

Neue Strategien zur Vernetzung von Hochpolymeren

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Dr.-Ing.
von der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen
der Technischen Universität Dortmund
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Thomas Raidt
aus
Dortmund

Tag der mündlichen Prüfung: 16.10.2017

1. Gutachter: Prof. Dr. Jörg C. Tiller
2. Gutachter: Prof. Dr. Markus Thommes

Dortmund 2017

Für meine Familie

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, um allen zu danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Diese Arbeit ist am Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen an der TU-Dortmund im Zeitraum zwischen Mai 2014 und August 2017, teils im Rahmen eines von der DFG geförderten Projektes entstanden.

Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Jörg C. Tiller für die Möglichkeit die Promotion auf einem sehr interessanten und vielseitigen Thema absolvieren zu dürfen. Während der Promotion konnte ich in den zahlreichen fachlichen Diskussionen viel durch sein umfassendes Wissen lernen.

Prof. Dr. Markus Thommes danke ich vielmals für die Übernahme des Korreferats.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei Dr. Frank Katzenberg für die überragende fachliche Unterstützung bedanken. Durch seine Fähigkeit, komplexe Sachverhalte einfach darstellen zu können, wuchs meine Begeisterung für Polymere stetig an.

Bei Robin Höher möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und schöne Zeit als Bürokollege bedanken. Außerdem danke ich den Kollegen Dominik Quitmann und Dominik Segiet für die interessanten Gespräche und Diskussionen.

Thorsten Moll und Monika Meuris danke ich für die Unterstützung in technischen Fragen. Bei Kristine Katzmarczyk bedanke ich mich für die administrative Unterstützung. Nicht zuletzt gilt mein Dank natürlich auch allen anderen Mitarbeitern des Lehrstuhls Biomaterialien und Polymerwissenschaften für die humorvolle Arbeitsatmosphäre.

Des Weiteren danke ich den Studenten, die im Rahmen von Abschlussarbeiten zu den Ergebnissen dieser Arbeit beigetragen haben: Ann-Christin Bertram, Markus Bürkert, André Harde, Mareike Kolkmann, Sam Körner, Arne Kurre und Elena Wurm.

Für die finanzielle Unterstützung der DFG möchte ich mich auch herzlich bedanken.

Besonders möchte ich mich auch bei meinen Eltern für die Ermöglichung meines Studiums und die fortwährende Unterstützung bedanken. Auch meiner Frau Agnes und meinen Kindern Leo und Wanda danke ich für den Rückhalt und die Motivation, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Publikationsliste

Im Rahmen dieser Arbeit sind teils Publikationen in interdisziplinären Themengebieten entstanden, welche nicht im direkten Zusammenhang mit dieser Verschriftlichung stehen. Weiterhin befinden sich einige Publikationen derzeit noch in Bearbeitung.

Wissenschaftliche Publikationen, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen

T. Raidt, R. Hoehner, F. Katzenberg, J. C. Tiller

Multiaxial Reinforcement of Cross-Linked Isotactic Polypropylene upon Uniaxial Stretching
Macromolecular Materials and Engineering 302, 1600308 (2017)

T. Raidt, R. Hoehner, M. Meuris, F. Katzenberg, J. C. Tiller

Ionically Cross-Linked Shape Memory Polypropylene
Macromolecules, 49 (18), 6918-6927 (2016)

R. Hoehner, T. Raidt, F. Katzenberg, J. C. Tiller

Heating Rate Sensitive Multi-Shape Memory Polypropylene: A Predictive Material
ACS Applied Materials & Interfaces, 8, 13684-13687 (2016)

T. Raidt, R. Hoehner, F. Katzenberg, J. C. Tiller

Chemical Cross-linking of Polypropylenes Towards New Shape Memory Polymers
Macromolecular Rapid Communications 36 (8), 744-749 (2015)

Wissenschaftliche Publikationen, die nicht Thema dieser Arbeit sind

M. Schmidt, T. Raidt, S. Ring, S. Gielke, C. Gramse, S. Wilhelm, F. Katzenberg, C. Krumm,
J. C. Tiller

*Investigations on "near perfect" poly(2-oxazoline) based amphiphilic polymer conetworks
with a crystallizable block*

European Polymer Journal 88, 562-574 (2017)

S. Sommer, T. Raidt, B. M. Fischer, F. Katzenberg, J. C. Tiller, M. Koch

THz-Spectroscopy on High Density Polyethylene with Different Crystallinity

Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves 37 (2), 189-197 (2016)

R. Hoehner, T. Raidt, N. Novak, F. Katzenberg, J.C. Tiller

Shape Memory PVDF Exhibiting Switchable Piezoelectricity

Molecular Rapid Communications 36 (23), 2042-2046 (2015)

Patente

R. Hoehner, T. Raidt, F. Katzenberg, J.C. Tiller

Method for producing an oriented polymer

Eur. Pat. Appl. (2016), EP 3098059 A1 20161130

T. Raidt, F. Katzenberg, J.C. Tiller

Methode zur Erzeugung von hochmoduligen und hochfesten Polyestern

DE 10 2015 108 465 A1 (noch nicht erteilt)

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	III
Kurzfassung / Abstract	VII
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	3
2.1 Formgedächtnispolymere.....	3
2.1.1 Energiespeicherung.....	4
2.1.2 Kaltprogrammierbarkeit	5
2.1.3 Hohe Triggertemperaturen	5
2.1.4 Mehrere Triggertemperaturen.....	6
2.2 Sensor- Aktor-Systeme.....	6
2.3 Dämpfung und Absorption von Energie.....	7
2.4 Verfestigung von Polymeren durch Orientierung	8
2.4.1 Verfahren zur Erzeugung hochorientierter Gefüge	9
2.4.2 Polymere mit geringer Relaxationsneigung.....	10
2.5 Strategien zur Synthese von Polymernetzwerken	10
2.5.1 Vernetzung während der Synthese	11
2.5.2 Nachträgliche Vernetzung von Hochpolymeren	11
3 Ziel dieser Arbeit	13
4 Materialien und Analysemethoden	15
4.1 Chemikalien	15
4.2 Polymere.....	15
4.3 Netzwerksynthese	16
4.4 Thermische und mechanische Analyse.....	20
4.5 Röntgenstrukturanalyse.....	24
4.6 Bestimmung von Formgedächtniseigenschaften.....	27
5 Ergebnisse und Diskussion.....	31
5.1 Vernetzung von aromatischen Polyestern	32
5.1.1 Eigenschaften von PET-Netzwerken.....	37
5.1.2 Eigenschaften von PBT-Netzwerken.....	43

5.2	Vernetzung von Polyolefinen mit tertiären C-Atomen	51
5.2.1	Kovalente Vernetzung.....	51
5.2.2	Ionische Vernetzung.....	56
5.2.3	Eigenschaften von sPP-Netzwerken.....	61
5.2.4	Eigenschaften von iPP-Netzwerken.....	65
5.2.5	Eigenschaften von PB-1-Netzwerken	70
5.3	Vernetzung von Polyamiden	72
5.3.1	Eigenschaften von PA6-Netzwerken.....	73
5.3.2	Eigenschaften von PA11-Netzwerken	75
5.4	Coagenz unterstützte radikalische Vernetzung von PEBA und PEtOx	76
5.4.1	Eigenschaften von PEBA-Netzwerken.....	77
5.4.2	Eigenschaften von PEtOx-Netzwerken.....	79
5.5	Vernetzung von PMMA durch Aminolyse der Ester-Seitengruppen	81
5.5.1	Eigenschaften von PMMA-Netzwerken.....	82
5.6	Vernetzung von Chloropren-Kautschuk in Anlehnung an die klassische Vulkanisation.....	83
5.6.1	Eigenschaften von vernetztem Chloropren-Kautschuk.....	85
5.7	Kaltprogrammierbare Formgedächtnispolymere zur Schockabsorption.....	87
5.8	Mechanische Selbstverfestigung von großvolumigen Probenkörpern	95
5.9	Predictive Materials: Eine neue Klasse von Smart Materials	104
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	111
7	Anhang.....	119
8	Literaturverzeichnis.....	135

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
aPP	ataktisches Polypropylen
CR	Chloropren-Kautschuk
DCP	Dicumylperoxid
ENR	epoxidierter Naturkautschuk
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
g	gauche
GMA	Glycidylmethacrylat
iPP	isotaktisches Polypropylen
LDPE	Polyethylen mit niedriger Dichte
M	meso
MA	Maleinsäureanhydrid
NR	Naturkautschuk
nZnO	Zinkoxid Nanopartikel
PA	Phthalsäureanhydrid
PA6	Polyamid 6
PA11	Polyamid 11
PB-1	Polybuten-1
PBT	Polybutylenterephthalat
PE	Polyethylen
PEBA	Polyether-Block-Amid
PEEK	Polyetheretherketon
PET	Polyethylenterephthalat
PEtOx	Polyethyloxazolin
PI	Polyimid
PIB	Polyisobutylen
PLA	Polymilchsäure
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP-g-MA	Maleinsäureanhydrid funktionalisiertes Polypropylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVOH	Polyvinylalkohol
R	racemisch
SMNR	Formgedächtnisnaturkautschuk

Abkürzung	Bedeutung
SMP(s)	Formgedächtnispolymer(e)
sPP	syndiotaktisches Polypropylen
StAc	Stearinsäure
t	trans
TAIC	Triallylisocyanurat
TGDDM	Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan
THDA	2,2,4-Trimethyl-hexamethylenediamin
UHMWPE	Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht
ZnO	Zinkoxid

Präfix	Bedeutung
x	kritisch kovalent vernetzt
ix	kritisch ionisch vernetzt
nix	kritisch ionisch vernetzt mittels Nanopartikeln

Formelzeichen	Bedeutung
ΔH_m	Schmelzenthalpie
ΔH_m^0	Gleichgewichtsschmelzenthalpie
α_c	Gelpunkt
α, β, γ	Einheitszellenwinkel
$\dot{\epsilon}$	Dehnrage
ϵ_{fix}	fixierte Dehnung
ϵ_{perm}	permanente Dehnung
ϵ_{prog}	Programmierdehnung
ϵ_{th}	theoretische Dehnung
ϵ	Dehnung
λ	Verstreckverhältnis / Wellenlänge
ν	Poissonzahl
ρ	Dichte
σ_e	Streckgrenze
σ_m	Zugfestigkeit
σ	Spannung
θ	Bragg-Winkel

Formelzeichen	Bedeutung
ϑ	Kristallorientierung
A	Duktilität
A, B, C	Wilchinsky-Parameter
a, b, c	Einheitszellenparameter
C_i	Mooney-Rivlin-Koeffizient
d	Netzebenenabstand
E	Elastizitätsmodul
F	Funktionalität des Vernetzers
F_{\max}	Maximalkraft
F_r	Rückstellkraft
F	Kraft
G	Schubmodul
g	Schwerefeld ($9,81 \text{ m s}^{-2}$)
h	Höhe
K	Scherrer-Formfaktor
l_0	Ausgangslänge
$L \times B \times D$	Länge \times Breite \times Dicke
l	Länge
M_c	Netzkettenmolekulargewicht
$M_{c, \text{th}}$	theoretisches Netzkettenmolekulargewicht
M_M	Molekulargewicht des Monomers
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	massenmittleres Molekulargewicht
$MW \pm s$	Mittelwert \pm Standardabweichung
$MW^* \pm s^*$	Messwert \pm systematischer Fehler
m	Masse
$N_{r,100}$	Zyklus mit vollständiger Dehnungsrückstellung
N	Zyklus / Anzahl der Kuhn-Segmente
n	natürliche Zahl / Anzahl an Messungen
O	Oberfläche
p	Impuls
R_f	Dehnungsfixierungsverhältnis
R_r	Dehnungsrückstellungsverhältnis
R	universelle Gaskonstante ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

Formelzeichen	Bedeutung
S	Entropie
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
T_{prog}	Programmiertemperatur
T_{rec}	Wiederherstellungstemperatur
T_{trig}	Triggertemperatur
T	Temperatur
t	Zeit
V	Volumen
v	Geschwindigkeit
W	Arbeit
w	Kristallitgröße
W_{diss}	dissipierte Energie
X_c	Kristallinitätsgrad

Kurzfassung

Das Ziel der vorliegenden Dissertation war die Entwicklung neuartiger Strategien zur nachträglichen Vernetzung von thermoplastischen Polymeren.

Diesem Ziel folgend wurden neue Strategien zur Vernetzung sowie neu angepasste Vernetzungssysteme für isotaktisches Polypropylen (iPP), syndiotaktisches Polypropylen (sPP), Polybuten-1 (PB-1), Polyethylterephthalat (PET), Polybutylterephthalat (PBT), Polyamid 6 (PA6), Polyamid 11 (PA11), Polyether-Block-Amid (PEBA), Polyethyloxazolin (PEtOx), Chloropren-Kautschuk (CR) sowie Polymethylmethacrylat (PMMA) entwickelt.

Bei der Untersuchung der Polymernetzwerke konnten hervorragende Formgedächtniseigenschaften wie hohe rückstellbare Dehnungen (iPP, sPP, PA11, CR), hohe Triggertemperaturen (PET, PBT, PA6), Kaltprogrammierbarkeit (sPP, PET, PBT, PEBA, CR), ein Zwei-Wege-Formgedächtniseffekt (PB-1) und ein Triple-Shape-Memory Effekt (sPP, PET, PEBA) entdeckt werden.

Zudem wird gezeigt, dass vernetzten Thermoplasten eine permanente, über den Querschnitt homogene Orientierung im Schmelzzustand aufgeprägt werden kann. Im Falle von PET war es dadurch möglich durch Kristallisation aus der orientierten Schmelze beeindruckende mechanische Eigenschaften zu erzeugen, die sonst nur PET-Fasern aus klassischen Schmelzspinnverfahren vorbehalten sind.

Weiterhin wird am Beispiel von leicht vernetztem sPP gezeigt, dass sich Formgedächtnispolymere unter bestimmten Bedingungen hervorragend zur Absorption und Dämpfung mechanischer Energie, bzw. schlagartiger Belastungen eignen.

Zuletzt wird anhand des Triple-Shape-Memory Effekts von Netzwerken auf Basis von sPP und PET ein Konzept für ein neuartiges heizratensensitives Smart Material vorgestellt, welches beispielsweise dazu verwendet werden kann eine potenziell drohende Überhitzung bei Aufheizprozessen zu verhindern.

Abstract

The goal of this work was dedicated to the development of novel post cross-linking strategies for thermoplastic polymers.

Following this objective, new cross-linking strategies and adapted cross-linking systems were developed for isotactic polypropylene (iPP), syndiotactic polypropylene (sPP), polybutene-1 (PB-1), polyethylene terephthalate (PET), polybutylene terephthalate (PBT), polyamide 6 (PA6), polyamide 11 (PA11), polyether-block-amide (PEBA), polyethyl oxazoline (PEtOx), chloroprene rubber (CR) and polymethyl methacrylate (PMMA).

The investigation of the synthesized networks revealed excellent shape memory properties, such as high recoverable strains (iPP, sPP, PA11, CR), high trigger temperatures (PET, PBT, PA6), cold programmability (sPP, PET, PBT, PEBA, CR), a two-way-shape-memory effect (PB-1) and a triple-shape-memory effect (sPP, PET, PEBA).

Further it will be shown, that cross-linked polymers remain oriented when stretched in the molten state. This can be used to crystallize constraint bulk samples of PET homogeneously, which results in outstanding mechanical properties that are generally restricted to melt spun fibers.

Additionally, on the example of sPP, it will be exemplarily demonstrated that shape memory polymers exhibit the opportunity for damping and absorbing mechanical impacts under certain circumstances.

Finally, a novel concept of a smart material will be developed on the basis of the triple-shape-memory effect of cross-linked sPP and PET, respectively. Due to a heating rate sensitivity, such materials are able to predict overheating during a heating process.

1 Einleitung

Polymere besitzen aufgrund der schier unzähligen Möglichkeiten ihres Aufbaus ein sehr breites Eigenschaftsprofil. Sogar Polymere, welche aus ein und demselben Grundbaustein aufgebaut sind, können extrem unterschiedliche thermische- und mechanische Eigenschaften besitzen. Sie können in vielen Variationen wie teilkristallin, amorph, linear, verzweigt, vernetzt, mit unterschiedlichen Molekulargewichten etc. vorkommen. Durch die stetige Weiterentwicklung und Synthese neuer Polymere ist der Markt an verfügbaren Kunststoffen längst nicht mehr überschaubar. Eine Möglichkeit die Polymere grob anhand ihrer Eigenschaften zu kategorisieren, besteht in der Unterteilung in drei Kunststoffklassen. Da eine vernetzte Überstruktur einen gewaltigen Einfluss auf die thermomechanischen Eigenschaften eines Polymers hat, werden diese Polymerklassen anhand des Vernetzungsgrades definiert. Lineare oder verzweigte Polymere können in einem bestimmten Temperaturbereich beliebig oft plastisch verformt werden. Derartige Polymere sind als „Thermoplaste“ bekannt. Werden Polymerketten untereinander kovalent quervernetzt geht die Eigenschaft der reversiblen Plastifizierbarkeit verloren, da die Ketten nicht mehr beliebig aneinander abgleiten können. Dabei wird ein Polymer mit einem niedrigen Vernetzungsgrad als „Elastomer“ bezeichnet. Besitzt ein Polymer nun sehr viele Netzknoten, sodass sich nur kurze Kettensegmente dazwischen befinden, führt dies zu einer extrem eingeschränkten Beweglichkeit. Ein solches „Duromer“ zeichnet sich durch eine hohe Festigkeit, aber auch ein sprödes Verhalten aus.^[1]

Den größten Anteil an kommerziellen Polymeren machen die Thermoplaste aus. Diese lassen sich aufgrund der reversiblen Plastifizierbarkeit exzellent weiterverarbeiten und beliebig umformen.^[2-4] Trotzdem können wir längst nicht mehr auf Elastomere verzichten, da diese Eigenschaften besitzen, die kein Thermoplast leisten kann. Die wichtigste Eigenschaft ist die reversible elastische Verformbarkeit über große Dehnungen, woraus sich letztendlich auch der Name dieser Kunststoffklasse ableitet.^[2,4] Diese lässt sich auf die Entropie-Elastizität zurückführen.^[1,5-6] Durch die Vernetzung können die Ketten nicht aneinander abgleiten, wodurch ein Fließen verhindert wird. Vernetzter Naturkautschuk (NR) ist ein klassischer Vertreter dieser Polymerklasse. NR-Netzwerke zeichnen sich zudem durch eine dehnungsinduzierte Kristallisation aus.^[6-8] Im Zuge der Kristallisation kann ein Festigkeitszuwachs festgestellt werden, was Naturkautschuk zu einem sich selbstverfestigendem Material macht.^[7] Die gebildeten Kristalle sind nur unter Spannung stabil und kollabieren wieder, sobald die Last entfernt wird.^[9] Erst durch die Kombination aus der dehnungsinduzierten Kristallisation und der Entropie-Elastizität erhält NR die nötigen Eigenschaften, welche beispielsweise für die Verwendung als Autoreifen erforderlich sind.

Bei dem Großteil der weitmaschig vernetzten Kunststoffe handelt es sich um amorphe

Polymere mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von Raumtemperatur.^[3,8] Es gibt jedoch auch Beispiele, bei denen die Nachträgliche Vernetzung eines teilkristallinen Thermoplasten zu völlig neuen Applikationsmöglichkeiten geführt hat. Im Gegensatz zu linearem Polyethylen (PE) findet vernetztes Polyethylen (x-PE) Anwendung als Warmwasserrohr, Kabelisolierung oder zum Korrosionsschutz in Erdgasleitungen.^[10-12]

Diese Dissertation beschäftigt sich mit der Entwicklung neuer Strategien zur nachträglichen Vernetzung von Hochpolymeren, um die bekannten Eigenschaften der Polymere zu erweitern und in Anlehnung an den Erfolg von x-PE neue Anwendungsmöglichkeiten zu erschließen.

2 Stand der Technik

Das Ziel dieser Arbeit ist thermoplastische Polymere nachträglich zu vernetzen, um gezielt Eigenschaftsänderungen hervorzurufen, die dem nicht vernetzten Polymer verborgen bleiben. In dem nachfolgenden Abschnitt wird der für diese Arbeit relevante Stand der Technik abgebildet. Da jedes Polymernetzwerk aufgrund der Entropie-Elastizität ein Formgedächtnis besitzt, wird die aktuelle Forschung auf dem Gebiet der Formgedächtnispolymere zusammengefasst. Zudem wird die Fähigkeit von Polymeren zur Sensorik und Aktorik, zur Dämpfung und Absorption mechanischer Energie und zur Verfestigung durch eine Orientierung beleuchtet. Letztendlich werden auch die gängigen Verfahren zur Vernetzung von Polymeren umrissen.

2.1 Formgedächtnispolymere

Formgedächtnispolymere (englisch Shape Memory Polymers, kurz SMPs) zeichnen sich dadurch aus, dass sie aus einer permanenten Form heraus über eine Deformation, wie z.B. eine Dehnung, in eine temporäre Form überführt werden können, welche vorübergehend fixiert wird. Dieser Vorgang wird als „Programmierung“ bezeichnet. Ausgelöst, durch beispielsweise eine Temperaturerhöhung, kehrt das SMP wieder in die permanente Form zurück. Diese Rückstellung ist unter dem Begriff „Triggern“ bekannt. Der Formgedächtniseffekt lässt sich auf die Entropie-Elastizität von Polymeren zurückführen. Bei der Deformation durch das Anlegen einer äußeren Kraft erfährt das Polymer eine Entropieänderung. Nach dem Entfernen der Kraft kehrt das Polymer wieder in seinen entropischen Ursprungszustand zurück. Da es im Zuge der Deformation durch Fließvorgänge zu einer irreversiblen plastischen Verformung kommen kann, besitzen vernetzte Polymere deutlich bessere Formgedächtniseigenschaften.^[13] Eine Möglichkeit die programmierte Dehnung zu fixieren ist die Bildung von Kristallen durch eine Unterkühlung aus dem Schmelzzustand. Beim erneuten Aufheizen oberhalb der Schmelztemperatur T_m kommt es zum Auflösen der Kristalle und zur Rückstellung der Dehnung. Die Temperatur, bei welcher die Dehnungsrückstellung letztendlich erfolgt, wird als Triggertemperatur T_{trig} bezeichnet. Neben der Fixierung über Kristalle ist es ebenfalls möglich das Polymer sozusagen „einzufrieren“, indem die Glasübergangstemperatur T_g unterschritten wird. Beide Konzepte zur Fixierung sowie die Wiederherstellung eines thermisch triggerbaren Formgedächtnispolymers sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

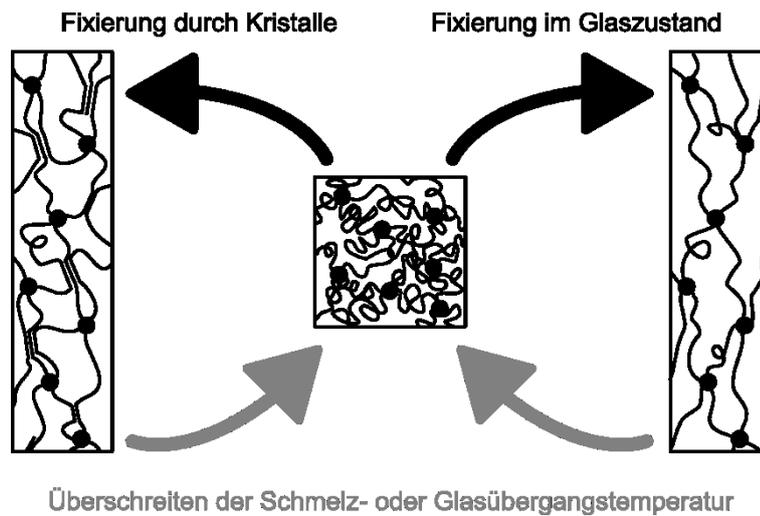


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Formgedächtniseffekts.

Neben der Möglichkeit ein Polymer über externe Temperaturänderungen zu triggern wurden zahlreiche weitere Trigger entdeckt und weiterentwickelt. Es sind SMPs bekannt, welche mit IR-[¹⁴] oder UV-Licht[¹⁵⁻¹⁶], Lösungsmitteln[^{14,17-20}], pH-Wert Änderungen[²¹], elektrischen-[²²] oder magnetischen[²³⁻²⁴] Feldern sowie mechanischen Kräften[²⁵⁻²⁷] getriggert werden können.

Die meisten SMPs stellen über einen Formgedächtniszyklus Dehnungen von maximal 200% zurück.[¹³] Diese scheint im Vergleich zu Formgedächtnismetallen, bei welchen Maximaldehnungen von unter 10% zurückgestellt werden, recht groß.[²⁸] Durch eine geringfügige Vernetzung konnte ein Formgedächtnispolymer auf Basis von PE synthetisiert werden, bei welchem eine Maximaldehnung von bis zu 3000% aufgegeben werden kann, was einer Verlängerung um einen Faktor 31 entspricht.[²⁹] Auch Maximaldehnungen von 1000% und 800%, welche mit niedrig vernetztem Formgedächtnisnaturkautschuk (englisch Shape Memory Natural Rubber, kurz SMNR)[³⁰] und einem SMP auf Basis von Acrylaten[³¹] erreicht werden, sind äußerst eindrucksvoll. Die aktuelle Forschung beschäftigt sich mit der Untersuchung und Optimierung anderer Eigenschaften von Formgedächtnispolymeren, welche im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

2.1.1 Energiespeicherung

Die mechanische Arbeit, welche in Form des Zusammenziehens beim Triggern freigesetzt wird, ist in der temporären Form gespeichert. Daher ergibt sich vor allem für hochgradig dehnbare SMPs eine Applikationsmöglichkeit als Energiespeicher. Anthamatten et. al. stellten 2013 eine Gleichung zur Berechnung der speicherbaren Energie eines SMPs auf. Während der E-Modul linear in die Gleichung eingeht, besteht

eine Abhängigkeit zur Dehnung zum Quadrat.^[32] Daher spielt grade die Maximaldehnung bei der Energiespeicherung mit einem Formgedächtnispolymer eine große Rolle. Es wurden zahlreiche SMPs untereinander verglichen, wobei die maximale, speicherbare Energie dieser Polymere auf $0,86 \text{ J g}^{-1}$ abgeschätzt wurde.^[32] Experimentell bestimmt wurde die gespeicherte Energie lediglich an SMNR und einem Polyimid (PI) basierten SMP. Während das PI basierte SMP ca. $0,22 \text{ J g}^{-1}$ Energie mit einem Wirkungsgrad von 31,3% speichert, kann SMNR durch die hohe Dehnbarkeit bis zu $4,88 \text{ J g}^{-1}$ speichern.^[33-34] Der Wirkungsgrad von 48,3% ist dabei ebenfalls höher als der von PI. Neben dem Einsatz als Energiespeicher ist auch eine Applikation als Energieabsorber denkbar. Untersuchungen bezüglich der Energieabsorption existieren allerdings bislang nicht.

