

## **THERMOANALYTISCHE MESSUNGEN AN AUSGEWÄHLTEN POLYMEREN**

*H. Utschick, H.-J. Mallon, L. Wohlfahrt, M. Arnold und G. Reinhold*

MARTIN-LUTHER UNIVERSITÄT HALLE-WITTENBERG, SEKTION CHEMIE, O - 4010  
HALLE, DEUTSCHLAND

(Eingegangen am November 30, 1990)

The possibility to interpret data obtained by thermoanalysis is increased considerably by combining thermoanalytical method with other chemical and physical ones. This is shown by testing polydimethacrylates and butadiene-ethene-copolymers.

Die Verflechtung der Ergebnisse der Thermischen Analyse mit denen anderer Analysetechniken ist bei der Untersuchung von Polymeren besonders ausgeprägt. Es handelt sich dabei um Substanzen, deren Eigenschaften im Unterschied zu niedermolekularen Proben auch stark von der Synthese und daraus resultierenden Parametern, wie Molmasse, Mikrostruktur, Gehalt an Restmonomeren, Umsatzgrad usw. abhängen. Die Variabilität thermoanalytisch gewinnbarer Effekte ist damit vielfältig und meist nicht ohne andere analytischen Befunde der Polymercharakterisierung verständlich. Diese Verhältnisse spiegeln sich auch bei unseren Untersuchungen wider, wobei die Ergebnisse der DSC-, TMA- und DMA-Untersuchungen durch Kombination mit anderen analytischen Befunden besser interpretierbar wurden.

Die Fotopolymerisation vernetzungsfähiger Monomere verläuft meist unvollständig [1]. Da die mechanischen Eigenschaften von Polymeren wesentlich von der Vollständigkeit des Umsatzes abhängen, haben wir das Ausmaß der Fotopolymerisation und dessen Wirkung mit unterschiedlichen Initiatorsystemen und z. T. auch in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit untersucht. Uns interessierten dabei die im Zusammenhang mit der Herstellung von Dental-Composites relevante Monomermischung TEDMA/bis-GMA und die Initiatorsysteme Campherchinon/Dimethyl-*p*-toluidin bzw. Phenanthrenchinon/Dibenzoylperoxid, wobei unser Hauptinteresse dem

*John Wiley & Sons, Limited, Chichester*  
*Akadémiai Kiadó, Budapest*

erstgenannten galt (Tab. 1). Aus den Ergebnissen der chemischen Analyse wird ersichtlich, dass beide Initiatorsysteme, zumindest bei 60 s Bestrahlungszeit, zu etwa gleichem Umsatzgrad der Doppelbindungen führen, jedoch enthält das unter Verwendung von Campherchinon/Dimethyl-*p*-toluidin hergestellte Fotopolymerisat einen höheren Anteil von Restmonomeren (Tab. 2).

**Tabelle 1** Bedingungen zur Fotopolymerisation und Analytik von Dimethacrylaten

---

<b>Monomere:</b>	
Trimethylglykoldimethacrylat	(TEDMA)
Dianbisglycidylmethacrylat	(bis-GMA)
eingesetzt:	
Mischung im Masse-Verhältnis	7:3
<b>Initiatorsysteme:</b>	
Campherchinon / Dimethyl- <i>p</i> -toluidin	(CCh/DMPT)
Phenanthrenchinon / Dibenzoylperoxid	(PhCh/DBPO)
(Konzentration: jeweils 0.01 mol/l)	
<b>Bestrahlung:</b>	
– 80 W – Halogenlampe	
– Blaufilter, (400...500) nm	
– Probendicke: ca. 2 mm	
– Bestrahlungszeit: (20...60) s	
<b>Analytik:</b>	
– Restmonomere: HPLC	
– Gehalt an Doppelbindungen: IR	

