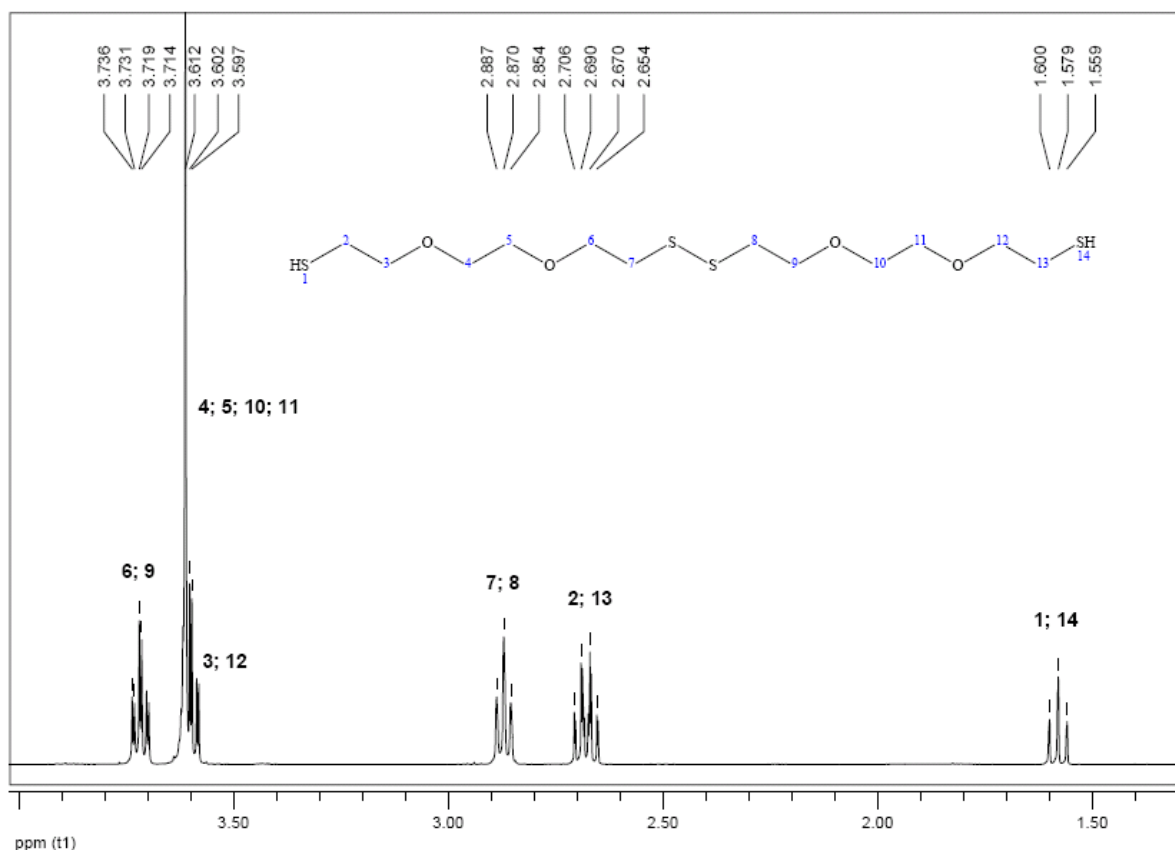


Abb. 3. 36: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung M3

Eindeutige Aussagen über die erfolgreiche Synthese des Disulfids konnten aus der Raman-Spektroskopie gewonnen werden. Ausschnitte der Raman-Spektren von 1,2-Bis(2-mercaptoethoxy)ethan und M3 sind in Abb. 3.37 dargestellt. Die Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 633 nm gemessen. Beide Spektren weisen die Schwingungsbanden der SH-Valenzschwingung und der C-S-Valenzschwingung auf, jedoch nur M3 weist eine Disulfidvalenzschwingung auf.

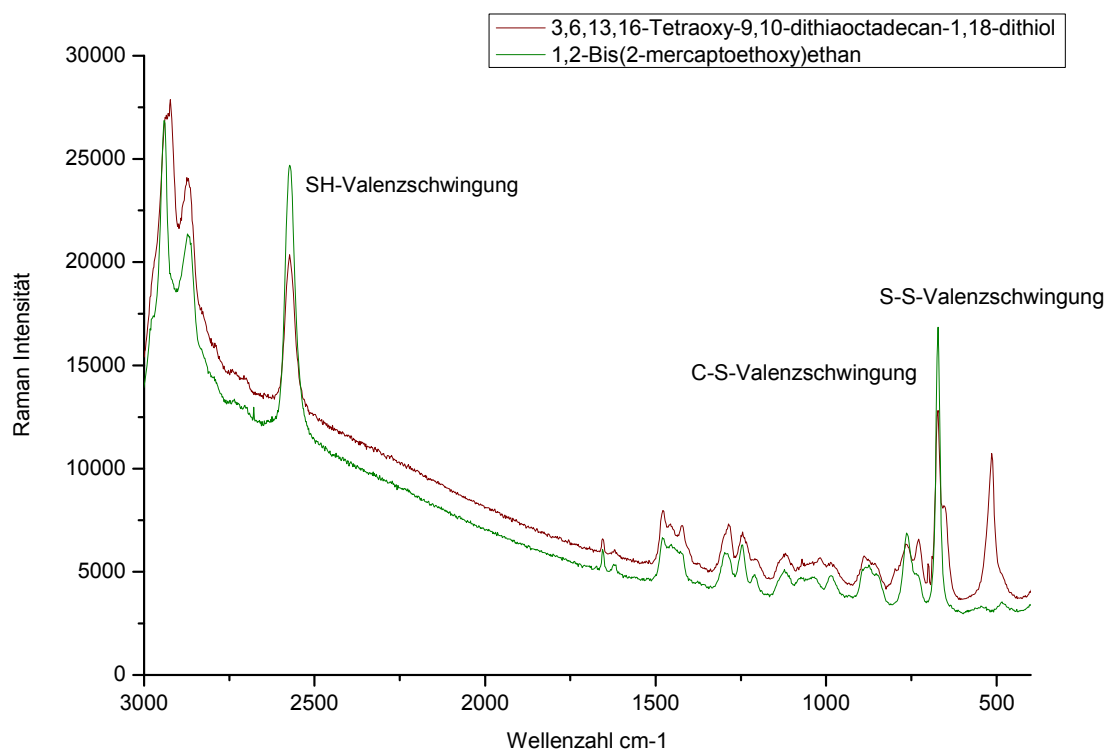
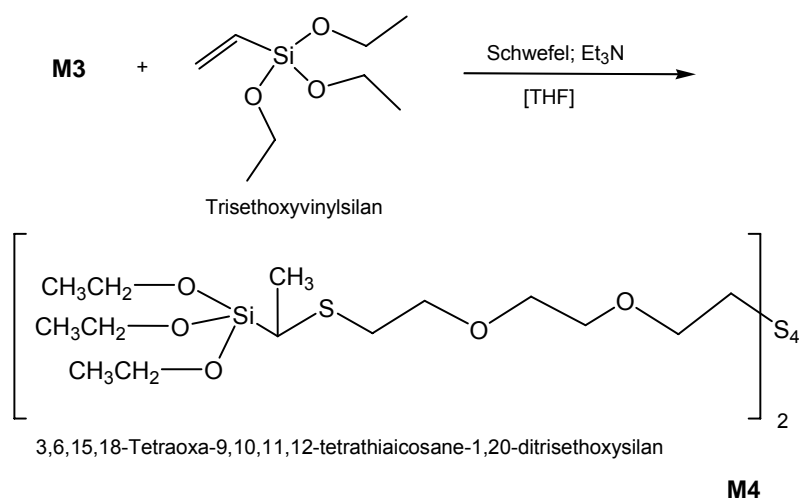


Abb. 3. 37: Ausschnitte der Raman-Spektren von M3 und der Ausgangsverbindung

Nach eindeutiger Substanzidentifizierung von M3, wurde die Modellverbindung M4, 3,6,15,18-Tetraoxa-9,10,11,12-tetrathiaicosane-1,20-ditrisethoxysilan, analog der Reaktionsmethode der silanalkoxyterminierten Polysulfide SPS synthetisiert.



Schema 3. 24: Synthese von M4

Entsprechend der SPS-Polymere wurde auch bei der Synthese das Markownikoff-Produkt gebildet. In Abb. 3.38 ist das $^1\text{H-NMR}$ von M4 veranschaulicht (Signale von Triethoxyvinylsilan wurden mit römischen Zahlen identifiziert).

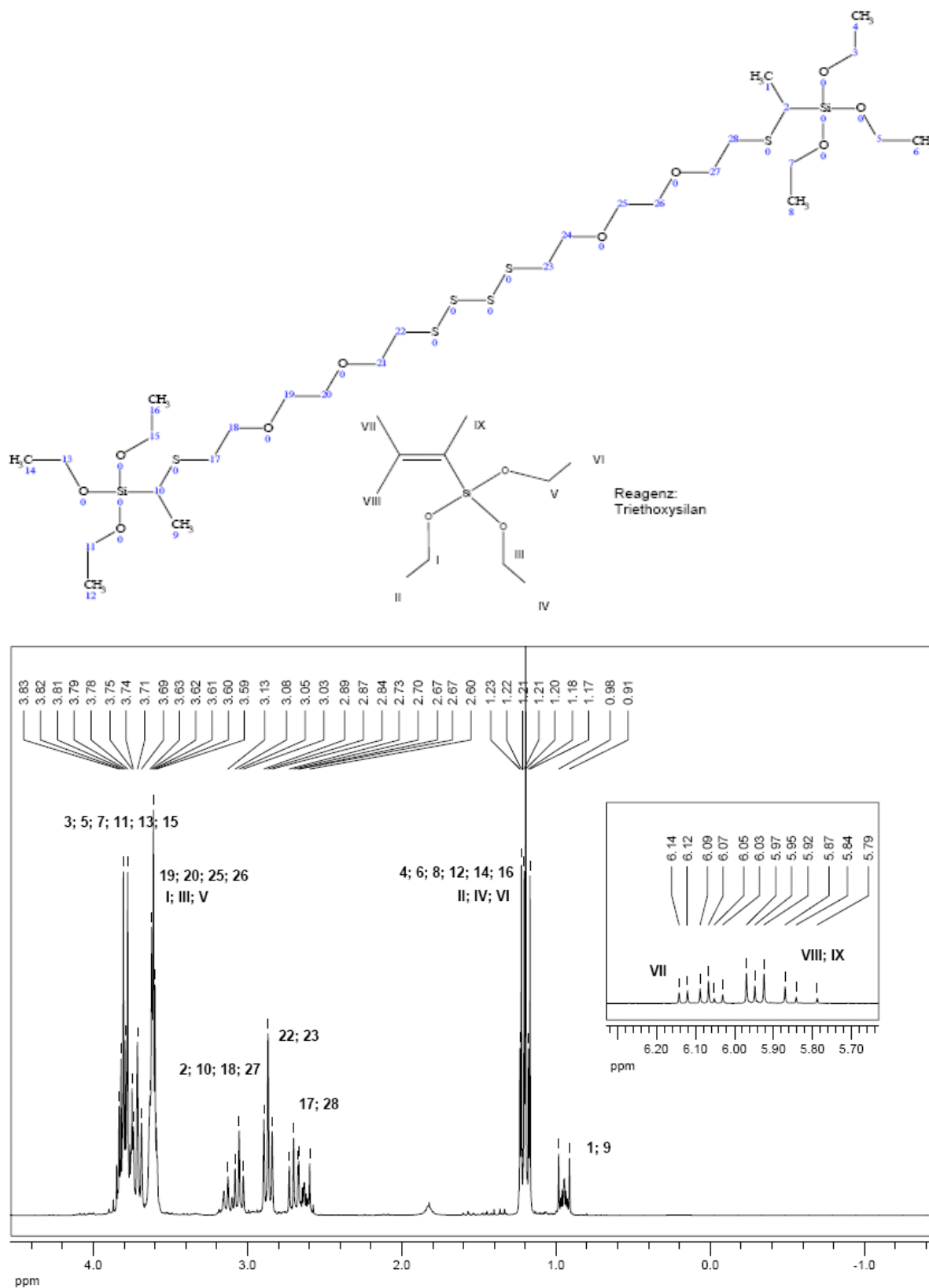
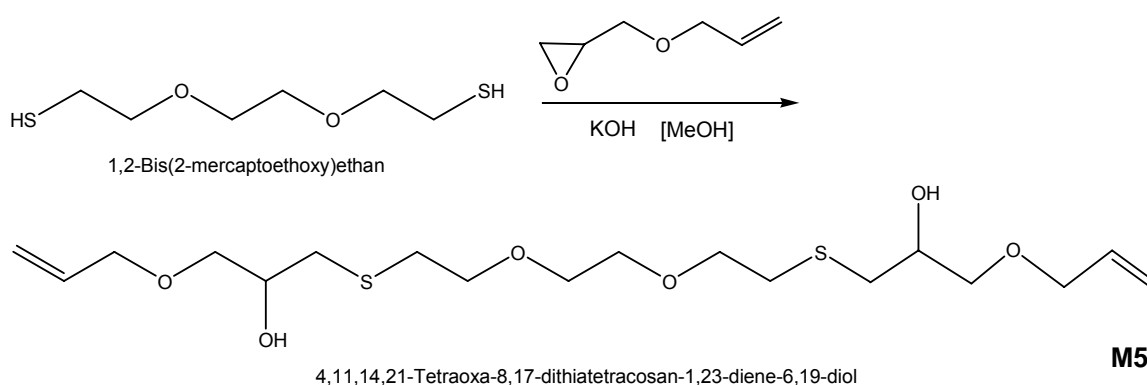


Abb. 3. 38: Struktur und Signalzuordnung von M4 & Ausgangsverbindung und $^1\text{H-NMR}$ von Rohprodukt M4

Da die Verbindung auch in den Bereichen von 10^{-3} hPa nicht destillierbar ist und die gebräuchliche Säulenchromatographie angesichts der Silanalkoxyendgruppen zur Aufreinigung nicht genutzt werden kann, befindet sich noch Triethoxyvinylsilan im Rohprodukt. In Abb. 3.38 sind die Signale der Vinylprotonen von Triethoxyvinylsilan als Ausschnitt dargestellt; den NMR-Integralen zufolge liegt die Vinylverbindung noch zu 20 % vor. Weiterhin sind Signalüberlagerungen von Triethoxyvinylsilan und M4 zu erkennen. Die silanalkoxyterminierten Modellverbindungen, auch in Form einer Monosilanfunktionalisierung, können in der Funktion eines Haftvermittlers eine Anwendung finden.

3.6.4 AIPS – Modell (M5 & M6)

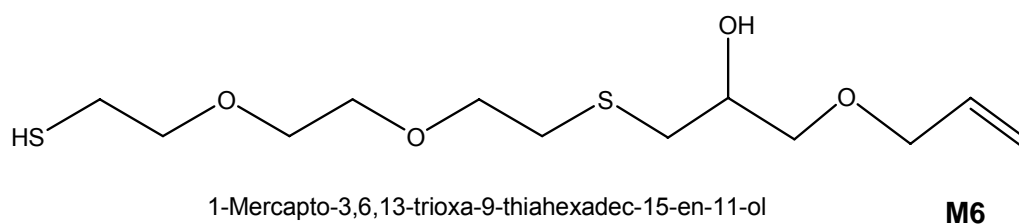
Im Unterschied zu den vorherigen Modellverbindungen mussten im Falle der Modellverbindungen M5 und M6 Modifikationen in der Synthese vorgenommen werden. Versuche, 4,11,14,21-Tetraoxa-8,17-dithiatetracosan-1,23-diene-6,19-diol (M5) in einer analogen Synthese wie AIPS 1 zu synthetisieren, führten zu einer starken Viskositätserhöhung der Reaktionsmischung, gleichzusetzen mit einer Polymerisation in Folge der hohen Reaktivitäten der Ausgangssubstanzen. Ein anderer Ansatzpunkt war demnach die Anwendung von Kaliumhydroxid als basischer Ringöffnungskatalysator (Schema 3.38) [69]. Vorteilig hier sind die kürzere Reaktionszeit und das Arbeiten bei Raumtemperatur.



Schema 3. 25: Synthese von M5

M5 wurde als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 78 % erhalten. Zusätzlich wurde auch eine monoallylfunktionelle Modellverbindung 1-Mercapto-3,6,13-trioxa-9-

thiahexadec-15-en-11-ol (M6) synthetisiert und charakterisiert, ebenfalls eine farblose Flüssigkeit mit 69 % Ausbeute (Schema 3.25).



Schema 3. 26: Modellverbindung M6

Die Verbindungen wurden durch NMR-Spektroskopie identifiziert. Das $^1\text{H-NMR}$ von M5 ist in Abbildung 3.39 dargestellt.

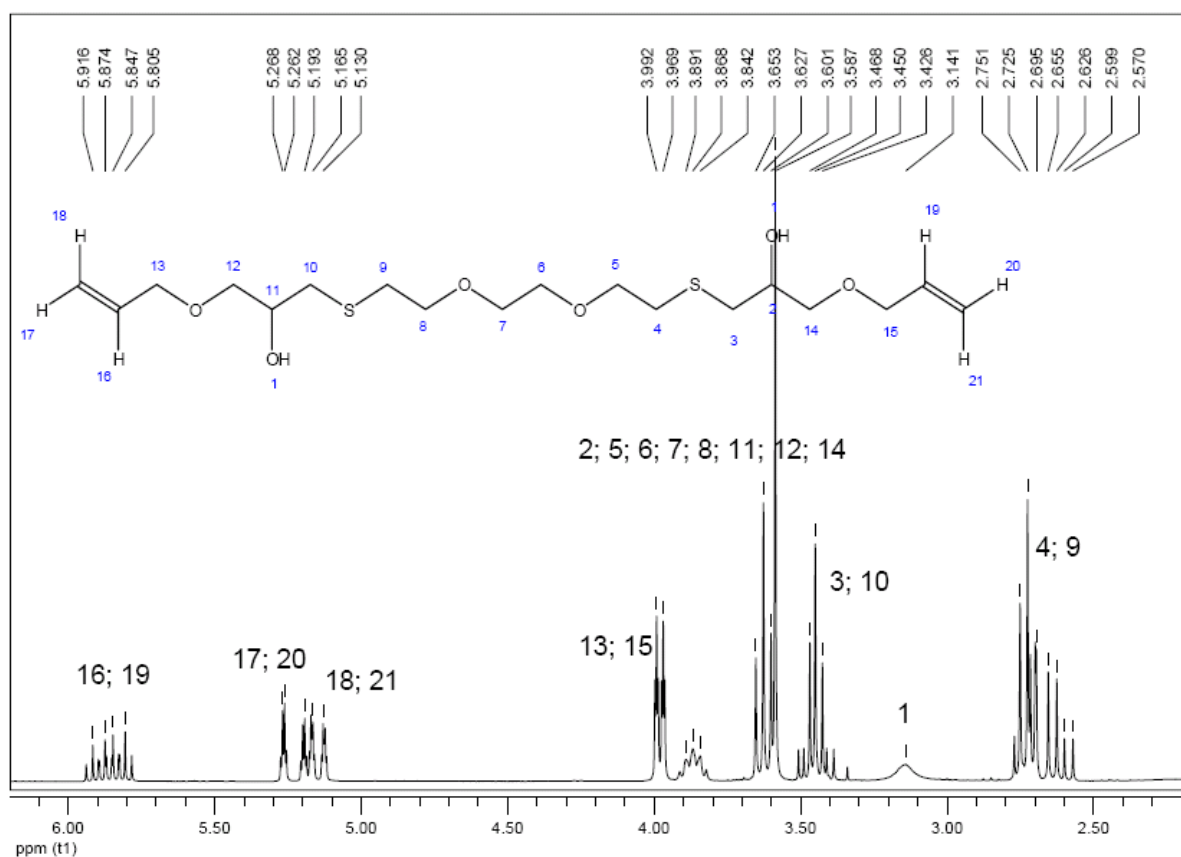


Abb. 3. 39: $^1\text{H-NMR}$ der Modellverbindung M5

Die Signale sind den einzelnen Protonen in der Abbildung 3.39 zugeordnet. Im Vergleich zum Polymer AIPS 1, dem vergleichbaren allylterminierten Polysulfid-Polymer, traten nur sehr geringe Signalverschiebungen der Alkenylwasserstoffe auf.