2.1.2 Kaltprogrammierbarkeit

Nahezu alle Formgedächtnispolymere müssen vor der Programmierung auf eine Temperatur oberhalb von T_m oder T_g erhitzt werden. Die Fixierung erfolgt, im Anschluss an die Dehnung, durch eine Temperatursenkung. Es sind derzeit zwei Formgedächtnispolymere bekannt, welche unterhalb ihrer Triggertemperatur programmiert werden können. In diesem Zusammenhang wird von einer „Kaltprogrammierung“ gesprochen. Eine Variante ein kaltprogrammierbares SMP herzustellen basiert auf einer plastischen Verformung. Lin et. al. stellten 2014 ein Konzept für die Synthese eines neuartigen Formgedächtnispolymers vor.^[35] Sie additivierten epoxidierten Naturkautschuk (ENR) mit einem amorphen Phenol, welches über mehrere Zyklen hinweg reversibel plastisch verformbar ist. Bei dem zweiten kaltprogrammierbaren SMP handelt es sich um SMNR.^[30] SMNR liegt bei Raumtemperatur vollständig amorph vor. Durch eine dehnungsinduzierte Kristallisation entstehen während der Dehnung Kristalle, welche die temporäre Form fixieren. Diese Fixierung tritt nur bei geringen Vernetzungsgraden von unter 0,4% auf.^[30] Neben diesen beiden SMPs existieren bislang keine weiteren Beispiele für kaltprogrammierbare Formgedächtnispolymere.

2.1.3 Hohe Triggertemperaturen

Die Triggertemperatur von Formgedächtnispolymeren ist selten größer als 100 °C .^[13] Sogar bei metallischen Formgedächtnislegierungen werden nur in wenigen Fällen Triggertemperaturen über 200 °C erreicht.^[36] In den letzten Jahren wurden

einige Formgedächtnispolymere entwickelt, welche eine Triggertemperatur von über 200 °C besitzen.^[33,37-39] Die mögliche Applikation solcher Hochtemperaturformgedächtnispolymere wird in der Luft- und Raumfahrt gesehen.^[38] Bislang bekannte Systeme basieren auf Polyetheretherketonen (PEEK) oder Polyimiden.^[33,37-39] Dabei wird das Formgedächtnis über vergleichsweise breite Glasübergänge realisiert. Die Verwendung eines kristallinen Polymers mit einer hohen Schmelztemperatur könnte einen deutlich schmaleren Triggerbereich besitzen, da Schmelzübergänge häufig diskreter als Glasübergänge sind. Ein derartiges SMP existiert allerdings bisher nicht.

2.1.4 Mehrere Triggertemperaturen

Bei der Weiterentwicklung der Formgedächtnispolymere trat immer mehr die Fixierung von zwei oder mehr temporären Formen in den Vordergrund. ^[40-46] Hierbei können zwei grundlegende Prinzipien der Umsetzung eines sogenannten Triple-Shape-Memory oder auch Multiple-Shape-Memory Effekts unterschieden werden. Beide Konzepte basieren darauf, dass mehrere oder sehr breite Phasenübergänge vorhanden sind. Eine Möglichkeit besteht darin, die Temperatur innerhalb eines breiten Phasenübergangs nicht konstant zu erhöhen, sondern zwischenzeitlich mehrmals isotherm zu halten.^[42,45-46] Eine andere Herangehensweise stellt die Programmierung einzelner Teildehnungen dar, welche bei unterschiedlichen Temperaturen erfolgen und somit verschiedene Phasenübergänge adressieren.^[40-41,43-44] In diesem Fall ist der Triple-Shape-Memory Effekt auch unter konstanter Heizrate beim Triggern sichtbar. Ein Triple-Shape-Memory Effekt eines SMPs, welches nach einem einzelnen Programmierschritt mit einer konstanten Heizrate getriggert wird ist bislang noch nicht bekannt.

2.2 Sensor- Aktor-Systeme

Sensoren und Aktoren sind für automatisierte Prozesse unabdingbar. Dabei ist der Begriff „Sensor“ nicht klar definiert und abgegrenzt.^[47] Im Allgemeinen besitzt ein Sensor die Aufgabe ein Signal in einer für Menschen sichtbaren Darstellung oder in Form einer elektronisch auslesbaren Größe wiederzugeben.^[48-49] Der Aktor verrichtet Energie in Form von Bewegung, Kräften oder Momenten und reagiert auf das vom Sensor aufgenommene Signal.^[47] Bekannte Beispiele für Sensor- Aktor Systeme aus unserem Alltag sind Dehnstoffelemente und Bimetall-Schalter.^[50] Diese funktionieren auf dem Prinzip der Wärmeausdehnung und finden beispielsweise als Thermostat in

Heizkörpern oder als Überhitzungsschutz Anwendung.

Polymere besitzen ebenfalls die Möglichkeit ihre Eigenschaften im Sinne eines Sensors und Aktors zu ändern. Ein lange bekanntes Beispiel ist die Quellung von Polymernetzwerken in einem Lösungsmittel.^[51] Hierbei kommt es zu einer signifikanten Änderung des Volumens. Auch wenn das Polymer dafür nicht zwangsläufig vernetzt sein muss, basieren bekannte Polymergele zur Sensorik bzw. Aktorik auf Polymernetzwerken.^[52]

Prinzipiell ist auch jedes Formgedächtnispolymer ein Sensor und Aktor. Das Polymer reagiert bei der Änderung eines äußeren Signals mit einer Dehnungsrückstellung, wodurch mechanische Arbeit verrichtet wird. Die polymerbasierten Sensor-Aktor Systeme besitzen ebenso wie die oben genannten, auf thermischer Ausdehnung basierten Systeme den Nachteil, dass sie lediglich auf die veränderte Größe reagieren, aber nicht auf die Änderungsrate. Somit erhält man zwar die Information, dass eine bestimmte Temperatur überschritten wurde, nicht aber über die Heizrate, mit welcher sich der Temperatur angenähert wurde. Da es hierdurch aufgrund von thermischer Trägheit zur Überhitzung kommen kann, wurden Regelkreise zur Kontrolle von Prozessen entwickelt. Diese bestehen aus komplexen Verschaltungen von Sensoren und Aktoren.^[53] Für die Kontrolle des Aufheizvorgangs ist eine kontinuierliche Messung der Temperatur erforderlich, welche üblicherweise eine stetige externe Stromversorgung benötigt. Die Verwendung von Formgedächtnispolymeren zur Regelung eines Aufheizvorgangs ist bislang nicht möglich, da das SMP beim Triggern keine Information über die Heizkinetik liefert.

2.3 Dämpfung und Absorption von Energie

Klassische Hydraulikdämpfer/Feder-Kombinationen, wie sie beispielsweise in Kraftfahrzeug-Fahrwerken zur Anwendung kommen, können schlagartig auftretende Kräfte reduzieren und die eingebrachte Energie in Form von Wärme dissipieren.^[54] Einem ähnlichen Prinzip folgen auch Motorlager auf Elastomer-Basis, die die eingebrachte Schwingungsenergie durch eine Auslenkung in Form von Wärme an die Umgebung abgeben.^[6] Bei der Rückkehr in den Ursprungszustand wird wiederum Wärme aufgenommen. Da die aufgewendete Energie jedoch immer größer ist als die zurückgewonnene Energie, kommt es bei jedem Schwingungsspiel zur Reduzierung eines bestimmten Energiebetrags.

Ein anderes Konzept für die Energieabsorption mit Polymeren wird beispielsweise bei Stoßfängern verfolgt. Diese sind gezielt mit Sollbruchstellen versehen, welche unter Überbelastung die eingebrachte Energie durch eine plastische Verformung

dissipieren.^[55] Ein ähnliches Prinzip verfolgen auch Schockabsorber, die für den Klettersport verwendet werden. Hierbei handelt es sich um in Schlaufen verlegte und an den Schlaufenenden mit einer hoch festen Kunststofffaser vernähte Gurte. Diese Dämpfen die maximale auftretende Kraft beim Sturz durch sukzessives Zerreißen einzelner Nähte und schützen somit Seil sowie Kletterer vor einer Überbelastung beim Sturz aus größerer Höhe.^[56]

Auch in der Natur kommen energieabsorbierende Polymere vor. Beispielsweise nutzen Spinnen sogenannte „Draglines“, um schnell fliegende Insekten einzufangen oder sich selbst vor einer Überbelastung beim Absturz zu schützen.^[57] Hierbei handelt es sich um komplex aufgebaute Proteine, die der Spinnenseide hervorragende Festigkeit bei gleichzeitig hoher Elastizität geben.^[55] Alle Bemühungen ein synthetisches Material mit ähnlichen Eigenschaften herzustellen waren bislang erfolglos.

2.4 Verfestigung von Polymeren durch Orientierung

Die Erhöhung der mechanischen Kennwerte stellt eine der wichtigsten ingenieurtechnischen Veredelungen von Materialien dar. Klassische Härtungsmechanismen von Metallen, wie die Ausscheidungshärtung von Aluminium, führen zu einer Festigkeitssteigerung um einem Faktor von etwa 6, wobei die Steifigkeit sich kaum ändert.^[58] Polyethylen erfährt durch die Orientierung in einem Gelspinnverfahren eine Festigkeitssteigerung bis zu einem Faktor von 200 und eine Steifigkeitserhöhung um einen Faktor 150.^[59-61] Dies liegt in der Struktur von Polymeren begründet. Während zwischen den Polymerketten eines klassischen Thermoplasten nur sekundäre Bindungen vorhanden sind, befinden sich entlang der Kette starke, kovalente Bindungen, welche durch eine Orientierung der Makromoleküle mechanisch adressiert werden können. Die Herausforderung bei der Erzeugung eines hochorientierten Polymergefüges stellt die Relaxation dar, welche stets dem natürlichen Bestreben der Polymerkette folgt, sich zu knäueln.^[1] Der orientierte Zustand ist metastabil und muss über Kristalle fixiert werden. Eine gängige Theorie zur Orientierung von Polymeren geht davon aus, dass ein Polymer in der Schmelze ein Netzwerk aus Verschlaufungen bildet.^[62-65] Bei einer Deformation kommt es zur Orientierung der Polymerketten zwischen den temporären Verschlaufungen. Verschlaufungen sind reversibel lösbar, sodass eine Orientierung in der Schmelze aufgrund von Relaxationsvorgängen nur unter kontinuierlicher Scherung erreicht werden kann. Die Kristallisation, welche zum Fixieren der Orientierung benötigt wird, ist stark von der Temperatur abhängig. Sie erfolgt in zwei Stadien, der Keimbildung und dem Keimwachstum, weshalb sie zeitverzögert einsetzt und immer ein gewisser Grad an Relaxation stattfindet.^[66] Da die

Unterkühlung der Schmelze die Triebkraft für die Kristallisation darstellt, muss die Temperatur möglichst schnell aus dem System abgeführt werden.^[1,66-67] Dieses Problem kann einerseits apparativ über das Herstellungsverfahren bewältigt werden, andererseits ist auch die Verwendung von speziellen Polymeren möglich.

2.4.1 Verfahren zur Erzeugung hochorientierter Gefüge

Die größte Herausforderung bei Verfahren zur Erzeugung hochorientierter Gefüge ist die Wärmeabfuhr. Effizient ist dies nur bei großen Oberflächen zu Volumen-Verhältnissen möglich, weshalb sich orientierte Polymerprodukte bislang weitestgehend auf Fasern und Folien beschränken. Doch sogar eine schmelzgesponnene Faser besitzt aufgrund von Relaxationsvorgängen immer noch vergleichsweise schlechte mechanische Eigenschaften, weshalb sie teils mehrfach bei einer Temperatur zwischen T_g und T_m nachverstreckt werden muss.^[66,68-71] Um die Relaxation auszuschalten werden aufwändige Verfahren wie z.B. das Gelspinnen angewendet. Hierbei wird eine Polymerlösung versponnen und die Faser wird durch explosionsartiges Verdampfen des Lösungsmittels bei extremen Unterkühlungen gewonnen. Hierdurch setzt die Kristallisation spontan ein, allerdings beschränkt sich dieses Verfahren auf die Produktion von Fasern oder Dünnschichten.^[66,72] Bei der Herstellung einer Polymerfolie tritt ein unangenehmer Nebeneffekt auf. Dadurch, dass die kovalenten Bindungen sich entlang der Zugrichtung orientieren, existieren senkrecht zur Zugrichtung hauptsächlich sekundäre Bindungen. Daher nimmt die Festigkeit einer orientierten Folie senkrecht zur Zugrichtung drastisch ab.^[73] Um diesem entgegenzuwirken, können Lamine aus orientierten Folien hergestellt werden, welche mit einem Versatz aufeinander geschweißt oder geklebt werden.^[74] Dadurch ist es zwar möglich den Festigkeitsverlust senkrecht zur Zugrichtung zu kompensieren, für die Herstellung eines günstigen Massenproduktes ist diese Methode jedoch zu aufwändig. Aus diesem Grund wurden Verfahren entwickelt, welche durch sequenzielles oder simultanes Dehnen in zwei Richtungen quasi isotrope Festigkeitssteigerungen erreichen.^[75-76] Ein bekanntes Beispiel für eine kommerzielle Folie, welche durch ein solches Verfahren hergestellt wird, stellt biaxial orientiertes Polypropylen (BOPP) dar. BOPP zeichnet sich besonders durch gute Sauerstoffbarriere- sowie mechanische Eigenschaften, optische Transparenz und einen hohen Schrumpf beim Aufheizen aus.^[77]

2.4.2 Polymere mit geringer Relaxationsneigung

Aufgrund der Relaxation ist es mit klassischen Polymeren nicht möglich aus der Schmelze hochorientierte Gefüge in großvolumigen Probenkörpern, sogenannten Bulk-Proben, zu erzielen. Eine Bulk-Orientierung kann bislang nur unter Verwendung von flüssigkristallinen Polymeren erreicht werden, da diese wegen ihrer chemischen Struktur eine äußerst geringe Relaxationsneigung besitzen.^[78-80] Die erhofften mechanischen Eigenschaften konnten allerdings nicht gefunden werden, weshalb der kommerzielle Erfolg solcher Polymere ausblieb. Bislang existiert keine Möglichkeit die aus der Faserindustrie bekannten sehr guten Eigenschaften auf großvolumige Polymerprodukte zu übertragen.

2.5 Strategien zur Synthese von Polymernetzwerken

Eine Vernetzung ändert die thermomechanischen Eigenschaften eines Polymers. Bei vernetzten Polymeren sind die einzelnen Ketten untereinander verbunden und werden somit am Fließen gehindert. Besonders charakteristisch ist die daraus resultierende Formbeständigkeit oberhalb von T_g bzw. T_m . Ebenso sind Polymernetzwerke weniger lösungsmittelanfällig. Ein Nachteil von Polymernetzwerken ist, dass sie nur noch spanend weiterverarbeitet werden können, sobald das Netzwerk gebildet wurde.^[81]

Bekannte Beispiele aus der industriellen Anwendung vernetzter Polymere sind Warmwasserrohre aus PE und sämtliche Gummiprodukte auf Basis von NR und anderen Kautschuken.^[8,82] Während PE auch unvernetzt Anwendung findet, wird NR erst durch die Vernetzung zum Werkstoff.^[8]

Da Netzwerke nicht weiter plastisch verformt werden können, werden Elastomere nach ihrem Gebrauch in der Regel thermisch verwertet oder geschreddert und zu minderwertigen Produkten weiterverarbeitet. Daher ist das Interesse an recyclebaren Elastomeren groß. Um thermisch reprozessierbare Netzwerke zu erhalten, wurden mehrere Strategien zur Vernetzung über Verschlaufungen^[83-84], Hartsegmente^[85], welche durch eine Copolymerisation entstehen, Wasserstoffbrücken^[86-89], ionische Bindungen^[90-92] und reversible kovalente Bindungen^[16,93-95], wie z.B. Diels-Alder-Addukte, entwickelt. Netzwerke auf Basis von Diels-Alder-Addukten besitzen gute Eigenschaften, müssen aber bis zu 72 Stunden thermisch behandelt werden, um die Netzpunkte zu bilden.^[96] Ionische Netzwerke hingegen können schneller gebildet werden, leiden aber in der Regel unter einer vergleichsweise großen plastischen Verformung.^[39,97-98] Bislang wurden nur verschiedene Typen von Netzpunkten in Form von Ionen und Gegenionen untersucht. Welchen Einfluss andere Parameter, wie

beispielsweise die Programmiertemperatur, dabei besitzen, ist bisher nicht näher analysiert worden.

Die Synthese von Polymernetzwerken kann grundsätzlich auf zwei unterschiedlichen Herangehensweisen erfolgen. Eine Möglichkeit ist das Netzwerk während der Synthese des Polymers zu bilden. Die zweite Möglichkeit stellt die nachträgliche Vernetzung von Hochpolymeren dar. Spezifische Vernetzungsstrategien, welche für einzelne Polymere entwickelt wurden, werden im jeweiligen Ergebniskapitel vorgestellt.

2.5.1 Vernetzung während der Synthese

Die klassische kovalente Vernetzung kann bereits während der Polymerisation entstehen. Hierfür müssen multifunktionale Monomere als Vernetzer verwendet werden, welche im Verlauf der Polymerisation Verzweigungen und Vernetzungen bilden.^[99] Nach der Theorie von Flory und Stockmayer existiert ein Gelpunkt, bei dem das Polymer sein flüssiges Verhalten zu einem gelartigen Festkörper ändert.^[100-101] Um diesen Gelpunkt zu erreichen, muss ein gewisser Anteil an funktionellen Gruppen des Vernetzers umgesetzt werden. Wie groß dieser Anteil ist, hängt von der Funktionalität des Vernetzers f ab. Der Gelpunkt berechnet sich nach Formel 2.1.^[101]

$$\alpha_c = \frac{1}{f - 1} \quad 2.1$$

Direkt am Gelpunkt befindet sich das Polymer gerade auf der Grenze zwischen Thermoplast und Elastomer. Hierbei handelt es sich um den niedrigsten Vernetzungsgrad, welcher von hier an als kritischer Vernetzungsgrad bezeichnet wird.

2.5.2 Nachträgliche Vernetzung von Hochpolymeren

Es gibt viele Methoden um ein thermoplastisches Polymer nachträglich zu vernetzen. Das älteste bekannte Beispiel ist die Schwefelvulkanisation von Naturkautschuk. Entlang des Polymerrückgrates ist in jeder Wiederholungseinheit eine Doppelbindung vorhanden. Zwischen diesen Doppelbindungen werden unter Verwendung von Schwefel kovalente Schwefelbrücken gebildet.^[8] Der Mechanismus ist bislang nicht vollständig geklärt. Die Verwendung von reinem Schwefel erfordert sehr lange Prozesszeiten. Klassische Vernetzungssysteme enthalten deshalb neben Schwefel eine Kombinationen aus verschiedenen Beschleunigern, Zinkoxid und Stearinsäure.^[8]

Zusätzlich sind zahlreiche andere Möglichkeiten bekannt, um ein Polymer über funktionelle Substituenten, wie beispielsweise Hydroxy-^[102] oder Silanolgruppen^[103] zu vernetzen. Für reine Kohlenwasserstoffe wie PE, welche keine funktionellen Gruppen besitzen, wurde ein weiterer Weg gefunden, ein Polymernetzwerk herzustellen. Hierbei handelt es sich um die freie radikalische Vernetzung. Durch beispielsweise Bestrahlung mit energiereichen Photonen^[104] oder den Zerfall von Peroxiden^[105] entstehen Makroradikale unter Abspaltung von Wasserstoff am Polymerrückgrat. Beim Aufeinandertreffen zweier Makroradikale wird eine kovalente Bindung geknüpft, wodurch die Radikale neutralisiert werden. Bei der radikalischen Kettenreaktion stehen Spaltungs- und Vernetzungsreaktion im Gleichgewicht und es ist stark vom Polymer und anderen Parametern, wie beispielsweise der Temperatur, abhängig, welche dieser Reaktionen überwiegt.^[104,106] Während Polyethylen mit Peroxiden vernetzt werden kann, tritt bei Polypropylen an den tertiären Kohlenstoffatomen überwiegend eine sogenannte β -Spaltung auf.^[107] Bei einer Vernetzung wird das Molekulargewicht erhöht, allerdings kommt es bei der β -Spaltung zur Reduzierung des Molekulargewichtes, wodurch der entgegengesetzte Effekt erzielt wird. Tatsächlich lässt sich die radikalische Vernetzung nur auf die Minorität der Polymere anwenden, da die meisten Polymere unter Anwesenheit von Radikalen zur Spaltung neigen.^[104] Aus diesem Grund werden für den Großteil der bekannten Polymere individuelle Vernetzungsstrategien benötigt.

3 Ziel dieser Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die nachträgliche Vernetzung von Hochpolymeren, um neue Materialeigenschaften zu erhalten. Die Motivation dieses Vorgehens basiert auf der Vermutung, dass die im Stand der Technik beleuchteten Probleme durch eine Vernetzung gelöst werden können. Diese können in drei Unterpunkte unterteilt werden.

Ein Formgedächtnispolymer kann prinzipiell im Sinne eines Sensors und Aktors z.B. als Überhitzungsschutz verwendet werden. Dabei besteht jedoch das Problem, dass die Antwort in Form der Dehnungsrückstellung nicht sensitiv gegenüber der Heizrate ist. Dadurch kann es, vor allem bei hohen Heizraten, trotz des Triggers bei der gewünschten Temperatur zum Überhitzen durch thermische Trägheit kommen. Um dieses Problem zu lösen müsste der Triggervorgang heizratesensitiv sein. Eine Möglichkeit dies zu erreichen könnte darin bestehen, gegenläufige Prozesse zu nutzen, welche jeweils stark temperaturabhängig sind. Dafür bieten sich die Relaxation und die Kristallisation an. Der Relaxationsprozess beim Triggern kann durch eine Kristallisation getoppt werden. Hierfür wäre eine Kaltkristallisation während des Triggers erforderlich. Zu diesem Zweck ist es vorstellbar, ein Netzwerk aus einem kristallisationsinhibierten Polymer herzustellen, welches sich in den metastabilen Glaszustand überführen lässt. Eine zweite Variante könnten polymorphe Polymere sein, welche in einer metastabilen Kristallmodifikation kristallisiert werden können und nach der Schmelze in einer stabileren Form rekristallisieren.

Die Fähigkeit von Elastomeren zur Reduzierung auftretender Kräfte durch eine Deformation ist beispielsweise vom Bungee-Springen bekannt. Hierbei kommt es allerdings zu einer oszillierenden Belastung, welche für andere Anwendungen, wie etwa dem Klettersport, gefährlich ist. Daher soll an einer Strategie gearbeitet werden, um die mechanische Energie, ähnlich wie mit einem Elastomer, zu dämpfen, diese aber nicht wieder gummi-elastisch an die Umgebung zurückzugeben. Hierfür könnten sich kaltprogrammierbare Formgedächtnispolymere eignen. Da die mechanische Energie in der temporären Form gespeichert bleibt, könnte somit die elastische Reflektion dieses Energieeintrags unterbunden werden. Als Ausgangsmaterial eignen sich prinzipiell kristallisationsinhibierte Polymere.

Die hervorragenden mechanischen Eigenschaften von Polymerfasern sind unumstritten. Allerdings lassen sich diese auch nur auf Produkte mit einem großen Oberflächen- zu Volumenverhältnis, wie beispielsweise Folien, übertragen. Um die bekannten Eigenschaften von orientierten Polymeren auch auf große Probenkörper übertragen zu können, wäre es unter Umständen möglich die Vernetzung zu nutzen, um die Relaxation zu verhindern. Besonders Interessant wäre dieses Konzept für Polymere, welche bereits als Schmelzgesponnene Faser gute mechanische Eigenschaften besitzen.

Als geeignete Kandidaten, um diese Ziele zu verfolgen, wurden Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), isotaktisches Polypropylen (iPP), syndiotaktisches Polypropylen (sPP), Polybuten-1 (PB-1), Polyamid 6 (PA6), Polyamid 11 (PA11), Polyether-Block-Amid (PEBA), Polyethyloxazolin (PEtOx), Chloropren-Kautschuk (CR) sowie Polymethylmethacrylat (PMMA) ausgewählt. Bevor die Untersuchung auf die gewünschten Eigenschaften jedoch erfolgen konnten, mussten diese Polymere zunächst vernetzt werden. Allerdings existieren nur für zwei der genannten Kunststoffe bereits effiziente Vernetzungsverfahren. Aus diesem Grund besteht die Hauptaufgabe dieser Arbeit zunächst in der Entwicklung neuer Strategien um Polymere effizient vernetzen zu können.

4 Materialien und Analysemethoden

Im Folgenden werden die für die Vernetzung benötigten Chemikalien und die verwendeten Polymere vorgestellt. Zudem wird beschrieben, wie die Netzwerke synthetisiert und anschließend analysiert wurden.

4.1 Chemikalien

Zur Synthese der Polymernetzwerke werden unterschiedliche Chemikalien benötigt. Die verwendeten Verbindungen und deren Reinheit sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Alle Chemikalien wurden mit der angegebenen Reinheit ohne eine weitere Aufreinigung verwendet.

Tabelle 4.1: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Abkürzung	Reinheit [%]	Zulieferer
2,2,4-Trimethylhexamethylenediamin	THDA	99	Sigma-Aldrich
Dicumylperoxid	DCP	98	Sigma-Aldrich
Glycidylmethacrylat	GMA	97	Sigma-Aldrich
Magnesiumoxid	MgO	97	AppliChem
Maleinsäureanhydrid	MA	99	Fluka
Phthalsäureanhydrid	PA	99	Acros Organics
Stearinsäure	StAc	99	Fluka
Tetraglycidyl-4,4-diaminodiphenylmethan	TGDDM	99	Sigma-Aldrich
Tetramethylthiuramdisulfid	TMTD	97	Alfa-Aesar
Triallylisocyanurat	TAIC	98	Sigma-Aldrich
Zinkoxid	ZnO	99,5	VWR International
Zinkoxid Nanopartikel	nZnO	99	Nano Tek

4.2 Polymere

Um die weiterführenden Ziele dieser Arbeit verfolgen zu können wurden neue Synthesestrategien zur Herstellung von Polymernetzwerken entwickelt. Als Rohmaterial eignen sich kristallisationsinhibierte sowie polymorphe Polymere. Als kristallisations-

inhibiert gelten Polyethylenterephthalat (PET), Polyether-Block-Amide (PEBA) und Chloropren-Kautschuk (CR). Bei den polymorphen Polymeren, welche im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kommen, handelt es sich um Polybutylenterephthalat (PBT), syndiotaktisches Polypropylen (sPP), isotaktisches Polypropylen (iPP), isotaktisches Polybuten-1 (PB-1), Polyamid 6 (PA6) und Polyamid 11 (PA11). Das verwendete sPP besitzt eine geringe Stereoregularität von 78% rrrr-Pentaden.^[108] Ein sPP mit dieser Stereoregularität ist ebenfalls kristallisationsinhibiert.^[109-110] Zusätzlich werden zwei weitere Polymere verwendet. Hierbei handelt es sich um Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polyethyloxazolin (PEtOx). Die interessante Eigenschaft von PMMA ist die Mischbarkeit mit vielen anderen Polymeren. Bei PEtOx ist bekannt, dass es langsam aus einer wässrigen Lösung kristallisiert.^[111] Hierbei ist fraglich, ob die Kristallisation auch dehnungsinduziert erfolgen kann. Eine Übersicht der verwendeten Polymere ist in Tabelle 4.2 dargestellt. Das verwendete PEtOx ist ein Produkt von Alfa Aesar. Bei dem verwendeten CR handelt es sich um einen Mercaptan modifizierten Produkttyp.