---

Die kalorimetrische Verfolgung der Nachpolymerisation wurde mittels eines Differenz-Scanning-Kalorimeters, Typ DSC 2, der Fa. Perkin-Elmer, vorgenommen. Wir beschränkten uns dabei auf Fotopolymerisate, die unter Verwendung des Systems Campherchinon/Dimethyl-*p*-toluidin hergestellt wurden. Die DSC-Kurve einer 20 Sekunden bestrahlten Probe zeigt einen großen endothermen Effekt, der einer thermischen Nachpolymerisation zuzuschreiben ist (Abb. 1). Auf der Basis von [2] entspricht der Wärmeumsatz von  $-67$  J/g einer Umsatzerhöhung von knapp 20%, womit in der Summe mit der vorangegangenen Fotopolymerisation nur ein 77%iger Umsatz errechnet werden kann. Bei der 60 s-Probe wird schon bei

niedrigeren Temperaturen ein Effekt deutlich, der durch die bei der Bestrahlung erzeugten Radikale initiiert wird. Ein sehr kleiner Effekt entspricht wiederum der thermischen Nachpolymerisation. Beide Effekte führen anhand der Wärme-Umsätze von  $-15$  bzw.  $-1$  J/g zu einer Umsatz-Erhöhung von lediglich 5%, womit eine Summe der Umsätze von 73% er-rechenbar ist. Schon dies zeigt die Dominanz der Foto-Polymerisation: auf Grund des bei längerer Bestrahlung gebildeten Netzwerkes wird die Ketten-beweglichkeit und damit die Möglichkeit weiterer bedeutender

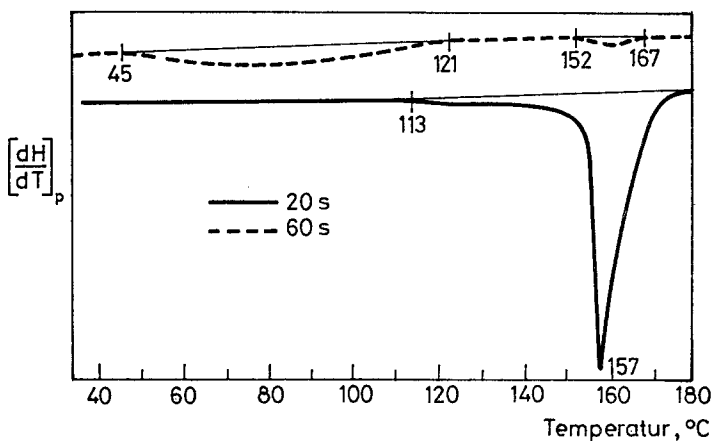


Abb. 1 DSC-Kurven von Proben, die unterschiedlich lang bestrahlt worden sind (20 bzw. 60 s); Initiatorsystem: CCh/DMPT; Aufheizgeschwindigkeit: 2.5 grad/min; Einwaagen: 12.3 bzw. 11.2 mg

Umsatzerhöhungen eingeschränkt.

Tabelle 2 Restmonomergehalte und Umsatz der Doppelbindungen der fotopolymerisierten Dimethacrylate

Belichtungszeit, s	Restmonomergehalt, %	Umsatz, %
CCh/DMPT		
20	26.7	47.0
40	10.0	57.0
60	7.5	68.0
PhCh/DBPO		
20	2.5	55.0
40	2.0	64.3
60	1.7	69.6

Die Messungen der Längenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgten mit dem Thermomechanischen Analysensystem TMS 2 der Fa. Perkin-Elmer.

Auf Grund ihres pastösen Charakters entzogen sich die 20 s bestrahlten Proben einer thermomechanischen Untersuchung. Die 30 s-Probe zeigt

– bei 40 ° eine sehr große Expansion, die auf hohe Monomeranteile schlissen läßt,

– eine Kontraktion oberhalb 62°, offenbar herrührend von der durch bei der Bestrahlung gebildeten Radikale initiierten Nachhärtung und

– eine weitere Kontraktion im Bereich der thermischen Nachpolymerisation.