4 Zusammenfassung

„Synthese neuer funktioneller Polysulfid-Telechele und deren industrielle Applikation“

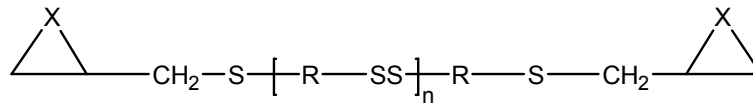
Polysulfid-Polymere mit terminalen Thiolgruppen sind in vielfältiger Weise vernetzbar, danach zeigen sie gute mechanische Eigenschaften und besitzen breite Anwendungsfelder in der Industrie. Die Thiolgruppen können mittels der oxidativen Härtung oder Additionsreaktionen verknüpft werden. Für erstere Härtungsreaktion wird meist Mangan-(IV)-oxid oder Blei-(II)-oxid eingesetzt. Durch die Entwicklung der epoxidierten Polysulfid-Polymeren konnten u.a. mit Aminen neue Vernetzungsreagenzien genutzt werden.

Ziel dieser Arbeit war es, neue funktionelle Polysulfid-Präpolymere zu synthetisieren und diese in Applikationsuntersuchungen zu prüfen. Dazu gehörten die Bestimmung physikalischer Eigenschaften der Grundpolymere, Untersuchungen der Härtungsreaktionen, Ermittlung mechanischer Eigenschaften der gehärteten Polymere und Testung für bestimmte Anwendungen. Bei allen Polymeren wurde Erhöhung der Temperaturbeständigkeit durch die neuen Funktionalisierungen erreicht. Weiterhin wurden niedermolekulare Modellverbindungen der Polymere synthetisiert und analytisch untersucht. Durch Synthese und Applikation der Polymere konnten alternative Härtungsmechanismen angewendet und eine Reaktivitätserhöhung bereits kommerzieller Produkte erzielt werden.

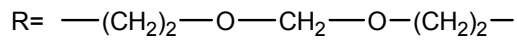
Im Einzelnen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1. TPS

Die Synthese der modifizierten epoxidierten Polysulfid-Polymere TPS erfolgte durch Umsetzung des epoxidterminierten Polysulfid-Polymer EPS 25 mit Ammoniumthiocyanat.



X = 70% S und 30% O



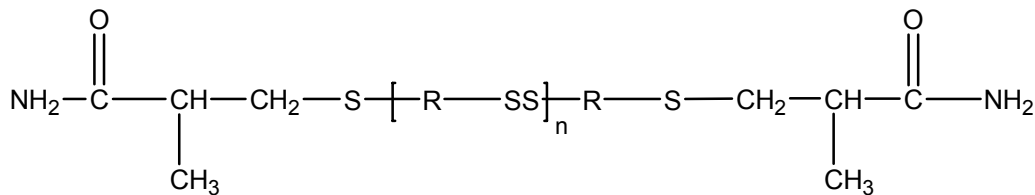
n = ca. 5

TPS

Hierbei wurde eine 70 %ige Episulfid-Terminierung erreicht.

2. APS

Die thiolterminierten Polysulfide G4 ($\overline{M}_n = \text{ca. } 1100 \text{ g/mol}$) und G21 ($\overline{M}_n = \text{ca. } 2450 \text{ g/mol}$) wurden mit Methacrylsäureamid in einer Addition von α , β -ungesättigten Carbonylverbindungen an Mercaptanen umgesetzt. Die Reaktion fand in Lösungsmittel mit katalytischen Mengen Natriummethylat und in nahezu 95 %iger Ausbeute statt.

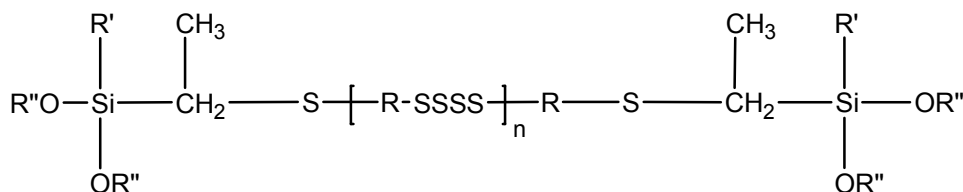


n = 6, 14

APS

3. SPS

Durch Reaktion der thiolterminierten Polysulfide mit Vinylalkoxysilanverbindungen konnten alkoxyterminierte Polysulfide in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Die Reaktionsprodukte variieren in ihren Molmassen und in ihren Terminierungen.



R' = CH₃; OCH₃

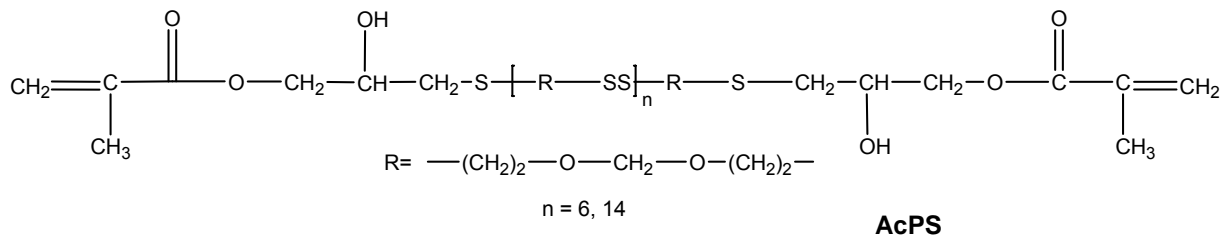
R'' = CH₃; CH₂CH₃

n = 6, 14, 26

SPS

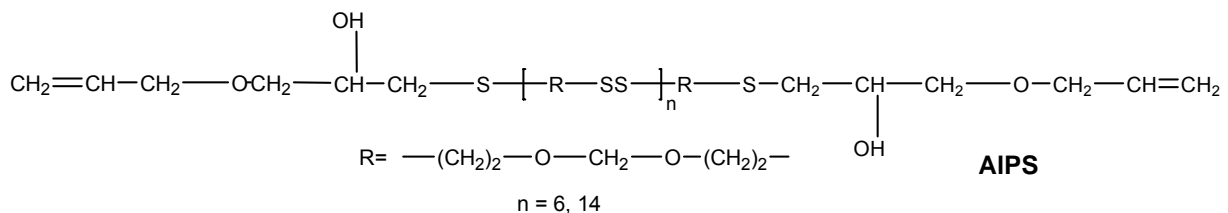
3. AcPS

Durch Reaktion der thiolterminierten Polysulfide mit Epoxymethacrylat konnten methacrylterminierte Polysulfide in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Als basischer Katalysator wurde 2,4,6-Trisdimethylaminomethylphenol eingesetzt.



4. AIPS

Durch Reaktion der thiolterminierten Polysulfide mit Allylglycidylether konnten allylterminierte Polysulfide in ca. 95 %iger Ausbeute erhalten werden. Als basischer Katalysator wurde ebenfalls 2,4,6-Trisdimethylaminomethylphenol eingesetzt.



5. Modellverbindungen

Es konnten analog der obigen Polymere analytisch reine Modellverbindungen synthetisiert werden. Als Ausgangsverbindungen dienten hier 1,2-Bis(2-mercaptoethoxy)ethan und im Falle der TPS-Polymere Ethylhexansäureglycidylester. Diese neuen Verbindungen wurden mittels spektroskopischer Methoden charakterisiert.

6. Anwendung TPS

Zunächst wurde in anwendungstechnischen Untersuchungen eine höhere Reaktivität des TPS-Polymers im Vergleich zum epoxidierten Ausgangspolymer EPS 25 bewiesen. Weiterhin zeigten Materialien basierend auf TPS gleiche mechanische Eigenschaften wie EPS 25 in bereits entwickelten Richtformulierungen. Ergänzend wurden neu entwickelte TPS-Richtformulierungen bezüglich der Hafteigenschaften

und chemischen Beständigkeit getestet. Diese Materialien zeigen exzellente Hafteigenschaften auf Metall und Beton.

7. Anwendung APS

Für das APS-Polymer wurden vier Richtformulierungen entwickelt. Sie enthalten jeweils das APS-Polymer in zwei Molmassenabstufungen und ein Bisphenol-A/F-Diglycidylether bzw. ein aromatisches epoxidiertes Polysulfid. Auf Grund der vorliegenden geringen Amidreaktivität wurden bei der Verwendung von aliphatischen Epoxidharzen keine Aushärtungen beobachtet. Die Materialien, die auf den entwickelten Formulierungen basieren, haben sehr gute mechanische Eigenschaften und eine sehr gute chemischen Beständigkeit gegenüber konzentrierten Laugen, verdünnten Säuren und organischen Lösungsmitteln. Eine Ausnahme bilden chlorierte Kohlenwasserstoffe.

8. Anwendung SPS

Die SPS-Polymere konnten durch Polykondensation zu klebfreien Materialien gehärtet werden. Dabei wurden Abhängigkeiten zu Molmasse und Silanterminierung aufgezeigt. Die mechanischen Eigenschaften der Materialien wurden bestimmt. Weiterhin wurde ein SPS-Polymer in der Anwendung als Haftvermittler in einer Dichtstoffformulierung mit guten Resultaten getestet.

9. Anwendung AcPS

Durch den Zusatz von Acrylatmonomeren wie Tripropylenglykoldiacrylat und Pentaerythrit-tetraacrylat konnten UV-härtende Materialien mit guten mechanischen Eigenschaften erhalten werden. Von den entwickelten 6 Formulierungen wurde die Klebfestigkeit von Glas-Glas- und von Acrylglas-Acrylglas-Klebungen bestimmt. Durch den Einsatz der Acrylatmonomeren resultierte eine geringere chemische Beständigkeit gegenüber konzentrierter Laugen.

10. Anwendung AIPS

Das Polymer AIPS wurde in photoinduzierten Additionen von Thiol/En – Systemen mit Dithiolen und Polythiolen umgesetzt. Es resultierten erwartungsgemäß flexible Materialien mit geringer mechanischer Festigkeit; auch der Zusatz von Acrylatmonomeren mit dem Ziel der höheren Vernetzung blieb ergebnislos.

5 Experimentelle Untersuchungen

5.1 Allgemeine Bemerkungen

NMR-Spektroskopie: Die NMR-spektroskopische Bestimmungen erfolgten am AC 250 Spektrometer der Firma Bruker. Die Signale werden wie folgt angegeben: Wert der chemischen Verschiebung (Multiplizität, Integral, Zuordnung)

Signale werden mit den üblichen Abkürzung beschrieben: s: Singulett; d: Dublett; t: Triplet; dd: Doppeltes Dublett; m: Multiplett; q: Quartett

Gelpermeationschromatographie (GPC): Die Messung fand an einem Gerät der Firma Jasco statt. Dabei handelte es um eine Pumpe 980, einem UV-Detektor 975 (254nm), ein Refraktometer 930 und drei Säulen, mit unterschiedlichen Porengrößen (10^3 \AA , 10^4 \AA , 10^6 \AA) stationäre Phase (Divinylbenzenstyrol oder Acrylat). Es wurde als mobile Phase THF bzw. Chloroform verwendet und mit Polystyrol als Standard gearbeitet. Die durch GPC bestimmten Molmassen sind im Zahlenmittel (\overline{M}_n) und Gewichtsmittel (\overline{M}_w) angegeben. Die Uneinheitlichkeit ergibt sich aus dem Quotienten der beiden Massen $D = \overline{M}_w / \overline{M}_n$.

Elementaranalyse: Die entsprechenden Substanzen wurden mit dem Gerät Vario EL III CHNOS Elementaranalysator der Firma Elementaranalysensysteme GmbH untersucht. Die Angaben der Analysen stellen Einzelbestimmungen dar.

Chromatographie: Die Kontrolle aller Reaktionen wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel beschichteten Platten mit Fluoreszenzindikator (UV 254) durchgeführt.

Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit Kieselgel 60 der Firma Fluka (Partikelzahl 0,06 - 0,2).

Titration von SH-Gehalt: Bestimmung des SH-Gehaltes erfolgte durch iodometrische Titration, indem zunächst mit Iod-Lösung titriert und anschließend der Überschuss der Iod-Lösung mittels Natriumthiosulfat-Lösung rücktitriert wurde.

UV-Bestrahlung: Die UV-Bestrahlung erfolgte in der Bestrahlungskammer UVACUBE 100 der Firma Hönle AG mit Quecksilberstrahler (100 W) und Quarzfilter. Abstand zur Strahlungsquelle waren 3 cm und Dauer der Bestrahlung waren 5 min.

Mechanische Messungen: Messungen zur Bestimmung der Reißfestigkeit wurden am Gerät TIRAtest 2410 der Firma Tira Maschinenbau GmbH vorgenommen. Messungen zur Bestimmung der Haftfestigkeit wurden am Gerät Insistron Model 4467 der Firma Insistron vorgenommen (Zuggeschwindigkeit 5mm/min; Stempeldurchmesser 20mm). Topfzeitmessungen wurden am Gerät Bohlin Rheometer CS50 der Firma Bohlin Instruments vorgenommen. Shore Härten wurden nach DIN 53505 durchgeführt. Shore A Härten wurden ermittelt an einem Materialprüfgerät der Firma Zwick, Shore D Härten wurden ermittelt an einem Härteprüfgerät der Firma Frank.

Thermogravimetrische Analyse (TGA): Thermogravimetrische Messungen wurden an einem Eigenbauapparat FSU-Jena (elektromagnetisch kompensierte Thermowaage; Heizrate 10 K/ min unter Luftwirkung) durchgeführt.

Chemikalien: Wenn nicht anders angegeben, wurden die Chemikalien bei Fluka, Aldrich bzw. Acros käuflich erworben und vor Gebrauch nicht weiter gereinigt. Eingesetzte Silanverbindungen wurden von GE Bayer Silicones als Muster erhalten.

Füllstoffe: Eingesetztes Talkum ist das Produkt AT1 von Omya GmbH. Eingesetzte Kreide ist Winnofil SPM von Solvay Chemicals.

5.2 Synthesen der Modellverbindungen

2-Ethylhexansäurethiiranylmethylester (M1)

| | | |
|------------------------------|---------------|--------------------|
| Ethylhexansäureglycidylester | [200 g/mol] | 10 g (0,05 mol) |
| Ammoniumthiocyanat | [76,12 g/mol] | 4,94 g (0,065 mol) |

Lösungsmittel: 30 ml Methanol und 30 ml Methylethylketon

Ammoniumthiocyanat wurde in der Mischung von Methanol und Methylethylketon gelöst. Anschließend wurde Ethylhexansäureglycidylester hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde 4 h bei 40 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösungsmittelmischung entfernt, 300ml Wasser hinzu gegeben und das Reaktionsprodukt mit 2 x 250 ml Chloroform extrahiert. Anschließend wurde das Wasser abgetrennt und die Lösung über NaSO₄ getrocknet. Nach Filtration und vollständigen Einengen wurde das Rohrprodukt schließlich durch Säulenchromatographie (Silicagel; Dichlormethan) gereinigt.

Ausbeute: 0,0365 mol 2-Ethylhexansäurethiiranylmethylester; 73 % d.Th.

Bp.: bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar nicht destillierbar

Elementaranalyse: C₁₁H₂₀O₂S [216,34 g/mol]

| | C | H | S |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 61,07 | 9,32 | 14,82 |
| gef. | 61,43 | 9,66 | 13,27 |

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): 4,19-4,16 (m, 2H, CH₂); 3,16-3,13 (m, 1H, CH), 2,55-2,53 (m, 2H, CH₂); 2,31-2,28 (m, 1H, CH); 1,64-1,29 (m, 8H, CH₂); 0,93-0,90 (m, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): 176,10; 67,98; 47,22; 31,77; 30,99; 29,62; 25,48; 23,77; 22,62; 13,97; 11,85

IR (ATR) [cm^{-1}]: 2961,06 (CH_3); 2933,38 (CH_3); 2874,26 (CH_2); 2862,21 (CH_2); 1733,10 (C=O); 1044,95 (Episulfid-Ring)

2,13-Dimethyl-6,9-dioxa-3,12-dithiatetradecane-1,14-diamid (M2)

| | | |
|--|----------------|----------------------|
| 1,2-Bis(2-mercaptoethoxy)ethan | [182,30 g/mol] | 10 g (0,0548 mol) |
| Methacrylsäureamid | [85,11 g/mol] | 10,723 g (0,126 mol) |
| 20%ige Natriummethylat-Lsg. in Methanol) | [54,02 g/mol] | 428 mg |

Lösungsmittel: 30 ml Toluol

Bis(2-mercaptoethoxy)ethan, Methacrylamid und Toluol wurde zu einer uniformen Lösung gerührt und auf 80 °C erwärmt. Bei ca. 75 °C erfolgt die Zugabe der Natriummethylatlösung. Nach etwa 15 min gilt die Reaktion als beendet. Die Reaktionsmischung wird anschließend vollständig eingengt und das Rohprodukt kristallisiert dann im Kühlschrank aus. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Umkristallisation aus Essigester.

Ausbeute: 0,0443 mol 2,13-Dimethyl-6,9-dioxa-3,12-dithiatetradecane-1,14-diamid ; 81 % d.Th.

Fp.: 81 °C

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ [324,46 g/mol]

| | C | H | N | S |
|------|-------|------|------|-------|
| ber. | 44,43 | 7,46 | 8,63 | 19,77 |
| gef. | 44,72 | 7,61 | 8,12 | 19,07 |

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 6,56-6,39 (m, 4H, NH_2); 3,62-3,58 (m, 4H, CH_2); 2,83 (m, 2H, CH); 2,69 (m, 4H, CH_2); 2,54 (m, 4H, CH_2); 1,18 (m, 6H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 178,21; 71,04; 70,21; 41,00; 32,06; 17,52

IR (ATR) [cm^{-1}]: 3352,25 (CONH_2); 3168,09 (CONH_2); 2971,9 (CH_3); 2928,69 (CH_2); 2909,35 (CH_2); 2894,04 (CH_2); 2871,06 (CH_2); 2813,26 (CH_3); 1661,39 (C=O); 1633,68 (C=O); 718,6 ($\text{CH}_2\text{-S}$)

3,6,13,16-Tetraoxy-9,10-dithiaoctadecan-1,18-dithiol (M3)

| | | |
|--------------------------------|----------------|---------------------|
| 1,2-Bis(2-mercaptoethoxy)ethan | [182,30 g/mol] | 20 g (0,109 mol) |
| Schwefel | [32,06 g/mol] | 1,74 g (0,0545 mol) |
| Triethylamin | [101,29 g/mol] | 5 mg (0,0545 mmol) |

Lösungsmittel: 30 ml THF

Während der Reaktion entsteht Schwefelwasserstoff. Entsprechende Sicherheitsvorkehrungen sind zu treffen.

Schwefel und Triethylamin wurde unter Stickstoffatmosphäre in THF suspendiert und Bis(2-mercaptoethoxy)ethan langsam zugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung geht ins orange bis rot. Die Reaktionsmischung wird bei 60 °C 30 min gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde für weitere 30 min Stickstoff durch die Reaktionsmischung geleitet und THF vollständig entfernt. Weitere Reinigungsschritte waren nicht nötig.

Ausbeute: 0,1068 mol 3,6,13,16-Tetraoxy-9,10-dithiaoctadecan-1,18-dithiol; 98 % d.Th.