Tabelle 4.2: Verwendete Polymere.

Polymer	Handelsname	T_g [°C]	T_m [°C]	M_w [g mol ⁻¹]	PDI [-]
PET	Arnite D02 300	75**	251**	52.000 ^[112]	2,2 ^[112-113]
PBT	Crastin S600F10	55***	225**	81.000*	2,2*
iPP	Novolen 1100 H	-10 ^[114]	169**	400.000 ^[115]	5 ^[115]
sPP	EOD 96-30	-2**	129**	180.000 ^[116]	2,5 ^[116]
PB-1	Vestolen BT3000	-20 ^[5]	128**	725.000*	5*
PA6	Ultramid B3	49***	225**	180.000 ^[117]	k. A.
PA11	Rilsan BMN0 TLD	41***	184**	k. A.	k. A.
PMMA	Plexiglas	110**	-	k. A.	k. A.
CR	Neopren WHV 100	-39**	40**	k. A.	k. A.
PEBA	PEBAX 2533	k. A.	13**, 139**	k. A.	k. A.
PEtOx	-	75***	-	500.000*	3*

*Angabe des Herstellers, **Bestimmung mittels DSC, ***Bestimmung mittels DMA, k. A. = keine Angabe

4.3 Netzwerksynthese

Für die Synthese der Netzwerke wurden die Polymere mit den Vernetzer-Reagenzien vermischt. Dies erfolgte in den meisten Fällen in einem Doppelschneckenextruder (Xplore, DSM-Research) mit einem Fassungsvermögen von 5 cm³. Dafür wurde eine Schneckendrehzahl von 120 U min⁻¹ eingestellt. Es besteht die Möglichkeit, die

Polymerschmelze über einen Bypass zurückzubefördern. Da Chloropren-Kautschuk nicht im Extruder verarbeitet werden konnte, wurde hierfür eine beheizbare Doppelwalze (Bühler & Co.) zum Einbringen des Vernetzers verwendet. Die Vernetzung der Proben erfolgte durch Pressen des mit dem Vernetzer durchmischten Polymers in einer Heizpresse (Paul-Otto-Weber) zwischen zwei Stahlplatten. Hierfür wurden rechteckige Formen und ein Überschuss an Polymer verwendet, um zu gewährleisten, dass die Form vollständig ausgefüllt wird und keine thermische Oxidation im Inneren stattfinden kann. Um ein Anheften des Polymers an den Stahlplatten zu vermeiden, wurde ein Teflon beschichtetes Glasfasergewebe zwischen Stahlplatte und Polymer gelegt. Das genaue Vorgehen zur Synthese der Netzwerke wird jeweils exemplarisch an einem Beispiel beschreiben. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich dabei immer auf die Masse des reinen Polymers.

Funktionalisierung von Polyolefinen mit tertiären C-Atomen

Die Vernetzung von iPP, sPP und PB-1 erforderte zunächst eine Funktionalisierung mit MA. Hierfür wurden 72 mg DCP (entspricht 2 Gew.-%) und 144 mg MA (entspricht 4 Gew.-%) in 20 ml Aceton in einem 250 ml Becherglas gelöst. Im Anschluss daran wurden 3,6 g Polymergranulat hinzugefügt und das Aceton unter ständigem Rühren abgedampft. Dabei wurde besonders darauf geachtet, dass möglichst keine Chemikalienrückstände an der Behälterwand zurückbleiben. Durch nachträgliches Einwiegen des mit den Chemikalien benetzten Polymers wurde sichergestellt, dass ein relativer Fehler von weniger als 10 % bezüglich der Chemikalieneinwaage resultierte. Das umhüllte Granulat wurde in den 200 °C heißen Extruder gefüllt und für 120 Sekunden im Bypass-Modus durchmischt. Daraufhin erfolgte die Zugabe weiterer Vernetzungsreagenzien, welche zu einer kovalenten oder ionischen Vernetzung führen.

Kovalente Vernetzung von Polyolefinen mit tertiären C-Atomen

Für die kovalente Vernetzung von iPP, sPP und PB-1 wurden dem noch im Extruder befindlichen, mit MA funktionalisierten Polymer eine Mischung aus 72 mg GMA (entspricht 2 Gew.-%), 72 mg TMTD (entspricht 2 Gew.-%) und 180 mg ZnO (entspricht 5 Gew.-%) über einen Hopper hinzugegeben. Es folgte eine Homogenisierung über einen Zeitraum von 120 Sekunden. Im Anschluss daran wurde die Mischung aus dem Extruder über das Bypass-Ventil abgelassen. Das Extrudat wurde für 40 Minuten bei 180 °C in der Heizpresse mit einer Anpresskraft von 30 kN vernetzt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Heizung der Presse deaktiviert, sodass eine langsame Abkühlung auf

Raumtemperatur erfolgte. Bis zum Erreichen von Raumtemperatur verging in etwa eine Stunde.

Ionische Vernetzung von Polypropylenen

Um iPP und sPP ionisch zu vernetzen wurden dem mit MA funktionalisierten Polymer, welches sich noch im Extruder befand, 720 mg ZnO (entspricht 20 Gew.-%) und 36 mg StAc (entspricht 1 Gew.-%) über den Hopper hinzugefügt. Auch hier wurde für weitere 120 Sekunden durchmischt, bevor das Extrudat entnommen wurde. Die Vernetzung erfolgte bei 180 °C für 40 Minuten in der Heizpresse mit einer Anpresskraft von 30 kN. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Heizung der Presse deaktiviert, sodass eine langsame Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte. Wie bei der kovalenten Vernetzung von iPP und sPP dauerte dies ca. eine Stunde.

Endgruppenvernetzung aromatischer Polyester

Um PET und PBT zu vernetzen wurden zunächst 150 mg PA (entspricht 3 Gew.-%) und 150 mg TGDDM (entspricht 3 Gew.-%) in 20 ml Aceton in einem 250 ml Becherglas gelöst. Im Anschluss daran wurden 5 g Polymergranulat hinzugefügt und das Aceton unter ständigem Rühren abgedampft. Auch hier musste darauf geachtet werden, dass so wenig wie möglich Chemikalienrückstände an der Behälterwand zurückbleiben. Durch nachträgliches Einwiegen des mit den Chemikalien benetzten Polymers wurde sichergestellt, dass ein relativer Fehler von weniger als 10 % bezüglich der Chemikalien-einwaage resultierte. Das benetzte Polymer wurde in den aufgeheizten Extruder gefüllt. Dabei betrug die Temperatur für PET 270 °C und für PBT 250 °C. Das Bypass-Ventil des Extruders wurde von Beginn an in die Auslassstellung gebracht, sodass das Polymer nach einer kurzen Homogenisierung mit einer Verweilzeit von ca. 30 Sekunden den Extruder bereits wieder verließ. Das Extrudat wurde im Anschluss bei 270 °C für PET und bei 250 °C für PBT über einen Zeitraum von 10 Minuten mit einer Anpresskraft von 30 kN vernetzt. Nach Ablauf der Vernetzungszeit wurden die Proben unter kaltem Wasser abgeschreckt.

Vernetzung von Polyamiden

Für die Vernetzung von PA6 und PA11 wurden 150 mg TGDDM (entspricht 3 Gew.-%) in 20 ml Aceton in einem 250 ml Becherglas gelöst. Im Anschluss daran wurden 5 g Polymergranulat hinzugefügt und das Aceton unter ständigem Rühren abgedampft. Wieder wurde darauf geachtet, dass nur wenige Chemikalienrückstände an der

Behälterwand zurückbleiben. Durch nachträgliches Einwiegen des mit TGDDM benetzten Polymers wurde sichergestellt, dass ein relativer Fehler von weniger als 10 % bezüglich der Chemikalieneinwaage resultierte. Das benetzte Granulat wurde in den Extruder gefüllt (250 °C für PA6, 200 °C für PA11). Ähnlich wie bei PET und PBT wurden die Polyamide nach einer kurzen Homogenisierung von ca. 30 Sekunden bereits entnommen und in mit 30 kN in Form gepresst und über einen Zeitraum von 10 Minuten vernetzt. Für beide Polyamide wurde eine Temperatur von 250 °C verwendet. Nach der Vernetzung wurden die Proben unter kaltem Wasser abgekühlt.

Vernetzung von PMMA

Die Vernetzung von PMMA erfolgte unter Verwendung von THDA. Hierfür wurden 5 g PMMA bei einer Temperatur von 160°C in den Extruder gefüllt und mittels Bypass durchmischt. Anschließend wurden 182 µl THDA (entspricht 3,5 Gew.-%) mit einer Pipette auf die Polymerschmelze am Einlass des Extruders getropft und es wurde für weitere 120 Sekunden gemischt. Das Extrudat wurde für 60 Minuten bei 160 °C mit einer Anpresskraft von 30 kN vernetzt. Die Probe wurde nach Ablauf dieser Zeit unter kaltem Wasser gekühlt, bis sie Raumtemperatur erreichte.

Coagenz unterstützte radikalische Vernetzung

Die Vernetzung von PEBA und PEtOx erfolgte radikalisch mit DCP unter Zuhilfenahme von TAIC. Für PEBA wurden 25 mg DCP (entspricht 0,5 Gew.-%) und 300 mg TAIC (entspricht 6 Gew.-%), für PEtOx 20 mg DCP (entspricht 0,4 Gew.-%) und 150 mg TAIC (entspricht 3 Gew.-%) in jeweils 20 ml Aceton in einem 250 ml Becherglas gelöst. Im Anschluss daran wurden 5 g Polymergranulat hinzugefügt und das Aceton unter ständigem Rühren abgedampft. Dabei wurde wie bereits bei den anderen, ähnlich durchgeführten Verfahren darauf geachtet, dass möglichst keine Chemikalienrückstände an der Behälterwand zurückbleiben. Durch nachträgliches Einwiegen des mit den Chemikalien benetzten Polymers wurde erneut sichergestellt, dass ein relativer Fehler von weniger als 10 % bezüglich der Chemikalieneinwaage resultierte. Das benetzte Granulat wurde in den Extruder gefüllt, wobei eine Temperatur von 180 °C für das PEBA und von 160 °C für das PEtOx eingestellt wurde. Nach einer Homogenisierung von ca. 30 Sekunden wurde das Extrudat entnommen und bei 180 °C für PEBA bzw. 160 °C für PEtOx für 30 Minuten in der Heizpresse mit einer Anpresskraft von 35 kN vernetzt. Danach wurden die Proben aus der Heizpresse entnommen und im Abzug auf Raumtemperatur abgekühlt, was in etwa 15 Minuten dauerte.

Vernetzung von CR

Die Vermischung von CR mit dem Vernetzer erfolgte durch wiederholtes mastizieren auf der beheizten Walze bei 70 °C. Dafür wurden 6 g CR zunächst auf eine Dicke von ca. 1 mm ausgewalzt. Anschließend wurden 24 mg TMTD (entspricht 0,4 Gew.-%) und 120 mg MgO (entspricht 2 Gew.-%) auf dem CR verteilt. Durch Falten und erneutes Walzen konnte nach 20 Wiederholungen eine homogene Durchmischung erreicht werden. Die Vernetzung erfolgte bei 150 °C in der Heizpresse mit einer Anpresskraft von 50 kN über einen Zeitraum von 30 Minuten. Nach der Vernetzung wurde die Probe entnommen und unter Wasser gekühlt.

4.4 Thermische und mechanische Analyse

Um die synthetisierten Polymernetzwerke zu untersuchen wurden thermische und mechanische Analyseverfahren verwendet. Zur Bestimmung der Glasübergangs- und Schmelztemperatur sowie der Kristallinität wurde die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC 2910, TA Instruments) verwendet. Die Probeneinwaage betrug wenn möglich 10 ± 2 mg, welche in Aluminiumtiegel mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K min^{-1} vermessen wurden. Die Kristallinität X_c berechnet sich nach Formel 4.1 aus dem Verhältnis der gemessenen Schmelzenthalpie ΔH_m zur Gleichgewichtschmelzenthalpie ΔH_m^0 , wobei ΔH_m^0 aller verwendeten Polymere aus der Literatur bekannt ist (siehe Tabelle 4.3).^[1,118]

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} 100\% \quad 4.1$$

Da es durch die Zugabe von Vernetzer-Chemikalien zu einer Verdünnung des Polymers kommt muss die Schmelzenthalpie auf die Polymermasse normiert werden, um die tatsächliche Kristallinität des Polymers $X_{c,\text{Polymer}}$ bestimmen zu können. Der Faktor, um den sich die Kristallinität erhöht ist das Verhältnis aus der Gesamtmasse m_{gesamt} zur reinen Polymermasse m_{Polymer} (Gleichung 4.2).

$$X_{c,\text{Polymer}} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \frac{m_{\text{gesamt}}}{m_{\text{Polymer}}} 100\% \quad 4.2$$

Um zu überprüfen, ob eine erfolgreiche Vernetzung stattgefunden hat, wurde die dynamisch-mechanische Analyse (DMA 2980, TA Instruments) verwendet. Eine erfolgreiche Vernetzung wurde angenommen, wenn der E-Modul des Polymers sich oberhalb der Schmelztemperatur nicht signifikant ändert. Es wurden Proben der Maße

10 mm × 4 mm × 1 mm (L × B × D), eine Vorkraft von 0,01 N mit einer Frequenz von 1 Hz sowie eine Amplitude von 10 µm aufgegeben und eine Heizrate von 5 K min⁻¹ eingestellt. Bei Temperaturen größer als 200 °C wurde der Probenraum zusätzlich mit Stickstoff inertisiert, um einer möglichen thermischen Oxidation vorzubeugen. Allerdings kann die Anwesenheit von Sauerstoff während der Messung trotz kontinuierlicher Spülung mit Stickstoff nicht ausgeschlossen werden. Hierdurch kommt es möglicherweise zu einer geringfügigen thermischen Oxidation, welche einen Einfluss auf die E-Modul-Temperatur-Verläufe haben könnte.

Tabelle 4.3: Daten zur Bestimmung der Kristallinität X_c und des Netzkettenmolekulargewichts M_c .

Polymer	ΔH_m^0 [J g ⁻¹]	$\rho(T)$ [g cm ⁻³]	M_n [g mol ⁻¹]
PET	136 ^[119]	1,18 (270 °C)	23.500 ^[113]
PBT	145 ^[120]	1,20 (250 °C)	37.000*
iPP	209 ^[121]	0,77 (170 °C)	80.000 ^[115]
sPP	190 ^[77]	0,77 (160 °C)	72.000 ^[116]
PB-1	135 ^[122]	0,79 (160 °C)	145.000*
PA6	230 ^[123]	1,18 (230 °C)	k. A.
PA11	226 ^[124]	1,20 (190 °C)	k. A.
PEtOx	-	1,07 (160 °C)	167.000*
CR	96 ^[125]	1,23 (25 °C)	k. A.
PMMA	-	1,11 (180 °C)	k. A.

*Angabe des Herstellers, k. A. = keine Angabe

Da der Verlauf des E-Moduls über die Dehnung eines Elastomers nicht linear ist, werden Modelle beispielsweise „Neo-Hook“ oder „Mooney-Rivlin“ verwendet. Diese Modelle dienen der Bestimmung des Schubmoduls G . Der Schubmodul steht nach dem affinen Netzwerkmodell im antiproportionalen Zusammenhang mit der mittleren Länge der Polymerketten zwischen zwei Netzpunkten mit einem Netzkettenmolekulargewicht M_c (vgl. Gleichung 4.5). Für uniaxiale Zugbelastungen kann der Schubmodul mithilfe der materialspezifischen Querkontraktionszahl ν als Funktion des E-Moduls dargestellt werden. Somit ist es möglich M_c anhand des E-Moduls abzuschätzen.^[6] An einigen Stellen wird das Netzkettenmolekulargewicht mit der DMA nach der Mooney-Rivlin-Methode in der Schmelze berechnet.^[6,126-127] Die Mooney-Rivlin Gleichung ist über einen größeren Dehnungsbereich gültig und liefert somit bessere Approximationen für Dehnungen größer als 50%.^[126] Dies erfordert die Bestimmung der Mooney-Rivlin-Konstanten nach Gleichung 4.6. Hierfür wurde das Netzwerk auf eine Temperatur

größer T_m aufgeheizt und anschließend eine Kraft-Verlängerungskurve mit einer Kraframpe von $0,001 \text{ N min}^{-1}$ aufgezeichnet. Die reduzierte Spannung $\sigma (\lambda - \lambda^{-2})^{-1}$ wurde gegen das reziproke Verstreckverhältnis λ^{-1} aufgetragen, woraus eine Gerade im zulässigen Bereich bei Dehnungen zwischen 50% und 200% resultiert.^[6,128] λ berechnet sich aus dem Verhältnis von Dehnlänge zu Ausgangslänge nach Gleichung 4.4. Aus der Geradengleichung wurden die Mooney-Rivlin-Konstanten $2C_1$ und $2C_2$ bestimmt. Während die Konstante $2C_2$ einen qualitativen Eindruck über die Anzahl an Trapped-Entanglements und die Molmassenverteilung vermittelt, steht die Konstante $2C_1$ im direkten Zusammenhang mit dem Schubmodul G . Um den Einfluss von Trapped Entanglements und anderer Netzwerkdefekte zu berücksichtigen, welche keinen mechanischen Beitrag bei der Deformation leisten, wurde die Loose-Ends-Korrektur von Flory angewendet, woraus sich letztendlich Formel 4.7 ergibt.^[6,129] Die Dichten der Schmelze von PET^[130], iPP^[131], PB-1^[131], PA6^[132] und PMMA^[133] wurden nach den Gleichungen 4.8 und 4.12 berechnet (T in „°C“). Es wurde angenommen, dass die Dichten in der Schmelze von PET und PBT gleich sind. Ebenso wurde mit iPP und sPP sowie PA6 und PA11 verfahren. Die Dichte von PEtOx wurde durch eine lineare Extrapolation aus Literaturdaten bei höheren Drücken bestimmt.^[134] Für PEBA wurde eine Dichte von 1 g cm^{-3} in der Schmelze angenommen. Die Dichte von CR wurde mit einem Pyknometer bei Raumtemperatur zu $1,23 \text{ g cm}^{-3}$ bestimmt. Hierbei wurde angenommen, dass die Dichte bei 30 °C gleich ist. Die Schmelzdichten sind in Tabelle 4.3 zu finden. Das zahlenmittlere Molekulargewicht wurde, wenn möglich, Literatur- bzw. Herstellerangaben entnommen (siehe Tabelle 4.3). Für die Berechnung des Netzkettengewichtes nach Gleichung 4.5 wird die Poissonzahl benötigt. Für PET wurde eine Poissonzahl von 0,33 verwendet.^[135-137] Die Poissonzahl von PMMA beträgt 0,49.^[138] Für die restlichen Polymere wurde eine Poissonzahl von 0,5 angenommen.^[139]

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad 4.3$$

$$\lambda = \frac{l}{l_0} = \varepsilon + 1 \quad 4.4$$

$$G = E \frac{1}{2(1 + \nu)} = \frac{\rho(T)RT}{M_c} \quad 4.5$$

$$\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})} = 2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda} \quad 4.6$$

$$2C_1 = G = \rho(T)RT \left(\frac{1}{M_c} - \frac{2}{M_n} \right) \quad 4.7$$

$$\rho_{iPP}(T) = 0,862 \exp(-6,7 \cdot 10^{-4} T) \quad 4.8$$

$$\rho_{PET}(T) = 1,39 - 7,82 \cdot 10^{-4} T \quad 4.9$$

$$\rho_{PB-1}(T) = 0,876 \exp(-6,21 \cdot 10^{-4} T) \quad 4.10$$

$$\rho_{PA6}(T) = 1,316 \exp(-4,7 \cdot 10^{-4} T) \quad 4.11$$

$$\rho_{PMMA}(T) = 1,223 - 5,29 \cdot 10^{-4} T - 0,507 \cdot 10^{-6} T^2 \quad 4.12$$

Die mechanischen Eigenschaften wurden mit einer Zugprüfmaschine (3343, Instron) charakterisiert. Es wurden quaderförmige Probenkörper verwendet, wobei die Maße je nach Vorbehandlung variierten. Die Ergebnisse werden in einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm dargestellt. Diese Größen sind normiert, weshalb auch Proben unterschiedlicher Dimensionen quantitativ vergleichbar sind. Die Prüfgeschwindigkeit wurde an die jeweilige Probe angepasst und wird im Folgenden separat bei jeder Spannungs-Dehnungs-Kurve angegeben. Die Bestimmung der verrichteten mechanischen Arbeit erfolgte durch Integration nach Formel 4.13.^[140] Um eine Vergleichbarkeit mehrerer Messungen zu erreichen wurde die Energie auf die Probenmasse normiert.

$$W = V \int \sigma d\varepsilon \quad 4.13$$

Zur exakten Bestimmung des komplexen E-Moduls wurde die DMA verwendet. Die Amplitude wurde dabei stets so gewählt, dass sie einer Dehnung von 0,1 % entspricht. Um zu gewährleisten, dass die benötigte Antriebskraft der Klemme stets kleiner als die Vorkraft ist, wurde ein Force Track von 120% aufgegeben. Die verwendete Frequenz betrug auch hier 1 Hz. Bei der Bestimmung der mechanischen Kennwerte muss ein Fehler beim Ablesen der Probendimensionen mit dem Messschieber oder der Mikrometerschraube eingeräumt werden. Dieser beläuft sich auf schätzungsweise 0,02 mm für die Mikrometerschraube und 0,1 mm für den Messschieber.^[141] Bei der Zugprüfung tritt ein weiterer Fehler auf, welcher sich auf die nicht DIN-konforme

Probengeometrie zurückführen lässt. Da solche Proben standardmäßig keinen konstanten Querschnitt besitzen und sich dieser zu den Enden hin vergrößert, ist jedoch eher mit einer negativen Abweichung vom Realwert zu rechnen.^[58]

Um das Dämpfungsverhalten von vernetztem sPP beschreiben zu können, wurde ebenfalls die Zugprüfapparatur verwendet. Dazu wurde die obere Klemme zur Kraftaufnahme verwendet, um den Kraft-Zeit-Verlauf von Fallversuchen darstellen zu können. Die Zeitauflösung betrug dabei 20 ms. Für einen Vergleich unterschiedlicher Materialien wurden Proben mit genau 25 mm Länge und einem Querschnitt von 2 mm² eingespannt und mit einem angehängten Gewicht von 300 g aus der Höhe der oberen Klemme fallen gelassen. Als Vergleichsmaterialien wurden ein energie-elastisches und ein klassisch entropie-elastisches Material ausgewählt. Dabei handelte es sich um eine Angelschnur aus Nylon (Carp Zoom) und ein handelsübliches Gummiband ($M_c \cong 14.000 \text{ g mol}^{-1}$ bestimmt nach der Mooney-Rivlin-Methode). Um größere Fallhöhen aufgeben zu können wurde am unteren Ende einer Probe von 10 mm Länge ein Mitnehmer (180 g) befestigt, welcher durch den freien Fall eines auf Schienen geführten Gewichts (380 g) belastet wurde. Das Gewicht wurde mit Kugellagern an polierten Führungsstangen befestigt, um Reibungswiderstände zu minimieren. Da diese dennoch nicht ausgeschlossen werden können, wurden die Ergebnisse nur untereinander verglichen. Auf diesem Wege konnten Fallhöhen von bis zu 900 mm realisiert werden. Die Maximaldehnungen und Dehnraten, welche aus den Versuchen resultierten, wurden mittels einer Videoanalyse ausgewertet. Mit der Kamera konnten Videos mit 420 Bildern pro Sekunde in einer Auflösung von 224 × 168 Pixeln aufgenommen werden, was in etwa einem Bild alle 2,4 ms entspricht. Diese Videos wurden digital mit einem Vektorgrafikprogramm ausgewertet.

4.5 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse wurde verwendet um Informationen über die Kristallstruktur sowie über die Morphologie zu erhalten. Durch die Wechselwirkung von Photonen mit optischen Gittern ist es möglich die kristalline Struktur eines Materials zu bestimmen. Die Welle interferiert mit dem Gitter konstruktiv, wenn die Bragg-Gleichung erfüllt ist (siehe Formel 4.14).^[142-143]

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad 4.14$$

Der Bragg-Winkel θ in dem die Photonen mit einer Wellenlänge λ gebeugt werden ist charakteristisch für den Netzebenenabstand d . n ist ein ganzzahliges Vielfaches. Die Intensität eines Reflexes steht im direkten Zusammenhang mit der Kristallinität und die Form des Peaks ist abhängig von der Anzahl an Netzebenen in den Kristallen. Aus der Halbwertsbreite (englisch Full Width at Half Maximum, kurz *FWHM*) eines Peaks kann somit über die Scherrer-Gleichung ein Zusammenhang mit der Kristallitdimension hergestellt werden. Ist der dimensionslose Scherrer-Formfaktor K bekannt, so kann die Kristallgröße w rechnerisch bestimmt werden. Eine Abschätzung ist auch ohne exakte Berechnung möglich, denn mit steigender Kristallitgröße muss der Reflex nach Formel 4.15 immer schmaler werden. Ein amorphes Polymer streut nur statistisch, woraus sich ein breiter, wenig intensiver Reflex ergibt, der sogenannte Halo.^[144-146]

$$FWHM = \frac{K \lambda}{w \cos \theta} \quad 4.15$$

Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung wurde eine Kupferanode ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) mit integrierter Montel-Optik (I μ S, Incoatec GmbH) bei 50 kV und 0,6 mA betrieben. Die Bildgebung erfolgte mit einem Flächendetektor (VANTEC-2000, Bruker AXS) im Probenabstand von 13,25 cm für iPP und sPP und 4,6 cm für PET und PBT. Die Beugungswinkel wurden mit Silberbehenat kalibriert und ein einzelnes Bild über einen Zeitraum von ca. 900 s akkumuliert.

