

Kovalente adaptive Netzwerke: reversible Bindungen in Polymeren

Christopher N. Bowman* und Christopher J. Kloxin*

Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer · Aus-

tauschreaktionen · Kovalente adaptive Netzwerke ·

Polymere · Umesterungen

Klassische Duroplaste sind stabile, starre, unlösliche, weitgehend inerte, kovalent verknüpfte Polymeren. In reiner Form oder als Komposit sind es ideale Materialien für verschiedenste Anwendungen, z.B. als Windturbinenflügel bis hin zu Klebstoffen, allerdings ist ihre Verwendung durch ihre irreversiblen chemischen Struktur eingeschränkt.

Neuere Ansätze kombinieren die vorteilhaften Eigenschaften der konventionellen Duroplaste mit der Dynamik von Strukturen mit kontrollierbar reversiblen Bindungen, um kovalente adaptive Netzwerke (CANs; covalent adaptable networks) herzustellen.^[1] Die Kombination dieser charakteristischen Merkmale eröffnet völlig neue Möglichkeiten, z.B. selbstheilende Polymere,^[2] Materialien mit induzierbarer Formveränderung oder Spannungsreduktion^[3] sowie die Wiederverwertung oder Wiederaufbereitung von Duroplasten.^[4] CANs werden allgemein in zwei Klassen eingeteilt, bei denen die dynamische Struktur entweder kinetisch durch Bindungsaustausch oder durch Gleichgewichtsverschiebungen und reversible Depolymerisation entsteht.

Das adaptive Verhalten der Netzwerke resultiert aus der Einführung von austauschbaren chemischen Bindungen in die elastisch aktiven Netzwerkketten. Austauschbare Bindungen (Abbildung 1) werden in einer solchen Weise gespalten und neu gebildet, dass die Gesamtzahl der Bindungen und damit die vernetzte Struktur und der Modul erhalten bleiben. Ist die charakteristische Zeit für die Bindungsumlagerung kürzer als die Dauer einer auferlegten Beanspruchung, verhält sich das Material wie ein klassischer elastischer Duroplast. Ist hingegen der Bindungsaustausch ausreichend schnell im Vergleich zur Dauer der Beanspruchung, wird das CAN viskoelastisch.

Verknüpfte Netzwerke mit dynamischen Bindungen werden schon seit Jahrzehnten genutzt, fanden aber erst in letzter Zeit breitere Anwendung. Seit langem ist bekannt, dass in vernetzten Gummis mit Disulfidbrücken ein Bin-

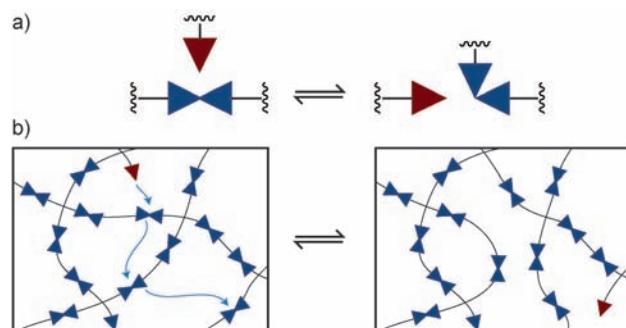


Abbildung 1. Bindungsaustauschreaktionen in Polymeren:
a) Eine aktive Spezies geht eine Austauschreaktion ein, die zum Bindungsaustausch und zur Bildung einer neuen aktiven Spezies führt, die anschließend weitere Austauschreaktionen eingeht. b) Wenn die Austauschreaktion in der Kette eines Polymerenvernetzwerks auftritt, erfolgt durch die effektive Ausbreitung der Reaktionsergebnisse eine Neuordnung der gesamten Netzwerkverknüpfung, wobei die Gesamtzahl der Bindungen und die Vernetzungsdichte erhalten bleiben.

dungsaustausch erfolgt, wobei relativ schwache, instabile Disulfidbindungen gespalten und wieder neu gebildet werden.^[5] Diese dynamische Reaktionsfähigkeit zeigt sich in einem komplexen rheologischen Verhalten, einschließlich plastischer Verformung, d.h. Kriechen, von ansonsten elastischen Netzwerken. Abbildung 2 zeigt zwei Mechanismen des Bindungsaustauschs, die in CANs auftreten. In neueren Arbeiten wurden Struktureinheiten in CANs eingebaut, die ei-

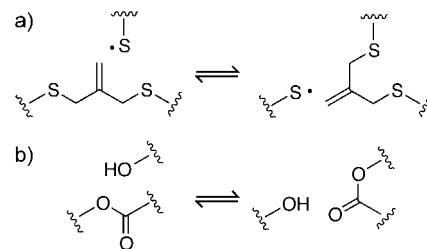


Abbildung 2. Zwei Beispiele von Bindungsaustauschreaktionen:
a) Thiylradikal-vermittelte Addition-Fragmentierung eines Allylsulfids;
b) Umesterung zwischen Hydroxy- und Estergruppen. In beiden Reaktionen sind die Reaktanten und Produkte jeweils identisch, und das Reaktionsergebnis ist insgesamt ein Austausch der Bindungsverknüpfung.