Bp.: bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar nicht destillierbar

Elementaranalyse: C₁₂H₂₆O₄S₄ [362,59 g/mol]

| | C | H | S |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 39,75 | 7,23 | 35,37 |
| gef. | 39,49 | 7,52 | 35,56 |

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): 3,73-3,69 (m, 8H, CH₂); 3,62-3,58 (m, 8H, CH₂), 2,88-2,85 (t, 4H, CH₂); 2,70-2,65 (q, 4H, CH₂); 1,41 (m, 6H, CH₃)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): 72,90; 70,32, 69,91; 38,42, 24,28

IR (ATR) [cm⁻¹]: 2861,26 (CH₂); 2556,98 (SH); 1470,48 (CH₂); 1098,15 (CO)

3,6,15,18-Tetraoxa-9,10,11,12-tetrathiaicosane-1,20-ditrisethoxysilan (M4)

| | | |
|--|----------------|---------------------|
| 3,6,13,16-Tetraoxy-9,10-dithiaoctadecan-1,18-dithiol | [362,59 g/mol] | 10 g (0,0275 mol) |
| Triethoxyvinylsilan | [190,31 g/mol] | 10,46 g (0,055 mol) |
| Schwefel | [32,06 g/mol] | 1,76 g (0,0548 mol) |
| Triethylamin | [101,29 g/mol] | 138 mg (1,36 mmol) |

Lösungsmittel: 30 ml THF

Während der Reaktion entsteht Schwefelwasserstoff. Entsprechende Sicherheitsvorkehrungen sind zu treffen.

Triethoxyvinylsilan, Schwefel und Triethylamin wurde unter Stickstoffatmosphäre in THF suspendiert und 3,6,13,16-Tetraoxy-9,10-dithiaoctadecan-1,18-dithiol langsam zugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung geht ins orange bis rot. Die Reaktionsmischung wird bei 65 °C 2 h gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde für weitere 30 min Stickstoff durch die Reaktionsmischung geleitet und THF vollständig entfernt. Da die Verbindung unter den gegebenen Umständen nicht destillierbar ist und Säulenchromatographie zur Aufreinigung nicht genutzt werden kann, befindet sich noch Triethoxyvinylsilan im Rohprodukt.

Ausbeute: 0,0189 mol 3,6,15,18-Tetraoxa-9,10,11,12-tetrathiaicosane-1,20-ditrisethoxysilan; 69 % d.Th.

Bp.: bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar nicht destillierbar

Elementaranalyse: $C_{28}H_{62}O_{10}S_6Si_2$ [806,22 g/mol]

| | C | H | S |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 41,65 | 7,74 | 23,83 |
| gef. | 40,43 | 7,65 | 27,24 |

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, 298 K, ppm): 6,14-5,79 (m, 3H, Vinyl; Triethoxyvinylsilan); 3,83-3,69 (m, 12H, -O-CH₂-), 3,63-3,59 (m, 14H, -O-CH₂- + -O-CH₂-Vinyltriethoxyvinylsilan), 3,08-3,93 (m, 6H, -O-CH₂- + -CH-), 3,63-3,59 (m, 14H, -O-

CH₂- + -O-CH₂-Vinyltriethoxyvinylsilan), 2,89-2,84 (t, 4H, CH₂-SSSS-), 2,73-2,60 (m, 27H, -CH₃ + -CH₃-Vinyltriethoxyvinylsilan), 0,98-0,91 (m, 6H, -CH₃)

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): 136,98 (Triethoxyvinylsilan); 129,23 (Triethoxyvinylsilan); 70,87-69,25; 58,45 (Produkt & Trimethoxysilan); 38,75-38,01; 31,12; 26,77; 18,24-18,16; 11,96

IR (ATR) [cm⁻¹]: 2926,95 (CH₂); 2878,3 (CH₂); 2820,49 (CH₂); 1455,35 (CH₂); 1082,55 (C-O); 1026 (Si-O-alkyl)

4,11,14,21-Tetraoxa-8,17-dithiatetracosan-1,23-diene-6,19-diol (M5)

| | | |
|--------------------------------|----------------|---------------------|
| 1,2-Bis(2-mercaptoethoxy)ethan | [182,30 g/mol] | 10 g (0,0548 mol) |
| Allylglycidylether | [114,14 g/mol] | 13,1 g (0,115 mol) |
| Kaliumhydroxid | [56,11 g/mol] | 6,43 g (114,6 mmol) |

Lösungsmittel: 380 ml Methanol

Bis(2-mercaptoethoxy)ethan, Allylglycidylether und Kaliumhydroxid wurden in Methanol 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 680ml Wasser hinzugefügt und das Reaktionsprodukt 3-mal mit 120 ml Chloroform extrahiert. Nachfolgend wurde das Wasser abgetrennt und die Lösung über NaSO₄ getrocknet. Nach Filtration und vollständigen Einengen wurde das Rohrprodukt schließlich durch Säulenchromatographie (Silicagel; Essigsäureethylester/ n-Hexan 7:1) gereinigt.

Ausbeute: 0,04274 mol 4,11,14,21-Tetraoxa-8,17-dithiatetracosan-1,23-diene-6,19-diol; 78 % d.Th.

Bp.: bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar nicht destillierbar

Elementaranalyse: C₁₈H₃₄O₆S₂ [410,59 g/mol]

| | C | H | S |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 52,65 | 8,35 | 15,62 |
| gef. | 52,11 | 8,53 | 15,22 |

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 5,91-5,78 (m, 2H, CH-vinyl); 5,25 (m, 2H, CH_2 -vinyl), 5,19-5,13 (m, 2H, CH_2 -vinyl), 3,99-3,96 (m, 4H, CH_2); 3,65-3,58 (m, 14H, CH+ CH_2 -O); 3,50-3,38 (m, 4H, CH_2), 3,14 (s, 2H, OH); 2,77-2,65 (m, 4H, CH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 134,44; 117,24; 72,74; 72,26; 71,04; 70,20; 69,56; 36,42; 32,07

IR (ATR) [cm^{-1}]: 3433,16 (OH); 3078,23 (vinyl- CH_2); 2914,39 (CH_3); 2861,11 (CH_2); 1646,18 (vinyl- CH_2); 1095,62 (CO)

1-Mercapto-3,6,13-trioxa-9-thiahexadec-15-en-11-ol (M6)

| | | |
|--------------------------------|----------------|--------------------|
| 1,2-Bis(2-mercaptoethoxy)ethan | [182,30 g/mol] | 10 g (0,0548 mol) |
| Allylglycidylether | [114,14 g/mol] | 6,27 g (0,055 mol) |
| Kaliumhydroxid | [56,11 g/mol] | 3,21 g (57,3 mmol) |

Lösungsmittel: 200 ml Methanol

Bis(2-mercaptoethoxy)ethan, Allylglycidylether und Kaliumhydroxid wurden in Methanol 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 680ml Wasser hinzugefügt und das Reaktionsprodukt 3-mal mit 120 ml Chloroform extrahiert. Nachfolgend wurde das Wasser abgetrennt und die Lösung über NaSO_4 getrocknet. Nach Filtration und vollständigen Einengen wurde das Rohrprodukt schließlich durch Säulenchromatographie (Silicagel; Essigsäureethylester/ n-Hexan 7:1) gereinigt.

Ausbeute: 0,03781 mol 1-Mercapto-3,6,13, trioxa-9-thiahexadec-15-en-11-ol; 69 % d.Th.

Bp.: bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar nicht destillierbar

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2$ [296,45 g/mol]

| | C | H | S |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 48,62 | 8,16 | 21,63 |
| gef. | 48,85 | 8,42 | 21,14 |

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 5,95-5,88 (m, 1H, CH-vinyl); 5,30-5,19 (m, 2H, CH_2 -vinyl); 4,04-4,03 (d, 2H, CH_2), 3,74-3,45 (m, 9H, CH+ CH_2); 2,86-2,64 (m, 8H, CH_2); 1,64-1,60 (t, 1H, SH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 134,47; 117,36; 72,77; 72,36; 71,12; 70,28; 69,55; 36,37; 32,16; 24,25

IR (ATR) [cm^{-1}]: 3435,55 (OH); 3078,23 (vinyl- CH_2); 2914,72 (CH_3); 2861,24 (CH_2); 1644,67 (vinyl- CH_2)

5.3 Synthese der funktionellen Polysulfid-Polymere

Für die Synthese der funktionellen Polysulfid-Polymere wurden folgende kommerzielle Polysulfid-Polymere hinzugezogen:

| Typ | Terminierung | Molgewicht (g/mol) | Endgruppengehalt | Viskosität (Pa*s) |
|-----------|--------------|-----------------------|-------------------------------------|----------------------|
| G4 | Thiol | < 1100 | > 5.9 % SH-Gehalt | Max.1,3 |
| G21 | Thiol | 2100 - 2600 | 2,5-3,1 % SH-Gehalt | 10 - 20 |
| G10 | Thiol | 4400 - 4700 | 1,4-1,5 % SH-Gehalt | 42 - 48 |
| EPS 25 | Epoxid | 1000-1200 | 2,1-2,9 % Epoxidsauerstoffgehalt | 2 - 3 |

Quelle: Technische Datenblätter der Fa. Thioplast Chemicals GmbH & Co. KG

Da es sich hierbei um technische Produkte handelt, deren Spezifikationen immer in Bandbreiten angeben, wurden von den Rohstoffen auch GPC-Analysen angefertigt.

| Typ | Terminierung | \overline{M}_n | \overline{M}_w | PDI |
|--------|--------------|------------------|------------------|-----|
| G4 | Thiol | 940 g/mol | 2220 g/mol | 2.3 |
| G21 | Thiol | 2280 g/mol | 9290 g/mol | 4 |
| G10 | Thiol | 2900 g/mol | 20010 g/mol | 6.9 |
| EPS 25 | Epoxid | 1430 g/mol | 3130 g/mol | 2.1 |

5.3.1 Silanterminierte Polysulfid-Polymere (SPS)

Allgemeine Durchführung:

Zunächst wurde das entsprechende Polymer in der angegebenen Menge Tetrahydrofuran in einem Sulfierkolben, ausgestattet mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Schliffhahn, gelöst. Danach wurde das jeweilige Vinylsilan unter Einleitung von Stickstoff hinzugefügt. Anschließend folgte die Zugabe von Schwefel und Triethylamin und die Reaktionsmischung wurde für 5 h bei ca. 65 °C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Während der Reaktion lässt sich eine zunehmende Rotfärbung der Reaktionsmischung und eine Verringerung des Schwefelpulvers in der Reaktionsmischung erkennen. Nach Reaktionsbeendigung wurde THF und nicht reagiertes Vinylsilan im Vakuum entfernt und weiterhin das Polymer bei ca. 60 °C im Vakuum getrocknet.

Ansätze:

- aus Polysulfid mit Molmassen von ca. 1100 g/mol

(Thioplast Typ G4)

Trimethoxysilanterminiertes Polysulfid-Polymer (SPS 1)

| | | |
|-----------------------|----------------|----------------------|
| Polysulfid-Polymer G4 | [1100 g/mol] | 250 g (0,227 mol) |
| Vinyltrimethoxysilan | [148,2 g/mol] | 70,73 g (0,4772 mol) |
| Schwefel | [32,06 g/mol] | 72,72 g (2,272 mol) |
| Triethylamin | [101,29 g/mol] | 1,136 g (0,0112 mol) |

Lösungsmittel: 100 g Tetrahydrofuran

Ausbeute: 432g gelb-braunes Polymer

Elementaranalyse: $C_{50}H_{106}O_{22}S_{26}Si_2$ [1949,06 g/mol]

| | C | H | S |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 30,81 | 5,48 | 42,78 |
| gef. | 30,47 | 5,57 | 43,10 |

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 4,79-4,70 (m, 14H, O- CH_2 -O); 3,91-3,70 (m, 24H, - CH_2 -O); 3,56-3,55 (m, 18H, O- CH_3); 3,18-3,10 (m, 20H, CH_2); 3,08-3,05 (t, 2H, CH); 2,75-2,61 (m, 4H, CH_2); 1,01-0,94 (m, 6H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 95,46; 67,40-65,82; 50,59; 39,11-38,42; 31,59; 26,50; 10,62

IR (ATR) [cm^{-1}]: 2940,24 (CH_2); 2839,92 (OCH_3); 2820,49 (CH_2); 1464,88 (CH_3); 1067,57 (C-O); 1024,07 (C-O-)

GPC (PS Standard, THF):

$$\bar{M}_n = 1770 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \bar{M}_w = 3890 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{PDI} = 2.1$$

Triethoxysilanterminiertes Polysulfid-Polymer (SPS 2)

| | | |
|-----------------------|----------------|----------------------|
| Polysulfid-Polymer G4 | [1100 g/mol] | 250 g (0,227 mol) |
| Vinyltriethoxysilan | [190,4 g/mol] | 90,85 g (0,4772 mol) |
| Schwefel | [32,06 g/mol] | 72,72 g (2,272 mol) |
| Triethylamin | [101,29 g/mol] | 1,136 g (0,0112 mol) |

Lösungsmittel: 100 g Tetrahydrofuran

Ausbeute: 455g gelb-braunes Polymer

Elementaranalyse: $\text{C}_{56}\text{H}_{118}\text{O}_{22}\text{S}_{26}\text{Si}_2$ [2033,22 g/mol]

| | C | H | S |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 33,08 | 5,85 | 41,00 |
| gef. | 33,14 | 5,75 | 40,81 |

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 4,73-4,71 (m, 14H, O- CH_2 -O); 3,91-3,70 (m, 24H, CH_2 -O); 3,18-3,06 (m, 20H, CH_2 -SSSS); 2,92-2,87 (t, 2H, CH-); 2,72-2,62 (m, 4H, CH_2); 1,23-1,17 (t, 18H, CH_3); 0,99-0,92 (m, 6H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 95,45; 67,56-64,58; 58,47; 39,85-38,42; 31,53; 26,76; 18,27; 11,91

IR (ATR) [cm^{-1}]: 2972,45 (CH_2); 2921,31 (CH_3); 2884,79 (CH_2); 2820,49 (CH_2); 1465,51 (CH_3); 1067,61 (C-O); 1024,63 (C-O)

GPC (PS Standard, THF):

$$\bar{M}_n = 2320 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \bar{M}_w = 5440 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{PDI} = 2.3$$

Dimethoxymethylsilanterminiertes Polysulfid-Polymer (SPS 3)

| | | |
|---------------------------|----------------|----------------------|
| Polysulfid-Polymer G4 | [1100 g/mol] | 250 g (0,227 mol) |
| Dimethoxymethylvinylsilan | [132,23g/mol] | 90,85 g (0,4772 mol) |
| Schwefel | [32,06 g/mol] | 72,72 g (2,272 mol) |
| Triethylamin | [101,29 g/mol] | 1,136 g (0,0112 mol) |

Lösungsmittel: 100 g Tetrahydrofuran

Ausbeute: 415g gelb-braunes Polymer

Elementaranalyse: $\text{C}_{50}\text{H}_{106}\text{O}_{20}\text{S}_{26}\text{Si}_2$ [1917,08 g/mol]

| | C | H | S |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 31,33 | 5,57 | 43,49 |
| gef. | 30,97 | 5,84 | 45,09 |

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 4,74-4,72 (m, 14H, O- CH_2 -O); 3,91-3,72 (m, 24H, CH_2 -O); 3,51 (s, 12H, OCH_3); 3,21-3,08 (m, 20H, CH_2 -SSSS); 2,92-2,89 (t, 2H, CH-); 2,77-2,62 (m, 4H, CH_2), 1,00-0,95 (m, 6H, CH_3); 0,14 (s, 6H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 95,45; 70,53-69,29; 67,50-64,38; 50,26; 39,91-38,45; 31,66; 26,71; 14,36; -5,57

IR (ATR) [cm^{-1}]: 2914,28 (CH_3); 2967,8 (CH_3); 2834,12 (CH_2); 1464,93 (CH_3); 1067,56 (C-O); 1023,44 (C-O)

GPC (PS Standard, THF):

$$\bar{M}_n = 1710 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \bar{M}_w = 3140 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{PDI} = 1,8$$

- aus Polysulfid mit Molmassen von ca. 2450 g/mol (Thioplast Typ G21)

Trimethoxysilanterminiertes Polysulfid-Polymer (SPS 4)

| | | |
|------------------------|----------------|---------------------|
| Polysulfid-Polymer G21 | [2450 g/mol] | 250 g (0,102 mol) |
| Vinyltrimethoxysilan | [148,2 g/mol] | 31,75 g (0,214 mol) |
| Schwefel | [32,06 g/mol] | 91,42 g (2,857 mol) |
| Triethylamin | [101,29 g/mol] | 0,510 g (0,005 mol) |

Lösungsmittel: 150 g Tetrahydrofuran

Ausbeute: 374g gelb-braunes Polymer

Elementaranalyse: $C_{90}H_{186}O_{38}S_{58}Si_2$ [3792,09 g/mol]

| | C | H | S |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 28,51 | 4,94 | 49,04 |
| gef. | 27,54 | 4,81 | 51,39 |

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, 298 K, ppm): 4,73-4,71 (m, 30H, O- CH_2 -O); 3,91-3,69 (m, 64H, - CH_2 -O); 3,56-3,55 (m, 18H, O- CH_3); 3,22-3,06 (m, 60H, CH_2); 2,92-2,87 (t, 2H, CH); 2,76-2,61 (m, 4H, CH_2); 1,01-0,94 (m, 6H, CH_3)

^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$, 298 K, ppm): 95,49; 67,58-65,82; 50,61; 39,59-38,43; 31,61; 26,52; 10,63

IR (ATR) [cm^{-1}]: 2917,47 (CH_2); 2866,55 (CH_3); 1464,7 (CH_3); 1066,87 (C-O); 1022,41 (C-O-)

GPC (PS Standard, THF):

$$\bar{M}_n = 4850 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \bar{M}_w = 11760 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{PDI} = 2,4$$

Triethoxysilanterminiertes Polysulfid-Polymer (SPS 5)

| | | |
|------------------------|---------------|---------------------|
| Polysulfid-Polymer G21 | [1100 g/mol] | 250 g (0,102 mol) |
| Vinyltriethoxysilan | [190,4 g/mol] | 40,74 g (0,214 mol) |
| Schwefel | [32,06 g/mol] | 91,42 g (2,857 mol) |

Triethylamin [101,29 g/mol] 0,510 g (0,005 mol)

Lösungsmittel: 150 g Tetrahydrofuran

Ausbeute: 376g gelb-braunes Polymer

Elementaranalyse: $C_{96}H_{198}O_{38}S_{58}Si_2$ [3876,26 g/mol]

| | C | H | S |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 29,75 | 5,15 | 47,98 |
| gef. | 28,66 | 4,46 | 49,87 |

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, 298 K, ppm): 4,71-4,69 (m, 30H, O- CH_2 -O); 3,91-3,68 (m, 64H, CH_2 -O); 3,21-3,04 (m, 60H, CH_2 -SSSS); 2,90-2,86 (t, 2H, CH-); 2,74-2,59 (m, 4H, CH_2), 1,22-1,15 (t, 18H, CH_3); 0,97-0,91 (m, 6H, CH_3)

^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$, 298 K, ppm): 95,48; 70,32-65,85; 58,47; 39,60-38,44; 31,53; 26,76; 18,30; 11,92

IR (ATR) [cm^{-1}]: 2919,36 (CH_3); 2868,47 (CH_2); 1465,03 (CH_3); 1067,08 (C-O); 1023,23 (C-O)

GPC (PS Standard, THF):

$$\bar{M}_n = 4730 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_w = 11770 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$PDI = 2,5$$

Dimethoxymethylsilanterminiertes Polysulfid-Polymer (SPS 6)

Polysulfid-Polymer G21 [1100 g/mol] 250 g (0,102 mol)

Dimethoxymethylvinylsilan [132,23g/mol] 40,74 g (0,214 mol)

Schwefel [32,06 g/mol] 91,42 g (2,857 mol)

Triethylamin [101,29 g/mol] 0,510 g (0,005 mol)