Die Einheitszelle eines Polymerkristalls kann eine komplexe Gestalt annehmen. Das Gitter besitzt die Gitterkonstanten a , b , c und ggf. verzerrte Raumwinkel α , β und γ . Die in dieser Arbeit auftretenden Kristallmodifikationen sind aus der Literatur bekannt. iPP und sPP kristallisieren aus der Schmelze in einer Helix-Modifikation, welche im Fall von iPP als α -Modifikation (tgtg-Helix) und bei sPP als Form 1 (ttgg-Helix) bekannt ist.^[147-148] Neben diesen Kristallmodifikationen tritt im Verlauf dieser Arbeit für sPP eine weitere Phase auf, welche durch Dehnung von amorphem sPP bei Raumtemperatur entsteht.^[110] Hierbei handelt es sich um eine Mesophase.^[149] Diese trans-planare Mesophase ist metastabil und wandelt ab einer Temperatur von ca. 90 °C in die stabilere Form 1 um.^[110]

Tabelle 4.4: Parameter der auftretenden Phasen.

Polymer	Phase	Konformation	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
PET ^[150]	-	t*	4,6	5,9	10,8	99	118	112
PBT ^[151-152]	α	gtg*	4,8	6,0	11,6	100	115	114
PBT ^[153]	meso	gtg*	-	-	11,7	-	-	-
iPP ^[148]	α	tgtg	6,7	20,8	6,5	90	99,6	90
sPP ^[149]	meso	tttt	-	-	5,1	-	-	-

*Konformation der Glykol-Sequenz

Bei PET existiert bisher nur eine bekannte Kristallmodifikation. In dieser liegt die Glykol-Sequenz in der trans-Konformation vor. PBT kristallisiert aus der Schmelze in der α -Modifikation, bei welcher die Glykol-Sequenz in einer gtg-Konformation angeordnet ist. Ähnlich wie bei sPP existiert eine mesophase, welche durch das Verstrecken von abgeschreckten PBT-Proben unterhalb von T_g erzeugt werden kann. Diese liegt smektisch vor, besitzt aber eine große Ähnlichkeit zur α -Modifikation.^[152-153] Unter Temperaturerhöhung tritt eine sukzessive Umwandlung der smektischen Phase in die α -Modifikation auf.^[153] Die Gitterparameter aller auftretenden Modifikationen sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Zur Untersuchung der Kristallit-Orientierung ϑ von unter Dehnung kristallisiertem PET wurde die Methode nach Wilchinsky verwendet.^[154] Da die Einheitszelle von PET triklin ist, befinden sich nach einer Dehnung nicht zwangsläufig alle Äquatorreflexe auf einer Linie. Nur wenn der Kristall perfekt parallel zur Zugrichtung steht, verlaufen sie entlang des Äquators. Die Verschiebung der Kristallreflexe muss mit der Geometrie der Einheitszelle korrigiert werden, um die exakte Kristallorientierung bestimmen zu können. Die hierfür benötigten Wilchinsky-Parameter berechnen sich aus der Zellgeometrie (für PET $A = 0,8786$, $B = 0,7733$ und $C = 0,3481$).^[155]

$$\cos^2 \vartheta = 1 - A \cos^2 \phi_{010} - B \cos^2 \phi_{\bar{1}10} - C \cos^2 \phi_{100} \quad 4.16$$

Mit dem Wert ϑ kann die Abweichung der Kristallorientierung vom Idealfall angegeben werden. Bei einer vollständigen Orientierung befinden sich alle Äquatorreflexe senkrecht zur Zugrichtung und es ergibt sich ein Wert von $\vartheta = 0$.

4.6 Bestimmung von Formgedächtniseigenschaften

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Synthese von Polymernetzwerken. Da jedes Polymernetzwerk aufgrund der Entropie-Elastizität einen Formgedächtniseffekt besitzt, welcher über die Glas- oder Schmelztemperatur geschaltet werden kann, wurden die Formgedächtniseigenschaften der Netzwerke charakterisiert.^[13] Ein Formgedächtnis-Zyklus besteht aus drei Schritten. Er beginnt mit der Verformung der permanenten Form in eine temporäre Form, welche vorübergehend fixiert wird. Dieser Vorgang wird als „Programmierung“ bezeichnet. Die Fixierung des metastabilen Zustandes kann entweder durch Kristallisation oder durch „Einfrieren“ der Konformation unterhalb von T_g erfolgen. Die Rückkehr in die permanente Form, zum Beispiel durch Temperaturerhöhung, wird als „Triggern“ bezeichnet. Grundsätzlich können zwei unterschiedliche Programmiermethoden unterschieden werden. Die meisten Formgedächtnispolymere müssen vor der Dehnung auf eine Temperatur von $T_{\text{prog}} > T_m$ (bzw. $T_{\text{prog}} > T_g$) erhitzt werden. Die Fixierung der Dehnung muss durch Abkühlen erfolgen. In diesem Zusammenhang wird in dieser Arbeit von einer „Heißprogrammierung“ gesprochen. Ein dehnungsinduziert kristallisierbares Polymer wie Shape Memory Natural Rubber bietet das Potenzial die Dehnung ohne einen Abkühlvorgang zu fixieren, da bei einer Temperatur von $T_{\text{prog}} < T_m$ programmiert werden kann.^[30] Erfolgt die Programmierung bei einer Temperatur von $T_{\text{prog}} < T_{\text{trig}}$ wird dies als „Kaltprogrammierung“ bezeichnet. Ein Schema der zyklischen Programmierweisen ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Mit der Absicht, unterschiedliche Formgedächtnispolymere vergleichen und die Güte des Formgedächtnisses bewerten zu können, wurden von Lendlein Formgedächtnisparameter eingeführt.^[13] Um zu beschreiben, welchen Anteil an Dehnung die temporäre Form fixiert, wurde das Dehnungsfixierungsverhältnis $R_f(N)$ eingeführt (Gleichung 4.17).

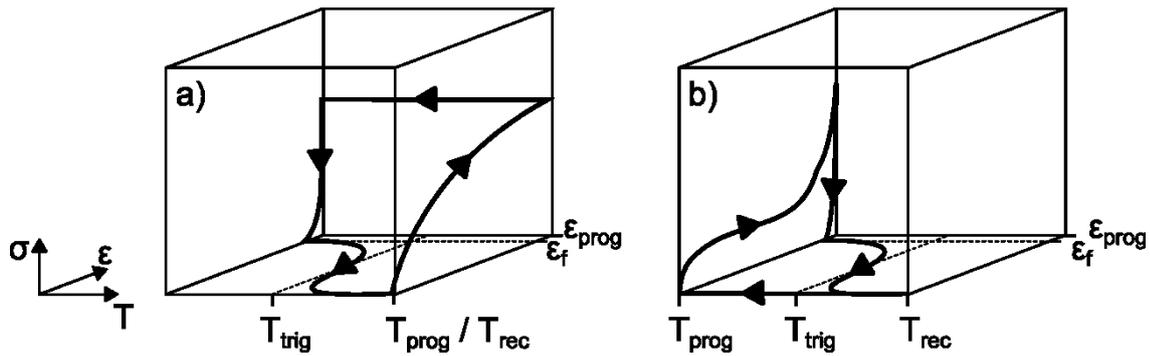


Abbildung 4.1: Visualisierung der zyklischen a) Heißprogrammierung und b) Kaltprogrammierung.

Da es bei der mehrfachen Deformation eines Polymers zu einer irreversiblen Verformung kommen kann, ist das Dehnungsrückstellungsverhältnis $R_r(N)$ definiert worden (Gleichung 4.18). Hier wird die Änderung der permanenten Form unter Berücksichtigung der Programmierdehnung mit dem vorherigen Zyklus verglichen.

$$R_f(N) = \frac{\varepsilon_{\text{fix}}(N)}{\varepsilon_{\text{prog}}(N)} \quad 4.17$$

$$R_r(N) = \frac{\varepsilon_{\text{prog}}(N) - \varepsilon_{\text{perm}}(N)}{\varepsilon_{\text{prog}}(N) - \varepsilon_{\text{perm}}(N-1)} \quad 4.18$$

Da das Dehnungsfixierungsverhältnis bei konstanter Programmierdehnung über alle Zyklen konstant sein sollte, wird im Folgenden das arithmetische Mittel nach Gleichung 4.19 gebildet. Auch das Dehnungsrückstellungsverhältnis wird in einer vereinfachten Form verwendet. In dieser Arbeit ist nur die absolute Verformung nach sämtlichen Zyklen von Relevanz und somit ergibt sich R_r nach Formel 4.20. Eine Größe, welche die reale Leistungsfähigkeit eines Formgedächtnispolymers widerspiegelt, stellt die speicherbare Dehnung $\varepsilon_{\text{stored}}$ dar.^[34] Diese ist die tatsächliche zurückgestellte Dehnung und sie vereint die Programmierdehnung mit der Dehnungs-Fixierung und -Rückstellung (Gleichung 4.21). In dieser Arbeit wird $N_{r,100}$ als weiterer Parameter eingeführt, um zu beschreiben in welchem Zyklus es keine Änderung der permanenten Form mehr gibt. Wird die permanente Form stets wiederhergestellt, so nimmt $N_{r,100}$ einen Wert von 1 an. Findet im ersten Zyklus eine Verlängerung der permanenten Form statt, welche über die restlichen Zyklen konstant bleibt ist $N_{r,100} = 2$ usw..

$$R_f = \sum_{N=1}^{10} \frac{R_f(N)}{10} \quad 4.19$$

$$R_r = \frac{\varepsilon_{\text{prog}} - \varepsilon_{\text{perm}}(10)}{\varepsilon_{\text{prog}} - \varepsilon_{\text{perm}}(1)} \quad 4.20$$

$$\varepsilon_{\text{stored}} = \varepsilon_{\text{fix}} - \varepsilon_{\text{perm}} = \varepsilon_{\text{prog}}(R_f + R_r - 1) \quad 4.21$$

Die Formgedächtnisparameter wurden über 10 Zyklen bei einer Programmier-temperatur T_{prog} aufgenommen. Bei Raumtemperatur konnte die Programmierung mit der Zugprüfapparatur erfolgen. Immer wenn eine Programmiertemperatur oberhalb von Raumtemperatur erforderlich war, musste die Programmierung von Hand durchgeführt werden. Die Programmierdehnung $\varepsilon_{\text{prog}}$ wird dabei stets auf die Ausgangslänge vom ersten Zyklus bezogen, berechnet sich sonst jedoch analog zu Gleichung 4.3. Die fixierte Dehnung wurde bei Raumtemperatur mittels eines Messschiebers bestimmt und das Dehnungsfixierungsverhältnis über alle Zyklen gemittelt (Formel 4.20). Die Wiederherstellung der permanenten Form erfolgte durch Aufheizen auf eine Temperatur T_{rec} . Das Dehnungsrückstellungsverhältnis wird allerdings nur für den letzten Zyklus angegeben (Formel 4.21). Zur Bestimmung der Triggertemperatur T_{trig} eines programmierten Formgedächtnispolymers wurde die thermisch-mechanische Analyse (TMA 2940, TA Instruments) verwendet, um die Dickenänderung in Abhängigkeit der Temperatur aufzunehmen. Programmierte Proben wurden durch einen Quarzmessfühler mit einer Kraft von 0,1 N auf einen Quarzsockel angepresst und die Temperatur wurde mit einer Rate von 10 K min^{-1} auf eine Temperatur größer T_{rec} erhöht. Die Dickenänderung verläuft antiproportional zur Längenänderung und spiegelt somit den realen Rückstellungsverlauf wieder. Da die Dehnungsrückstellung sich über einen Bereich erstreckt ist die Triggertemperatur kein diskreter Wert. Die mittlere Triggertemperatur T_{trig} wird im Punkt der höchsten Steigung aus dem TMA-Verlauf bestimmt. Dazu wird die prozentuale Dehnungsrückstellung (nach Gleichung 4.21) über die Temperatur aufgetragen.

Bei der Programmierung von Hand ist mit einem absoluten Fehler von $\pm 20\%$ bei der Programmierdehnung zu rechnen. Dies machte sich besonders bei den Mehrfachmessungen über mehrere Zyklen bemerkbar. Es konnte nicht immer in jedem Zyklus die gleiche Programmierdehnung erreicht werden. Um dennoch eine statistisch relevante Aussage treffen zu können, wurden mindestens 5 Proben über 10 Zyklen programmiert. Von diesen Proben wurde eine repräsentative Messreihe ausgewählt. Da die Heißprogrammierung auf einer Heizplatte stattfand, ist die Temperatur über den Probenquerschnitt möglicherweise nicht konstant. Beim Kristallisieren tritt zudem eine unkontrollierte exponentielle Abkühlung bis zur Kristallisationstemperatur auf. Es wird allerdings davon ausgegangen, dass weder das Heizprofil beim Programmieren, noch die unkontrollierte Abkühlung einen Einfluss auf die Formgedächtnisparameter haben.

5 Ergebnisse und Diskussion

Um die Ziele dieser Arbeit zu erreichen, müssen neue Strategien zur Synthese von Polymernetzwerken entwickelt werden. Aufgrund von vorangegangenen Arbeiten wird zudem noch eine besondere Anforderung an den Vernetzungsgrad gestellt. Dieser soll so gering wie möglich sein, um einerseits die Eigenschaften des Ausgangspolymers zu erhalten und andererseits möglichst hohe Dehnungen und damit verbunden hohe Energieabsorptionen erreichen zu können.^[29,34] Hierbei handelt es sich um den kritischen Vernetzungsgrad. Als Kriterium zum Erkennen des kritischen Vernetzungsgrades wird die dynamisch-mechanische Analyse herangezogen. Der Punkt der kritischen Vernetzung ist erreicht, wenn der *E*-Modul oberhalb der Schmelztemperatur bei einer verringerten Vernetzer-Konzentration nicht konstant ist. Dieses wird in Abbildung 5.1 visualisiert.

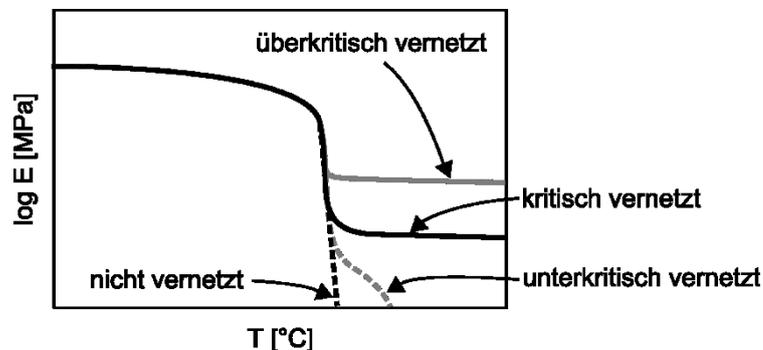


Abbildung 5.1: Bestimmung der kritischen Vernetzer-Konzentration.

Es folgen nun die Strategien zur Vernetzung sowie die Eigenschaften der Netzwerke auf Basis von Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), syndiotaktischem Polypropylen (sPP), isotaktischem Polypropylen (iPP), Polybuten-1 (PB-1), Polyamid 6 (PA6), Polyamid 11 (PA11), Polyether-Block-Amid (PEBA), Polyethyloxazolin (PEtOx), Polymethylmethacrylat (PMMA) und Chloropren-Kautschuk (CR). Die Charakterisierung der Netzwerke erfolgte dabei teilweise in Zusammenarbeit mit Herrn Robin Höher. Dies betrifft die Netzwerke auf Basis von sPP und iPP. Die entsprechenden Ergebnisse sind in der Dissertationsschrift von Robin Höher zu finden und werden nur in wenigen Worten an den entsprechenden Stellen zusammengefasst.^[156]

Nach der Grundcharakterisierung erfolgt die Untersuchung der synthetisierten Netzwerke auf ihre Fähigkeit zur Schockabsorption und Orientierung im Bulk. Zuletzt wird ein neues Konzept für heizratensensitive Formgedächtnispolymere entwickelt.

5.1 Vernetzung von aromatischen Polyestern

Aromatische Polyester sind besonders wegen ihrer hohen Schmelztemperatur und guten mechanischen Eigenschaften geschätzt.^[157] Bei dem wohl wichtigsten aromatischen Polyester handelt es sich um Polyethylterephthalat (PET). Für diese Arbeit wurde ein PET mit einem hohen Molekulargewicht ausgewählt, da dieses kristallisationsinhibiert ist.^[158] Das artverwandte Polybutylterephthalat (PBT) ist polymorph und kann in eine metastabile Modifikation überführt werden.^[153] Daher handelt es sich auch bei PBT um ein aussichtsreiches Polymer, um die gesetzten Ziele zu erreichen.

Es existieren einige literaturbekannte Verfahren, welche zu einer Vernetzung von PET führen.^[159-161] Mit diesen Methoden wurden nach langen Prozesszeiten allerdings auch nur Dünnschichten hergestellt. Daher soll ein neues Verfahren entwickelt werden mit dem es möglich ist, PET-Proben unabhängig von deren Geometrie über einen thermischen Prozess zu vernetzen. Als Grundlage zur Entwicklung eines neuen Vernetzungsverfahrens wurde die Arbeit von Lacoste et. al. herangezogen. PET besitzt synthesebedingt entweder Hydroxyl- oder Carboxyl-Endgruppen.^[162-163] In einer Untersuchung der Endgruppenreaktivität von PET konnten Lacoste et. al. zeigen, dass die Reaktion eines Anhydrid-Silans mit einer Hydroxyl-Endgruppe von PET möglich ist.^[164] Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass die Carboxyl-Endgruppe mit Glycidyl-Silanen reagiert. Bei der Reaktion in der Schmelze treten Alkohol-Alkoxysilan-Austauschreaktionen auf, was zur Spaltung und Verewigung der PET-Ketten führt.^[164] Daher muss die Funktionalisierung von PET mit den Silanen in der Festphase stattfinden, woraus lange Prozesszeiten resultieren. Um vernetzte Filme im Sol-Gel-Verfahren mit einer Dicke von unter 1 mm herzustellen sind teils bis zu mehrere Wochen erforderlich. Auf Grundlage dieser Arbeit wurde ein Vernetzungssystem ausgewählt, bei welchem identische funktionelle Gruppen beteiligt sind. Hierfür soll das tetrafunktionale Epoxid Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan (TGDDM) verwendet werden, welches mit einer Funktionalität von vier prinzipiell zur Endgruppenvernetzung führen kann. Dieses Epoxid ist bereits dafür bekannt zu einer reaktiven Verlängerung von PET zu führen.^[165] Da die Glycidyl-Gruppen mit den Carboxylgruppen an den Kettenenden reagieren, aber statistisch gesehen auch 50% Hydroxyl-Gruppen vorliegen, müssen letztere zunächst in eine reaktionsfähigere Form gebracht werden. Dies kann durch ein Säureanhydrid erfolgen. In diesem Fall wurde Phthalsäureanhydrid (PA) ausgewählt. Der angenommene Reaktionsmechanismus anhand der Beobachtungen von Lacoste et. al. ist in Abbildung 5.2 zu sehen.^[160,164]

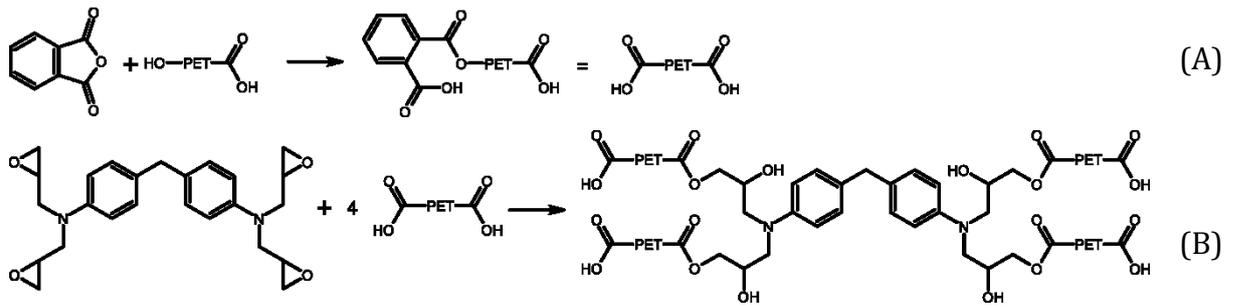


Abbildung 5.2: Angenommener Reaktionsmechanismus der Vernetzung von PET nach Lacoste et. al.^[164,166]

Das Vernetzungssystem aus PA und TGDDM wurde zunächst an PET getestet. Wie aus dem E-Modul-Temperatur-Verlauf in Abbildung 5.3 a) hervorgeht, führen die einzelnen Komponenten nicht zu einer Vernetzung. In Kombination konnte allerdings ab einer Konzentration von 3 Gew.-% PA und 3 Gew.-% TGDDM ein Plateau oberhalb der Schmelztemperatur gemessen werden, welches gleichzeitig den kritischen Vernetzungsgrad darstellt. Ein auf diese Weise hergestelltes Netzwerk wird im Folgenden x-PET genannt. Um dieses System auf Polybutylenterephthalat (PBT) zu übertragen, wurden auch hier unterschiedliche Konzentrationen geprüft. Es stellte sich heraus, dass die gleiche Zusammensetzung zur kritischen Vernetzung führt (vgl. Abbildung 5.3 b)).

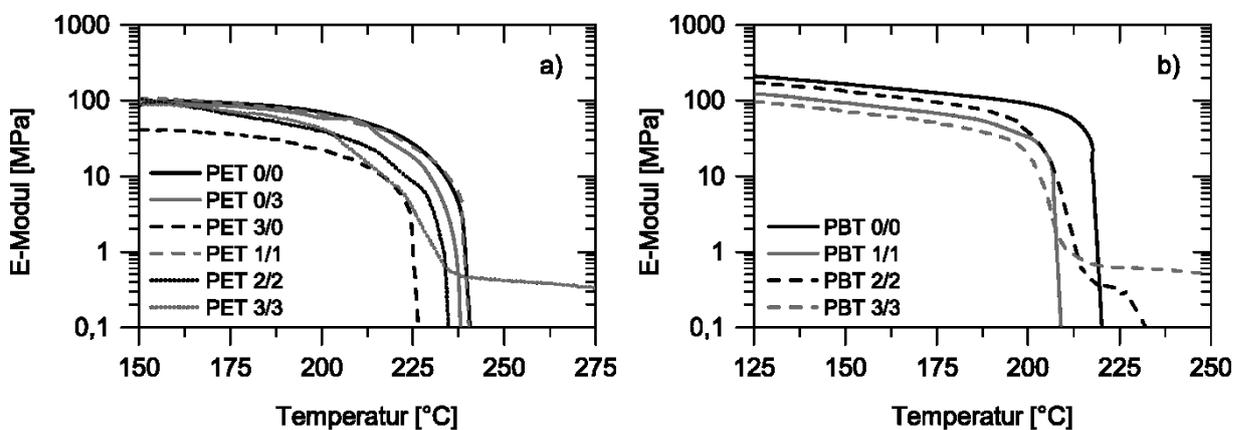


Abbildung 5.3: Repräsentativer E-Modul-Temperaturverlauf für a) PET und b) PBT mit unterschiedlichen Mengen an PA/TGDDM in Gew.-%.

Die Netzkettenmolekulargewichte der kritischen Netzwerke wurden nach der Mooney-Rivlin-Methode bestimmt (siehe Tabelle 5.1). Die Auftragung der reduzierten Spannung über das reziproke Verstreckverhältnis ist im Anhang in Abbildung 7.4 zu finden. Um einen systematischen Fehler der Messmethode ermitteln zu können wurden die Versuche jeweils zwei Mal mit zwei Probenchargen durchgeführt. Die Abweichung der

Mooney-Rivlin Konstanten beträgt dabei sowohl für den $2C_1$ - als auch für den $2C_2$ -Wert maximal ca. 30%. Dieser Fehler wird auch im weiteren Verlauf dieser Arbeit für die Bestimmung von Mooney-Rivlin Konstanten angenommen. Bei der Berechnung des Netzkettenmolekulargewichtes M_c resultiert aus dieser Schwankung jedoch ein auffällig kleiner Fehler von nur etwa 10 g mol^{-1} , welcher deutlich geringer ist als das Molekulargewicht eines einzelnen Monomers (PET = 192 g mol^{-1} , PBT = 220 g mol^{-1}). Da sich das Netzkettenmolekulargewicht aufgrund des kleinen Wertes für $2C_1$ stark dem zahlenmittleren Molekulargewicht des Polymers nähert, resultiert der deutlich größere Fehler aus der Bestimmung des Zahlenmittels. Dieses wurde jedoch den Rohstoffdaten entnommen, weshalb hierzu keine Angaben gemacht werden können. Basierend auf Erfahrungswerten wird dieser Fehler auf die Größenordnung 10^3 g mol^{-1} geschätzt.

Tabelle 5.1: Mooney-Rivlin Konstanten und Netzkettenmolekulargewichte der kritischen Netzwerke auf Basis von PET und PBT. ($MW \pm s$, $n = 2$)

Polymer	$2C_1$ [10^{-4} MPa]	$2C_2$ [10^{-2} MPa]	M_c [g mol^{-1}]
x-PET	$6,49 \pm 2,01$	$8,41 \pm 1,80$	11.733 ± 6
x-PBT	$6,86 \pm 1,49$	$4,22 \pm 1,27$	18.454 ± 10

Auch wenn die erfolgreiche Vernetzung auf diesem Weg zunächst bewiesen werden konnte, war zu diesem Zeitpunkt allerdings noch nicht geklärt, ob es sich tatsächlich um eine Endgruppenvernetzung handelt. Aus diesem Grund wurden die Vernetzer-Konzentrationen sukzessive erhöht, um zu sehen, ob der E-Modul ab einer bestimmten Konzentration stagniert. Dies müsste der Fall sein, sobald alle Kettenenden abreagiert sind. Das Ergebnis ist in Tabelle 5.7 zu sehen.

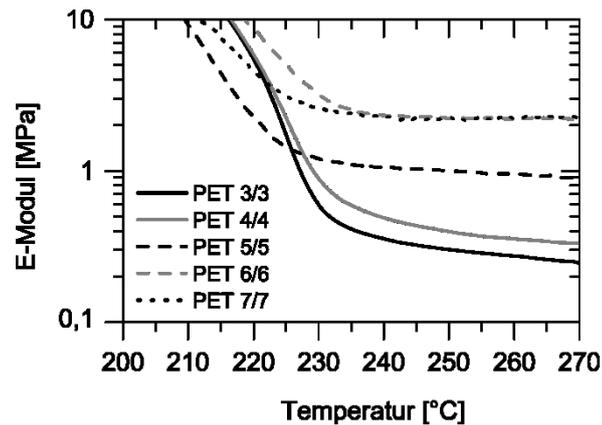


Abbildung 5.4: Repräsentativer E-Modul-Temperaturverlauf von überkritischen PET-Netzwerken in der Schmelze mit unterschiedlichen Mengen an PA/TGDDM in Gew.-%.