Beide Kontraktions-Effekte werden auch bei der 60 s-Probe deutlich, lediglich verständlicherweise schwächer. Dabei führt offenbar die höhere Konzentration der bei Bestrahlung gebildeten Radikale wegen der doppelten Bestrahlungszeit zu einer Nachhärtung bei geringeren Temperaturen (Abb 2). Mit Hilfe des dynamischen Zusatzteils DMA 2 zum TMS 2-Gerät

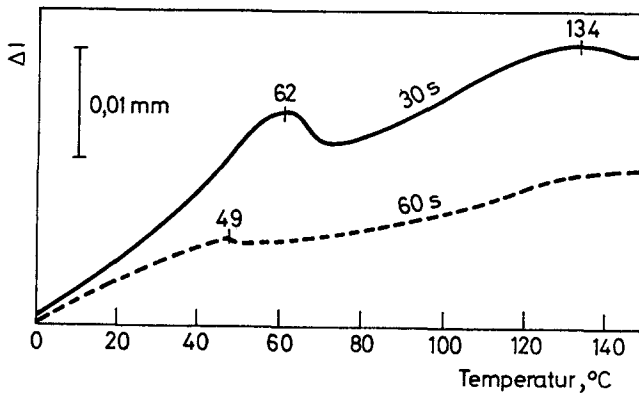


Abb. 2 Verlauf der Längenänderung in Abh. von der Temperatur von Proben, die unterschiedlich lang bestrahlt worden sind (30 bzw. 60 s); Initiatorsystem: CCh/DMPT; Aufheizgeschwindigkeit: 3 grad/min

wurde der Speichermodul  $E'$  in Abhängigkeit von der Temperatur an Fotopolymerisaten mit dem gleichen Initiatorsystem (CCh/DMPT) gemessen. Die erhaltenen Kurven unterstützen die Ergebnisse der TMA-Messungen (Abb. 3). Die 60 s-Probe weist auf Grund des höheren Umsatzes bei der Fotopolymerisation von Anfang an einen höheren Wert auf und zeigt die Auswirkung der radikalisch initiierten Nachpolymerisation deutlicher. Die 30 s-Probe dagegen erfährt eine stärkere thermische Nachhärtung, ohne jedoch die Werte der 60 s-Probe zu erreichen.

Fotopolymerisate, hergestellt mit dem Initiatorsystem Phenanthrenchinon/Dibenzoylperoxid, zeigen in Übereinstimmung mit dem Analyseergebnis (Tab. 2), d. h. einer besseren Aushärtung im Verlauf der Fotopolymerisation, einen ungestörteren Verlauf der TMA-Kurven. Nur die 30 s-Probe erleidet eine geringe Kontraktion oberhalb 50°, die jedoch lediglich die thermische Expansion kompensiert. Das enthaltene Dibenzoylperoxid erzeugt bei Erwärmung durch Zerfall Radikale, die für diese Nach-

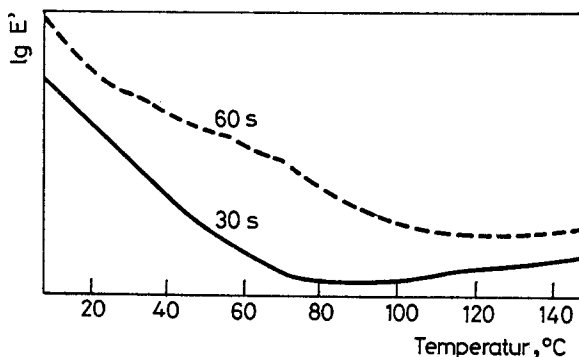


Abb. 3 Abhängigkeit des dynamischen Speichermoduls  $E'$  von der Temperatur von Proben, die unterschiedlich lang bestrahlt worden sind (30 bzw. 60 s); Initiatorsystem und Aufheizgeschwindigkeit wie Abb. 2; Wechsellast: 0.1 N; Frequenz: 0.02 Hz