Lösungsmittel: 150 g Tetrahydrofuran

Ausbeute: 359g gelb-braunes Polymer

Elementaranalyse: $C_{90}H_{186}O_{36}S_{58}Si_2$ [3760,11 g/mol]

| | C | H | S |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 28,75 | 4,99 | 49,46 |
| gef. | 27,86 | 4,88 | 52,19 |

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, 298 K, ppm): 4,66-4,58 (m, 30H, O- CH_2 -O); 3,78-3,65 (m, 64H, CH_2 -O); 3,38 (s, 12H, OCH_3); 3,08-2,93 (m, 60H, CH_2 -SSSS; CH); 2,80-2,75 (m, 4H, CH_2); 0,86-0,80 (m, 6H, CH_3); 0,04-0,00 (s, 6H, CH_3)

^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$, 298 K, ppm): 95,49; 70,33-69,24; 67,44-68,85; 50,27; 39,59-38,44; 32,24-31,62; 26,67; 14,29; -5,55

IR (ATR) [cm^{-1}]: 2916,2 (CH_3); 2866,08 (CH_2); 1464,55 (CH_3); 1066,46 (C-O); 1022,31 (C-O)

GPC (PS Standard, THF):

$$\bar{M}_n = 2580 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \bar{M}_w = 7220 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{PDI} = 2,8$$

- aus Polysulfid mit Molmassen von ca. 4500g/mol (Thioplast Typ G10)

Trimethoxysilanterminiertes Polysulfid-Polymer (SPS 7)

| | | |
|------------------------|----------------|----------------------|
| Polysulfid-Polymer G10 | [4500 g/mol] | 250 g (0,055 mol) |
| Vinyltrimethoxysilan | [148,2 g/mol] | 17,29 g (0,116 mol) |
| Schwefel | [32,06 g/mol] | 92,44 g (2,88 mol) |
| Triethylamin | [101,29 g/mol] | 0,277 g (0,0027 mol) |

Lösungsmittel: 200 g Tetrahydrofuran

Ausbeute: 343g gelb-braunes Polymer

Elementaranalyse: $C_{150}H_{306}O_{62}S_{106}Si_2$ [6556,64 g/mol]

| | C | H | S |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 27,48 | 4,70 | 51,84 |
| gef. | 27,90 | 4,70 | 51,99 |

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 4,78-4,69 (m, 54H, O- $\text{CH}_2\text{-O}$); 3,90-3,68 (m, 104H, $-\text{CH}_2\text{-O}$); 3,53 (s, 18H, O- CH_3); 3,21-3,04 (m, 100H, CH_2); 2,91-2,86 (t, 2H, CH); 2,78-2,60 (m, 4H, CH_2); 1,00-0,93 (m, 6H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 95,48; 70,32-64,59; 50,61; 39,87-38,43; 31,60; 26,51; 10,64

IR (ATR) [cm^{-1}]: 2918,02 (CH_2); 2866,22 (CH_3); 1464,69 (CH_2); 1066,23 (C-O); 1022,24 (C-O-)

GPC (PS Standard, THF):

$\bar{M}_n = 6060 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\bar{M}_w = 17550 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ PDI = 2,8

Triethoxysilanterminiertes Polysulfid-Polymer (SPS 8)

| | | |
|------------------------|----------------|----------------------|
| Polysulfid-Polymer G10 | [4500 g/mol] | 250 g (0,055 mol) |
| Vinyltriethoxysilan | [190,4 g/mol] | 22,08 g (0,116 mol) |
| Schwefel | [32,06 g/mol] | 92,44 g (2,88 mol) |
| Triethylamin | [101,29 g/mol] | 0,277 g (0,0027 mol) |

Lösungsmittel: 200 g Tetrahydrofuran

Ausbeute: 337g gelb-braunes Polymer

Elementaranalyse: $\text{C}_{156}\text{H}_{318}\text{O}_{62}\text{S}_{106}\text{Si}_2$ [6640,80 g/mol]

| | C | H | S |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 28,22 | 4,83 | 51,18 |
| gef. | 27,71 | 4,29 | 52,43 |

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 4,78-4,71 (m, 54H, O- $\text{CH}_2\text{-O}$); 3,90-3,63 (m, 104H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 3,20-3,05 (m, 100H, $\text{CH}_2\text{-SSSS}$); 2,91-2,86 (t, 2H, CH-); 2,78-2,60 (m, 4H, CH_2), 1,22-1,17 (t, 18H, CH_3); 0,98-0,91 (m, 6H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 95,49; 70,32-64,59; 58,47; 39,13-38,44; 31,90; 26,77; 18,30; 11,92

IR (ATR) [cm^{-1}]: 2918,39 (CH_3); 2866,53 (CH_2); 1464,79 (CH_3); 1066,76 (C-O); 1022,3 (C-O)

GPC (PS Standard, THF):

$$\bar{M}_n = 4650 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_w = 11980 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{PDI} = 2,5$$

Dimethoxymethylsilanterminiertes Polysulfid-Polymer (SPS 9)

| | | |
|---------------------------|----------------|----------------------|
| Polysulfid-Polymer G10 | [4500 g/mol] | 250 g (0,055 mol) |
| Dimethoxymethylvinylsilan | [132,23g/mol] | 22,08 g (0,116 mol) |
| Schwefel | [32,06 g/mol] | 92,44 g (2,88 mol) |
| Triethylamin | [101,29 g/mol] | 0,277 g (0,0027 mol) |

Lösungsmittel: 200 g Tetrahydrofuran

Ausbeute: 329g gelb-braunes Polymer

Elementaranalyse: $\text{C}_{150}\text{H}_{306}\text{O}_{60}\text{S}_{106}\text{Si}_2$ [6542,66 g/mol]

| | C | H | S |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 27,61 | 4,73 | 52,09 |
| gef. | 27,56 | 4,73 | 53,64 |

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 4,73-4,70 (m, 54H, O- CH_2 -O); 3,92-3,58 (m, 104H, CH_2 -O); 3,69-3,58 (s, 12H, OCH_3); 3,29-3,09 (m, 100H, CH_2 -SSSS; CH); 2,96-2,90 (m, 4H, CH_2); 0,02 (s, 6H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 93,42; 69,58-62,57; 37,88-36,70; 30,08; 23,55-21,85

IR (ATR) [cm^{-1}]: 2916,49 (CH_3); 2865,98 (CH_2); 1465,05 (CH_3); 1066,27 (C-O); 1022,66 (C-O)

GPC (PS Standard, THF):

$$\bar{M}_n = 3320 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_w = 9890 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{PDI} = 2,9$$

5.3.2 Modifizierte Epoxidterminierte Polysulfid-Polymere (TPS)

| | | |
|---------------------|---------------|-------------------|
| EPS 25 | [1200 g/mol] | 30 g (0,025 mol) |
| Ammoniumthiocyanat: | [76,12 g/mol] | 7,612 g (0,1 mol) |
| Oxalsäure | [90,04 g/mol] | 900 mg (10 mmol) |

Lösungsmittel: 250 ml Acetonitril

EPS 25 wurde in Acetonitril gelöst. Anschließend wurde Oxalsäure und Ammoniumthiocyanat zur Reaktionsmischung gegeben und diese 13 h bei 80 °C unter Rückfluss gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Acetonitril unter Vakuum entfernt, der Rückstand in 200 ml Chloroform gelöst und die Lösung mit 3 x 250 ml Wasser gewaschen. Nachfolgend wurde das Wasser abgetrennt, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und das Chloroform entfernt. Zum Schluss wurde das Polymer bei ca. 60 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 21g rötlich gefärbtes Polymer

Elementaranalyse: C₃₁H₆₀O₁₀S₁₂ [977,60 g/mol]

| | C | H | S |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 38,09 | 6,19 | 39,36 |
| gef. | 38,83 | 5,81 | 37,01 |

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): 4,71 (s, 14H, O-CH₂-O); 3,83-3,78 (t, 24H, O-CH₂); 3,74-3,68 (m, 4H, O-CH₂); 3,65-3,63 (m; 2H, CH); 2,92-2,87 (t, 24H, SS-CH₂); 2,82-2,55 (m, 8H, CH₂); 2,25-2,22 (m, 4H, CH₂)

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): 95,42; 70,25-69,62; 67,58-66,18; 38,85; 34,08; 32,64; 32,19; 25,86

IR (ATR) [cm⁻¹]: 2919,1 (CH₂); 2868,95 (CH₂); 1662,66 (Thiiranring); 1466,78 (CH₂); 1070,5 (C-O); 1027,03 (C-O); 631, 59 (Thiiranring)

GPC (PS Standard, THF):

$$\bar{M}_n = 1370 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_w = 4000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{PDI} = 2,9$$

5.3.3 Amidterminierte Polysulfid-Polymere (APS)

Allgemeine Durchführung:

Das entsprechende Polysulfid-Polymer, Methacrylamid und Toluol wurde zu einer uniformen Lösung kräftig gerührt und auf 80 °C erwärmt. Bei ca. 75 °C erfolgt die Zugabe der Natriummethylatlösung. Nach etwa 20 min gilt die Reaktion als beendet und 200 ml Wasser wurden hinzugefügt um nicht reagiertes Methacrylamid zu entfernen. Nachfolgend wurden die organische und wässrige Phasen getrennt, Toluol entfernt und das Polymer im Vakuum bei ca. 60 °C getrocknet.

Ansätze:

aus Polysulfid mit Molmassen von ca. 1100 g/mol (APS 1) (Thioplast Typ G4)

| | | |
|-------------------------------------|---------------|--------------------|
| Polysulfid-Polymer G4 | [1100 g/mol] | 250 g (0,227 mol) |
| Methacrylsäureamid | [85,11 g/mol] | 42,5 g (0,499 mol) |
| 20%ige Natriummethylat Lsg. in MeOH | [54,02 g/mol] | 2g |

Lösungsmittel: 70,1 ml Toluol

Ausbeute: 298g gelb-braunes Polymer

Elementaranalyse: $C_{43}H_{86}N_2O_{16}S_{14}$ [1335,93g/mol]

| | C | H | N | S |
|------|-------|------|------|-------|
| ber. | 38,66 | 6,49 | 2,10 | 33,60 |
| gef. | 39,36 | 6,82 | 2,06 | 33,05 |

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 5,27 (s, 4H, NH_2); 4,77-4,69 (s, 14H, O- CH_2 -O); 3,82-3,75 (t, 20H, O- CH_2); 3,70-3,66 (t, 4H, O- CH_2); 2,91-2,84 (t, 20H, SS- CH_2); 2,75-2,69 (m, 4H, CH_2); 1,22-1,18 (d, 6H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 177,40; 95,36; 70,19-69,55; 67,46-66,09; 41,23; 38,76; 36,25; 32,54; 17,59

IR (ATR) [cm^{-1}]: 3431,18 (CO-NH_2); 3339,07 (CO-NH_2), 2918,76 (CH_3); 2869,65 (CH_2); 1666,08 (CO); 1460,86 (CH_2); 1067,51 (C-O); 1021,92 (C-O)

GPC (PS Standard, THF):

$$\bar{M}_n = 1130 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_w = 2460 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{PDI} = 2,1$$

- **aus Polysulfid mit Molmassen von ca. 2450 g/mol (APS 2)
(Thioplast Typ G21)**

| | | |
|--------------------------------------|---------------|---------------------|
| Polysulfid-Polymer G21 | [2450 g/mol] | 250 g (0,102 mol) |
| Methacrylamid | [85,11 g/mol] | 19,10 g (0,224 mol) |
| 20%ige Natriummethylat Lsg. in MeOH) | [54,02 g/mol] | 0,89 g |

Lösungsmittel: 70,1 ml Toluol

Ausbeute: 263g gelb-braunes Polymer

Elementaranalyse: $\text{C}_{83}\text{H}_{166} \text{N}_2\text{O}_{32}\text{S}_{30}$ [2665,91 g/mol]

| | C | H | N | S |
|------|-------|------|------|-------|
| ber. | 37,85 | 6,35 | 1,06 | 36,52 |
| gef. | 38,25 | 5,95 | 0,94 | 35,62 |

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 5,86 (s, 4H, NH_2); 4,69-4,68 (s, 30H, O- CH_2 -O); 3,81-3,69 (t, 64H, O- CH_2); 2,91-2,85 (t, 60H, SS- CH_2); 2,74-2,71 (m, 4H, CH_2); 1,22-1,19 (d, 6H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 177,63; 95,36; 70,19-69,55; 67,47-66,09; 41,23; 38,76; 36,25; 32,54; 17,59

IR (ATR) [cm^{-1}]: 3436,79 (CO- NH_2); 3340,35 (CO- NH_2), 2918,32 (CH_3); 2868,32 (CH_2); 1675,55 (CO); 1462,86 (CH_2); 1067,1 (C-O); 1021,9 (C-O)

GPC (PS Standard, THF):

$$\bar{M}_n = 1880 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_w = 5830 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{PDI} = 3,1$$

5.3.4 Allylterminierte Polysulfid-Polymere (AIPS)

Allgemeine Durchführung:

Das entsprechende Polysulfid-Polymer, Allylglycidylether und 2,4,6-Trisdimethylaminomethylphenol wurden unter kräftigem Rühren vermischt und für 5 h bei ca. 70 °C unter Rückfluss gerührt. Nach Reaktionsbeendigung wurde nicht

reagierter bzw. überschüssiger Allylglycidylether im Vakuum entfernt und weiterhin das Polymer bei ca. 60 °C im Vakuum getrocknet.

Ansätze:

- **aus Polysulfid mit Molmassen von ca. 1100 g/mol (AIPS 1)
(Thioplast Typ G4)**

| | | |
|-------------------------------------|----------------|--------------------|
| Polysulfid-Polymer G4 | [1100 g/mol] | 250 g (0,227 mol) |
| Allylglycidylether | [114,14 g/mol] | 57 g (0,499 mol) |
| 2,4,6-Trisdimethylaminomethylphenol | [265,4 g/mol] | 4,69 g (17,7 mmol) |

Ausbeute: 254g gelb-braunes Polymer

Elementaranalyse: $C_{42}H_{82}O_{16}S_{124}$ [1227,75 g/mol]

| | C | H | S |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 40,50 | 6,65 | 32,20 |
| gef. | 43,54 | 6,84 | 27,94 |

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K, ppm): 5,88-5,84 (m, 2H, CH-allyl); 5,27-5,15 (m, 4H, CH_2 -allyl); 4,70-4,69 (s, 14H, O- CH_2 -O); 4,01-3,99 (m; 4H, CH_2); 3,83-3,74 (t, 20H, O- CH_2); 3,73-3,70 (t, 4H, O- CH_2); 3,51-3,42 (m, 4H, CH & OH & CH_2); 2,91-2,87 (t, 20H, SS- CH_2); 2,78-2,73 (m, 4H, CH_2)

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 298 K, ppm): 135,35; 117,28; 95,42; 72,74; 69,52; 67,47-66,16; 63,45; 38,84; 38,76; 36,36; 32,50

IR (ATR) [cm^{-1}]: 3467,28 (-OH); 2918,92 (CH_2); 2868,83 (CH_2); 1467,22 (CH_2); 1068,75 (C-O); 1024,98 (C-O)

GPC (PS Standard, THF):

$$\bar{M}_n = 970 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \bar{M}_w = 2120 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{PDI} = 2,1$$

- **aus Polysulfid mit Molmasse von ca. 2450 g/mol (AIPS 2)
(Thioplast Typ G21)**

| | | |
|-------------------------------------|----------------|----------------------|
| Polysulfid-Polymer G21 | [2450 g/mol] | 250 g (0,102 mol) |
| Allylglycidylether | [114,14 g/mol] | 25,61 g (0,2244 mol) |
| 2,4,6-Trisdimethylaminomethylphenol | [265,4 g/mol] | 2,11 g (7,95 mmol) |

Ausbeute: 238g gelb-braunes Polymer

Elementaranalyse: $C_{82}H_{162}O_{32}S_{28}$ [2557,72 g/mol]

| | C | H | S |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 38,36 | 6,36 | 35,32 |
| gef. | 38,77 | 6,38 | 34,69 |

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K, ppm): 5,75-5,69 (m, 2H, CH-allyl); 5,11-5,00 (m, 4H, CH_2 -allyl); 4,54 (s, 30H, O- CH_2 -O); 3,85-3,84 (m; 4H, CH_2); 3,65-3,62 (t, 60H, O- CH_2); 3,57-3,53 (m, 4H, O- CH_2); 3,47-3,29 (m, 4H, CH & OH & CH_2); 2,75-2,72 (t, 60H, SS- CH_2); 2,62-2,58 (m, 4H, CH_2)

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 298 K, ppm): 135,22; 117,87; 95,87; 73,22-72,76; 70,25-70,06; 68,02-66,62; 39,31; 36,66; 32,94

IR (ATR) [cm^{-1}]: 2918,97 (CH_2); 2868,92 (CH_2); 1466,19 (CH_2); 1067,29 (C-O); 1022,87 (C-O)

GPC (PS Standard, THF):

$$\bar{M}_n = 3890 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \bar{M}_w = 14855 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{PDI} = 3,8$$

5.3.5 Acrylterminierte Polysulfid-Polymere (AcPS)

Allgemeine Durchführung:

Das entsprechende Polysulfid Polymer, Epoxymethacrylat und 2,4,6-Trisdimethylaminomethylphenol wurden unter kräftigem Rühren vermischt und für 5 h bei ca. 70 °C gerührt. Nach Reaktionsbeendigung wurde nicht reagiertes bzw. überschüssiges Epoxymethacrylat im Vakuum entfernt und weiterhin das Polymer bei ca. 60 °C im Vakuum getrocknet. Zum Schluss wird dem Polymer noch 0,05 Gew% Hydrochinon als Stabilisator zugesetzt.