Eine Erhöhung der Menge an Vernetzer um jeweils 1 Gew.-% führt zunächst nur zu einer geringfügigen Erhöhung des E-Moduls. Nach einer weiteren Steigerung verzeichnet sich ein enormer Zuwachs des E-Moduls, welcher bei weiterer Zugabe erneut sprunghaft steigt. Eine nochmals höhere Konzentration von insgesamt jeweils 7 Gew.-% besitzt schließlich keine weitere Auswirkung auf den E-Modul. Bei einer Menge von jeweils 6 Gew.-% Vernetzer reagieren offenbar alle Kettenenden, weshalb auch kein weiterer Anstieg erfolgt. Im Umkehrschluss bedeutet dies allerdings auch, dass die kritischen Netzwerke größtenteils verlängerte Polymerketten sind. Das gummi-elastische Verhalten lässt sich daher vermutlich zu einem Großteil auf Trapped-Entanglements zurückführen.

Um die Netzwerkbeschaffenheit grob zu charakterisieren, wurden die theoretischen Netzkettenmolekulargewichte $M_{c,th}$ der überkritischen PET-Netzwerke nach Formel 4.5 bei einer Temperatur von 270 °C abgeschätzt (siehe Tabelle 5.2). Zur genauen Bestimmung des Schubmoduls wurde eine Querkontraktionszahl von 0,33 verwendet.^[135-137] Es wurden drei unterschiedliche Probenchargen von PET 3/3 vermessen, um einen systematischen Fehler bestimmen zu können. Zusätzlich wurde die Genauigkeit der dynamisch-mechanischen Analyse mit ins Kalkül gezogen und so jeweils ein mittleres Netzkettenmolekulargewicht bei 270 ± 1 °C bestimmt. Dabei stellte sich heraus, dass der E-Modul um ca. 22% schwankt. Dieser Fehler wird von hier an für auch für alle weiteren Messungen zur Bestimmung des E-Moduls in der Schmelze angenommen. Wie anhand des kritischen Netzwerkes zu erkennen ist, ergibt sich ein Unterschied bei der Bestimmung von M_c um einen Faktor von 5, je nachdem welche Methode angewendet wird. Dieser Faktor kann annähernd bei dem Vergleich der affinen Netzwerktheorie mit der Mooney-Rivlin-Methode gemessen an Naturkautschuk ebenfalls festgestellt werden.^[167] Die Ergebnisse dienen daher eher dem qualitativen Vergleich der Netzwerke untereinander.

Tabelle 5.2: Netzkettenmolekulargewichte der überkritischen PET-Netzwerke nach der affinen Netzwerktheorie und die sich daraus ergebende theoretische Dehnung nach der Kuhn Theorie. ($MW \pm s$, $n = 3$)

Netzwerk	$M_{c, th}$ [g mol ⁻¹]	N [-]	ε_{th} [%]
PET 3/3	59.119 ± 13.326	206 ± 47	1.330 ± 161
PET 4/4	53.611 ± 12.048	187 ± 42	1.262 ± 153
PET 5/5	16.451 ± 3.708	57 ± 13	655 ± 85
PET 6/6	6.696 ± 1.509	21 ± 3	381 ± 54
PET 7/7	6.421 ± 1.447	20 ± 3	371 ± 53

Nach der Kuhn-Theorie besteht eine Polymerkette aus N frei beweglichen Segmenten.^[168-169] Im einfachsten Fall ist die Anzahl an Kuhn-Segmenten das Verhältnis aus dem Netzkettenmolekulargewicht M_c und dem Molekulargewicht eines Monomers M_M . Für PET wurde jedoch eine Kuhn-Länge bestimmt, welche um den Faktor 1,49 Länger ist als die eines einzelnen Monomers.^[170-172] Daher muss die Anzahl an Kuhn-Segmenten um diesen Faktor reduziert werden. Die theoretische Maximaldehnung eines Polymernetzwerkes lässt sich rechnerisch aus dem End-zu-End Abstand zwischen den Netzpunkten und der Länge der gestreckten Kette bestimmen, woraus Formel 5.1 resultiert.^[173-174] Das Molekulargewicht des PET-Monomers M_M beträgt 192 g mol⁻¹, somit sind alle benötigten Größen bekannt, um die theoretische Maximaldehnung zu berechnen (siehe Tabelle 5.2).

$$\varepsilon_{th} = \sqrt{N} - 1 ; N = 0,67 M_c M_M^{-1} \quad 5.1$$

Mit dem Netzkettenmolekulargewicht, welches mithilfe der Mooney-Rivlin-Gleichung bestimmt wurde, ergibt sich nach der Kuhn Theorie eine theoretische Maximaldehnung von 630%.

Es konnte eine neue Methode entwickelt werden, mit welcher die Vernetzung von aromatischen Polyestern über die Endgruppe möglich ist. Die Bestimmung der kritischen Vernetzer-Konzentration von PET gewährt einen Einblick in die Netzwerkbeschaffenheit. Es gibt einen Hinweis darauf, dass die kritischen Netzwerke ihre gummi-elastischen Eigenschaften größtenteils über Trapped-Entanglements gewinnen und nicht allein über chemische Netzpunkte.

5.1.1 Eigenschaften von PET-Netzwerken

Bei der Untersuchung des PET-Netzwerkes wurde zunächst die Änderung der Kristallinität genauer betrachtet (siehe Abbildung 5.5). Die Proben wurden vor der Messung bei 180 °C für 20 Minuten thermisch ausgelagert. Um einen systematischen Fehler bei der Bestimmung der Kristallinität zu ermitteln, wurden die Versuche zwei Mal durchgeführt. Dieser beträgt maximal 4% und wird im weiteren Verlauf auch für DSC-Messungen angenommen, welche nur einmalig durchgeführt wurden. Die Schmelztemperatur schwankt um ± 1 °C, wobei es sich um den zu erwartenden Messfehler der DSC-Analyse laut Handbuch handelt. Auch dieser wird im Folgenden berücksichtigt, wenn Messungen nur einmalig durchgeführt wurden. Wenn die Normierung der Kristallinität auf die gesamte Probeneinwaage erfolgt, so kann ein ca. 3% geringerer Kristallinitätsgrad nach der Vernetzung festgestellt werden. Unter Vernachlässigung der Masse an Vernetzer ist allerdings zu erkennen, dass die Kristallinität des Polymers sich nicht ändert (vgl. Tabelle 5.3). Vermutlich hängt dies damit zusammen, dass es sich um eine Endgruppenvernetzung handelt und die Polymersequenz nicht gestört wird.

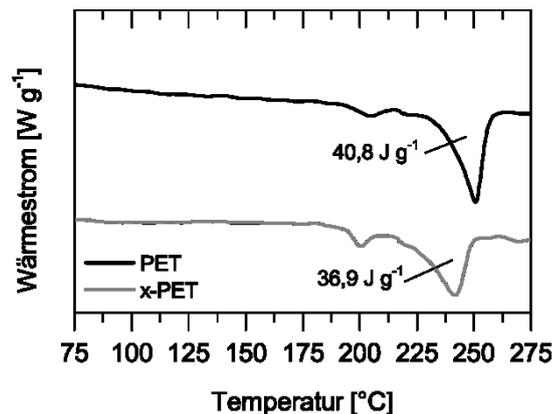


Abbildung 5.5: Repräsentative DSC-Verläufe von PET und x-PET nach einer thermischen Auslagerung bei 180 °C für 40 Minuten.

Allerdings kann eine um etwa 10 °C geringere Schmelztemperatur gemessen werden. Möglicherweise hängt dies mit einer erschwerten Keimbildung durch das höhere Molekulargewicht zusammen. Um die Maximaldehnung des Netzwerkes zu bestimmen, wurde x-PET bei 270 °C in der Schmelze von Hand gezogen. Dabei konnten Maximaldehnungen von etwas mehr als 200% erreicht werden. Daher wird die Programmierdehnung für diese Temperatur auf 200% festgelegt.

Tabelle 5.3: Kristallinität und Schmelztemperatur von PET und x-PET. ($MW \pm s, n = 2$)

Polymer	X_c [%]	$X_{c, \text{Polymer}}$ [%]	T_m [°C]
PET	$28,9 \pm 1,1$	$27,3 \pm 1,0$	252 ± 1
x-PET	$25,9 \pm 0,8$	$27,4 \pm 0,8$	241 ± 1

Nach dem Dehnen aus der Schmelzen lässt sich erkennen, dass x-PET in der gleichen Kristallmodifikation kristallisiert wie aus der relaxierten Schmelze (vgl. Abbildung 5.7 a) und b)). Aus der breiten Aussichelung der Kristallreflexe lässt sich jedoch vermuten, dass die Orientierung nicht besonders hoch ist. Nach dem schlagartigen Abkühlen von relaxiertem x-PET aus der Schmelze sind im Beugungsbild keine Reflexe mehr erkennbar, was darauf hindeutet, dass die Proben amorphisierbar sind (siehe Abbildung 5.7 c)). Dies wurde zusätzlich mittels einer DSC-Messung bestätigt (vgl. Abbildung 5.6). Hierbei konnte gleichzeitig festgestellt werden, dass eine Kaltkristallisation nur zu einem Kristallinitätsgrad von ca. 17% führt. Dies lässt sich auf die nicht optimalen Kristallisationsbedingungen zurückführen.^[67]

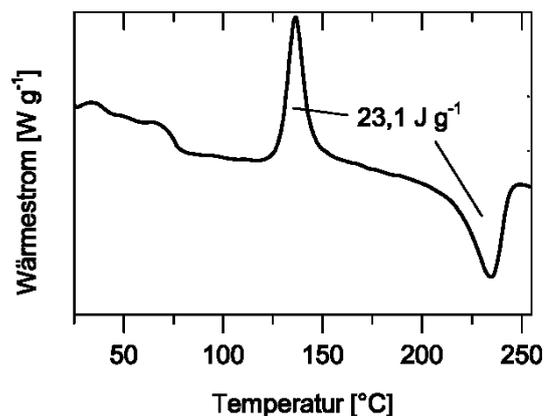


Abbildung 5.6: Repräsentativer DSC-Verlauf von x-PET nach dem abschrecken in kaltem Wasser.

Da x-PET eine Glasübergangstemperatur von ca. 75 °C besitzt ist es nicht verwunderlich, dass bei Raumtemperatur keine Programmierung erfolgen konnte. Wird die glasartige Probe jedoch auf 120 °C aufgeheizt kann sie sehr einfach von Hand gezogen werden. Die Programmierdehnung beträgt dabei durchschnittlich ca. 270%. Anders als bei der Heißprogrammierung kommt es allerdings nicht zum Riss, sondern die Probe lässt sich nicht weiter von Hand verformen. Außerdem bleibt die gedehnte Form fixiert, was für eine dehnungsinduzierte Kristallisation spricht. Eine dehnungsinduzierte Kristallisation ist auch für nicht vernetztes PET bekannt.^[175] Auch nach dieser um 70% höheren Dehnung kann die Ausgangslänge durch Aufheizen auf 270 °C wiederhergestellt werden. Die nach der Kuhn-Theorie abgeschätzte Maximaldehnung von über 1000% wird bei

weitem nicht erreicht, weshalb vermutlich auch keine plastische Verformung des Netzwerkes auftritt. x-PET, welches bei 270 °C programmiert wurde, konnte allerdings nicht deutlich mehr als 200% Dehnung aufbringen.

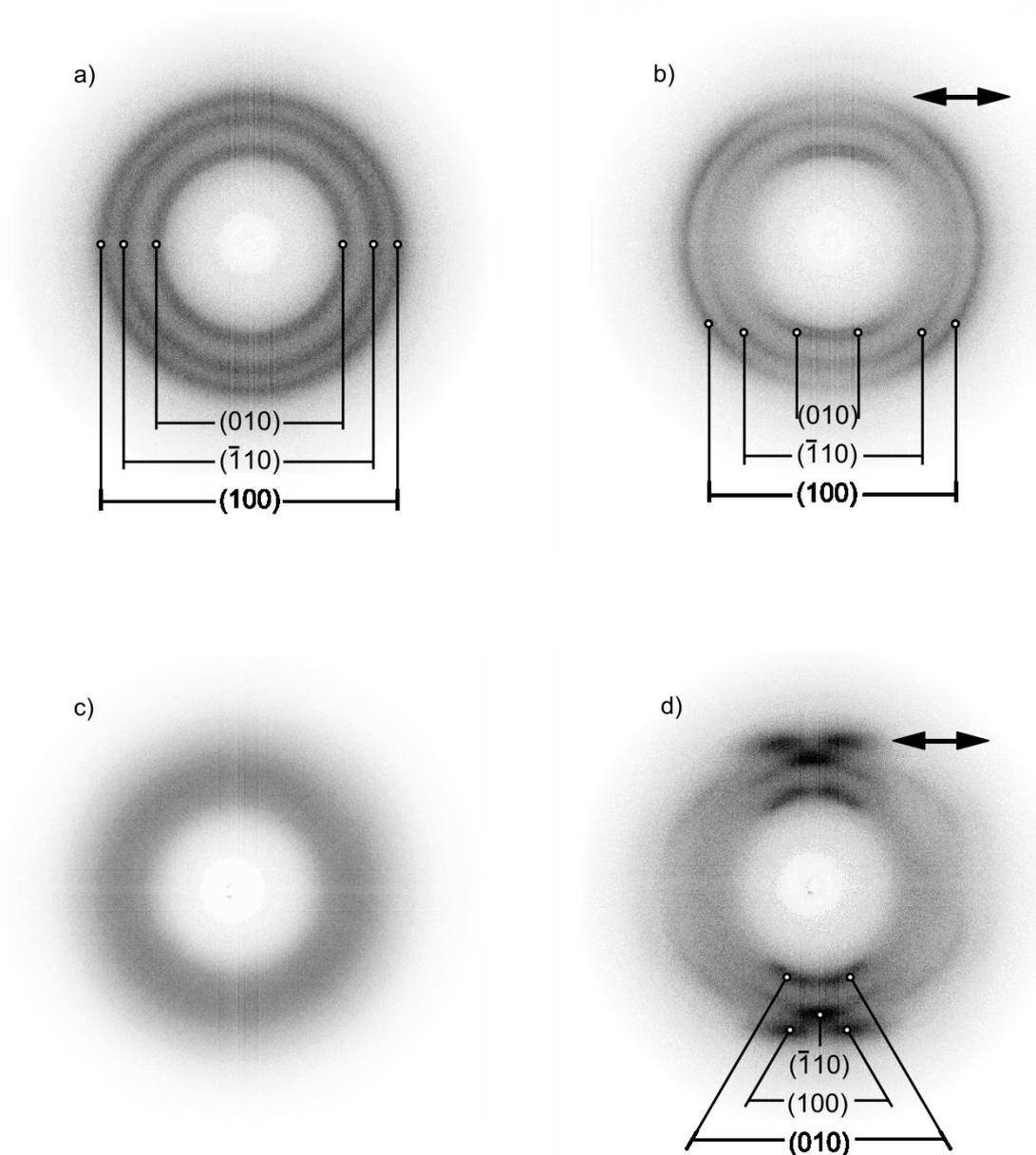


Abbildung 5.7: Beugungsbilder von x-PET: a) aus der relaxierten Schmelze kristallisiert, b) bei 270 °C um 200% gedehnt und bei Raumtemperatur kristallisiert, c) aus der relaxierten Schmelze in Eiswasser abgeschreckt und d) abgeschreckt und bei 120 °C um 270% gedehnt (der Pfeil markiert die Zugrichtung).

Hierfür gibt es zwei mögliche Ursachen. Einerseits ist es möglich, dass die Maximaldehnung durch Effekte wie z.B. thermoelastische Inversion bei hohen

Temperaturen limitiert ist.^[176] Andererseits könnte es aber auch sein, dass die einsetzende Kristallisation die Polymerketten schützt. Nach dem Modell von Tosaka zur dehnungsinduzierten Kristallisation von Naturkautschuk beginnt diese zunächst an kurzen Kettensegmenten, welche bereits unter vergleichsweise geringer Dehnung maximal gestreckt sind.^[177] Möglicherweise wird die Zugkraft durch die Bildung von Kristallen auf mehrere Ketten gleichverteilt, sodass diese nicht reißen und im Anschluss erst längere Netzketten weitergedehnt werden.

Bei der Betrachtung der Morphologie kann im Vergleich zur Heißprogrammierung nach der Kaltprogrammierung ein geringerer Versatz der Äquatorreflexe festgestellt werden (vgl. Abbildung 5.7 b) und d)). Außerdem schieben diese auch nicht so weit aus. Mit der Wilchinsky-Methode kann die Kristallorientierung anhand der Position der Äquatorreflexe nach Formel 4.16 bestimmt werden. Die Orientierung der Kristalle nach der Heißprogrammierung weicht um $\pm 38^\circ$ von der Zugrichtung ab. Nach der Kaltprogrammierung kann ein Versatz von $\pm 16^\circ$ bestimmt werden, welcher mit der höheren Programmierdehnung zusammenhängen kann. Die Orientierung fällt nach der Kaltprogrammierung insgesamt deutlich diskreter aus. Diese grundlegenden Unterschiede in der Morphologie müssten sich auch in den mechanischen Eigenschaften von x-PET widerspiegeln, welches die Grundlage für das nachfolgende Kapitel 5.8 darstellt.

Die Formgedächtnisparameter für die Heiß- und Kaltprogrammierung sind in Tabelle 5.4 dargestellt. Es kommt in beiden Fällen über 10 Zyklen zu einer vollständigen Wiederherstellung der permanenten Form. Die vollständigen Daten zur Reproduktion der Formgedächtnisparameter befinden sich im Anhang (Tabelle 7.1 - Tabelle 7.2).

Tabelle 5.4: Formgedächtnisparameter von x-PET. ($MW \pm s$, $n = 10$)

Polymer	T_{prog} [°C]	T_{rec} [°C]	ϵ_{prog} [%]	R_f [%]	R_r [%]	$N_{r,100}$ [–]	ϵ_{stored} [%]
x-PET	270 ± 1	270 ± 1	201 ± 7	100*	100*	1 ± 0	201 ± 7
x-PET	120 ± 1	270 ± 1	271 ± 10	100*	100*	1 ± 0	271 ± 10

*der systematische Fehler bei der Abmessung der Länge mit dem Messschieber von 0,1 mm wird vernachlässigt

Bei der Bestimmung der Triggertemperatur kann kaum ein Unterschied bezüglich der Programmierung festgestellt werden (siehe Abbildung 5.8 a)). Nach der Kaltprogrammierung liegt eine mittlere Triggertemperatur von 237 ± 1 °C vor. Somit liegt zwischen der Programmier- und der Triggertemperatur eine Differenz von mehr als 100 °C vor. Diese ist deutlich größer als bei anderen kaltprogrammierbaren Formgedächtnispolymeren.^[35,178] Bei der Heißprogrammierung beträgt die

Triggertemperatur 243 ± 1 °C. Der leichte Unterschied in der Schmelztemperatur lässt sich auf die Kristallisationstemperatur zurückführen.^[1,67] Mit einer derartig hohen Triggertemperatur gehört x-PET zu den Hochtemperaturformgedächtnispolymeren. Vielmehr handelt es sich um das erste Hochtemperatur-SMP, welches über eine Kristallschmelze triggert. Bei der Betrachtung der Triggerverläufe lässt sich in beiden Fällen erkennen, dass eine deutliche Dehnungsrückstellung bereits lange vor der Schmelztemperatur erfolgt.

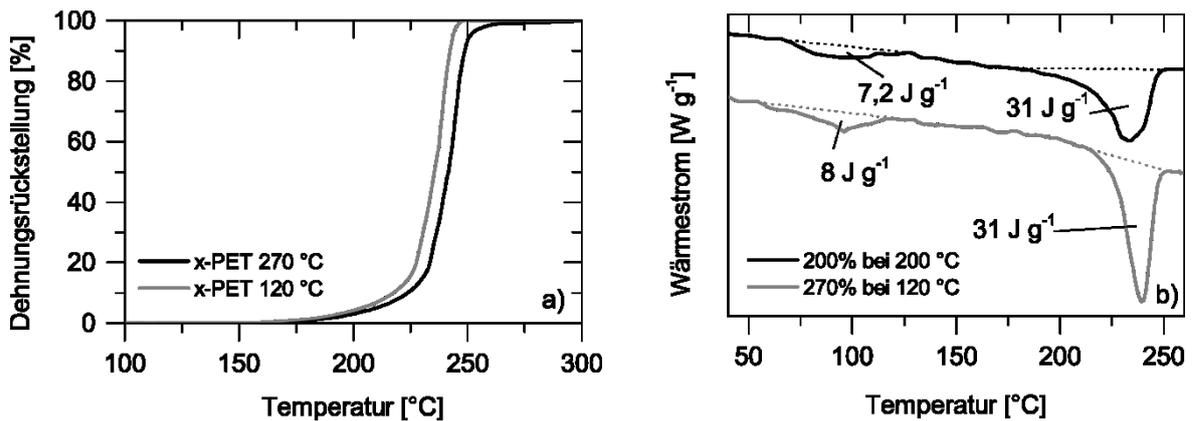


Abbildung 5.8: Repräsentative a) Triggerverläufe und b) DSC-Verläufe von heiß- und kaltprogrammiertem x-PET.

Die Dimensionsänderung liegt dabei über der für ein Polymer zu erwartenden thermischen Ausdehnung, weshalb ein Zusammenziehen der amorphen Phase dafür verantwortlich sein muss. Tatsächlich konnte bei den programmierten Proben mittels DSC-Messungen bereits ein Schmelzbereich deutlich vor der Schmelztemperatur festgestellt werden (siehe Abbildung 5.8 b)). Es ist davon auszugehen, dass dieser Effekt auf die Kristallisationsbedingungen und die Bildung zweier Lamellendicken zurückgeführt werden kann.^[179]

Die Vernetzung von PET wurde durchgeführt, da die niedrige Kristallisationsrate ein großes Potenzial für die Einstellung metastabiler Zustände erlaubt. Dabei stellt sich weiterhin die Frage, ob sich x-PET auch unter Dehnung amorphisieren lässt. In diesem Fall wäre mit einer Kaltkristallisation während des Triggerns und einem Triple-Shape-Memory Effekt zu rechnen. Um dies zu untersuchen wurde x-PET bei 270 °C auf eine Dehnung von 100% programmiert und anschließend in einem Eisbad unter konstanter Dehnung abgeschreckt. Mittels Röntgenanalyse können keine charakteristischen Kristallreflexe beobachtet werden (siehe Abbildung 5.9 links). Aus der DSC-Messung lässt sich eine Kristallinität von ca. 5% abschätzen (siehe Abbildung 5.9 rechts).

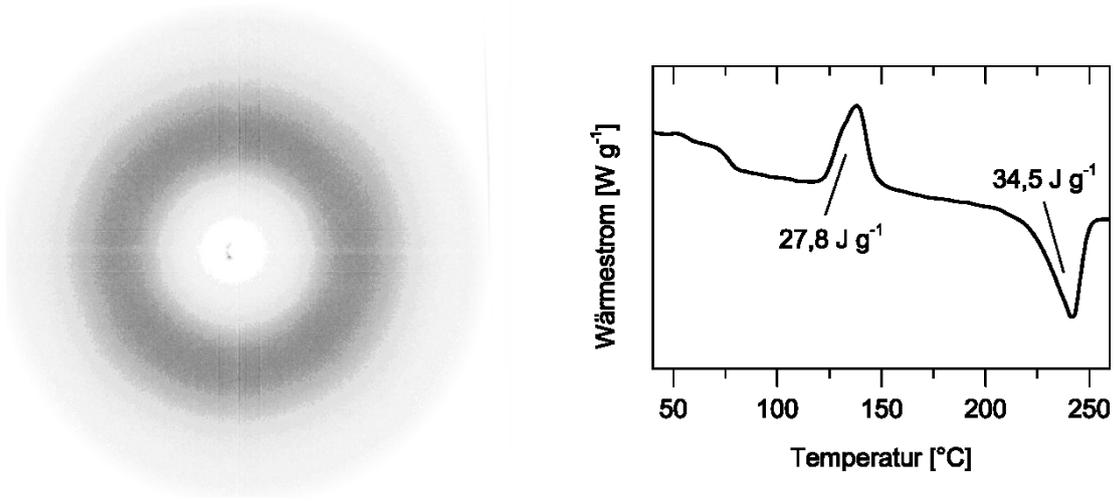


Abbildung 5.9: Beugungsbild (links) und DSC-Verlauf (rechts) von x-PET, welches mit konstanter Dehnung von 100% abgeschreckt wurde.

Da es sich bei der Relaxation um einen endothermen Prozess handelt, welcher mit der Schmelzenthalpie superpositioniert, ist der reale Kristallinitätsgrad kleiner. Um zu überprüfen, ob das vororientierte x-PET den erwarteten Triple-Shape-Memory Effekt zeigt, wurde eine Triggerkurve aufgenommen (siehe Abbildung 5.10). Tatsächlich besitzt auf diese Weise programmiertes x-PET zwei Triggerpunkte, welche über einen breiten Plateaubereich getrennt sind. Wie im Vergleich mit der DSC-Messung festgestellt werden kann, stoppt der Triggervorgang beim Einsetzen der Kristallisation.

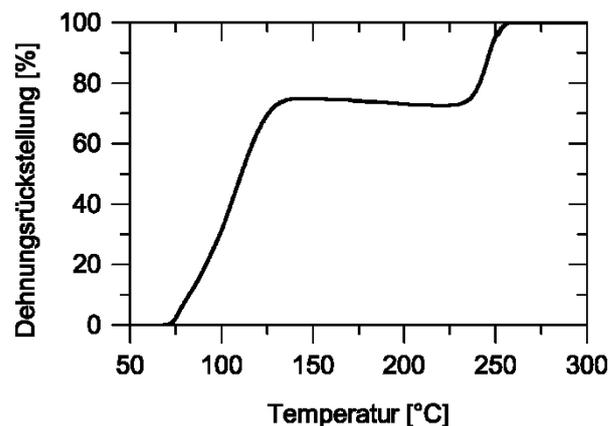


Abbildung 5.10: Repräsentativer Triggerverlauf von x-PET nach dem abschrecken in kaltem Wasser.

Ob dieses Verhalten jedoch wie erhofft zu einem Heizratensensitiven Trigger führt, wird in Kapitel 5.9 untersucht.

5.1.2 Eigenschaften von PBT-Netzwerken

Nachdem die Eigenschaften von PET-Netzwerken ausführlich untersucht wurden, folgt an dieser Stelle die Analyse der PBT-Netzwerke. Dabei wurde auch hier zunächst die Änderung der Kristallinität nach der Vernetzung untersucht (siehe Abbildung 5.11 und Tabelle 5.5). Wie bereits bei PET festgestellt werden konnte, kommt es durch die Vernetzung zu keiner beträchtlichen Änderung des Kristallinitätsgrades (vgl. Kapitel 5.1.1). Analog zu PET lässt sich dieses vermutlich darauf zurückführen, dass es sich um eine Endgruppenvernetzung handelt.