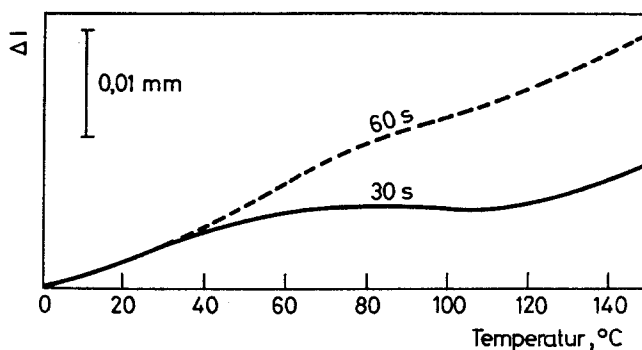


Abb. 4 Verlauf der Längenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur von Proben, die unterschiedlich lang bestrahlt worden sind (30 bzw. 60 s); Initiatorsystem: PhCh/DBPO; Aufheizgeschwindigkeit: 3 grad/min

polymerisation verantwortlich sind. Bei der 60 s-Probe dürfte das Peroxid weitgehend verbraucht sein, so daß ein solcher Einfluß nicht mehr möglich ist (Abb. 4).

Die jeweils an den Wiederholungs-Aufheizungen gewonnenen linearen Expansionskoeffizienten zwischen 20 und 50 ° (Tab. 3) machen zwei Aussagen möglich:

– Eine Fotopolymerisation ist für die Aushärtung der entscheidende Schritt; bestehende Umsatzunterschiede infolge unterschiedlicher Bestrahlungszeit können durch Nachpolymerisationen nicht soweit kompensiert werden, daß nach beiden Vorgängen gleiche Materialeigenschaften gefunden werden können.

– Das Initiatorsystem Phenanthrenchinon/Dibenzoylperoxid führt zur besseren Aushärtung im Verlaufe der Fotopolymerisation, so daß in der Summe aus dieser und der Nachpolymerisation die niedrigsten Expansionskoeffizienten festgestellt werden konnten.

**Tabelle 3** Lineare Expansionskoeffizienten der Fotopolymerisate, gewonnen an den Wiederholungs-Aufheizungen

Initiatorsystem	Bestrahlungszeit, %	linearer Expansions-Koeffizient 20...50°C 2. Aufheizung,	lineare Kontraktion während der 1. Aufheizung,
		1/K	%
CCh/DMPT	30	$16.6 \cdot 10^{-5}$	1.7
	60	$9.8 \cdot 10^{-5}$	1,3
PhCh/DBPO	30	$7.0 \cdot 10^{-5}$	0.7
	60	$5.3 \cdot 10^{-5}$	0

**Tabelle 4** Restmonomergehalte gefüllter Fotopolymerisate

Composits:

– 55% silikatische Bestandteile (Füllstoffe)

– 40 s Bestrahlungszeit

Initiatorsystem	Restmonomergehalt, %, bezogen auf org. Matrix
CCh/DMPT	23.3
PhCh/DBPO	36.0

Wird das Monomergemisch, wie es für Dental-Composits üblich ist, mineralisch gefüllt, muß bei der Fotopolymerisation infolge der Streuung des Lichtes an den Füllstoffteilchen ein geringerer Umsatz vermutet werden. Dies wird auch durch die festgestellten Restmonomergehalte bestätigt

(Tab. 4). TMA-Untersuchungen ergeben in Übereinstimmung mit diesen starke Kontraktionen im Verlaufe der Aufheizungen: in der Probe mit dem Initiatorsystem CCh/DMPT erst im Temperaturbereich der thermischen Nachpolymerisation, in der Probe mit dem Initiatorsystem PhCh/DBPO