Ansätze:

- aus Polysulfid mit Molmassen von ca. 1100 g/mol (**AcPS 1**)
(Thioplast Typ G4)

| | | |
|-----------------------|----------------|---------------------|
| Polysulfid-Polymer G4 | [1100 g/mol] | 250 g (0,227 mol) |
| Epoxymethacrylat | [142,16 g/mol] | 70,93 g (0,227 mol) |

| | | |
|-------------------------------------|----------------|--------------------|
| 2,4,6-Trisdimethylaminomethylphenol | [265,4 g/mol] | 2,34 g (8,85 mmol) |
| Hydrochinon | [110,11 g/mol] | 0,16 g (1,45 mmol) |

Ausbeute: 281g gelb-braunes Polymer

Elementaranalyse: $C_{44}H_{82}O_{18}S_{12}$ [1283,75 g/mol]

| | C | H | S |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 40,59 | 6,40 | 30,96 |
| gef. | 42,03 | 6,40 | 28,68 |

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K, ppm): 6,11 (s, 2H, CH-allyl); 5,58 (s, 2H, CH-allyl); 4,54 (s, 14H, O- CH_2 -O); 4,44-4,38 (m; 4H, CH_2); 4,00-3,91 (m, 2H, CH); 3,80-3,77 (t, 20H, O- CH_2); 3,70-3,67 (m, 4H, O- CH_2); 3,22-3,18 (m, 2H, OH); 2,90-2,87 (t, 20H, SS- CH_2); 2,75-2,69 (m, 4H, CH_2); 1,92-1,90 (m; 4H, CH_2); 1,25-1,23 (d, 6H, CH_3)

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 298 K, ppm): 174,67; 135,81; 126,15; 95,41; 70,25-69,61; 67,48-65,10; 49,28; 44,56; 40,26; 38,42; 35,77; 32,37; 16,60

IR (ATR) [cm^{-1}]: 3480,33 (-OH); 2921,39 (CH_3); 2871,17 (CH_2); 1731,52 (CO); 1457,82 (CH_2); 1067,47 (C-O); 1023,24 (C-O)

GPC (PS Standard, THF):

$$\bar{M}_n = 2430 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \bar{M}_w = 9790 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{PDI} = 4$$

- **aus Polysulfid mit Molmasse von ca. 2450 g/mol (AcPS 2)
(Thioplast Typ G21)**

| | | |
|-------------------------------------|----------------|---------------------|
| Polysulfid-Polymer G21 | [2450 g/mol] | 250 g (0,102 mol) |
| Epoxyethacrylat | [142,16 g/mol] | 31,9 g (0,2244 mol) |
| 2,4,6-Trisdimethylaminomethylphenol | [265,4 g/mol] | 1,056 g (3,97 mmol) |
| Hydrochinon | [110,11 g/mol] | 0,14 g (1,28 mmol) |

Ausbeute: 261g gelb-braunes Polymer

Elementaranalyse: $C_{84}H_{162}O_{34}S_{28}$ [2613,72 g/mol]

| | C | H | S |
|------|-------|------|-------|
| ber. | 38,45 | 6,24 | 34,60 |

gef. | 39,19 6,45 34,12

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 6,11 (s, 2H, CH-allyl); 5,57-5,56 (s, 2H, CH-allyl); 4,68 (s, 30H, O- CH_2 -O); 4,43-4,38 (m; 4H, CH_2); 3,94-3,87 (m, 2H, CH); 3,80-3,75 (t, 60H, O- CH_2); 3,69-3,66 (m, 4H, O- CH_2); 3,18-3,15 (m, 2H, OH); 2,98-2,84 (t, 60H, SS- CH_2); 2,79-2,59 (m, 4H, CH_2); 1,91-1,90 (m; 4H, CH_2); 1,24-1,21 (d, 6H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): 174,65; 126,19; 95,37; 70,19-69,57; 67,48-65,09; 49,27; 44,55; 40,27; 38,76; 35,72; 32,32-32,17; 16,81

IR (ATR) [cm^{-1}]: 2919,78 (CH_3); 2869,21 (CH_2); 1734,14 (CO); 1462,47 (CH_2); 1067,39 (C-O); 1022,75 (C-O)

GPC (PS Standard, THF):

$\bar{M}_n = 3550 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\bar{M}_w = 15820 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ PDI = 4,4

5.4 Anwendung der funktionellen Polysulfid-Polymere

5.4.1 Silanterminierte Polysulfid-Polymere (SPS)

a) Bestimmung der Hautbildungszeit

Tab. 5. 1: Bestimmung der Hautbildungszeit

| Nr. | Gew% Härungskatalysator auf 10g SPS 1 | Hautbildungszeit [min] |
|-----|---|------------------------|
| 1 | 0,1 % DBTDL | 80 |
| 2 | 0,2 % DBTDL | 78 |
| 3 | 0,3 % DBTDL | 75 |
| 4 | 0,2 % DBTDL 0,1 % Triethylamin | 73 |
| 5 | 0,2 % Zinnoctat 0,1 % Triethylamin | 170 |
| 6 | 0,2 % Zinnoctat 0,1 % Triethylentetramin | 185 |

b) Ermittlung der Reißigenschaften

Ohne Füllstoffe bzw. mit 25 Gew% Talkum (bezogen auf Bindemittel):

Tab. 5. 2: Ermittlung der Zugfestigkeiten

| Material in Gew% | SPS-Typen | | | | | |
|------------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | SPS 1 | SPS 2 | SPS 3 | SPS 1 | SPS 2 | SPS 3 |
| SPS-Polymer | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Talkum | 0 | 0 | 0 | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| DBTDL | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Triethylamin | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Zugfestigkeit in N/mm ² | 0,23 | 0,26 | 0,34 | 0,5 | 0,58 | 0,73 |

Einfluss der Molmasse auf Reißigenschaften:

Tab. 5. 3: Einfluss der Molmasse auf mechanische Eigenschaften

| Material in Gew% | SPS-Typen | | |
|------------------------------------|-----------|--------|--------|
| | SPS 3 | SPS 9A | SPS 9B |
| SPS-Polymer | 50 | 50 | 50 |
| MEK | 0 | 5 | 5 |
| Talkum | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| Pigment | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| DBTDL | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Triethylamin | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Zugfestigkeit in N/mm ² | 0,73 | 0,4 | 0,72 |

Einsatz anderer Füllstoffe bzw. Veränderung der Füllstoffkonzentration (Bei genutzten SPS-Polymeren SPS 9A und SPS 9B wurden zur Verbesserung der Rührigenschaften 5 Gew% Methylethylketon zugesetzt):

Tab. 5. 4: Einfluss von Füllstoffen auf mechanische Eigenschaften

| Material in Gew. % | Formulierungen | | |
|------------------------------------|------------------|----------------|---|
| | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 |
| SPS 9A | 50 | 50 | 50 |
| Füllstoff | 12,5 (Talkum) | 25 (Talkum) | 12,5 (CaCO ₃) 12,5 (Ruß) |
| MEK | 5 | 5 | 5 |
| Pigment | 2,5 | 2,5 | - |
| DBTDL | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Triethylamin | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Max. Dehnung in % | 26,28 | 30,56 | 12,11 |
| Zugfestigkeit in N/mm ² | 0,31 | 0,24 | 0,48 |
| Bruchdehnung in % | 27,89 | 35,57 | 14,16 |

Aus den obigen Ergebnissen resultierte, dass kein gehärtetes Material über ausreichende Reißigenschaften verfügt.

c) Anwendung als Haftvermittler

Tab. 5. 5: Verwendung des SPS 1-Polymers als Haftvermittler

| Material Gew% | in | Polysulfid- Dichtstoff Formulierung | Polysulfid- Dichtstoff Formulierung mit SPS 1 | Polysulfid- Dichtstoff Formulierung ohne Silan |
|---|----|---|--|---|
| G21 ^{a)} | | 100 | 100 | 100 |
| Santicizer 160 ^{b)} | | 35 | 35 | 35 |
| Omyacarb 2GU ^{c)} | | 155 | 155 | 155 |
| Winnofil SPM ^{d)} | | 32,5 | 32,5 | 32,5 |
| Silan ^{e)} | | 1,2 | 8,5 | 0 |
| Härter ^{f)} | | 32,37 | 33,1 | 32,25 |
| Schälfestigkeit in N/mm ² ^{g)} | | 1,4 | 1,3 ⁱ⁾ 1,05 ^{j)} | 0,22 ⁱ⁾ 0,15 ^{j)} |

^{a)}G21: Polysulfid Polymer mit mittlerer Molmasse von 2400g/mol und SH-Gehalt von 2,8%; ^{b)}Santicizer 160: Butylbenzylphthalat (Ferro); ^{c)}Omyacarb 2GU: Marmormehl (Omya); ^{d)}Winnofil SPM: Calciumcarbonat (Solvay Chemicals); ^{e)}Silan: (3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilan (GE Bayer Silicones); ^{f)}Härter: Mischung aus Weichmachern, Füllstoffen, Beschleunigern und Mangan(IV)-oxid; ^{g)} Scherfestigkeit auf Glass/Aluminium nach 24h; ⁱ⁾ 24h Lagerung bei Raumtemperatur; ^{j)} 24h Lagerung bei 60°C in Feuchtklima

5.4.2 Thiiranterminierte Polysulfid-Polymere (TPS)

a) Endgruppenäquivalente genutzter Harze

Tab. 5. 6: Genutzte Harze und deren Eigenschaften

| Harz | Typ | Hersteller | Endgruppenäquivalent |
|----------------|--|---------------------|-----------------------|
| Epilox A 19-00 | Bisphenol A-Harz | Leuna Harze | 185 |
| Epilox T 19-27 | Bisphenol A/F-Harz | Leuna Harze | 180 |
| EPS25 | Aliphatisches epoxidiertes Polysulfid | Thioplast Chemicals | 640 |
| EPS70 | Aromatisches epoxidiertes Polysulfid | Thioplast Chemicals | 310 |
| EPS350 | Aromatisches epoxidiertes Polysulfid | Thioplast Chemicals | 320 |
| TPS | Mod. aliphatisches epoxidiertes Polysulfid | aus Kap. 3.4 | 770 (aus GPC Messung) |

b) Viskositätsmessungen

Tab. 5. 7: Genutzte Härter und deren Eigenschaften

| Härter | Bestandteile (laut Sicherheitsdatenblatt) | H-Äquivalent | Hersteller |
|--------------------|--|--------------|-----------------------------|
| Aradur 2964 | cycloaliphatisches Amin; Bestandteile: 30-40% Isophorondiamin, 4-10% Trimethylhexamethyldiamin, 2-3% Phenol, 4-7% Benzylalkohol | 92 | Huntsman Advanced Materials |
| Ancamine 1768 | Modifiziertes aliphatisches Amin, Gelzeit ca. 10min Bestandteile: 40-60% 1-(2-Aminoethyl)-piperazin, 40-60% Nonylphenol | 95 | Air Products |
| Ancamine 2432 | Modifiziertes aliphatisches Amin, Gelzeit ca. 27min Bestandteile: <45% Benzylalkohol, <20% m-Xylyldiamin | 88 | Air Products |
| Vestamin TMD | Aliphatisches Amin; Bestandteil: Trimethylhexamethyldiamin | 39,6 | Vestamin |
| Vestamin IPD | Cycloaliphatisches Amin; Bestandteil: Isophorondiamin | 42,6 | Vestamin |
| Triethylentetramin | Aliphatisches Amin; Bestandteil: Triethylentetramin | 24 | Sigma Aldrich |
| Polypox H503 | Modifiziertes, formuliertes Polyamin, Topfzeit ca. 35min (mit Polypox E 064) Bestandteile: 50-100% Pentaethylenhexamin | 35 | UPPC |
| Polypox H445 | modifiziertes cycloaliphatisches Polyamin, Topfzeit ca. 45min (mit Polypox E 064) Bestandteile: 25-50% Benzylalkohol, 10-25% 3-Aminomethyl-2,5,5-trimethylcyclohexylamin, 10-25% Trimethylhexamethyldiamin | 105 | UPPC |
| Polypox H013 | Phenol freie Mannichbase, Topfzeit ca. 10min (mit Polypox E 064) Bestandteile: 25-50% 4-tert-Butylphenol, 25-50% m-Xylyldiamin, 2,5-10% Trimethylhexamethyldiamin | 90 | UPPC |
| Polypox P450 S | Formuliertes Polyaminoamidaddukt, Topfzeit ca. 30min (mit Polypox E 064) Bestandteile: 25-50% Polymer aus Fettsäure mit Polyethylenamin, 10-25% Benzylalkohol, 2,5-10% 4-tert-Butylphenol, 2,5-10% 1,3-Benzoldimethanamin, 2,5-10% 2,4,6-Tridimethylaminomethylphenol, 2,5-10% N,N-Dimethyl-1,3-diaminopropan, 2,5-10% 3,6-Diazioctan-1,8-diamin, <2,5% Trimethylhexamethyldiamin | 115 | UPPC |
| Polypox H354 | Modifiziertes cycloaliphatisches Polyamin, Topfzeit 25min; Bestandteile: 25-50% Benzylalkohol, 25-50% Isophorondiamin, 10-25% m-Xylendiamin, 2,5-10% Nonylphenol | 93 | UPPC |
| Polypox H206 | Bestandteil: Polyoxyethertriamin | 81 | UPPC |
| Polypox H229 | Bestandteil: MXDA-ACN | 102 | UPPC |

Ergebnisse der Viskositätsmessungen:

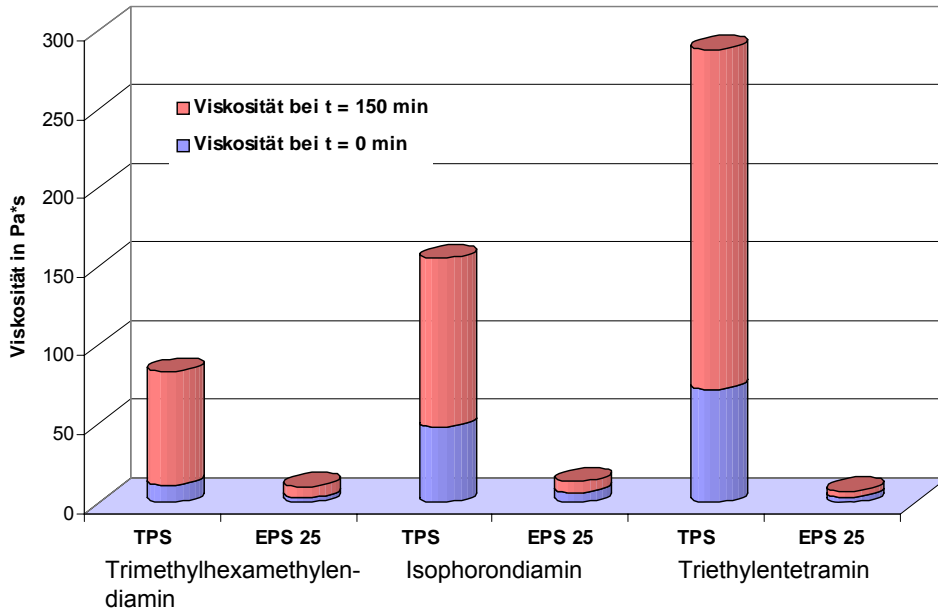


Abb. 5. 1: Viskositätsmessungen: Verwendung aliphat. und cycloaliphat. Amine

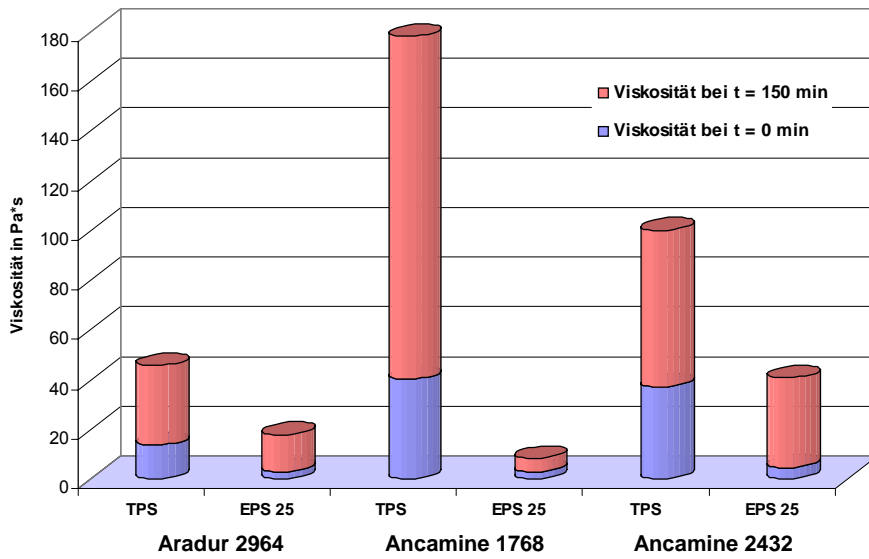


Abb. 5. 2: Viskositätsmessungen: Verwendung kommerzieller Aradur und Ancamine-Härtern

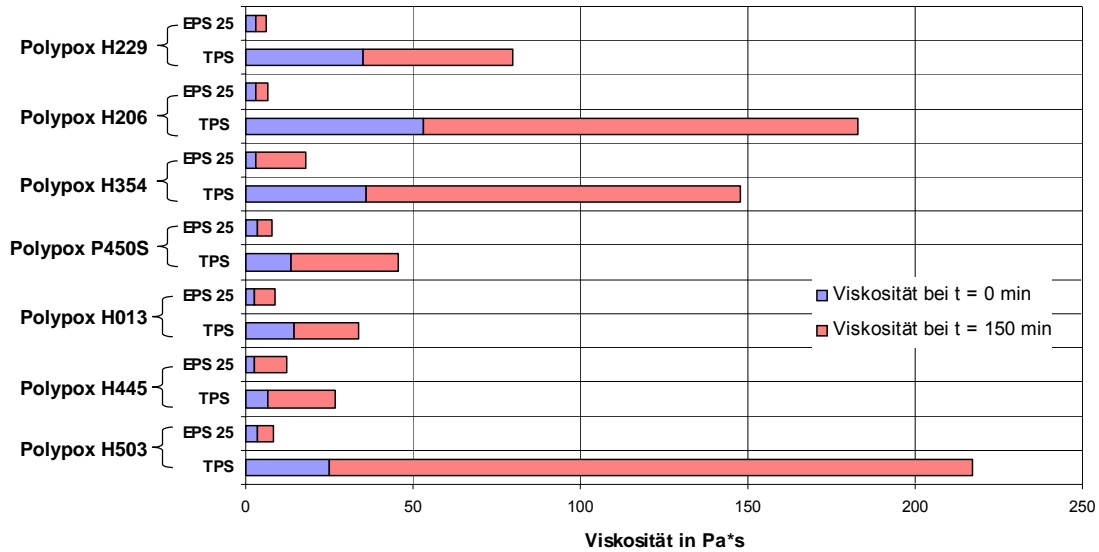


Abb. 5. 3: Topfzeitmessungen: Verwendung kommerzieller Polypox-Härter

d) Formulierung zur Messung von Shore D, Zugfestigkeit bzw. Reißfestigkeit

Tab. 5. 8: Richtformulierungen von EPS 25

| Materialien in Gew% | Formulierung | | | |
|---|--------------|------|------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| EPS 25 ^{a)} | 10 | 20 | 30 | 40 |
| A/F- Harz ^{a)} | 65 | 55 | 45 | 35 |
| Talkum | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Pigment | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Summe Komp. A | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Komponente B: Aradur 2964 ^{a)} | 34,7 | 31,1 | 27,5 | 24 |
| Topfzeit [min] | 33 | 35 | 37 | 42 |
| Max. Dehnung [%] | 11,3 | 17 | 34,2 | 43 |
| Shore D (7d) | 65 | 59 | 49 | 30 |
| Zugfestigkeit [N/mm ²] | 12,8 | 16 | 9 | 5,6 |
| Bruchdehnung [%] | 12,8 | 23 | 36,7 | 46 |

^{a)} EPS 25: Epoxyäquivalent 640
A/F-Harz: Epoxyäquivalent 180
Aradur 2964: H-Äquivalent 92

Tab. 5. 9: Auf TPS übertragende EPS 25-Richtformulierungen

| Materialien in Gew% | Formulierungen | | | |
|---------------------|----------------|-----|-----|-----|
| | 5 | 6 | 7 | 8 |
| TPS | 10 | 20 | 30 | 40 |
| A/F- Harz | 65 | 55 | 45 | 35 |
| Talkum | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Pigment | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Summe Komp. A | 100 | 100 | 100 | 100 |

| | | | | |
|---|------|----|----|------|
| Komponente B: Aradur 2964 ^{a)} | 34,7 | 31 | 27 | 23 |
| Topfzeit [min] | | | | |
| Max. Dehnung [%] | 7.4 | 18 | 35 | 43 |
| Shore D (21d) | 65 | 58 | 49 | 29 |
| Zugfestigkeit (N/mm ²) | 21 | 13 | 8 | 5 |
| Bruchdehnung in % | 7,6 | 25 | 38 | 46,2 |

^{a)} TPS: Epoxyäquivalent 770
A/F-Harz: Epoxyäquivalent 180
Aradur 2964: H-Äquivalent 92