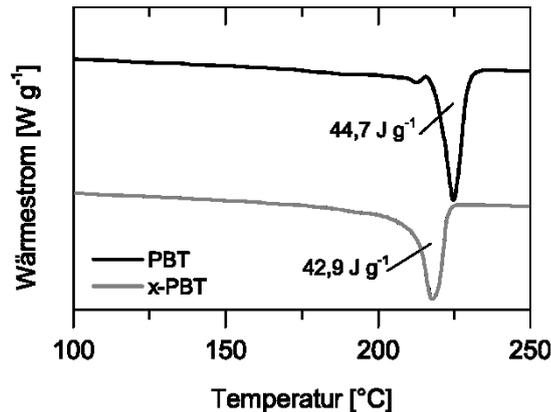


Abbildung 5.11: Repräsentative DSC-Verläufe von PBT und x-PBT nach einer thermischen Auslagerung bei 180 °C für 40 Minuten.

Ähnlich wie bei PET kann auch hier eine Verringerung der Schmelztemperatur gemessen werden, welche wie bereits erwähnt evtl. in der Molekulargewichtserhöhung begründet ist. Bei der Bestimmung der Maximaldehnung wurde ebenfalls eine Dehnung von 200% festgestellt, was aufgrund der ähnlichen Netzkettenmolekulargewichte auch zu erwarten war.

Tabelle 5.5: Kristallinität und Schmelztemperatur von PBT und x-PBT. ($MW^* \pm s^*$)

Polymer	X_c [%]	$X_{c, \text{Polymer}}$ [%]	T_m [°C]
PBT	$30,8 \pm 1,2$	$30,8 \pm 1,2$	225 ± 1
x-PBT	$29,6 \pm 1,2$	$31,4 \pm 1,8$	218 ± 1

Eine heißprogrammierte Probe nimmt nach dem kristallisieren aus dem gedehnten Zustand erneut die α -Modifikation ein (vgl. Abbildung 5.12 a) und b)). Wie bei x-PET kann nach der Heißprogrammierung eine relativ geringe Orientierung festgestellt werden. Im Anschluss an diese Untersuchung wurde auch für x-PBT getestet, ob sich dieses ähnlich wie x-PET kaltprogrammieren lässt. Nach dem Abschrecken aus der Schmelze sind auch hier keine Kristallreflexe erkennbar (siehe Abbildung 5.12 c)).

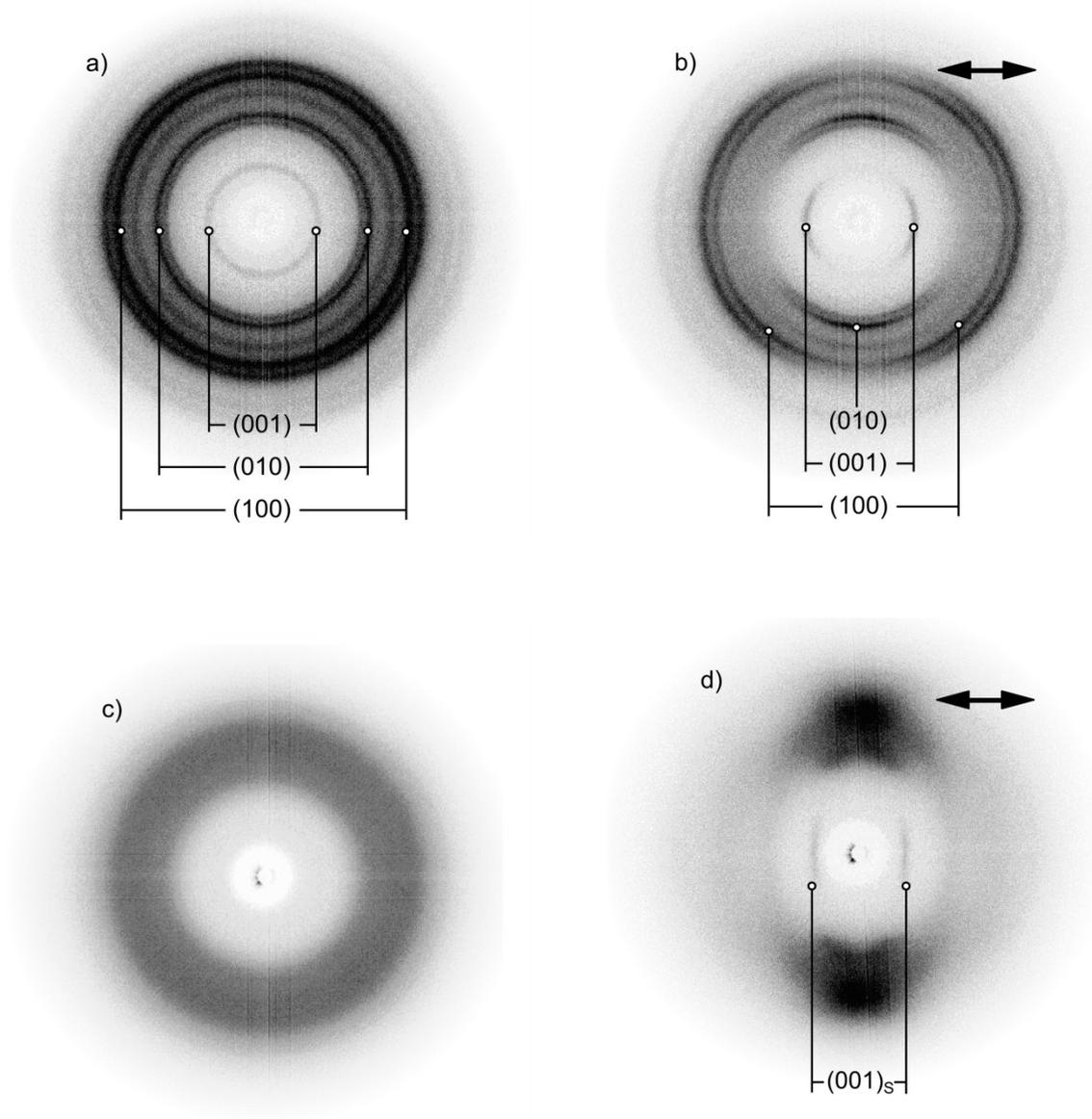


Abbildung 5.12: Beugungsbilder von x-PBT: a) aus der relaxierten Schmelze kristallisiert, b) bei 250 °C um 200% gedehnt und bei Raumtemperatur kristallisiert, c) aus der relaxierten Schmelze in Eiswasser abgeschreckt und d) abgeschreckt und bei Raumtemperatur um ca. 280% gedehnt (der Pfeil markiert die Zugrichtung).

Anders als bei x-PET konnte jedoch durch eine DSC-Messung bewiesen werden, dass x-PBT quasi vollständig kristallin vorliegt (vgl. Abbildung 5.13). Offenbar sind die Kristalle sehr klein, sodass die Kristallreflexe nach der Scherrer-Gleichung so breit werden, dass sie amorph erscheinen. Dieses Phänomen wird als Röntgenamorphizität bezeichnet und deutet auf die Bildung von Mizellenkristallen hin.^[180]

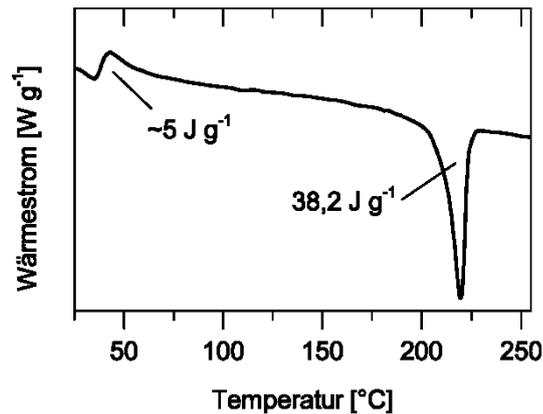


Abbildung 5.13: Repräsentativer DSC-Verlauf von x-PBT nach dem abschrecken in kaltem Wasser.

Umso überraschender war jedoch, dass sich diese hochkristallinen Proben problemlos von Hand bei Raumtemperatur dehnen ließen. Bei einer aus der Schmelze kristallisierten Probe ist dies nicht der Fall, also steht diese Eigenschaft im direkten Zusammenhang mit der Kristallitdimension. Es konnten Dehnungen von etwa 280% erreicht werden, welche wie im Fall von x-PET nicht zum Riss führten, sondern zur Verfestigung. Diese Dehnung wird zu ca. 96% fixiert und vollständig wiederhergestellt, wenn eine Temperaturerhöhung auf 250 °C erfolgt (siehe Tabelle 5.6). Auch nach der Heißprogrammierung erfolgt eine vollständige Dehnungsrückstellung, somit ergeben die die folgenden Formgedächtnisparameter für x-PBT (Tabelle 5.6). Die vollständigen Daten zur Reproduktion der Formgedächtnisparameter befinden sich im Anhang (Tabelle 7.3 - Tabelle 7.4).

Tabelle 5.6: Formgedächtnisparameter von x-PBT. ($MW \pm s$, $n = 10$)

Polymer	T_{prog} [°C]	T_{rec} [°C]	$\varepsilon_{\text{prog}}$ [%]	R_f [%]	R_r [%]	$N_{r,100}$ [–]	$\varepsilon_{\text{stored}}$ [%]
x-PBT	250 ± 1	250 ± 1	202 ± 8	100*	100*	1 ± 0	202 ± 8
x-PBT	25 ± 3	250 ± 1	282 ± 10	96 ± 1	100*	1 ± 0	271 ± 10

*der systematische Fehler bei der Abmessung der Länge mit dem Messschieber von 0,1 mm wird vernachlässigt

Das Beugungsbild zeigt einen stark verwischten Reflex auf dem Äquator, aber zusätzlich auch relativ diskrete Streifen entlang des Meridians (siehe Abbildung 5.12 d)). Diese besitzen nach Gleichung 4.14 einen Netzebenenabstand von ca. 12 Å und sind der smektischen Mesophase von x-PBT zuzuordnen.^[153] Da es sich hierbei um eine plastische Verformung von mizellaren Kristallen handelt, ist x-PBT ein kaltprogrammierbares Formgedächtnispolymer nach dem Konzept von Lin et. al.^[35] Bei der Untersuchung des Triggerverhaltens konnte keine Änderung der Dehnungsrückstellung

in Abhängigkeit der Programmiertemperatur festgestellt werden (siehe Abbildung 5.14). Es liegt in beiden Fällen eine mittlere Triggertemperatur von ca. 220 ± 1 °C vor. Die literaturbekannte Umwandlung der Mesophase in die α -Modifikation erfolgt daher nicht über eine Schmelze mit anschließender Rekristallisation.^[153] Zwischen der Programmiertemperatur und der Triggertemperatur von kaltprogrammiertem x-PBT besteht eine Differenz von fast 200 °C. Diese Differenz ist um 100 °C höher als die von x-PET. Durch die hohe Triggertemperatur zählt auch x-PBT zu den Hochtemperaturformgedächtnispolymeren. Der Triggervorgang findet bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} in einem Bereich von 6 °C statt. Daher dauert der Vorgang weniger als eine Minute. Koerner et. al. synthetisierten ein niedrig vernetztes, über ein sehr schmales T_g schaltbares Polyimid, welches über eine möglichst hohe Triggerrate mit einer Triggertemperatur über 200 °C verfügen sollte.^[38] Dieses benötigt beim Triggern mit einer Rate von 10 K min^{-1} jedoch ca. eine Stunde bis zur vollständigen Dehnungsrückstellung. x-PBT ist aufgrund des kristallbasierten Triggers deutlich schneller, da die Glasübergangstemperatur bei T_{trig} stark überschritten ist.

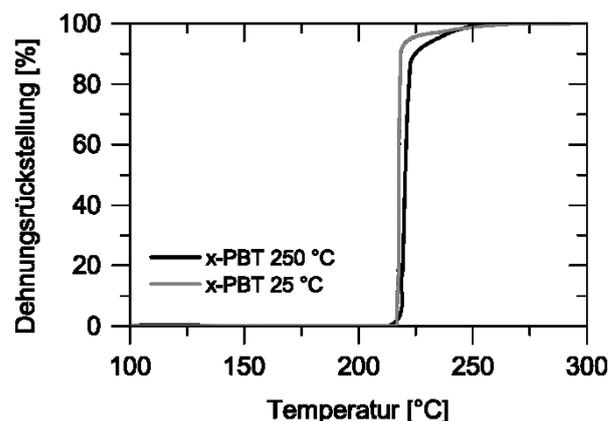


Abbildung 5.14: Repräsentative Triggerkurven von heiß- und kaltprogrammiertem x-PBT.

Die vermutete Selbstverfestigung durch die Entstehung dieser Mesophase wurde mittels Zugprüfung untersucht. Sich unter Dehnung verfestigende Materialien besitzen den Vorteil, dass sie bei einer Überbelastung nicht sofort katastrophal reißen, sondern sich zunächst unter steigender Festigkeit verlängern.^[181] Ein bekanntes Beispiel für ein solches Material ist Naturkautschuk, welcher diese Eigenschaft durch den Effekt der dehnungsinduzierten Kristallisation erhält.^[7] Polymer-Komposite in Form von Faser- oder Lamellen-Verbunden können ähnliche mechanische Charakteristiken aufweisen. Diese Verbundwerkstoffe bestehen in der Regel aus einer harten und einer weichen Komponente. Während die harte Phase die eigentliche Festigkeit ausmacht, dient die weiche Phase dazu Spannungen zu delokalisieren. Unterstützt werden kann dieser Effekt durch irreversible plastische Verformungen der weichen Phase bzw. durch Vorgänge wie delaminieren.^[181-183]

Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Dehnbarkeit von x-PBT auf einer plastischen Verformung von winzigen Kristallen beruht. Tatsächlich kann hier auch ein klassisches Einschnüren beobachtet werden, welches bei der plastischen Verformung von Thermoplasten auftritt. Prinzipiell findet in dem sich dabei bildenden Neck immer eine Selbstverfestigung statt. Ob diese auch nach außen spürbar ist entscheidet der Querschnittsverlust beim Einschnüren. Es wurden Spannungs-Dehnungs-Diagramme von thermisch kristallisiertem und abgeschrecktem x-PBT aufgezeichnet, um die Verformbarkeit zu vergleichen. Die Probenform war dabei rechteckig, weshalb ein Spannungsanstieg nach dem vollständigen Einschnüren direkt auf eine Verfestigung hinweist und nicht im Zusammenhang mit einem größeren Querschnitt in den Einspannbereichen steht. Bei thermisch kristallisiertem x-PBT lässt sich mit einer Dehnrates von 10 \% min^{-1} keine Selbstverfestigung erkennen (siehe Abbildung 5.15 a)). Höhere Dehnrates führen dabei stets zum Bruch bevor die Probe einschnürt. Eine Einschnürung tritt deutlich erkennbar bei ca. 5% Dehnung und einer Spannung von ca. 40 MPa auf. Danach folgt allerdings ein konstantes Spannungsplateau bis zum Riss. Ein völlig anderes Verhalten kann festgestellt werden, wenn die Probe schnell aus der Schmelze in Eiswasser abgeschreckt wird. Die Einschnürung erfolgt nun bei einer deutlich geringeren Spannung von etwas über 20 MPa. Außerdem werden höhere Dehnungen erreicht und ab einer Dehnung von ca. 150% setzt eine Verfestigung ein, welche die Streckgrenze σ_e um etwa 5 MPa übertrifft (vgl. Abbildung 5.15 b)). Dieser Verlauf wurde durch einen wiederholten Messvorgang mit einer anderen Probencharge bestätigt. Der E-Modul zu Beginn der Messung beträgt 300 MPa und ist in etwa mit dem von Polyethylen mit niedriger Dichte (englisch low density polyethylene, kurz LDPE) vergleichbar.^[5] Bei Kraftaufgabe kommt es bei geringen Dehnungen zum Einschnüren der Probe, welches sich durch einen signifikanten Spannungsverlust äußert. Danach folgt ein für Thermoplaste typisches Plateau, bei dem bis zu einer Dehnung von 150% keine Spannungsänderung zu erkennen ist. Der Spannungsanstieg nach dem Plateaubereich folgt in dem Moment, nachdem die Probe vollständig neckte. Der Neck wird fast über weitere 150% Dehnung verformt. Nach dem Considere-Kriterium zur Instabilität im Zugversuch kann geschlossen werden, dass die Verfestigung im Neck die geometrische Entfestigung über den Querschnittsverlust überkompensieren kann.^[184]

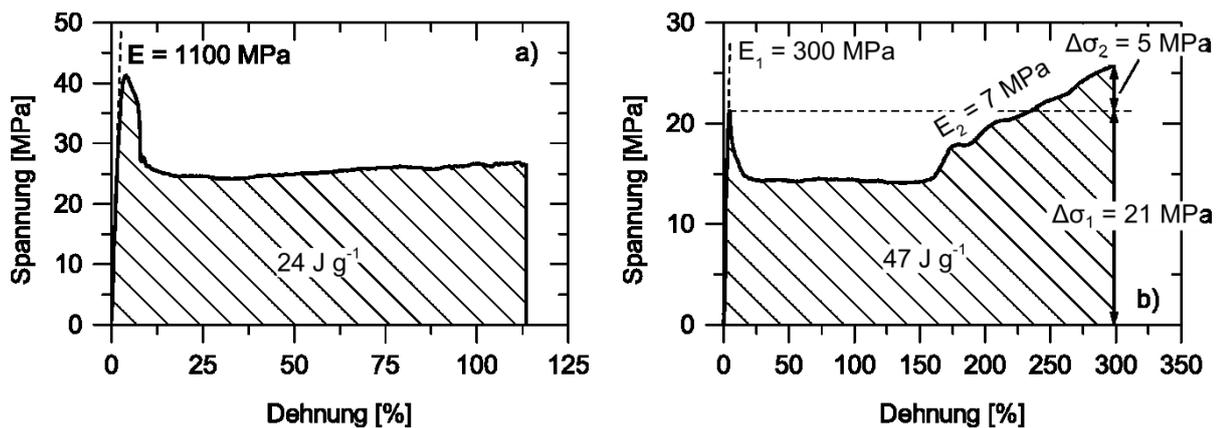


Abbildung 5.15: Repräsentative Spannungs-Dehnungs-Kurven von a) thermisch kristallisiertem x-PBT mit einer Dehnrates von 10 \% min^{-1} und b) in Eiswasser abgeschrecktem x-PBT mit einer Dehnrates von 250 \% min^{-1} .

Hierbei handelt es sich um eine zweite plastische Verformung, welche über eine Videoanalyse und Marken auf der Probe verfolgt werden konnte. Dieser zweite Verformungsmechanismus lässt sich evtl. auf eine bekannte α - β -Kristallumwandlung zurückführen.^[185] Wie bereits erwähnt, entsteht unter Verlängerung eine smektische Mesophase. Die smektische Mesophase ist zwar kein richtiger Kristall, besitzt allerdings schon eine große Ähnlichkeit zur α -Modifikation.^[152-153] Bis zum Bruch muss eine Energie von $46 \pm 1,4 \text{ J g}^{-1}$ ($MW \pm s, n=2$) aufgebracht werden. Die weitere Verformung des Necks erfolgt mit einem relativ geringen E-Modul von ca. 7 MPa. Die Festigkeitssteigerung zwischen dem Einschnüren und dem Bruch beträgt lediglich 5 MPa. Um die Leistungsfähigkeit von x-PBT diesbezüglich zu erhöhen, muss ein Weg gefunden werden, die Querschnittsverringerung zu minimieren. Nach dem Modell von Petermann lässt sich das Necken auf eine plastische Verformung der Kristalle zurückführen.^[186] Diese liegen vollständig isotrop vor, wenn sie aus der relaxierten Schmelze gebildet werden. Durch die aufgebrachte Spannung kommt es zu einer Abscherung und Orientierung der Kristalle in Zugrichtung, wodurch der Querschnitt letztendlich verringert wird. Bei Polymernetzwerken besteht nun allerdings die Möglichkeit die Kristallisation unter Dehnung stattfinden zu lassen und somit bereits eine Vorzugsrichtung einzubringen. Wie anhand der Beugungsbilder gezeigt wurde besteht nach einer Dehnung von 200% bei 250 °C eine relativ geringe Orientierung. Möglicherweise bietet diese das Potenzial weiter zu verformen, dabei aber weniger einzuschnüren, da die Polymerkristalle bereits leicht vororientiert sind. Hierfür musste zunächst untersucht werden, ob sich eine vororientierte x-PBT-Probe ebenfalls abschrecken lässt. Generell ist von PET bekannt, dass die Kristallisationsrate mit dem Orientierungsgrad steigt.^[187] Wie mittels Röntgenbeugung bewiesen werden konnte, existieren nach dem Abschrecken einer auf 200% Dehnung vororientierten x-PBT-Probe

ebenfalls deutlich sichtbare Kristalle in der α -Modifikation, welches anhand der charakteristischen Reflexe festgemacht wird. Doch auch nach dieser Präparation konnte x-PBT weiterhin von Hand gezogen werden. Das Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer solchen Probe ist in Abbildung 5.16 dargestellt.

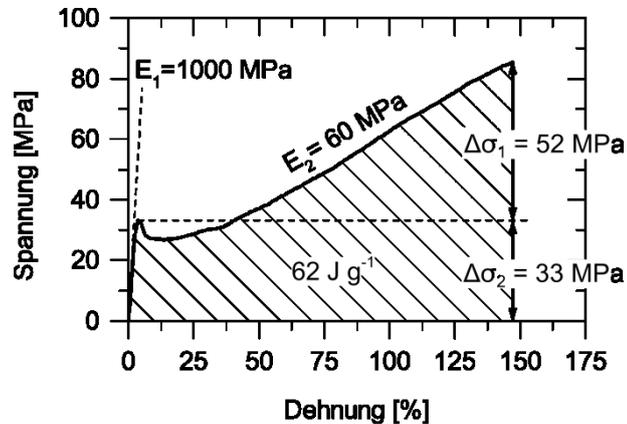


Abbildung 5.16: Repräsentative Spannungs-Dehnungs-Kurve von x-PBT mit einer Dehnrate von 250 \% min^{-1} , welches unter einer konstanten Dehnung von 200% aus der Schmelze in einem Eisbad abgeschreckt wurde.

Der Start-E-Modul von ca. 1000 MPa entspricht etwa dem Dreifachen der unorientierten Probe. Auch die Spannung, welche zum Einschnüren führt, ist mit ca. 30 MPa etwas höher. Besonders interessant ist nun aber der weitere Verlauf. Es kommt nicht zur Ausbildung eines konstanten Spannungsplateaus wie bei dem unorientierten x-PBT, sondern es verzeichnet sich ein nahezu linearer Anstieg bis die Probe bei einer Dehnung von 150% und einer Spannung von 80 MPa bricht. Dies ist ein Verhalten, wie es teilweise bei Copolymeren oder mit geringem Reckverhältnis hergestellter Fasern beobachtet werden kann.^[188-190] Der zweite Anstieg besitzt einen E-Modul von 60 MPa bezogen auf den Ausgangsquerschnitt und zeigt sich somit deutlich widerspenstiger gegen eine zweite Verformung als es bei der relaxierten Probe der Fall ist. Nachdem eine Spannung von 33 MPa überwunden wurde um die plastische Verformung zu initiieren, müssen weitere 52 MPa aufgewendet werden um das vororientierte x-PBT zu zerreißen. Die dabei absorbierte Energie beträgt $64 \pm 8,2 \text{ J g}^{-1}$ ($MW \pm s$, $n=3$). Speziell für die Energieabsorption designte Systeme wie kohlefaserverstärktes Polyetheretherketon (PEEK) erreichen bestenfalls spezifische absorbierte Energien von 180 J g^{-1} .^[191] Hierbei spielt allerdings auch die Art des Materials, z.B. als Verbund oder Reinstoff, sowie die Gestaltung der Probe, z.B. als Vollmaterial oder Schaum, eine wesentliche Rolle bei der Leistungsfähigkeit, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden konnte.^[192] Obwohl vor der Messung bereits eine Dehnung von 200% aufgegeben wurde folgte eine weitere Dehnung von fast 150%, welches insgesamt einer Dehnung von ca. 650% entspricht. Diese ist nochmal deutlich größer als die des kaltprogrammierten x-PBT und dennoch kommt es beim Erhitzen auf $250 \text{ }^\circ\text{C}$ zur vollständigen

Wiederherstellung der permanenten Form. Demnach bleibt das Netzwerk nach der plastischen Verformung der Kristalle intakt und die höhere absorbierte Energie lässt sich somit nicht auf eine irreversible Schädigung des Netzwerkes zurückführen.

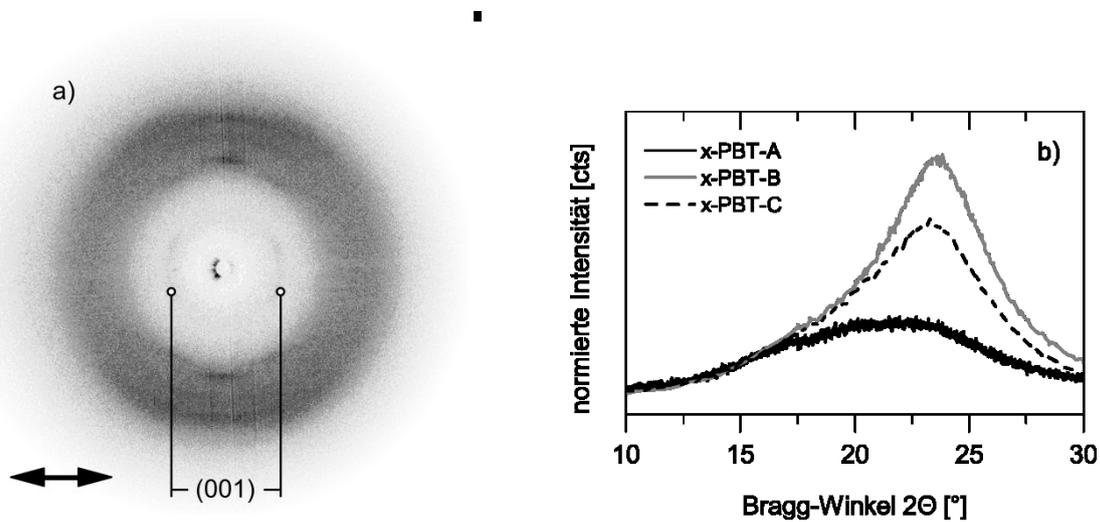


Abbildung 5.17: a) Beugungsbild von 200% vorgedehntem x-PBT nach Abschrecken im Eisbad (der Pfeil markiert die Zugrichtung). b) Diffraktogramme von x-PBT-A nach dem Abschrecken in Eiswasser und x-PBT-B dem Äquator nach dem Verstrecken. x-PBT-C zeigt die Integration des Äquators einer Probe, welche erst auf 200% Dehnung vororientiert, abgeschreckt und anschließend verstreckt wurde.