[*] Prof. C. N. Bowman

Department of Chemical and Biological Engineering
University of Colorado, ECCH 111, 424 UCB, Boulder, CO (USA)
E-Mail: christopher.bowman@colorado.edu

Prof. C. J. Kloxin

Department of Materials Science and Engineering
Department of Chemical and Biomolecular Engineering
150 Academy Street, Newark, DE 19716 (USA)
E-Mail: cjk@udel.edu

nen Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer (AFT) eingehen können, wie beispielsweise Allylsulfide oder Trithiocarbonate. Bestrahlung mit Licht in Gegenwart eines Radikalstarters löst die Radikalbildung und den anschließenden Bindungsaustausch aus (Abbildung 2a), um photoinduzierte Plastizität,^[3b] photolithographisch bestimmte Eigenschaften^[3a] und sogar photoinduzierte Heilung^[6] zu erzielen.

In einer kürzlich veröffentlichten Studie erweiterten Montarnal et al.^[4] den Anwendungsbereich von CANs, indem sie ein Epoxypolymernetzwerk erzeugten, in dem stark temperaturabhängige Umesterungsreaktionen ablaufen (Abbildung 2b). Anders als bei den AFT-Austauschreaktionen^[3b] induziert hier ein thermischer Stimulus den Bindungsaustausch und das plastische Fließverhalten, und darüber hinaus ist der Reaktionsansatz vollständig reversibel, erfordert keinen Radikalstarter und ermöglicht die vollständige Wiederaufbereitung des Netzwerks (Abbildung 3). Der erfolgreiche

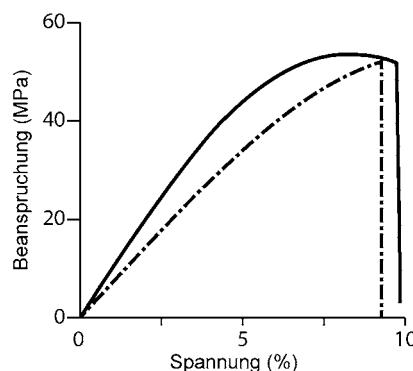


Abbildung 3. Zugspannung als Funktion der Beanspruchung vor (durchgezogene Linie) und nach (gestrichelte Linie) Wiederaufbereitung (nach Montarnal et al.).^[4] Das Netzwerk wurde aus Bisphenol-A-Diglycidylether und Glutarsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkacetat (10 Mol-%) synthetisiert und anschließend auf seine Zugspannung geprüft (durchgezogene Linie). Das Material wurde dann zu einem Pulver gemahlen, neugebildet und erneut getestet (gestrichelte Linie). Anmerkung: Nur zwei repräsentative Datensätze aus Lit. [4] sind gezeigt.

Ansatz von Montarnal et al. beruht auf der starken Temperaturabhängigkeit der katalytischen Umesterung. Die Umesterung verläuft bei 100°C um drei Größenordnungen schneller als bei Umgebungstemperatur und sogar noch schneller bei höheren Temperaturen. Somit ist das Material bei erhöhten Temperaturen fließfähig und wird wie ein Thermoplast verarbeitet, verhält sich bei Umgebungstemperatur aber wie ein nahezu idealer, irreversibler Duroplast. Sowohl beim AFT- als auch beim TE-System ist entscheidend, dass sich die Konzentration der Bindungen im stationären Zustand bei Anwendung des Stimulus nicht wesentlich verändert. Beim AFT-Prozess liegt die Zahl der Bindungsbrüche stets im Bereich der Radikalkonzentration, d.h. zwischen 10^{-4} und 10^{-8} M, und im Umesterungsfall wurde keine Veränderung der Gleichgewichtssterkonzentration beobachtet.

Eine andere Strategie beschrieben Chen et al.,^[2] die thermoreversible Bindungen – in diesem Fall Diels-Alder (DA)-Addukte – in das Netzwerk einführen und damit ein

temperaturabhängiges Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewicht erreichten (Abbildung 4). Im Gleichgewicht der DA-Adduktbildung, beispielsweise aus einem Furan als Dien und einem Maleimid als Dienophil, wird die Addukt- und Netzwerkbildung bei niedriger Temperatur und die Depolymerisation bei hoher Temperatur stark begünstigt. In diesen stark vernetzten Polymeren gelang die Heilung von Rissen und die mechanische Wiederherstellung lediglich durch Erhöhung der Temperatur. Interessanterweise kann in diesen DA-Netzwerken auch ein temperaturabhängiger Bindungsaustauschprozess durch die ständige Spaltung und Neubildung des DA-Addukts erfolgen. Somit sind die mechanischen Eigenschaften und das Heilungsverhalten dieser Netzwerke bei einer festgelegten Temperatur zeitabhängig, was in einer komplizierten Weise stark von der DA-Kinetik abhängt.