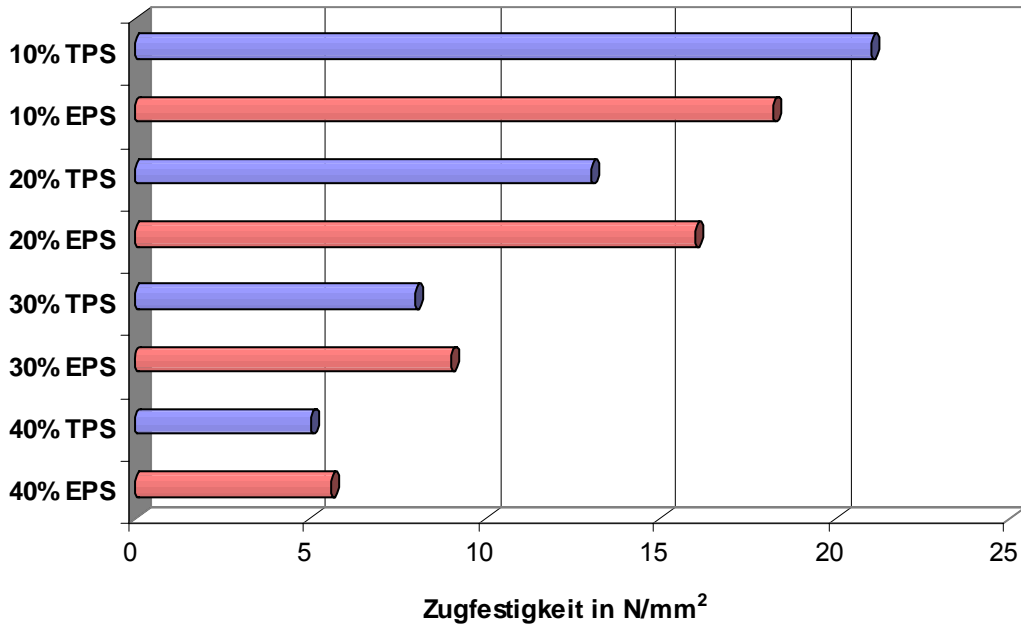


Abb. 5. 4: Bestimmung der Zugfestigkeit, Abhängigkeit von TPS bzw. EPS-Gehalt

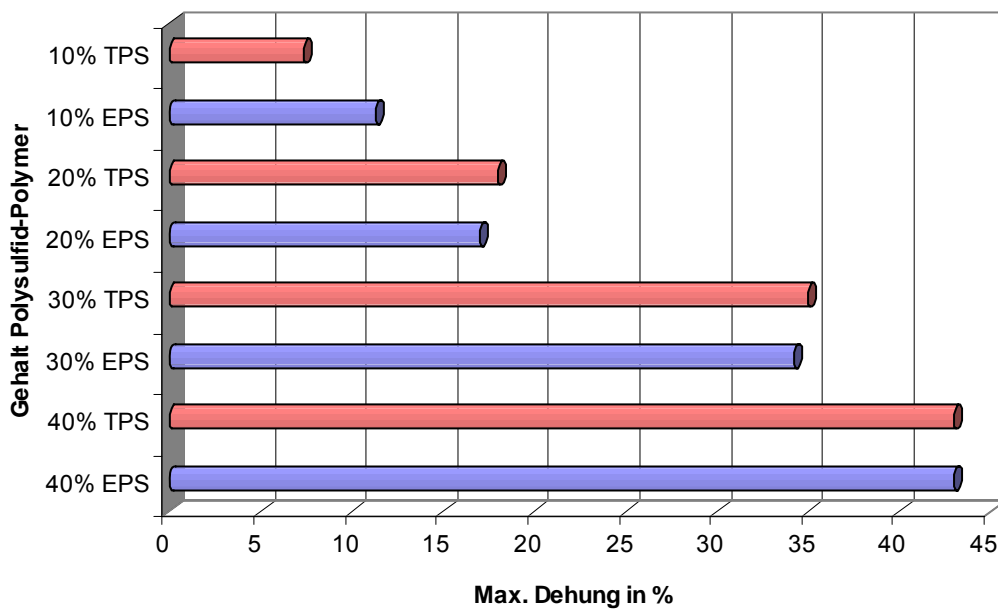


Abb. 5. 5: Bestimmung der Bruchdehnung, Abhängigkeit von TPS bzw. EPS-Gehalt

e) Formulierungen für Messung von Haftfestigkeit/ Abzugskraft

Tab. 5. 10: Formulierung für Haftfestigkeitsmessungen

| Materialien in Gew% | Formulierungen | | |
|----------------------|----------------|------|------|
| | 9 | 10 | 11 |
| EPS70 | | | 37,5 |
| EPS350 | | 37,5 | |
| Bis A | 37,5 | | |
| TPS | 37,5 | 37,5 | 37,5 |
| Polypox H503 | 9,1 | 5,9 | 6,0 |
| Talkum | 20 | 20 | 20 |
| Pigment | 5 | 5 | 5 |
| Haftfestigkeit (MPa) | | | |
| Beton | 5,63 | 6,21 | 4,75 |
| Stahl (DC04) | 2,56 | 3,64 | 4,79 |
| Edelstahl | 5,06 | 4,19 | 3,75 |
| Aluminium | 3,61 | 3,92 | 2,44 |

TPS: Epoxyäquivalent 770; EPS 70: Epoxyäquivalent 310; EPS 350: Epoxyäquivalent 320; A-Harz: Epoxyäquivalent 185; Polypox H503: H-Äquivalent 92

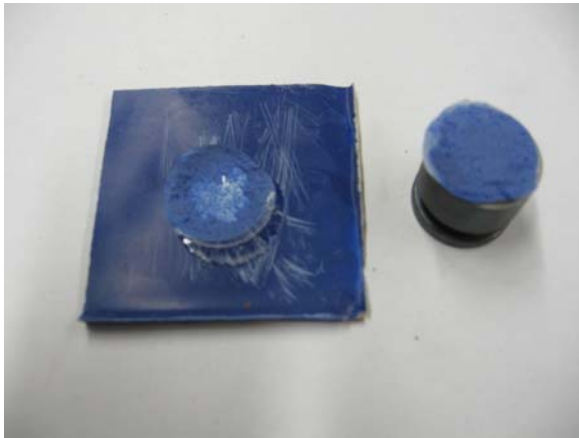
Durchführung:

Beton wurde nicht vorbehandelt. Die Metalle (Aluminium, Edelstahl und Stahl der Legierung DC04) wurde vor der Beschichtung mit Essigsäureethylester entfettet und mittels des Salzsäureverfahrens gebeizt [72]. Nach Auftragen der Beschichtung wurden die Probekörper 1 Woche bis zur völligen Aushärtung bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend wurden die beschichteten Metallprobekörper für 15h bei 80°C im Wasserbad gelagert. Dies diente dazu, um gleichzeitig einer Alterungsuntersuchung der Beschichtung durchzuführen. Vor der Verklebung der Haftzugstempel wurde die Oberfläche der Beschichtung mittels Sandpapier angeraut. Nach der Verklebung wurden die Probekörper 4 Tage bei Raumtemperatur gelagert, um wiederum eine völlige Aushärtung des Epoxidklebers zu gewährleisten.

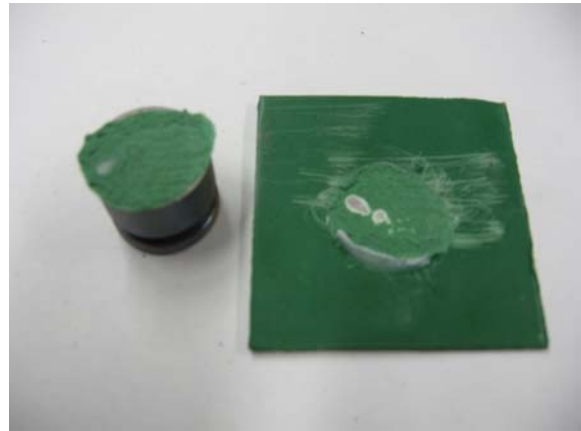
Schadensbilder:

Aluminium

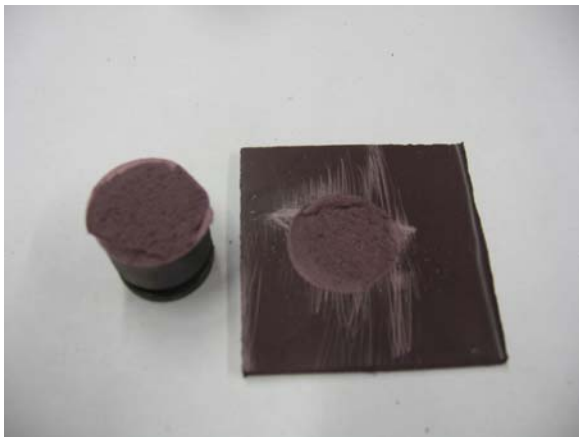
Formulierung 1:



Formulierung 2:



Formulierung 3:

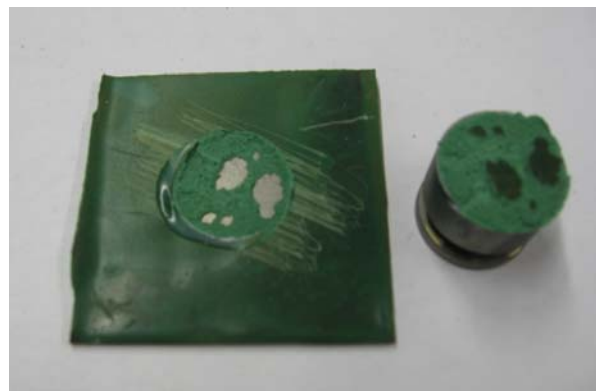


Stahl

Formulierung 1:



Formulierung 2:

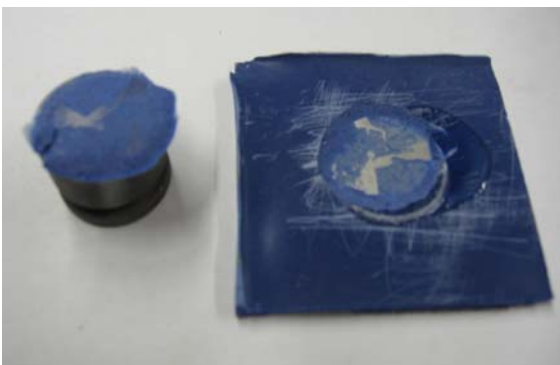


Formulierung 3:

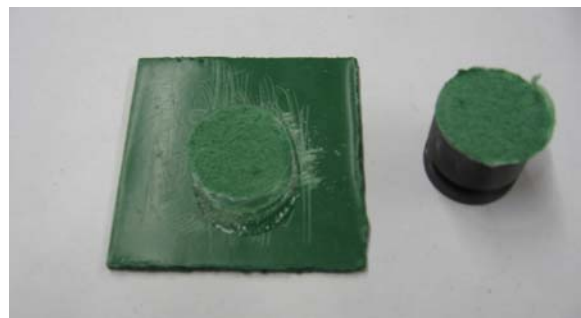


Edelstahl

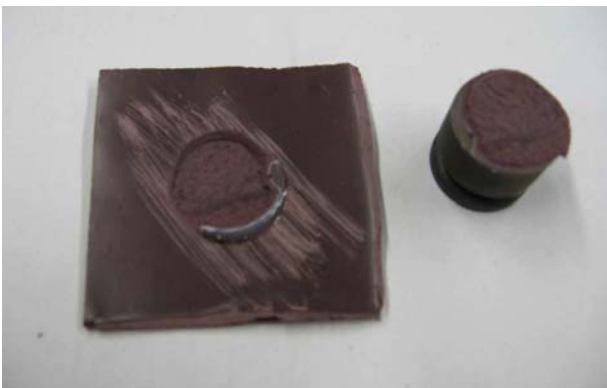
Formulierung 1:



Formulierung 2:

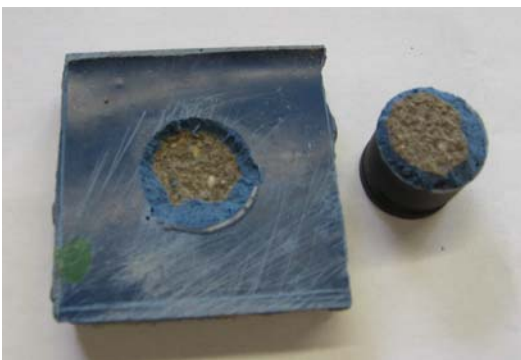


Formulierung 3:

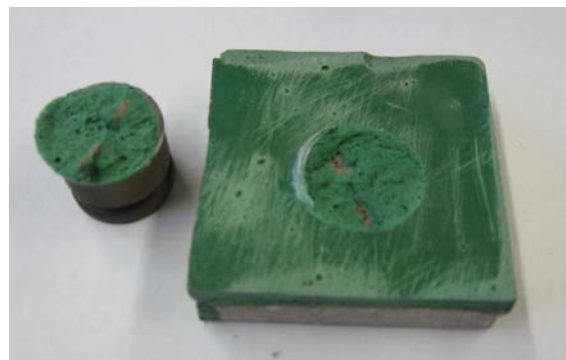


Beton

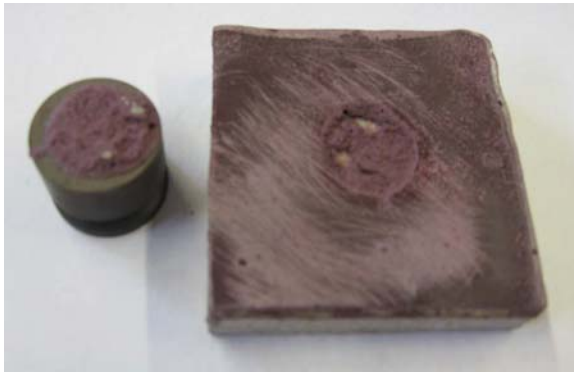
Formulierung 1:



Formulierung 2:



Formulierung 3:



c) Bestimmung der Chemikalienbeständigkeit

Tab. 5. 11: Bestimmung der Chemikalienbeständigkeit

| | A | B | C | Z | Shore A-Härte | Belastungsstufe |
|---|---|---|---|---|---------------|--------------------------|
| Salzsäure, 30%ig | | | ▲ | ▲ | 78 | Hohe Belastungsstufe |
| Salzsäure, 37%ig | | | | ▲ | - | Unbeständig |
| Schwefelsäure, 40%ig | | | ▲ | | 88 | Hohe Belastungsstufe |
| Schwefelsäure, 95%ig | | | | ▲ | - | Unbeständig |
| Salpetersäure, 40%ig | | | | ▲ | - | Unbeständig |
| Essigsäure, 50%ig | | | | ▲ | 68 | Mittlere Belastungsstufe |
| NaOH, gesättigt | ▲ | | | | 75 | Hohe Belastungsstufe |
| KOH, gesättigt | ▲ | | | | 76 | Hohe Belastungsstufe |
| Na ₂ CO ₃ -Lösung | ▲ | | | | 75 | Hohe Belastungsstufe |
| Aceton | | ▲ | | | 75 | Hohe Belastungsstufe |
| Diethylether | ▲ | | | | 75 | Hohe Belastungsstufe |
| Essigester | | ▲ | | | 77 | Hohe Belastungsstufe |
| Ethanol | ▲ | | | | 83 | Hohe Belastungsstufe |
| Chloroform | | | | ▲ | - | Unbeständig |
| Methylenchlorid | | | | ▲ | - | Unbeständig |
| Xylen | ▲ | | | | 72 | Hohe Belastungsstufe |

A = Probekörper ist unverändert; B = Verfärbungen sind aufgetreten; C = Probekörper ist angegriffen; Z = Probekörper ist zerstört

5.4.3 Amidterminierte Polysulfid-Polymere (APS)

a) Vorversuche Härtingszeit

Tab. 5. 12: Vorversuche APS 1

| Nr. | Anteil Harz | Anteil APS 1 |
|-----|-------------|--------------|
| 1 | 10g BisA | 15g |
| 2 | 10g EPS 70 | 9,5g |
| 3 | 10g EPS 25 | 4,5g |
| 4 | 10g TPS | 3,7g |

Tab. 5. 13: Vorversuche APS 2

| Nr. | Anteil Harz | Anteil APS 2 |
|-----|-------------|--------------|
| 5 | 10g BisA | 34g |
| 6 | 10g EPS 70 | 21g |
| 7 | 10g EPS 25 | 10,2 |
| 8 | 10g TPS | 8,5g |

b) Vorversuche Einsatz eines Beschleunigers (Gew% bezogen auf die Epoxidverbindung)

Tab. 5. 14: Zusatz von 2,4,6-Trisdimethylaminomethylphenol bei APS 1

| | Harz/ APS 1 | 1 Gew% Ancamine K54 | 5 Gew% Ancamine K54 | 10 Gew% Ancamine K54 |
|----------------|-------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| Epilox A 19-00 | 10g / 15g | 0,1g | 0,5g | 1g |
| EPS 70 | 10g / 9,5g | 0,1g | 0,5g | 1g |
| EPS25 | 10g / 4,5g | 0,1g | 0,5g | 1g |
| TPS | 10g / 3,7g | 0,1g | 0,5g | 1g |

Tab. 5. 15: Zusatz von 2,4,6-Trisdimethylaminomethylphenol bei APS 2

| | Harz/ APS 2 | 1 Gew% Ancamine K54 | 5 Gew% Ancamine K54 | 10 Gew% Ancamine K54 |
|----------------|-------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| Epilox A 19-00 | 10g / 34g | 0,1g | 0,5g | 1g |
| EPS 70 | 10g / 21g | 0,1g | 0,5g | 1g |
| EPS25 | 10g / 10,2g | 0,1g | 0,5g | 1g |
| TPS | 10g / 8,5g | 0,1g | 0,5g | 1g |

Ergebnisse:

- keine Härtung bei der Verwendung aliphatischer Epoxidharze und APS
- Zusatz von 5 Gew% Beschleuniger bei der Verwendung von EPS 70 und APS
- Zusatz von 5 Gew% Beschleuniger bei der Verwendung von BisA und APS

c) Entwickelte Richtformulierungen

Tab. 5. 16: Richtformulierungen APS-Polymere

| Materialien in Gew% | Formulierungen | | | |
|------------------------------------|----------------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| APS 1 | 50 | 40 | | |
| APS 2 | | | 124 | 87 |
| Epilox A 19-00 | 33 | 0 | 34,5 | 0 |
| EPS 70 | 0 | 37 | 0 | 40 |
| Talkum | 23 | 23 | 31 | 25 |
| Ancamine K54 | 1,65 | 2 | 1,75 | 2 |
| Pigment | 5 | 5 | 10 | 8,5 |
| Max. Dehnung in % | 14,71 | 44,06 | 61,3 | 34,3 |
| Zugfestigkeit in N/mm ² | 2,64 | 1,48 | 0,29 | 0,89 |
| Bruchdehnung in % | 16,23 | 45,94 | 68,05 | 35,51 |
| Shore A-Härte | 77,9 | 64,7 | 21,8 | 57,5 |

d) Chemikalienbeständigkeit: Bestimmung der resultierenden Shore A-Härten

Tab. 5. 17: Auswirkungen auf Shore A-Härte nach Test auf Chemikalienbeständigkeit

| | Formulierungen | | | |
|--|----------------|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| ohne Chemikalieneinfluss | 78 | 65 | 22 | 57 |
| HCl, 30%ig | 82 | 64 | 75 | 24 |
| H ₂ SO ₄ , 40%ig | 83 | 57 | 55 | 7 |
| Essigsäure, 50%ig | 71 | 52 | 50 | 28 |
| NaOH, ges. | 82 | 72 | 63 | 33 |
| KOH, ges. | 73 | 64 | 57 | 38 |
| K ₂ CO ₃ -Lsg. | 85 | 67 | 62 | 25 |
| Aceton | 75 | 80 | 79 | 80 |
| Diethylether | 82 | 70 | 64 | 37 |
| Essigester | 78 | 76 | 75 | 48 |
| Ethanol | 80 | 65 | 65 | 43 |
| CHCl ₃ | 74 | 77 | 82 | 27 |
| CH ₂ Cl ₂ | 84 | 77 | 66 | - |
| Xylen | 80 | 65 | 60 | 30 |

e) Formulierungen für Haftzumessungen

Tab. 5. 18: Formulierungen für Haftzugmessungen

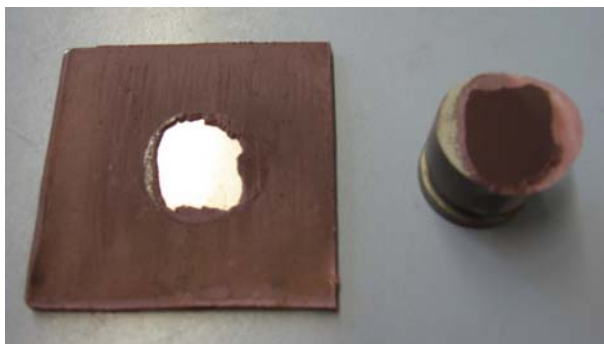
| Materialien in Gew% | Formulierungen | |
|-------------------------|----------------|------|
| | 1 | 2 |
| APS 1 | 50 | 40 |
| Epilox A 19-00 | 33 | 0 |
| EPS 70 | 0 | 37 |
| Talkum | 23 | 23 |
| Ancamine K54 | 1,65 | 2 |
| Pigment | 5 | 5 |
| Haftzugfestigkeit (MPa) | | |
| Faserzement | 2,97 | 1,74 |
| Stahl (DC 04 Legierung) | 1,49 | 1,43 |
| Edelstahl | 1,82 | 1,32 |
| Aluminium | 1,82 | 1,31 |

Die Durchführung wurde bereits im Abschnitt 5.4.2d beschrieben.