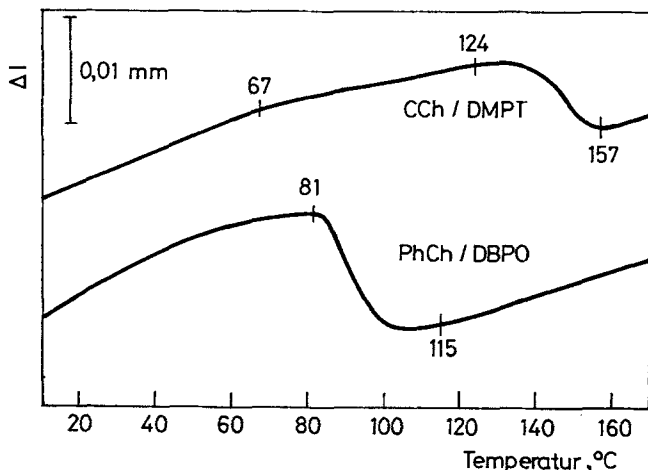
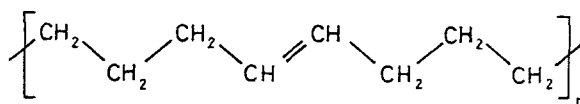
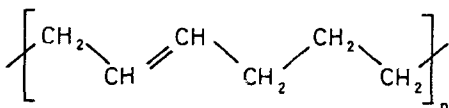


Abb. 5 Verlauf der Längenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur von gefüllten Fotopolymerisaten; Bestrahlungszeit: 40 s; Aufheizgeschwindigkeit: 3 grad/min



Polyoctenamer (4)  
„Vestenamer“



Polyhexenamer (2)  
1,4-trans-Butadien-Ethen-Copolymer

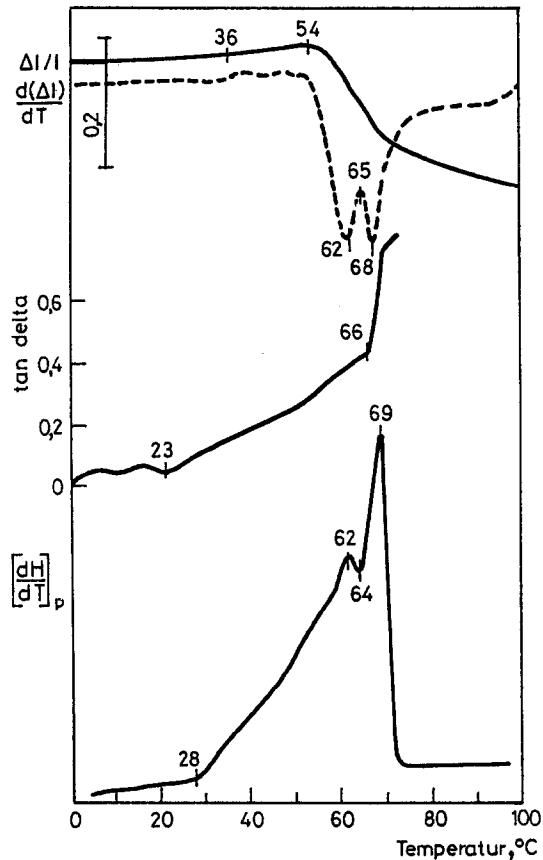
Abb. 6 Struktur-Elemente des "Vestenamer" und des Butadien-Ethylen-Copolymer

jedoch auf Grund der Radikalbildung durch den Zerfall des DBPO bei dafür typischer niedrigerer Temperatur (Abb. 5). Der Unterschied der Expansions-Koeffizienten zwischen der 1. und der 2. Aufheizung belegt deut-

lich den Einfluß der durch die erste Aufheizung erwirkten Nachhärtung dieser Materialien (Tab. 5).

**Tabelle 5** Linearer Expansionskoeffizienten von gefüllten Fotopolymerisaten (Bestrahlungszeit 40 s) von Erst- und Wiederholungsaufheizung

Initiatorsystem	linearer Expansionskoeffizient im Temp.-Bereich 20...50°C, 1/K		lineare Kontraktion während der 1. Aufheizung, %
	1. Aufheizung	2. Aufheizung	
CCh/DMPT	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	0.5
PhCh/DBPO	$10.7 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	0.6



**Abb. 7** Ergebnisse der Aufheizversuche mittels TMA, DMA und DSC (Aufheizgeschwindigkeit jeweils 4 grad/min) am alternierenden Butadien/Ethylen-Copolymer N 157; DMA: 0.1 N; 0.02 Hz