Die Morphologie der Probe nach dem Verstrecken wurde mittels Röntgenbeugung untersucht. Abbildung 5.17 b) zeigt die Integration der Intensität entlang des Äquators. Trotz der zuvor deutlich erkennbaren α -Phase sind nach der Verformung keine charakteristischen Äquatorreflexe vorhanden. Ähnlich wie bei dem kaltversteckten x-PBT tritt hier eine relativ diffuse Intensitätserhöhung auf, welche vermutlich der Bildung der smektischen Mesophase zuzuschreiben ist. Diese wird offenbar trotzdem gebildet und die weitere Verformung äußert sich erneut in einer Selbstverfestigung. Da es sich bei x-PBT um ein kaltprogrammierbares Formgedächtnispolymer handelt, welches bei Raumtemperatur gedehnt werden kann, eignet es sich wohlmöglich zur Dämpfung mechanischer Energie. Dieses wird in 5.7 untersucht.

5.2 Vernetzung von Polyolefinen mit tertiären C-Atomen

Enthält die Wiederholungseinheit eines Polymers tertiäre C-Atome, so kann dieses immer in drei unterschiedlichen Taktizitäten auftreten. Bei einer maximal gestreckten Polymerkette liegt das Kettenrückgrat planar vor. Die Substituenten können sich räumlich in einer Ebene vor der Kette oder dahinter befinden. Wenn alle Substituenten in einer Raumebene positioniert sind, wird dies als „isotaktisch“ bezeichnet. Eine alternierende Anordnung der Substituenten wird „syndiotaktisch“ genannt. Zuletzt ist auch eine völlig statistische Anordnung möglich, welche unter dem Begriff „ataktisch“ bekannt ist. Die Taktizität ist entscheidend um abschätzen zu können, ob ein Polymer kristallisationsfähig ist. Da Kristalle per Definition sowohl eine translatorische als auch eine rotatorische Periodizität aufweisen müssen, können im Allgemeinen nur isotaktische oder syndiotaktische Polymere kristallisieren.^[1,193]

Somit kann ein und dasselbe Polymer allein durch eine unterschiedliche Taktizität und Stereoregularität völlig unterschiedliche Eigenschaften besitzen. Während isotaktisches Polypropylen (iPP) ein Massenthermoplast mit einer hohen Kristallinität ist, wird syndiotaktisches Polypropylen (sPP) seit den 1970er Jahren nicht mehr hergestellt.^[194] Die Synthese von sPP erfolgte im industriellen Maßstab bisher nur mit einer vergleichsweise geringen Stereoregularität, woraus eine geringe Kristallinität und eine langsame Kristallisationsrate resultieren.^[109-110] Der kommerzielle Erfolg von sPP blieb daher aus. Aus wissenschaftlicher Sicht bietet die langsame Kristallisationsrate allerdings interessante Aspekte. sPP kann aus der Schmelze amorph abgeschreckt werden und kristallisiert unter Dehnung in einer trans-planaren Mesophase.^[110] Dies ist die Grundvoraussetzung für eine Kaltprogrammierbarkeit. Des Weiteren kommt es beim Aufheizen der Mesophase auf eine Temperatur von ca. 90 °C zu einer thermischen Umkristallisation in eine thermodynamisch stabilere Helixphase.^[110] Hierdurch besteht das Potenzial einen heizratsensitiven Triggerprozess zu realisieren. Weitere Polyolefine wie iPP und isotaktisches Polybuten-1 (PB-1) sind ebenfalls polymorph und dafür bekannt, dass metastabile Kristallmodifikationen stabilisiert werden können.^[195-196] Somit handelt es sich auch bei iPP und PB-1 um interessante Polymere bezüglich einer Rekristallisation während des Triggerns. Allerdings ist weder für iPP und sPP noch für PB-1 eine effiziente Vernetzungsmethode bekannt. Im Folgenden wird eine Strategie zur kovalenten Vernetzung von iPP, sPP und PB-1 sowie die Möglichkeit zur ionischen Vernetzung von iPP und sPP vorgestellt.

5.2.1 Kovalente Vernetzung

Im Gegensatz zu PE lassen sich PP und PB-1 aufgrund der einsetzenden β -Spaltung an tertiären Kohlenstoffen nicht radikalisch vernetzen.^[107] Die kovalente

Vernetzung ist bislang nur an iPP untersucht worden. Alle bislang bekannten Verfahren zur Synthese von Netzwerken auf Basis von iPP eignen sich jedoch nur für Dünnschichten oder erfordern den Einsatz giftiger Chemikalien.^[197-200] Daher wurde eine neue Strategie zur Vernetzung verfolgt, welche jedoch in den Grundzügen auf der Idee von Chaudhary et. al. basiert.^[200] Chaudhary et. al. funktionalisierten isotaktisches Polypropylen radikalisch mit Vinylsilanen. Die Vernetzung von 1 mm dicken Proben fand durch ein Sol-Gel-Verfahren in einem Wasserbad bei 90 °C über einen Zeitraum von mindestens 16 Stunden statt.^[200] Das neue Verfahren soll deutlich schneller umsetzbar sein.

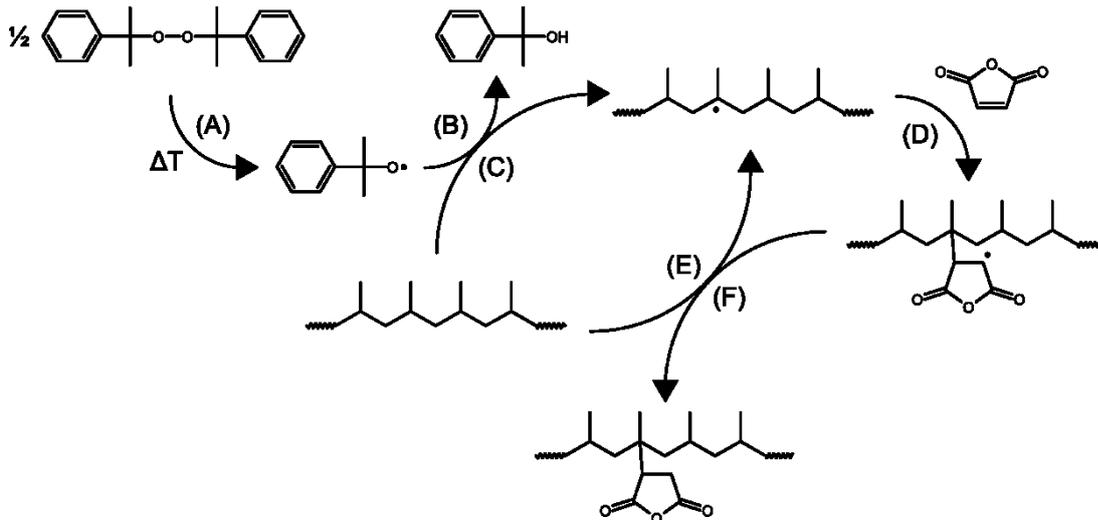


Abbildung 5.18: Angenommener Funktionalisierungs-Prozess von Polypropylen mit Maleinsäureanhydrid nach Chaudhary et. al.^[200] Durch thermische Spaltung von DCP (A) entsteht unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms an der PP-Hauptkette (B) ein Makroradikal (C). Durch das Anbinden von MA an das Radikal (D) wird die β -Spaltung verhindert und das Radikal wird von einem tertiären Kohlenstoff an einen sekundären Kohlenstoff verschoben. Durch Abspaltung eines weiteren Wasserstoffs an einer anderen PP-Kette (E) entsteht letztendlich PP-g-MA (F).

Statt eines Silans wurde Maleinsäureanhydrid (MA) zur Funktionalisierung der Polymerketten in Erwägung gezogen, welches anschließend als reaktive Gruppe der Vernetzung dienen sollte. Maleinsäureanhydrid modifiziertes Polypropylen (PP-g-MA) wird Industriell über Reaktivextrusion hergestellt und ist ein kommerzielles Produkt, um eine Grenzflächenhaftung in Polymerblends oder -compounds zu erzeugen.^[201-206] Verfahren zur Herstellung von PP-g-MA sind bereits bekannt. Für eine chemische Vernetzung ist dies allerdings bisher nicht verwendet worden. Durch das Anbinden von MA an das PP-Makroradikal kann die β -Spaltung verhindert werden und es entstehen

funktionelle Seitengruppen (siehe Abbildung 5.18).

In einem anschließenden Schritt sollte nun das funktionalisierte Polypropylen weiter modifiziert werden, sodass Vinyl-Seitengruppen entstehen, welche letztendlich über ein konventionelles Vulkanisationsverfahren vernetzt werden können. Hierfür wurde Glycidylmethacrylat (GMA) verwendet, das nach einem Reaktionsmechanismus von Matejka et. al. mit Maleinsäureanhydrid reagieren kann und somit Vinyl-Gruppen entlang der Hauptkette erzeugt.^[207] Der angenommene Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 5.19 gezeigt. Für die Vulkanisation wurde Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) eingesetzt, bei welchem es sich um einen Vulkanisationsbeschleuniger und Schwefelspender handelt.^[8] Zudem enthält TMTD tertiäre Amine, welche die Reaktion von MA und GMA katalysieren.^[207] Zur Aktivierung von TMTD enthalten klassische Vulkanisationssysteme Zinkoxid (ZnO) in Verbindung mit Stearinsäure (StAc).^[208]

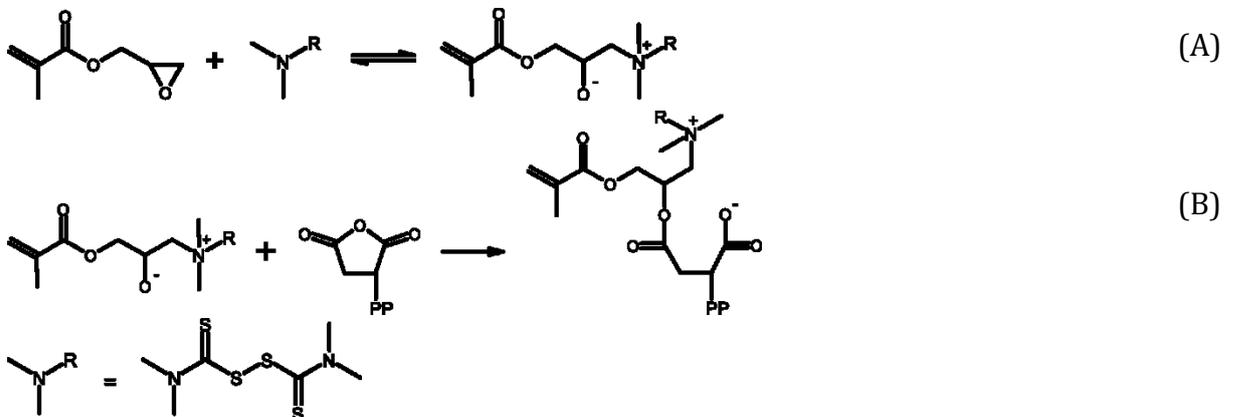


Abbildung 5.19: Angenommene Reaktion von GMA mit PP-g-MA nach dem Mechanismus von Matejka et. al.^[207] (A) Öffnung des Epoxid-Rings katalysiert durch TMTD. (B) Reaktion des Säureanhydrids mit dem Produkt aus (A) zur Erzeugung einer Doppelbindung am PP-Rückgrat.^[166]

Nach dem angenommenen Mechanismus kann die Vernetzung in zwei Teilschritten erfolgen. Der erste Schritt dient der Funktionalisierung von PP mit Maleinsäureanhydrid, welches über eine Reaktivextrusion umgesetzt werden kann. Dabei wird der Extruder gleichzeitig zum Homogenisieren und als Reaktor verwendet. Hierfür wurde die Polymerschmelze stets über einen Bypass zurückgeführt. Die radikalische Funktionalisierung erfolgt nach einem literaturbekanntem Verfahren unter Verwendung von Dicumylperoxid (DCP).^[209] Aufgrund der besseren Verfügbarkeit wurde die Vernetzung zunächst an iPP getestet und sollte dann im Anschluss auf sPP und letztendlich auch auf PB-1 übertragen werden. Kommerzielles PP-g-MA weist einen Funktionalisierungsgrad von 1 Gew.-% auf.^[210] Um diesen zu erreichen, werden laut Literaturangaben 4 Gew.-% MA und 2 Gew.-% DCP benötigt.^[209] In Anlehnung an ein klassisches Schwefelspender-System zur Vernetzung von Naturkautschuk wurden des

weiteren 5 Gew.-% ZnO, 2 Gew.-% TMTD und 1 Gew.-% StAc verwendet.^[8,208] Zusätzlich wurden auch 2 Gew.-% GMA hinzugefügt, welches bezüglich des zu erwartenden Funktionalisierungsgrades einen etwa dreifachen Überschuss darstellt. Diese Menge wurde so hoch gewählt, da das funktionalisierte PP nicht aufgereinigt wurde und somit auch überschüssiges MA darin verbleibt. Eine nach der oben beschriebenen Zusammensetzung hergestellte Probe zeigt einen Elastomer-typischen E-Modul-Temperaturverlauf (siehe Abbildung 5.20 a)). Die systematische Untersuchung des Vulkanisationssystems ergab, dass alle Komponenten bis auf Stearinsäure für die Vernetzung erforderlich sind (vgl. Abbildung 5.20 a)).

Um zu überprüfen, ob es sich hierbei bereits um den kritischen Vernetzungsgrad handelt, wurden Proben mit einem verringerten Gehalt von 3 Gew.-% MA hergestellt. Die DCP-Konzentration wurde entsprechend der vorliegenden Literatur auf einen Wert 1 Gew.-% angepasst.^[209] Der zu erwartende Funktionalisierungsgrad liegt dabei bei ca. 0,5 Gew.-%. Aus der Auftragung des E-Moduls über die Temperatur geht allerdings hervor, dass der verringerte Funktionalisierungsgrad nicht zur Vernetzung von iPP führt (siehe Abbildung 5.20 b)).

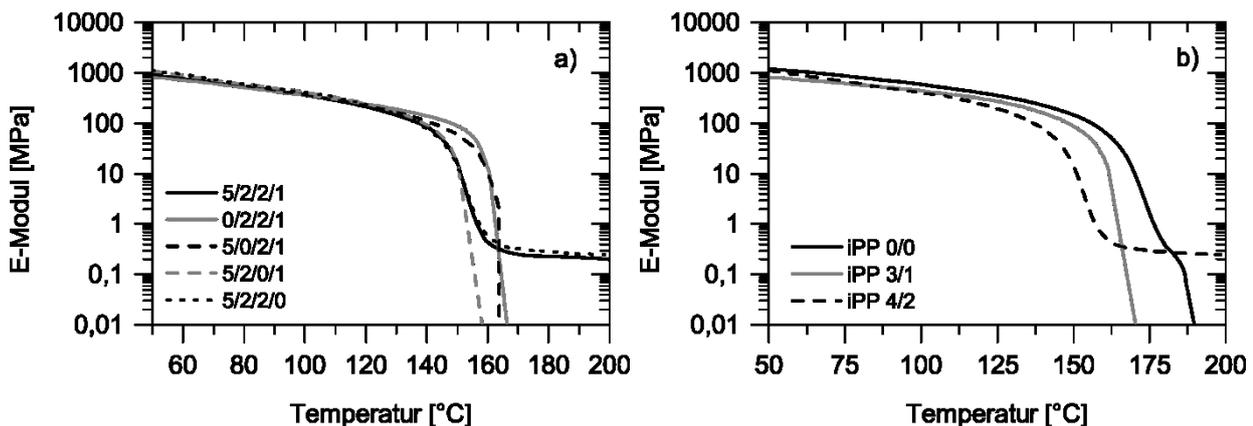


Abbildung 5.20: Repräsentativer a) E-Modul-Temperaturverlauf von iPP mit 2 Gew.-% DCP und 4 Gew.-% MA funktionalisiert und mit unterschiedlichen Zusammensetzungen des Vulkanisationssystems bestehend aus ZnO/GMA/TMTD/StAc in Gew.-%. b) E-Modul-Temperaturverlauf von iPP mit unterschiedlichen Mengen an MA/DCP modifiziert und anschließend mit GMA/TMTD/ZnO der Konzentrationen 2/2/5 in Gew.-% vulkanisiert.

Die Zusammensetzung des kritischen Netzwerkes besteht demnach aus 4 Gew.-% MA, 2 Gew.-% DCP, 2 Gew.-% GMA, 2 Gew.-% TMTD und 5 Gew.-% ZnO. Das kritisch vernetzte iPP wird im weiteren Verlauf als x-iPP bezeichnet. Nachdem eine geeignete Methode gefunden wurde, mit der iPP effizient vernetzt werden kann, sollte dieses

Verfahren auch auf sPP angepasst werden. Da die Funktionalisierung mit MA über die Bildung eines planaren, sp^2 hybridisierten Übergangszustands erfolgt, besitzt die Taktizität keinen Einfluss auf diese Reaktion. Machado et. al. konnten dies bei dem Vergleich von isotaktischem, syndiotaktischem und ataktischem PP bestätigen.^[211] Da die Ausgangsmolekulargewichte der Polypropylene sich ebenfalls sehr ähnlich sind, wurde die gleiche Zusammensetzung verwendet, welche bereits für iPP den kritischen Vernetzungsgrad darstellt. In Abbildung 5.21 a) ist zu sehen, dass auch sPP mit diesem Mechanismus vernetzt werden kann. Ähnlich wie bei iPP führt ein verringerter Funktionalisierungsgrad zu einem Verlust der gummi-elastischen Eigenschaften. Das so erzeugte kritische sPP-Netzwerk wird x-sPP genannt. Zuletzt wurde versucht, ob PB-1 sich ebenfalls nach dieser Methode vernetzen lässt. Es stellte sich heraus, dass 4 Gew.-% MA und 2 Gew.-% DCP erneut zu einer Vernetzung führen (siehe Abbildung 5.21 b). Diese Probe wird im weiteren Verlauf als x-PB-1 bezeichnet.

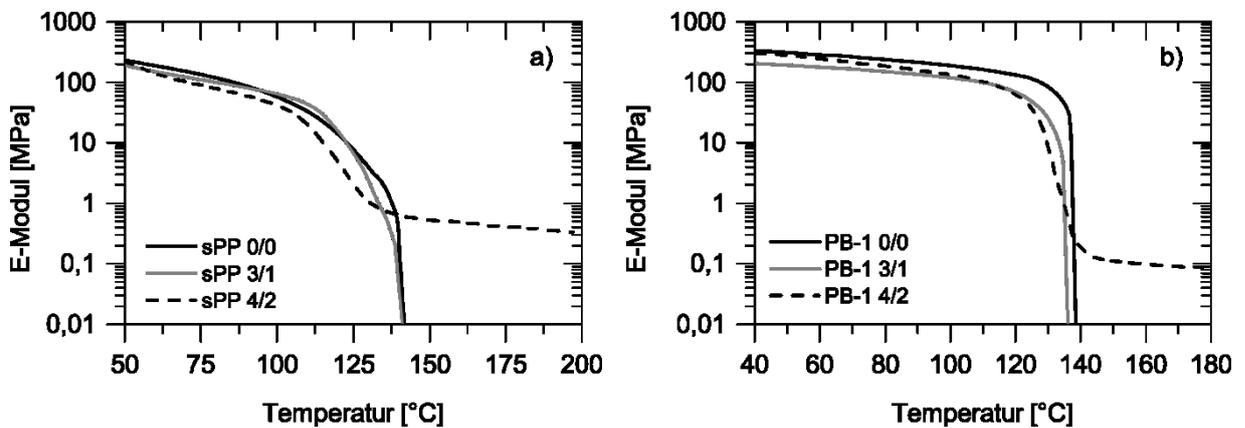


Abbildung 5.21: Repräsentativer E-Modul-Temperaturverlauf für a) sPP und b) PB-1 mit unterschiedlichen Mengen an MA/DCP modifiziert und anschließend mit GMA/TMTD/ZnO der Konzentrationen 2/2/5 in Gew.-% vulkanisiert.

Zur Bestimmung des Netzkettenmolekulargewichtes der synthetisierten Netzwerke wurde die Methode nach Mooney und Rivlin verwendet. Die Auftragung der reduzierten Spannung über das reziproke Verstreckverhältnis ist im Anhang zu finden (Abbildung 7.5 - Abbildung 7.7). Die bestimmten Mooney-Rivlin-Konstanten und die daraus berechneten Netzkettenmolekulargewichte sind in Tabelle 5.7 dargestellt.

Tabelle 5.7: Mooney-Rivlin-Konstanten und Netzkettenmolekulargewichte von x-iPP, x-sPP und x-PB-1. ($MW^* \pm s^*$)

Polymer	$2C_1$ [10^{-4} MPa]	$2C_2$ [10^{-3} MPa]	M_c [g mol^{-1}]
x-iPP	$8,14 \pm 2,44$	$4,84 \pm 1,45$	39.546 ± 135
x-sPP	$8,04 \pm 2,41$	$7,61 \pm 2,28$	35.628 ± 110
x-PB-1	$8,29 \pm 2,49$	$6,83 \pm 2,05$	71.002 ± 441

Es konnte eine Methode entwickelt werden, welche die kovalente Vernetzung von iPP, sPP und PB-1 ermöglicht. Da kovalente Netzwerke nicht plastisch verformt werden können sind sie nach der Synthese nicht mehr prozessierbar. Um dieses Problem zu beheben, wurde parallel an einer ionischen Vernetzungsmethode gearbeitet, welche im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.

5.2.2 Ionische Vernetzung

Ein Nachteil von chemischen Netzwerken besteht darin, dass sie nach der Synthese nicht mehr weiterverarbeitet werden können. Eine Möglichkeit den Vorteil eines Elastomers mit dem eines Thermoplasten zu vereinen besteht in der ionischen Vernetzung. Die ionische Vernetzung von funktionalisiertem iPP und iPP-Copolymeren ist bereits seit Mitte der 1960er Jahre Bestandteil der Forschung. Hierfür werden Säuregruppen an das Polymer angepfropft oder bei der Synthese mit in das Kettenrückgrat polymerisiert. Diese Gruppen werden mit Basen oder Metalloxiden neutralisiert, wodurch die ionische Bindung entsteht.^[212-216] Antony et. al. zeigten, dass ein mit MA funktionalisierter Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) mit Zinkoxid und Stearinsäure ionisch vernetzt werden kann.^[217] Die ionischen Gruppen konnten reversibel gelöst werden und es resultierte ein thermoplastisches Elastomer, welches bei einer Temperatur von 190 °C reprozessiert werden kann. Der Schmelzpunkt der Ionenbindungen wurde nicht analysiert, aber muss dementsprechend tiefer liegen und befindet sich somit in der Nähe der Schmelztemperatur von iPP, weshalb sich dieses Verfahren nicht zu eignen scheint. Für sPP könnte es aufgrund der um 40 °C geringeren Schmelztemperatur dennoch möglich sein, ein thermoplastisches Elastomer herzustellen. Hierfür wird sPP, wie bereits zuvor für die kovalente Vernetzung, mit MA funktionalisiert. Der Funktionalisierungsgrad wurde dabei nicht geändert, da die ionische Vernetzung lediglich einen Wechsel des Vernetzers darstellt. Antony et. al. verwendeten für ionischen Netzwerke auf Basis von EPDM eine ZnO-Konzentration von

20 Gew.-% sowie 1 Gew.-% Stearinsäure.^[217] Ein mit MA funktionalisiertes sPP kann mit dieser Zusammensetzung erfolgreich ionisch vernetzt werden, wie in Abbildung 5.22 zu erkennen ist.

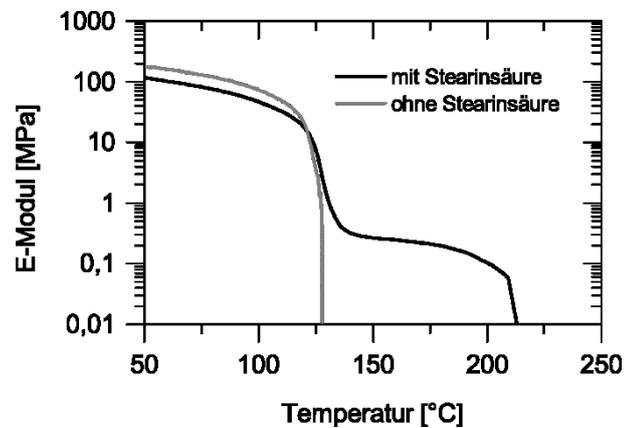


Abbildung 5.22: Repräsentativer E-Modul-Temperaturverlauf von sPP mit 2 Gew.-% DCP und 4 Gew.-% MA modifiziert und 20 Gew.-% ZnO mit und ohne 1 Gew.-% StAc.

Es bildet sich das für Elastomere typische Plateau aus, welches jedoch überraschenderweise bis zu einer Temperatur oberhalb von 200 °C stabil bleibt. Es ist davon auszugehen, dass der Abriss des E-Moduls das Lösen der ionischen Bindungen repräsentiert.^[218-219] Anders als bei der kovalenten Vernetzung kann allerdings nicht auf Stearinsäure verzichtet werden, da die gummi-elastischen Eigenschaften sonst vollständig verloren gehen (vgl. Abbildung 5.22). Dies gibt einen Hinweis darauf, dass der Mechanismus der Vernetzung atomar über Zn^{2+} -Ionen verläuft und der Transport dieser Ionen in Form von Zink-Stearat erfolgt.^[220-221] Um zu überprüfen welchen Einfluss die Zink-Konzentration auf die Vernetzung hat, wurden unterschiedliche Kompositionen aus sPP-g-MA und ZnO hergestellt, wobei die Menge an Stearinsäure nicht variiert wurde. Wie in Abbildung 5.23 a) zu erkennen ist, wurde ab einer Konzentration von 15 Gew.-% ZnO ein Plateau ausgebildet. Dies endet jedoch bereits deutlich unterhalb von 200 °C. Im Vergleich führte eine höhere Menge von 25 Gew.-% an ZnO zu keiner weiteren Verbesserung. Für weitere Untersuchungen wurde das ionische Netzwerk mit 20 Gew.-% ZnO ausgewählt, welches als ix-sPP bezeichnet wird. Da die beobachtete Ionen-Schmelztemperatur doch deutlich über der erwarteten Temperatur von weniger als 190 °C liegt, ist unter Umständen auch die ionische Vernetzung von iPP möglich. Hierfür ist es wichtig, dass der Plateaubereich möglichst breit ist, da die Schmelztemperatur bereits relativ nah an der Ionen-Schmelztemperatur liegt. Daher wurde hier zunächst der ZnO-Gehalt von 20 Gew.-% eingestellt und zusätzlich eine Kontrollprobe mit 10 Gew.-% vermessen. Ähnlich wie bei sPP zeigte sich, dass 10 Gew.-% ZnO nicht zur ionischen Vernetzung ausreichen, aber bei 20 Gew.-% ein

E-Modul oberhalb der Schmelztemperatur gemessen werden konnte (siehe Abbildung 5.23 b)).