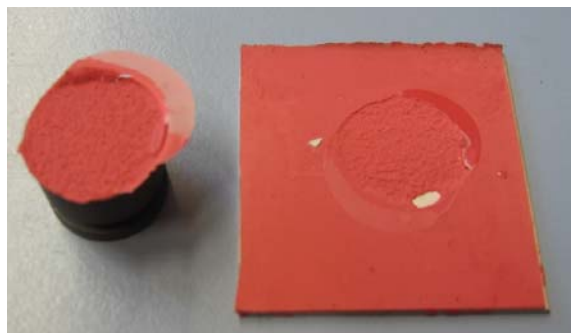
Schadensbilder:

Aluminium

Formulierung 1:

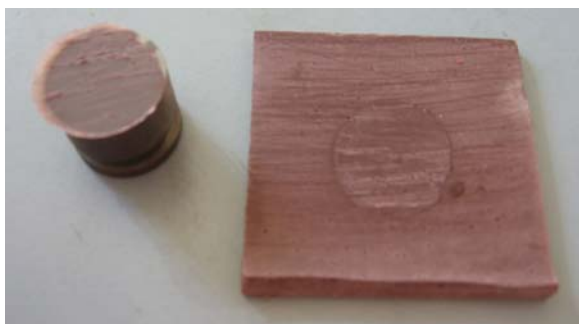


Formulierung 2:

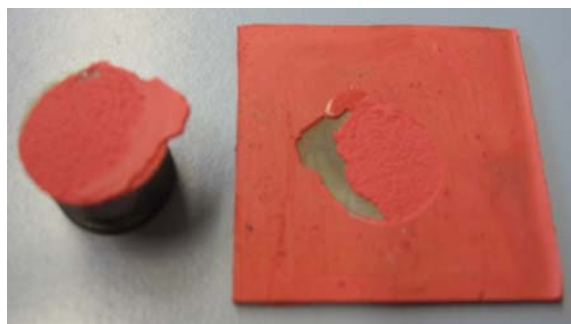


Stahl

Formulierung 1:



Formulierung 2:



Edelstahl

Formulierung 1:

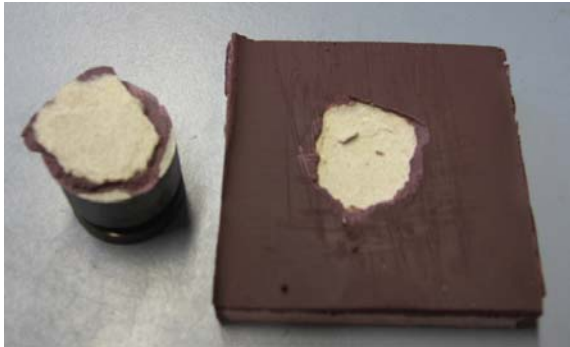


Formulierung 2:

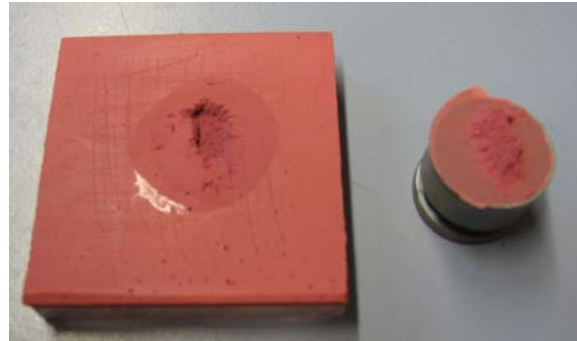


Beton

Formulierung 1:



Formulierung 2:

**5.4.4 Allylterminierte Polysulfid-Polymere (AIPS)****a) Vorversuche; Aushärtung der Polymere**

Tab. 5. 19: Eigenschaften der Desmolux Zusätze

| Handelsname | Typ |
|---------------------|--|
| Desmolux XP 2614 | Ungesättigtes aromatisches Urethanacrylat Mittlere Molmasse: 2000g/mol Funktionalität: 3,9 Reißdehnung: 15% Reißfestigkeit: 6 N/mm ₂ |
| Desmolux VP LS 2220 | Ungesättigtes aliphatisches Urethanacrylat (ca. 75%ig in Tripropylenglykoldiacrylat) Mittlere Molmasse: 1500g/mol Funktionalität: 3 Reißdehnung: 25% Reißfestigkeit: 14 N/mm ₂ |
| Desmolux VP LS 2265 | Ungesättigtes aliphatisches Urethanacrylat Mittlere Molmasse: 650g/mol Funktionalität: 3,4 Reißdehnung: 2% Reißfestigkeit: 21 N/mm ₂ |

Polymere wurden mit Irgacure 184 (von Ciba Spezialitätenchemie) ausgehärtet.

Tab. 5. 20: Bestimmung mechanischer Eigenschaften erster AIPS 1-Formulierungen

| Materialien in Gew% | Formulierungen | | | |
|---------------------|----------------|------------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| AIPS 1 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| I819 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 g |
| Desmolux XP 2614 | 2 | 0 | 2 | 0 |
| Desmolux VP LS 2265 | 0 | 2 | 0 | 2 |
| SH-Komponente | 1,2 (DMDO) | 1,2 (DMDO) | 2,3 (M3) | 2,3 (M3) |
| Kreide | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 |

| | | | | |
|-------------------------------------|------|------|------|------|
| Reißfestigkeit in N/mm ² | 0,21 | 0,24 | 0,25 | 0,18 |
| Maximale Dehnung in % | 32,7 | 18,1 | 32,3 | 17,6 |

I819: Irgacure 819 von Ciba Spezialitätenchemie; DMDO: 1,8-Dimercapto-3,6-dioxaocan; M3: Modellverbindung M3 (Kap. 4.2)

b) Einsatz von Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercapto-propionat) als SH-Komponente und zusätzlich Pentaerythrit-tetraacrylat

Tab. 5. 21: Einsatz neuer SH- und Acrylatmonomere

| Materialien in Gew% | Anteil Pentaerythrit-tetraacrylat in Gew% | | | | | | | | | |
|---------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| | 5% | 10% | 15% | 20% | 25% | 30% | 35% | 40% | 45% | 50% |
| AIPS 1 | 10 | 10 | 10 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| I819 | 0,25 | 0,25 | 0,2 | 0,12 | 0,12 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,12 | 0,12 |
| PTMP | 1,62 | 1,62 | 1,62 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 |
| PETA | 0,5 | 1 | 1,5 | 1 | 1,25 | 1,5 | 1,75 | 2 | 2,25 | 2,5 |
| Talkum | 2,48 | 2,58 | 2,63 | 1,24 | 1,29 | 1,31 | 1,31 | 1,31 | 1,29 | 1,24 |
| Shore-A | 7,7 | 21,7 | 40,9 | 46,1 | 50,3 | 59 | 71 | 81,3 | 81,4 | 80,75 |

I819: Irgacure 819 von Ciba Spezialitätenchemie; PTMP: Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercapto-propionat); PETA: Pentaerythrit-tetraacrylat

c) Weiterentwickelte Formulierungen

Tab. 5. 22: Richtformulierungen für AIPS 1

| Materialien in Gew% | Formulierungen | | |
|----------------------|----------------|---------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 |
| AIPS 1 | 5 | 5 | 5 |
| Irgacure I819 | 0,1 | 0,125 | 0,125 |
| PTMP | 0,81 | 0,81 | 0,81 |
| PETA | 1,75 (35%) | 2 (40%) | 2,5 (50%) |
| Talkum | 1,31 | 1,29 | 1,24 |
| Shore A-Härte | 71 | 81,3 | 83,6 |
| Zugfestigkeit in MPa | 0,43 | 0,29 | 0,55 |
| Dehnung in % | 17,51 | 9,94 | 12,13 |
| Bruchdehnung in % | 17,85 | 9,33 | 12,93 |

5.4.5 Acrylterminierte Polysulfid-Polymere (AcPS)

a) Vorversuche; Aushärtung der Polymere

Tab. 5. 23: Vorversuche AcPS-Polymere

| Materialien in Gew% | Formulierungen | | | | | |
|------------------------------------|----------------|------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| AcPS 1 | 35 | 35 | 35 | | | |
| AcPS 2 | | | | 35 | 35 | 35 |
| Irgacure I819 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1 | 1 | 1 |
| Desmolux XP 2614 | 10,5 | | | 10,5 | | |
| Desmolux VP LS 2220 | | 10,5 | | | 10,5 | |
| Desmolux VP LS 2265 | | | 10,5 | | | 10,5 |
| Kreide | 8,4 | 8,4 | 8,4 | 8,4 | 8,4 | 8,4 |
| Max. Dehnung in % | 9,55 | 8,51 | 17,53 | 21,40 | 23,61 | 21,08 |
| Zugfestigkeit in N/mm ² | 0,14 | 0,11 | 0,93 | 0,19 | 0,15 | 1,42 |

Tab. 5. 24: Einsatz neuer Acrylatmonomere

| Materialien in Gew% | Formulierungen | | | | | |
|---------------------|-------------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| AcPS 1 | 5,16 | 5,16 | 4,97 | | | |
| AcPS 2 | | | | 4,61 | 4,61 | 4,45 |
| Irgacure I819 | 0,72 | 0,72 | 0,69 | 0,46 | 0,21 | 0,44 |
| PETA | 2,5 | 0,51 | 3,97 | 2,30 | 0,46 | 3,56 |
| TRPGDA | 1,93 | 4,00 | 0,86 | 1,73 | 3,57 | 0,78 |
| Kreide | 2,58 | 2,58 | 2,48 | 3,87 | 3,87 | 3,74 |
| Ergebnis | Klebefrei, vollkommene Durchhärtung | | | | | |
| Shore D | 33 | 21 | 34 | 36 | 24 | 41 |

PETA = Pentaerythrit-tetraacrylat; TRPGDA = Tripropylenglykoldiacrylat

Materialien konnten nicht weiter mechanisch vermessen werden, da sie aufgrund der Sprödigkeit und Härte nicht gestanzt werden konnten.

b) Entwickelte Richtformulierungen

Tab. 5. 25: Richtformulierungen der AcPS-Polymere

| Materialien in Gew% | Formulierungen | | | | | |
|------------------------------------|----------------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| AcPS 1 | 5,16 | 5,16 | 4,97 | | | |
| AcPS 2 | | | | 4,61 | 4,61 | 4,45 |
| Irgacure I819 | 0,72 | 0,72 | 0,69 | 0,46 | 0,21 | 0,44 |
| PETA | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| TRPGDA | 4 | 2 | 1 | 3,5 | 2,5 | 1,5 |
| Kreide | 2,58 | 2,58 | 2,48 | 3,5 | 3,5 | 3,4 |
| Shore D-Härte | 24 | 21 | 14 | 31 | 30 | 18 |
| Dehnung in % | 6,21 | 5,54 | 7,73 | 4,17 | 5,57 | 5,92 |
| Zugfestigkeit in N/mm ² | 3,6 | 2,42 | 0,51 | 4,23 | 2,07 | 0,93 |
| Bruchdehnung in % | 6,21 | 5,54 | 7,94 | 4,17 | 5,57 | 6,10 |

c) Haftfestigkeitsuntersuchungen

Haftfestigkeit auf Glas und PMMA

Klebstofffläche 312,5 mm² = 3,125 cm²; Überlappungslänge 12,5mm; Breite des Substrates: 25mm; Klebschichtdicke < 0,5 mm; Vorbehandlung der Substrate: Entfettung mit Essigsäureethylester; Messung erfolgte nach 24stündiger Lagerung bei Raumtemperatur

Tab. 5. 26: Verwendung von Talkum & eines Haftvermittlers (3-Mercaptopropyltrimethoxysilan)

| Materialien in Gew% | Formulierungen | | | | | |
|-----------------------|----------------|--------|----------|----------|--------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| AcPS 1 | 5,16 | 5,16 | 4,97 | | | |
| AcPS 2 | | | | 4,61 | 4,61 | 4,45 |
| Irgacure I819 | 0,72 | 0,72 | 0,69 | 0,46 | 0,21 | 0,44 |
| PETA | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| TRPGDA | 4 | 2 | 1 | 3,5 | 2,5 | 1,5 |
| Haftvermittler | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 |
| Talkum | 2,58 | 2,58 | 2,48 | 3,5 | 3,5 | 3,4 |
| Shore D-Härte | 23 | 20 | 12 | 28 | 27 | 19 |
| <i>Glas:</i> | | | | | | |
| Max. Kraft in N | 464,47 | 188,07 | 256,55 | 343,95 | 509,84 | 694,95 |
| Haftfestigkeit in MPa | 1,48 | 0,60 | 0,82 | 1,10 | 1,63 | 2,22 |
| Bruchart | Kohäsion | | | Glas | | |
| <i>PMMA:</i> | | | | | | |
| Max. Kraft in N | 618,75 | 419,37 | 225 | 603,12 | 359,37 | 275 |
| Haftfestigkeit in MPa | 1,98 | 1,34 | 0,72 | 1,93 | 1,15 | 0,88 |
| Bruchart | Kohäsion | | Adhäsion | Kohäsion | | Adhäsion |

Haftvermittler: γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan (Silquest A-189 von Bayer Silicones)

PETA: Pentaerythrit-tetraacrylat; TRPGDA: Tripropylenglykoldiacrylat

Grafische Darstellung:

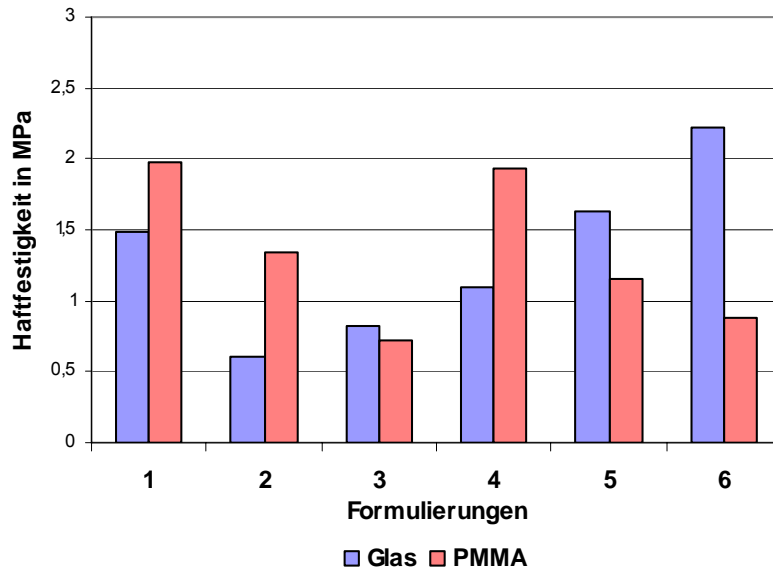


Abb. 5. 6: Grafische Darstellung Haftfestigkeiten auf Glas und Acrylglas

Tab. 5. 27: Verwendung von Haftvermittler & ohne Zusatz von Füllstoff

| Materialien in Gew% | Formulierungen | | | | | |
|-----------------------|----------------|--------|----------|----------|--------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| AcPS 1 | 5,16 | 5,16 | 4,97 | | | |
| AcPS 2 | | | | 4,61 | 4,61 | 4,45 |
| Irgacure I819 | 0,72 | 0,72 | 0,69 | 0,46 | 0,21 | 0,44 |
| PETA | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| TRPGDA | 4 | 2 | 1 g | 3,5 | 2,5 | 1,5 |
| Haftvermittler | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 |
| Shore A-Härte | 85 | 73 | 57 | 83 | 84 | 77 |
| <i>Glas:</i> | | | | | | |
| Max. Kraft in N | 431,18 | 807,17 | 415,12 | 668,14 | 837,91 | 452,95 |
| Haftfestigkeit in MPa | 1,38 | 2,58 | 1,33 | 2,14 | 2,68 | 1,44 |
| Bruchart | Kohäsion | Glas | Kohäsion | | Glas | Adhäsion |
| <i>PMMA:</i> | | | | | | |
| Max. Kraft in N | 575 | 475 | 290,62 | 721,87 | 796,87 | 503,12 |
| Haftfestigkeit in MPa | 1,84 | 1,52 | 0,93 | 2,31 | 2,55 | 1,61 |
| Bruchart | Kohäsion | | Adhäsion | Kohäsion | | Adhäsion |

Haftvermittler: γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan (Silquest A-189 von Bayer Silicones)

PETA: Pentaerythrit-tetraacrylat; TRPGDA: Tripropylenglykoldiacrylat

Vergleich: Zweikomponenten-Epoxidstrukturklebstoff DP 460 (von 3M)

Vorbehandlung der Substrate: Entfettung mit Essigsäureethylester; Messung erfolgte nach 7tägiger Lagerung bei Raumtemperatur

Tab. 5. 28: Vergleichsmessungen Epoxidstrukturklebstoff

| | Glas | PMMA |
|-------------------------------------|-----------|----------------|
| Max. Kraft in N | 703,7 | 764,81 |
| Hafffestigkeit in N/mm ² | 2,25 | 2,44 |
| Bruchart | Glasbruch | Adhäsionsbruch |

Grafische Darstellung:

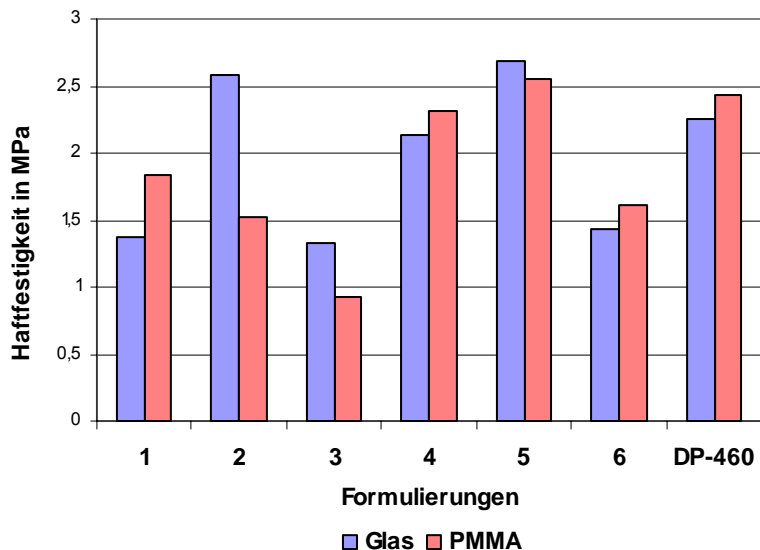


Abb. 5. 7: Grafische Darstellung Hafffestigkeiten auf Glas und Acrylglas (ohne Füllstoff)

d) Prüfung auf Chemikalienbeständigkeit

Tab. 5. 29: Chemikalienbeständigkeit der AcPS-Formulierungen

| | Formulierungen | | | | | |
|--------------------------------------|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| HCl, 30% | C;● | C;● | C;● | B;■ | B;■ | B;■ |
| H ₂ SO ₄ , 40% | B;■ | B;■ | B;■ | B;■ | B;■ | B;■ |
| Essigsäure, 50% | C;● | C;● | C;● | C;■ | C;■ | C;■ |
| NaOH, ges. | Z;□ | Z;□ | Z;□ | Z;□ | Z;□ | Z;□ |
| KOH, ges. | Z;□ | Z;□ | Z;□ | Z;□ | Z;□ | Z;□ |
| Aceton | C;■ | C;■ | C;■ | C;● | C;● | C;● |
| Diethylether | B;■ | B;■ | B;■ | B;■ | B;■ | B;■ |
| Essigester | B;■ | B;■ | B;■ | C;● | C;● | C;● |
| Ethanol | B;■ | B;■ | B;■ | B;■ | B;■ | B;■ |
| CH ₂ Cl ₂ | Z;▲ | Z;▲ | Z;▲ | Z;▲ | Z;▲ | Z;▲ |
| Xylen | C;● | C;● | C;● | C;● | C;● | C;● |