Ein weiteres Untersuchungsmaterial stellten Copolymerisate aus Ethylen und Butadien dar [3]. Sie führen ähnlich wie das Produkt "Vestenamer 8012"



der Fa. Buna-Hüls beim Einsatz in Kautschuk-Mischungen zur Erhöhung der sogen. Rohfestigkeit des Kautschuks im unvernetzten Zustand (Abb. 6). Diese Substanzen sind teilkristallin, das Schmelzen dieser kristallinen Bereiche hat Auswirkungen auf die Formstabilität der Proben.

Unsere Probe N 157 ist ein alternierendes Copolymer. Es weist eine mittlere Gewichtsmolmasse von 160 000 g/mol, bezogen auf Polystyren-Standard, auf. Es enthält 51 Mol-% Butadien. Die mit TMA, DMA und DSC gewonnenen Ergebnisse korrespondieren sehr gut miteinander. Ein endothermer Effekt beginnt merklich bei 28°, der Anstieg des viskoelastischen Anteils in der Probe wird durch das Ansteigen des mechanischen Verlustfaktors angezeigt. Trotzdem bleibt die Probe bis 54° formstabil und beginnt diese Stabilität erst zu verlieren, nachdem erhebliche Anteile der kristallinen Struktur geschmolzen sind. Die aufgenommene Wärmemenge beträgt 112 J/g. Die Maxima der DSC- und der derivierten TMA-Kurve stimmen gut überein und bestätigen den postulierten Zusammenhang (Abb. 7).

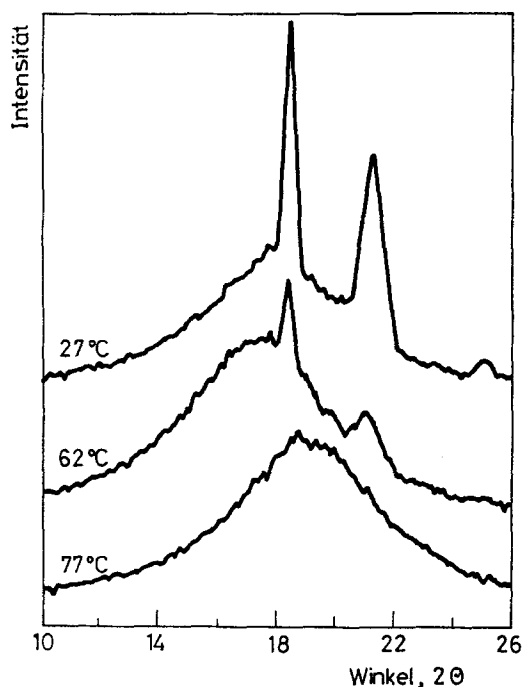


Abb. 8 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen des alternierenden Butadien/Ethylen-Copolymer bei verschiedenen Temperaturen

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen an unserem Produkt N 157 ergaben, dass bei Erwärmung über das festgestellte Maximum des endothermen Peaks der DSC-Kurve die für die kristalline Struktur typischen Intensitäts-Maxima verschwinden (Abb. 8).