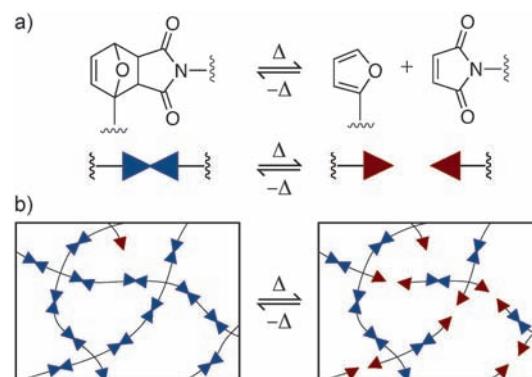


Abbildung 4. Reversible Polymerisation in einem Polymernetzwerk.

a) Die Diels-Alder-Reaktion zwischen Furan und Maleimid ist ein Beispiel für eine reversible Vernetzungsreaktion, die die Depolymerisation und schließlich b) die Anpassungsfähigkeit in einem kovalent verknüpften Netzwerk ermöglicht.

Spezialanwendungen von Polymernetzwerken stellen ständig wachsende Anforderungen an das Duroplastverhalten, und allgemein besteht eine große Nachfrage nach wiederherstellbaren Strukturen. Durch die Kombination der Bildung eines verknüpften Netzwerks mit der Möglichkeit, nach Bedarf plastische Verformung und/oder plastisches Fließverhalten zu induzieren, wurden daraufhin CANs synthetisiert, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen. Jedoch stehen diese neuere Arbeiten erst am Anfang, und es wurden bisher nur wenige reversible kovalente Reaktionen für Bindungsaustausch- oder Depolymerisationsreaktionen genutzt.

Ein wichtiges Thema ist gegenwärtig die Suche nach neuen Möglichkeiten zur Depolymerisation von CANs. Barner-Kowollik und Mitarbeiter^[7] untersuchten kürzlich eine Hetero-DA-Reaktion, in der eine Cyclopentyl- und eine Di-thiocarbamylgruppe das Addukt bilden, und die viel schneller abläuft als konventionelle DA-Reaktionen mit Maleimid- und Furaneinheiten. Netzwerke dieser Art sollten viel schneller reagieren, und gemischte Netzwerke, die mehrere DA-Adduktstrukturen enthalten, sollten ein einzigartiges mechanisches und physikalisches Verhalten aufweisen. Auch

die Entwicklung depolymerisierender Systeme, die auf unterschiedliche Stimuli reagieren, wäre erstrebenswert. Bei vielen Duroplastanwendungen ist die thermische Stabilität bei hohen Temperaturen das entscheidende Kriterium, darüber hinaus sind aber auch Rissheilung und Wiederaufbereitung wünschenswerte Eigenschaften. Andere Stimuli, wie Licht einer bestimmten Wellenlänge,^[8] oder die Verwendung eines bestimmten Lösungsmittels, könnten dieses Materialverhalten bewirken.

Künftige Anwendungen von CANs z. B. als Verbundstoffe, Klebstoffe oder Beschichtungen werden die Einführung von eleganten, reaktionsfähigen, heilbaren und/oder wiederverwertbaren Materialien verlangen. Das durch Einbau reversibler kovalenter Bindungsstrukturen in Duroplastpolymere erzielte Verhalten wird zukünftige Forschungsarbeiten zur Chemie, den Grundlagen, Eigenschaften und Anwendungen dieser Materialien anregen.

Ein eingegangen am 26. Januar 2012
Online veröffentlicht am 2. März 2012

-
- [1] a) C. J. Kloxin, T. F. Scott, B. J. Adzima, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2643–2653; b) R. J. Wojtecki, M. A. Meador, S. J. Rowan, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 14–27.
 - [2] X. X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. B. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science* **2002**, *295*, 1698–1702.
 - [3] a) C. J. Kloxin, T. F. Scott, H. Y. Park, C. N. Bowman, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1977–1981; b) T. F. Scott, A. D. Schneider, W. D. Cook, C. N. Bowman, *Science* **2005**, *308*, 1615–1617.
 - [4] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, *Science* **2011**, *334*, 965–968.
 - [5] R. D. Andrews, A. V. Tobolsky, E. E. Hanson, *J. Appl. Phys.* **1946**, *17*, 352–361.
 - [6] a) Y. Amamoto, J. Kamada, H. Otsuka, A. Takahara, K. Matyjaszewski, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1698–1701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1660–1663; b) R. Nicolay, J. Kamada, A. Van Wassen, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4355–4361.
 - [7] A. J. Inglis, S. Sinnwell, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2447–2450; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2411–2414.
 - [8] A. Lendlein, H. Y. Jiang, O. Junger, R. Langer, *Nature* **2005**, *434*, 879–882.