A = Probekörper ist unverändert; B = Verfärbungen sind aufgetreten; C = Probekörper ist angegriffen; Z = Probekörper ist zerstört; ▲: unbeständig; □: niedrige Belastungsstufe, ●: mittlere Belastungsstufe; ■: hohe Belastungsstufe

6 Literaturverzeichnis

- [1] Dieterich, D. *Angew. Makrom. Chemie* **1979**, 76/77, 79-101
- [2] Patrick, J. C.; Mnookin, N. M. *GB Patent 302270*, **1928**
- [3] Dr. Lange, D. *Leistungsfähige und umweltfreundliche Isolierglasdichtstoffe, Fachsymposium „Zukunft Polysulfid“*, Düsseldorf **2002**
- [4] Lucke, H. *Aliphatische Polysulfide*, Hüthig & Wepf, Heidelberg, **1992**, S. 23
- [5] Singh, R., Whitesides, G. M. *The Chemistry of Sulphur-Containing Functional Groups*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1993**; S. 633
- [6] Colodny, P. C., Tobolsky, A. V. *J. Appl. Polym. Sci.* **1959**, 2, 39-45
- [7] Prospekt Thioplast Chemicals GmbH & Co KG
- [8] Dachzelt, E. *Thioplaste*; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; 1. Auflage, Leipzig **1971**, S. 68ff
- [9] Dachzelt, E. *Thioplaste*; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; 1. Auflage, Leipzig **1971**, S. 152ff
- [10] Zeitler, M, Kottner, N, Bergfeld, M *Patent Nr. WO 200307648*, **2003**
- [11] Zeitler, M, Kottner, N, Bergfeld, M *Patent Nr. WO 2004099283*, **2004**
- [12] Habenicht, G. *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendung*; 4. Auflage, Springer, Berlin, **2002**, S. 71ff
- [13] Morrison, R. T., Boyd, R. K. *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 3. Auflage, VCH Weinheim **1986**
- [14] Carey, A., Sundberg, R. J. *Organische Chemie*, VCH Weinheim **1995**
- [15] Parker, R. E., Isaacs, N. S. *Chem. Rev.* **1959**, 59, 737
- [16] Gould, E. S. *Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie*, VCH Weinheim **1964**
- [17] Gorzynski Smith, J. *Synthesis* **1984**, 629-656
- [18] May, C. A. (Ed.) *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, 2. Auflage, Dekker **1987**; Kapt. 3; S. 310
- [19] Gaylord, N. G. (Ed.) *High Polymers; Vol XIII; Polyethers Part III: Polyalkylene Sulfides and other Polythioethers*, Interscience Publishers **1962**

- [20] Mayo, F. R., Walling, C. *Chem. Rev.* **1940**, 27, 351
- [21] *Methoden der organischen Chemie, Houben Weyl Bd E11/1*, Georg Thieme Verlag, 4. Auflage, **1985**, S. 170f
- [22] Jones, S. O., Reid, E. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 2452
- [23] Bell, J. P. *et al. Angew. Makrom. Chemie* **1996**, 240, 67-81
- [24] Tsuchida, K., Bell, J. P. *Int. J. of Adhesion & Adhesives* **2000**, 20, 449-456
- [25] a) Bordwell, F. G., Andersen, H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 75, 4956; b) Sander, M. *Chem. Rev.* **1966**, 66, 297; c) Amagai, A., Takeuchi, M., Takahashi, K. *Patent Nr. EP 761665*, **2002**; d) Amagai, A., Yoshimura, Y., Takeuchi, M., Niimi, A., Horikoshi, H., Shimuta, M., Uemura, N. *Patent Nr. EP 1270566*, **2003**
- [26] a) Sander, M. *Chem. Rev.* **1966**, 66, 297; b) Price, C. C., Kirk, P. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2396
- [27] a) Mohammadpoor-Baltork, I., Aliyan, H. *J. Chem. Research* **2000**, 122-123; b) Brimeyer, M. O., Mehrota, A., Quici, S., Nigam, A., Regen, St. L. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4254-4255; c) Mohammadpoor-Baltork, I., Khosropour, A. R. *Molecules* **2001**, 6, 996-1000; d) Kiasat, A. R. *et al. Phosphorus, Sulfur and Silicon* **2003**, 78, 1333-1337; e) Kiasat, A. R. *et al. Phosphorus, Sulfur and Silicon* **2004**, 179, 1841-44; f) Bouda, H., Borredon, M. E., Delmas, M., Gaset, A. *Synth. Comm.* **1989**, 19, 491-500; g) Kiasat, A. R., Tamami, B. *Synth. Comm.* **1996**, 26, 3953
- [28] Calo, V., Lopez, L., Marchese, L., Pesce, G. *Chem. Comm.* **1975**, 621
- [29] a) Chan, T. H., Finkenbine, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94 (8), 2880; b) Korn, A., Moroder, L. *J. Chem. Research* **1995**, 102; c) Kaboudin, B., Norouzi, H. *Synthesis* **2004**, 12, 2035-2039
- [30] Takido, T., Kobayashi, Y., Itabashi, K. *Synthesis* **1986**, 9, 779-780
- [31] a) Tsuchida, K., Bell, J. P. *J. Adhesion Sci. Technol.*, **2000**, 14 (12), 1515–1526; b) Chino, K., Suga, K., Ikawa, M., Satoh, H. *J. Appl. Poly. Sc.*, **2001**, 8, 2953; c) P. Penczek, P. *et al. Plaste und Kautschuk*, **1973**, 20(3), 176-178; d) Ikawa, M., Okuhira, H., Chino, K. *Patent Nr. EP 1081205*, **2004**
- [32] Sedlacek, B., Kahovek, J. (Ed.) *Crosslinked Epoxies: Proceedings of the 9th Discussion Conference*, Walter de Gruyter Co., Berlin **1987**, S. 3
- [33] Pröbster, M. *Moderne Industriedichtstoffe*, Vulkan Verlag, Essen, **2006**, S. 68
- [34] Moretto, H.-H., Schulze, M., Wagner, G. *Silicones - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag **2002**
- Online: <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/mrwhome/104554801/HOME>,

- [35] a) Morgan, C. R., Magnotta, F., Ketley, D. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1977**, 15, 627; b) Morgan, C. R., Ketley, D. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **1978**, 16, 75
- [36] Sensfuß, S. *Dissertation*, Jena **1987**, 2, 22
- [37] Kurdikar, D. L., Peppas, N. A. *Macromolecules* **1994**, 27, 733-738
- [38] Müller, B., Rath, W. *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen*; Vincentz Verlag, 1. Auflage, **2004**; Kap. 1
- [39] Pröbster, M. *Moderne Industriedichtstoffe*, Vulkan Verlag, Essen, **2006**, S. 22
- [40] Interne NMR Untersuchung; Akzo Nobel, Arnheim **2004**
- [41] Kastierina, T. N., Kalinina, L. S. *Chemische Analyse der Kunststoffe*, Wyd. Naut. Techn., Warschau 1969
- [42] Masahiro, I., Hiroyuki, O., Keisuke, C. Patent Nr. US 6528595, 2003
- [43] Sedlacek, B., Kahovek, J. (Ed.) *Crosslinked Epoxies: Proceedings of the 9th Discussion Conference*, Walter de Gruyter Co., Berlin 1987, S. 73ff
- [44] *Methoden der organischen Chemie*, Houben Weyl Bd E11/2, Georg Thieme Verlag, 4. Auflage, **1985**, S. 1513f
- [45] Habenicht, G. *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendung*; 4. Auflage, Springer, Berlin, **2002**, S. 686ff
- [46] Kittel, H. *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*, Bd. 2, Hirzel Verlag Stuttgart, 1. Auflage, **1998**, S. 299f
- [47] *Schriften des Deutschen Instituts für Bautechnik*, Reihe B, Heft 16/2, Mai **2001**, S. 11
- [48] Ghatge, N. D., Murthy, R. A. N. *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, **1977**, 30(2), 74-76
- [49] a) *Patent Nr. GB 1102536*, **1968**; b) Berenbaum, M. B. *Patent Nr. US 3322851*, **1967**; c) Constanza, A. J., Meyer, G. E. *Patent Nr. US 3388107*, **1968**
- [50] a) Mazanek, J., Blahak, J. *Patent Nr. DE 2619840*, **1977**; b) Blahak, J., Müller, E., Kleimann, H., Mühlhausen, C. *Patent Nr. DE 2019432*, **1971**
- [51] a) Bertozzi, E. R. *Patent Nr. US 4238585*, **1980**; b) Bertozzi, E. R. *Patent Nr. US 3335201*, **1967**; c) Bertozzi, E. R. *Patent Nr. EP 0025272*, **1981**
- [52] Bertozzi, E. R. *Patent Nr. US 3331816*, **1967**
- [53] Müller, B., Rath, W. *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen*; Vincentz Verlag, 1. Auflage, **2004**, S. 154
- [54] Brode, G. L., Conte, L. B. *Patent Nr. US 3632557*, **1972**
- [55] Bryant, E. R., Weis, J. A. *Patent Nr. US 3979344*, **1976**

- [56] Blanco, F. E. *Patent Nr. US 4426506*, **1984**
- [57] Singh, H. *Patent Nr. EP 354014*, **1997**
- [58] Plueddemann, E. P. *Patent Nr. US 3317461*, **1967**
- [59] Saiki, T., Iwai, M. *Patent Nr. WO 2004039867*, **2004**
- [60] a) Holmberg, B. *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, **1908**, 359, 81; b) Olin, J. F. *Patent Nr. US 2237627*, **1941**; c) Bertozzi, E. R. *Patent Nr. US 3331818*, **1967**
- [61] Westlake, H. E., Laquer, H. L.; Smyth, C. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 436-438
- [62] Hua, W. C. *Patent Nr. US 3326873*, **1967**
- [63] Okamoto, T., Sakaguchi, M., Yukimoto, S., Wakabayashi, K., Takase, J., Ando, H. *Patent Nr. EP 1445287*, **2004**
- [64] Habenicht, G. *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendung*; 4. Auflage, Springer, Berlin, **2002**, S. 146ff
- [65] Kuramoto, H. *Patent Nr. JP 09-031389*, **1997**
- [66] a) Matsumoto, M., Sakae, K. *Patent Nr. JP10-101797*, **1998**; b) Caddy, M., Kemp, T. J. *European Polymer Journal*, **2003**, 39, 461-487
- [67] a) Vineyard, B. D. *J. Org. Chem.*, **1967**, 32(12), 3833-3836; b) Vineyard, B. D. *J. Org. Chem.*, **1966**, 31(2), 601-602; c) Hanhela, P. J., Hook, R. J., Paul, D. B. *J. Appl. Polym. Sc.*, **1994**, 51 (8), 1441-1452)
- [68] Scott, A. F. (Ed.) *Survey of Progress in Chemistry*, Academic Press, NY, **1964**, 2, 189
- [69] Yao, Q. *Org. Lett.*, **2002**, 4 (3), 427-430
- [70] Dachzelt, E. *Thioplaste*; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; Leipzig, 1. Auflage, **1971**, S. 129
- [71] Dachzelt, E. *Thioplaste*; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; Leipzig, 1. Auflage, **1971**, S. 80 & S. 150
- [72] Habenicht, G. *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendung*; 4. Auflage, Springer, Berlin, **2002**, S. 510ff
- [73] Charlesworth, J. M. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1979**, 17, 329-341
- [74] Bertozzi, E. *Rubber Chem. Techn.* **1968**, 41, 114-161
- [75] Anwendungsbeispiele; Prospekt „Polysulfides“ Thioplast Chemicals GmbH & Co. KG
- [76] a) Kinloch, A. J. *Adhesion and adhesives: science and technology*; Chapman and Hall **1987**, S. 188ff; b) Pappas, S. P. *Radiation curing: science and technology*;

Plenum Press **1992**, S. 336ff c) Habenicht, G. *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendung*; 4. Auflage, Springer, Berlin, **2002**, S. 672f

[77] Müller, B., Rath, W. *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen*; Vincentz Verlag, 1. Auflage, **2004**; S. 244f

7 Abkürzungen

Abb. – Abbildung

AcPS – Acrylterminierte Polysulfide

AIPS – Allylterminierte Polysulfide

APS – Amidterminierte Polysulfide

ATR – Absorptions-Transmission-Reflexion

BADGE – Bisphenol-A-Diglycidylther

BAFDGE – Bisphenol-A/F-Diglycidylether

ber. – berechnet

Bp. – Siedepunkt

CDCl_3 – deuteriertes Chloroform

CHCl_3 – Chloroform

d. Th. – der Theorie

DMDO – 1,8-Dimercapto-3,6-dioxaocetan

EPS – Epoxyterminierte Polysulfide

ESG – Ethylhexansäureglycidylester

EtOH – Ethanol

Fp. – Schmelzpunkt

g – Gramm

gef. – gefunden

GPC – Gelpermeationschromatografie

IR – Infrarot

ISC – Intersystem Crossing

K – Kelvin

mg – Milligramm

MHz – Megahertz

ml – Milliliter

\bar{M}_n – Molmasse im Zahlenmittel (number average)

\bar{M}_w – Molmasse im Massenmittel (weight average)

n – Wiederholungseinheiten im Polymer

NMR – Nuclear Magnetic Resonance

PDI – Polydispersitätsindex

PMMA – Polymethylmethacrylat

ppm – parts per million

RTV – Raum-Temperatur-Vernetzung

Shore A – Härteprüfung nach Shore, angegeben bei Weichelastomeren

Shore D – Härteprüfung nach Shore, angegeben bei Zähelastomeren

SPS – Silanalkoxyterminierte Polysulfide

Tab. – Tabelle

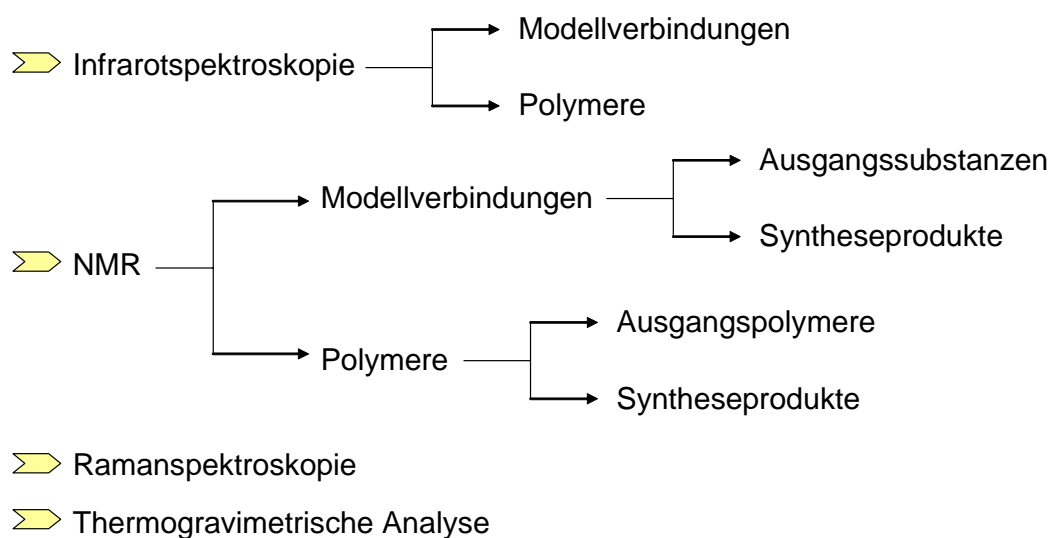
TCP – Trichlorpropan

THF – Tetrahydrofuran

TPS – Modifiziertes epoxidterminiertes Polysulfid

8 Erläuterungen zum Anhang

Der vorliegenden Promotionsarbeit wurde eine CD-Rom in Form eines Anhangs hinzugefügt. Im Nachfolgenden wird der Inhalt der CD-Rom erläutert (Schema 8.1).



Schema 8. 1

Auf der CD-Rom wurden alle wichtigen spektroskopischen Ergebnisse hinterlegt. Es handelt sich hierbei um pdf-Dateien.

9 Publikationsliste

New Poly(arylene ethynylene)s Consisting of Electron-Deficient Aryleneimide Units

Macromolecular Rapid Communications **2005** 26, 889-894

Silke Witzel, Christina Ott, Elisabeth Klemm

Die Erfindungsmeldung zum Patent „*Herstellung von modifizierten epoxidierten Polysulfiden*“ (ID 8494) wurde bei Akzo Nobel eingereicht.

10 Danksagungen

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie und bei Thioplast Chemicals GmbH & Co. KG angefertigt.

Ich möchte mich hiermit bei allen bedanken, die mir diese Arbeit ermöglicht haben:

Frau Prof. Dr. habil. E. Klemm danke ich für die Vergabe, Betreuung und Diskussion der Arbeit. Herrn Dr. N. Kottner möchte ich ebenfalls für die Betreuung und Unterstützung danken. Ich verdanke ihnen jede erdenkliche Fürsprache, hilfreiche Unterstützung und anregende Gespräche.

Großer Dank gilt ganz besonders auch Frau Dr. Kathrin Schmidt für stetige freundliche und freundschaftliche Unterstützung und Geduld.

Großen Anteil an dieser Arbeit besitzen MitarbeiterInnen des Instituts für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie für die Anfertigung der verschiedensten strukturspezifischen und analytischen Messungen: Frau G. Sentis (NMR und IR-Messungen), Herrn Dr. W. Günther und Frau B. Friedrich (NMR-Messungen), Frau E. Arnold (GPC-Messungen) und Frau H. Schönfeld und Frau B. Lentvogt (Elementaranalyse und Thermogravimetrie). Nicht zu vergessen sind meine „Kollegen“ der Firma *Thioplast GmbH & Co. KG*, die nie vor Diskussionen gescheut haben. Ganz besonders möchte ich hier Herrn Dr. O. Klobes erwähnen. Weiteren Anteil an dieser Arbeit besitzen auch Mitarbeiter bei INNOVENT Technologieentwicklung und Frau Dr. Rösch vom Institut für Physikalische Chemie.

Dafür möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen.

Ein weiterer Dank geht an alle anderen, die mich mit Tipps und Anregungen aber auch mit Beanstandungen versorgt haben.

Besonders bedanken möchte ich bei meiner gesamten Familie, besonders meinen Eltern, meinen Schwestern Sandra und Katja. Ihre Unterstützung war und ist unersetzbar. Wolfram danke ich sehr für das Halten und Aushalten.

11 Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name, Vorname: Witzel, Silke
Geburtsdatum, Ort: 18.10.1979, Nordhausen
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

Sept. 1986 – Dez. 1990 Polytechnische Oberschule „Otto Grotewohl“
Niedersachswerfen
Jan. 1990 – Aug. 1992 Staatliche Regelschule Niedersachswerfen
Sept. 1992 – Aug. 1998 Staatliches Herder-Gymnasium Nordhausen

Studium

Okt. 1998 – Okt. 2003 Studium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena:
Chemie, Diplom
Okt. 2002 – Nov. 2003 Anfertigung der Diplomarbeit: Synthese und
Charakterisierung von Polyarylenethylenen mit
niedrigem Reduktionspotential
Seit Nov. 2003 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Organische
Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich-
Schiller-Universität Jena

Jena, 20.11.2006

12 Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 20.11.2006

.....
Silke Witzel