Erste lichtmikroskopische Untersuchungen ergaben den Hinweis auf or-

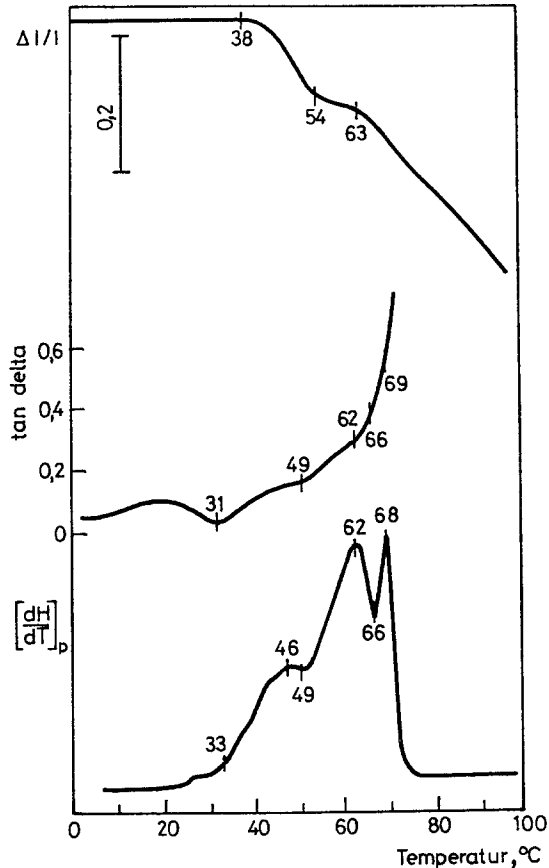


Abb. 9 Ergebnisse der Aufheizversuche mittels TMA, DMA und DSC am Butadien/Ethylen-Copolymer N 155 (Bedingungen wie Abb. 7)

thorhombische Strukturen in lamellarer Anordnung. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu [4], worin die endothermen Effekte zwischen 62 und 65° an Ethylen-Butadien-Blockcopolymeren Konfigurationsänderungen des Polybutadiens zugeschrieben werden. Unsere Ergebnisse sprechen eher für das Schmelzen alternierender Ethylen-Butadien-Strukturen, die als

Nebenprodukt auch im Ethylen-Butadien-Blockcopolymeren enthalten sein können.

Die Probe N 155 hat eine mittlere Gewichtsmolmasse von 112000 g/mol, bezogen auf Polystyren-Standard, und enthält 53.5 Mol-% Butadien. IR-Spektroskopisch wurden neben der alternierenden Struktur auch noch Butadien-Blockstrukturen festgestellt. Im Erweichungsbild finden sich

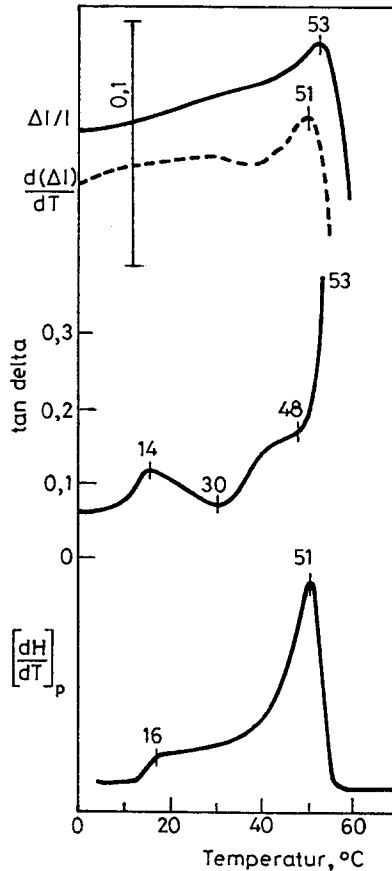


Abb. 10 Ergebnisse der Aufheizversuche mittels TMA, DMA und DSC am Produkt "Vestenamer"

wiederum Peak-Maxima bei 62 und 68°, wie sie offenbar für alternierende Butadien-Ethen-Copolymere typisch sind. Das kleine Zwischen-Maximum der DSC-Kurve bei 46° könnte deshalb als von den kristallinen Blockstrukturen herrührend vermutet werden. Die in der TMA-Kurve zweistufige

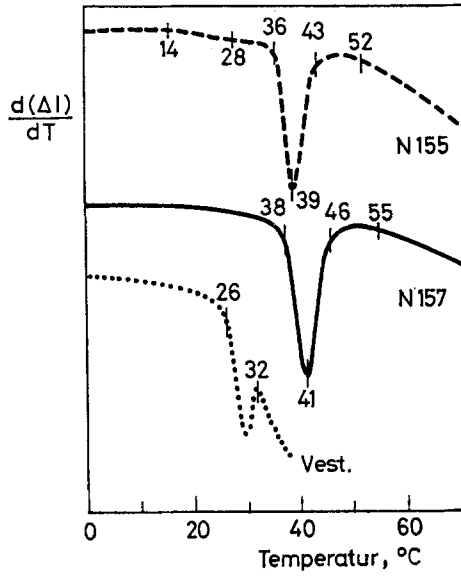


Abb. 11 Abkühlversuche mittels TMA, dargestellt sind die derivierten Kurven der Längenänderung, an den Proben N 155, N 157 und "Vestener" Abkühlgeschwindigkeit: 4 grad/min

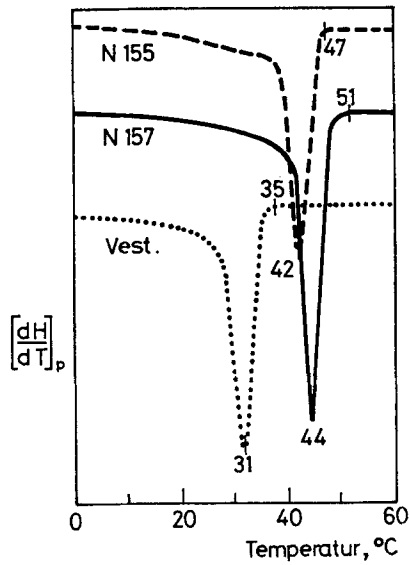


Abb. 12 Abkühlversuche mittels DCS an den Proben N 155, N 157 und "Vestener" Abkühlgeschwindigkeit: 5 grad/min

Formänderung wäre somit erklärbar. Die Wärmeaufnahme der Probe beträgt 87 J/g (Abb. 9).

Das Produkt "Vestenamer 8012" hat die gleiche Wärmeaufnahme, der Prozeß vollzieht sich jedoch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen. Damit ist auch ein Verlust der Formstabilität bei niedrigeren Temperaturen verbunden (Abb. 10).

Abkühlversuche mittels TMA (Abb. 11) und DSC (Abb. 12) zeigen, dass alle diskutierten Proben eine hohe Neigung zur Rekristallisation zeigen. Aus sofort nach diesen Abkühlungen erfolgten Wiederholungsaufheizungen und den daraus gewinnbaren endothermen Wärmebeträgen kann jedoch geschlossen werden, dass bei dynamischer Abkühlung bis 0° nur ca. 60% der Kristallisationsgrade erreicht werden können, die bei Erst-Aufheizungen oder bei Wiederholungs-Aufheizungen nach mindestens 24stündiger Lagerung beobachtet werden. Es gelang also, die interessierenden Eigenschaften der Copolymere mit verschiedenen Methoden der Thermischen Analyse übereinstimmend wiederzugeben. Der Nachweis des nach höheren Temperaturen verschobenen Schmelzbereiches der kristallinen Anteile im alternierenden Butadien-Ethen-Copolymer gegenüber dem "Vestenamer 8012" entsprach auf Grund der höheren Steifigkeit ebenso den Erwartungen wie der höhere Kristallisationsgrad.

## References

- 1 J. G. Klosterboer und G. F. Lijten, *Polym. Mat. Sci. Engin.*, 56 (1987) 759.
- 2 C. Fleischhauer, H. Utschick, H. J. Mallon und W. Unseld, *Wiss. Beiträge der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Sonderheft "Thermische Analysenverfahren in Industrie und Forschung"* 1990, S. 155–159.
- 3 M. Arnold, L. Wohlfahrt, J. Reußner und H. Utschick. *WP C 08 F 332 525/4 (AT. 11.09.1989)*
- 4 L. Sun, *J. Polym. Sci., Part B*, 26 (1988) 2113.

**Zusammenfassung** — Die Aussagefähigkeit thermoanalytischer Messungen steigt beträchtlich, wenn diese mit anderen chemischen und physikalischen Methoden kombiniert werden. Dies wird durch Untersuchungen an Polydimethacrylaten und Butadien-Ethen-Copolymeren gezeigt.