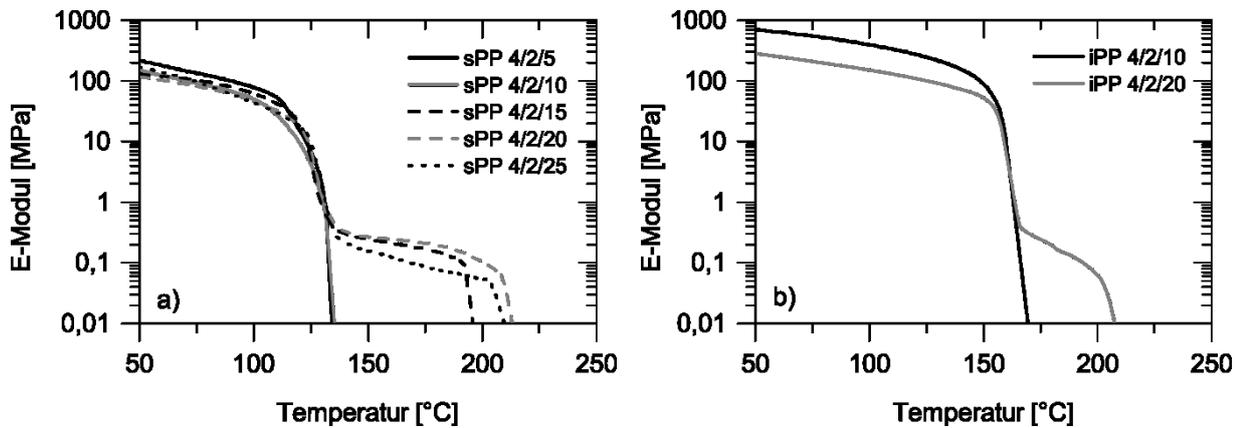


Abbildung 5.23: Repräsentativer E-Modul-Temperaturverlauf für a) sPP und b) iPP mit einer Konzentration an MA/DCP von 4/2 in Gew.-% und unterschiedlichen ZnO-Gehalten.

Der E-Modul ist dabei streng monoton fallend, was auf ein sukzessives Lösen von Ionenbindungen hindeuten könnte. Auch wenn hier nicht das typische Plateau erkennbar ist, so kam es zumindest zu einem drastischen Anstieg der Viskosität. Ob dieser ausreicht um die Form in der Schmelze zu stabilisieren wird die weitere Untersuchung zeigen. Diese Probe wird als ix-iPP bezeichnet.

Während die ionische Vernetzung für sPP gut funktioniert, besteht für iPP Optimierungsbedarf. Anders als ix-sPP verhält sich ix-iPP zudem sehr spröde. Da davon ausgegangen wird, dass der Transport von Zn^{2+} zu den funktionellen Gruppen in Form der Diffusion von Zink-Stearat erfolgt, könnte der Einsatz von Nanopartikeln die Diffusionswege deutlich verkürzen. Zusätzlich bieten Nanopartikel eine größere Oberfläche, wodurch ZnO für die Stearinsäure einfacher zugänglich wird. Hierdurch ist es ggf. möglich den Plateaubereich von ix-iPP zu verbreitern oder die ZnO-Konzentration der ionischen Netzwerke zu reduzieren, indem mehr ionische Bindungen gebildet werden. Es wurden unterschiedliche Mengen an ZnO-Nanopartikeln (nZnO) mit funktionalisiertem iPP getestet, wobei auch hier die Stearinsäure-Menge mit 1 Gew.-% konstant gehalten wurde. Bei der geringsten getesteten Konzentration an nZnO von 5 Gew.-% kann bereits eine leichte Schulter nach der Schmelze erkannt werden, wie in Abbildung 5.24 a) zu sehen ist. Bei einem Gehalt von 10 Gew.-% nZnO wird eine in etwa identische Ionen-Schmelztemperatur erreicht wie es mit 20 Gew.-% herkömmlichen Zinkoxids möglich ist. Hierbei ist der E-Modul sogar bis zu einer Temperatur von etwa 180 °C nahezu konstant. Durch eine weitere Erhöhung der nZnO-Konzentration auf 20 Gew.-% kann das Plateau sogar noch hin zu höheren Temperaturen erweitert

werden. Zusätzlich scheint der E-Modul in der Schmelze höher zu sein, weshalb nach Gleichung 4.5 ein höherer Vernetzungsgrad vorliegt. Anscheinend ist es unter Verwendung von Nanopartikeln tatsächlich möglich, mehr funktionelle Gruppen mit Zink-Ionen zu versorgen. Der kritische Vernetzungsgrad kann hier bei einer nZnO-Konzentration von 10 Gew.-% festgestellt werden. Eine Probe mit dieser Zusammensetzung wird als nix-iPP bezeichnet. Schließlich wurde auch an sPP überprüft, ob die Zinkoxidkonzentration durch Verwendung von Nanopartikeln ebenfalls halbiert werden kann.

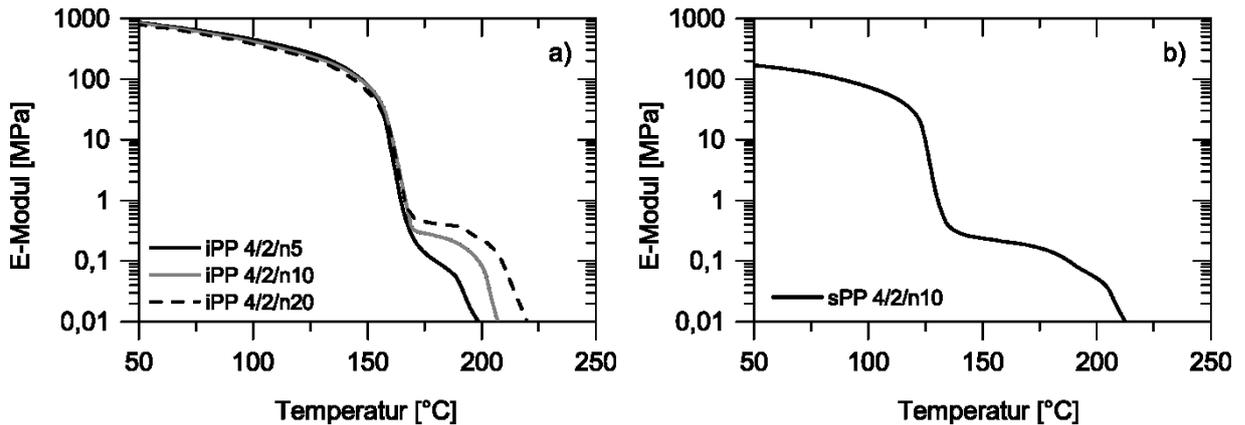


Abbildung 5.24: Repräsentativer E-Modul-Temperaturverlauf für a) iPP und b) sPP mit einer Konzentration an MA/DCP von 4/2 in Gew.-% und unterschiedlichen nZnO-Gehalten.

Auch hier zeigt sich, dass 10 Gew.-% nZnO einen ähnlichen Effekt wie 20 Gew.-% ZnO haben, was eine deutliche Verbesserung bezüglich der zu erwartenden mechanischen Eigenschaften darstellt (vgl. Abbildung 5.24 b)). Dieses Netzwerk wird im folgenden nix-sPP genannt. Um das Netzkettenmolekulargewicht der synthetisierten Netzwerke zu bestimmen, wurde die Mooney-Rivlin-Methode verwendet. Die hierfür erstellten Diagramme befinden sich im Anhang (Abbildung 7.5 & Abbildung 7.6). Es stellte sich heraus, dass sogar das als problematisch einzuschätzende ionische Netzwerk auf Basis von iPP (ix-iPP) oberhalb der Schmelztemperatur genügend Stabilität aufweist um die Analyse durchführen zu können. Die gemessenen Mooney-Rivlin-Konstanten sowie das daraus berechnete M_c sind in Tabelle 5.8 aufgeführt.

Tabelle 5.8: Mooney-Rivlin-Konstanten und Netzkettenmolekulargewichte der ionischen Netzwerke auf Basis von iPP und sPP. ($MW^* \pm s^*$)

Polymer	$2C_1$ [10^{-5} MPa]	$2C_2$ [10^{-3} MPa]	M_c [g mol^{-1}]
ix-iPP	$6,10 \pm 1,83$	$1,70 \pm 0,51$	39.966 ± 10
nix-iPP	$8,57 \pm 2,63$	$1,72 \pm 0,52$	39.952 ± 15
ix-sPP	$610,10 \pm 183,03$	$23,22 \pm 6,97$	33.369 ± 735
nix-sPP	$28,61 \pm 8,58$	$3,72 \pm 1,12$	35.867 ± 40

Der Vergleich der ermittelten Daten zeigt, dass sich die Polymernetzwerke bezüglich des verwendeten Vernetzungsverfahrens nur marginal unterscheiden. Für die ionischen iPP-Netzwerke beträgt M_c jeweils ca. $40.000 \text{ g mol}^{-1}$, bei sPP konnten rund $35.000 \text{ g mol}^{-1}$ bestimmt werden.

Nachdem ein Verfahren zur ionischen Vernetzung von iPP und sPP gefunden wurden war weiterhin fraglich, ob sich die ionischen Netzwerke reprozedieren lassen. Dies wurde an ix-sPP bereits von Robin Höher gezeigt.^[156] Die Reprozessierbarkeit von ionisch vernetztem iPP wurde exemplarisch an nix-iPP getestet. Das Netzwerk wurde mit einer Schere zerkleinert, bei einer Temperatur von $220 \text{ }^\circ\text{C}$ in den Extruder gefüllt und für 120 s mit Hilfe des Bypass' durchmischt. Bei der vorherigen Synthese der ionischen Netzwerke wurde im letzten Schritt der Durchmischung ein Drehmoment von ca. 2,5 Nm gemessen, welches auch bei dem erneuten aufschmelzen aufgewendet wurde. Die Schmelzviskosität scheint demnach ähnlich zu sein. Nach dem Extrudieren wurden die Proben erneut gepresst. Die E-Modul-Temperatur-Verläufe wurden verglichen, um mögliche Unterschiede bezüglich des Vernetzungsgrades bestimmen zu können (siehe Abbildung 5.25). Wie sich zeigte ändert das erneute Reprozessieren nichts an den gummi-elastischen Eigenschaften, weshalb es sich bei den ionisch vernetzten Polypropylenen um echte thermoplastische Elastomere handelt.

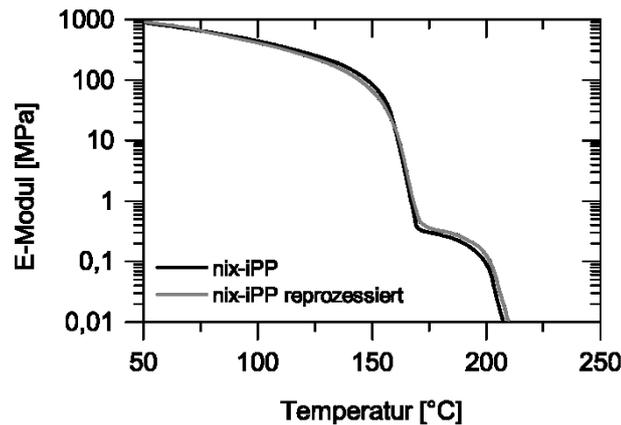


Abbildung 5.25: Repräsentativer E-Modul-Temperaturverlauf für nix-iPP vor und nach dem Reprozessieren.

Diese besitzen zusätzlich selbstheilende Eigenschaften, wie in Zusammenarbeit mit Herrn Robin Höher anhand von ix-sPP untersucht wurde. Dabei wurde nachgewiesen, dass eine eingekerbte Probe während des Triggerprozesses ausheilt, welches in der Literatur als „Shape Memory Assisted Self Healing“ bezeichnet wird.^[156,222]

Es konnte gezeigt werden, dass sich ein mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiertes Polypropylen durch eine Neutralisation mit ZnO ionisch vernetzen lässt. Die ZnO basierten Ionomere zeigen eine höhere thermische Stabilität als bisher in der Literatur berichtet.^[217,223] Außerdem kann die Menge an ZnO halbiert werden, sofern Nanopartikel zum Einsatz kommen. Die Eigenschaften der ionischen, aber auch kovalenten Netzwerke werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

5.2.3 Eigenschaften von sPP-Netzwerken

Da die Funktionalisierung der Polymerkette die Kettensequenz stört ist mit einer geringeren Kristallinität nach der Vernetzung zu rechnen. Die Änderung der Kristallinität wurde mittels DSC untersucht (siehe Abbildung 5.26). Die Netzwerke wurden vor der Messung aufgeschmolzen und in Eiswasser abgeschreckt. Hier kann jeweils eine Kaltkristallisation beobachtet werden, wobei die Kristallisationstemperatur unabhängig vom ZnO-Gehalt zu sein scheint. Der Vergleich der Enthalpien lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Netzwerke vor der Messung amorph waren.

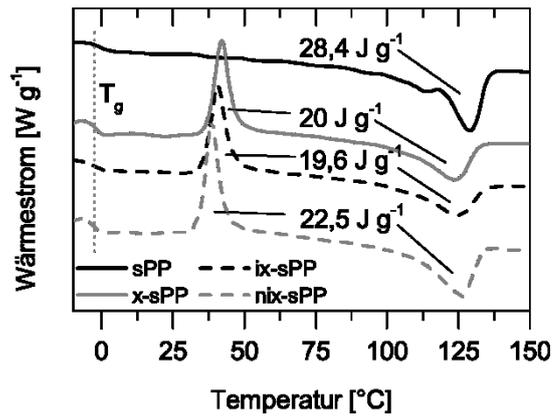


Abbildung 5.26: Repräsentative DSC-Verläufe von sPP vor und nach der Vernetzung.

Im Vergleich zum reinen sPP sinkt die Kristallinität in allen Fällen. Bezogen auf den Polymeranteil verzeichnet sich jedoch nur eine sehr geringe Abnahme. (vgl. Tabelle 5.9). Diese Tatsache könnte damit zusammenhängen, dass das verwendete sPP ohnehin schon eine hohe Anzahl an Taktizitätsfehlern enthält, weshalb weitere Funktionalisierung die Kristallisations-fähigkeit kaum beeinflusst. Die Schmelztemperatur wurde um ca. 4 °C gesenkt.

Tabelle 5.9: Kristallinität und Schmelztemperatur von sPP vor und nach der Vernetzung. ($MW^* \pm s^*$)

Polymer	X_c [%]	$X_{c, \text{Polymer}}$ [%]	T_m [°C]
sPP	$14,9 \pm 0,6$	$14,9 \pm 0,6$	129 ± 1
x-sPP	$10,5 \pm 0,4$	$11,6 \pm 0,6$	124 ± 1
ix-sPP	$10,3 \pm 0,4$	$13,1 \pm 0,7$	125 ± 1
nix-sPP	$11,8 \pm 0,5$	$13,8 \pm 0,8$	126 ± 1

Die Bestimmung der Formgedächtnisparameter für x-sPP und ix-sPP erfolgte bereits durch Robin Höher.^[156] Beide Netzwerke besitzen nahezu identische Formgedächtnisparameter und können nach dem Abschrecken aus der Schmelze auf Raumtemperatur kaltprogrammiert werden. Dabei entsteht die trans-planare Mesophase. Beim Triggern von kaltprogrammiertem x-sPP und ix-sPP kommt es nach dem schmelzen der Mesophase zur Rekristallisation der thermodynamisch stabileren Helixmodifikation. Daraus resultiert ein Triple-Shape-Memory Effekt.^[222,224]

Um das mittels nZnO vernetzte sPP mit den anderen Netzwerken zu vergleichen, wurden auch hier die Formgedächtnisparameter bestimmt. Analog zu den bisherigen Ergebnissen konnte dabei festgestellt werden, dass sowohl eine Heiß- als auch eine Kaltprogrammierung erfolgen kann. Bei der Kaltprogrammierung entsteht dabei analog zu x-sPP und ix-sPP die trans-planare Mesophase, wie mittels Röntgenbeugung

festgestellt werden konnte (siehe Abbildung 7.1 im Anhang). Erfolgt die Programmierung bei 160 °C ist es jedoch schwer verlässliche Dehnungen von mehr als 200% aufzugeben. Das Polymernetzwerk muss zwingend während des Dehnens gekühlt werden, um nicht zu zerreißen. Ein möglicher Grund dafür ist, dass eine Kristallisation erforderlich ist, um kurze Kettensegmente, welche bereits maximal gedehnt sind, vor dem Reißen zu schützen. Andererseits ist es auch möglich, dass dieser Effekt auf die schlechte Mobilität der sPP-Ketten zurückgeführt werden kann.^[225-226]

Unter Betrachtung der Formgedächtnisparameter ist besonders auffällig, dass bei der Heißprogrammierung bereits ab einer Dehnung von 100% eine plastische Verformung stattfindet (vgl. Tabelle 5.10). Dieses Verhalten bestätigt die mechanische Anfälligkeit der ionischen Netzwerke, welche aus der Literatur bekannt ist.^[39,97-98,227-230] Bei der Kaltprogrammierung können stattdessen bis zu 300% Dehnung reversibel wiederhergestellt werden. Dies scheint im Zusammenhang mit der Stabilität der ionischen Bindung zu stehen. Offensichtlich ist die ionischen Bindung bei Raumtemperatur deutlich stabiler, weshalb eine plastische Verformung verhindert werden kann. Nach der Entstehung der Mesophase kommt es scheinbar zusätzlich zur plastischen Verformung der Kristallite, woraus zusätzlich eine plastische Verformung der Probe durch das mechanische Lösen von Ionenbindungen bei höheren Dehnungen resultiert (siehe Tabelle 5.10). Die vollständigen Daten zur Reproduktion der Formgedächtnisparameter befinden sich im Anhang (Tabelle 7.5 - Tabelle 7.9). Insgesamt lässt sich hieraus eine wichtige Information über die Stabilität der Ionenbindung ableiten. Zum einen leidet die Bindung bei einer Deformation nahe der Ionenschmelztemperatur, zum anderen sind die intermolekularen Wechselwirkungen in Kristallen offenbar stärker.

Tabelle 5.10: Formgedächtnisparameter von nix-sPP. ($MW \pm s$, $n = 10$)

Polymer	T_{prog} [°C]	T_{rec} [°C]	ϵ_{prog} [%]	R_f [%]	R_r [%]	$N_{r,100}$ [–]	ϵ_{stored} [%]
nix-sPP	160 ± 1	160 ± 1	200 ± 12	100*	90 ± 1	2 ± 0	180 ± 12
nix-sPP	160 ± 1	160 ± 1	101 ± 6	100*	88 ± 1	2 ± 0	88 ± 6
nix-sPP	25 ± 3	160 ± 1	500*	66 ± 1	98 ± 1	2 ± 0	319 ± 3
nix-sPP	25 ± 3	160 ± 1	400*	66 ± 1	99 ± 1	2 ± 0	258 ± 3
nix-sPP	25 ± 3	160 ± 1	300*	67 ± 2	100*	1 ± 0	201 ± 4

*der systematische Fehler bei der Abmessung der Länge mit dem Messschieber von 0,1 mm wird vernachlässigt

Beim Vergleich der Triggerkurven kann festgestellt werden, dass die Mesophase von nix-sPP eine etwas höhere Schmelztemperatur aufweist als die von x-sPP und ix-sPP (siehe Abbildung 5.27). Da die Rekristallisation der Helixphase jedoch in etwa bei der gleichen Temperatur stattfindet (vgl. Abbildung 5.26), kommt es bis zum Stoppen des Triggervorgangs zu einer geringeren Dehnungsrückstellung als im Fall von x-iPP und ix-iPP.

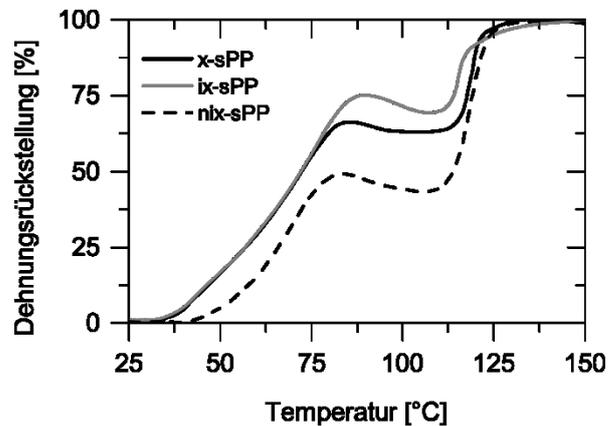


Abbildung 5.27: Repräsentative Triggerkurven von x-sPP, ix-sPP und nix-sPP.^[222,224]

Die mechanischen Eigenschaften der sPP-Netzwerke sind bislang nicht detailliert untersucht worden. Durch die dehnungsinduzierte Kristallisation der trans-planaren Mesophase ist mit einer steigenden Festigkeit und einem steigenden E-Modul zu rechnen. Dieses spiegelt sich auch im Spannungs-Dehnungs-Verlauf wieder. Während thermisch kristallisiertes x-sPP den typischen Verlauf eines Thermoplasten mit relativ hohem E-Modul zeigt, besitzt das amorphe x-sPP bis zu Dehnungen von 150% einen Elastomer-Charakter. Der E-Modul beträgt in diesem Anfangsbereich lediglich ca. 3 MPa. Größere Dehnungen führen zu einem deutlichen Anstieg der Festigkeit, welcher sich auf das Entstehen der trans-planaren Mesophase zurückführen lässt.^[156] Der E-Modul dieser temporären Form nach einer Dehnung von 500% beträgt 388 MPa. Somit wird nicht nur eine Steigerung der Festigkeit erreicht, sondern auch der E-Modul um zwei Größenordnungen erhöht. Hierdurch wird x-sPP mechanisch allein über das Recken vom Elastomer zum Thermoplasten. Da die aufgegebene Dehnung nur zu 66% fixiert wird verbleibt ein Anteil von 34%, welcher die eingebrachte Energie elastisch reflektiert. Die tatsächlich absorbierte Energie bis kurz vorm Zerreißen beträgt aufgerundet 37 J g^{-1} . Elastisch zurückgegeben werden ca. 7 J g^{-1} . Nach einer wiederholten Messung konnte eine absorbierte Energie von $28 \pm 2,8 \text{ J g}^{-1}$ bestimmt werden ($MW \pm s$, $n = 2$). x-sPP wurde mit der höchstmöglichen Dehnrates von 1000 mm min^{-1} gedehnt. Unter Berücksichtigung der Ausgangslänge entspricht dies einer Rate von 4500 \% min^{-1} . Spannungs-Dehnungs-Kurven bei größeren Dehnrates wären interessant, um die Programmierbarkeit bei hohen Geschwindigkeiten zu untersuchen. Dies ist derzeit jedoch apparativ nicht möglich.

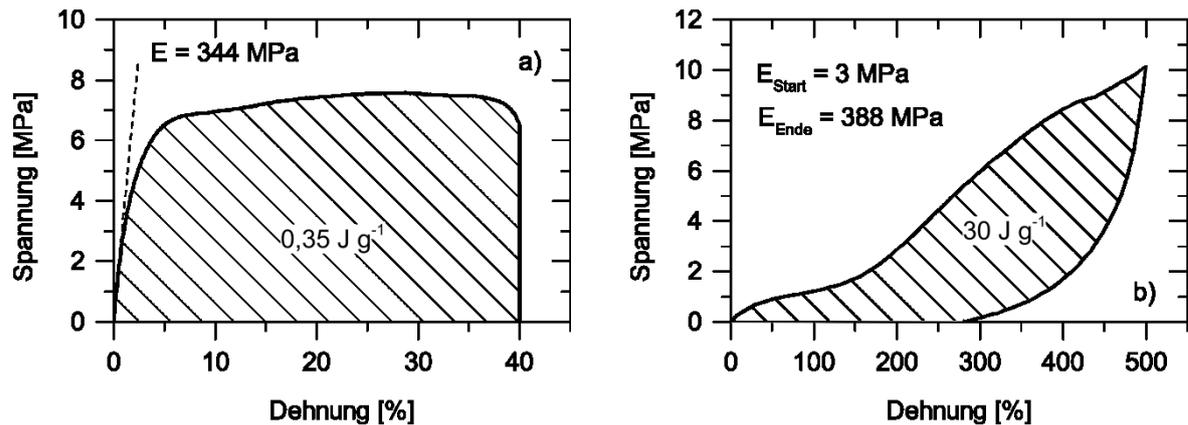


Abbildung 5.28: Repräsentative Spannungs-Dehnungs-Kurven von a) thermisch kristallisiertem x-sPP mit einer Dehnrates von 10 \% min^{-1} und b) in Eiswasser abgeschrecktem x-sPP mit einer Dehnrates von 4500 \% min^{-1} .

x-sPP könnte aufgrund des gummiartigen Verhaltens bei geringer Dehnung und der progressiven Selbstverfestigung zur Dämpfung von plötzlich auftretenden Kräften geeignet sein. Dabei wird die aufgewendete Energie teilweise in der temporären Form gespeichert und somit nicht wieder an die Umgebung abgegeben. Eine solche Eigenschaft zeichnet einen Schockabsorber aus.^[54] Die maximale Prüfgeschwindigkeit ist mit $0,06 \text{ km h}^{-1}$ (entspricht 4500 \% min^{-1} bzw. 75 \% s^{-1}) allerdings weit unterhalb einer Dehnrates, welche unter Schockbelastungen auftritt. Es bleibt zu prüfen, ob die Kristallisation bei hohen Dehnrates überhaupt noch einsetzt und welche Auswirkung dies auf die Energieabsorptionsfähigkeit besitzt. Die Eignung von x-sPP zur Dämpfung wird Bestandteil von Kapitel 5.7 sein.

5.2.4 Eigenschaften von iPP-Netzwerken

Im Rahmen der Zusammenarbeit mit Robin Höher wurde auch das kovalente Netzwerk auf Basis von iPP bereits untersucht.^[156] Dabei konnte herausgefunden werden, dass x-iPP, wenn unter Dehnung aus der Schmelze kristallisiert wird, trotz der Orientierung seine charakteristische Homoepitaxie ausbildet. Dabei kommt es zu einer Orientierung der Kristalle in Dehnungsrichtung und zusätzlich in einem Winkel von 80° bzw. 100° versetzt. Dies führt zu einer biaxialen Versteifung trotz einer uniaxialen Dehnung. Normalerweise werden hierfür aufwändige Verfahren wie simultanes oder sequenzielles, biaxiales Dehnen oder „Oscillating Packing Injection Molding“ benötigt.^[75-76,231] Besonders herausragend ist jedoch, dass auch großvolumige

Probenkörper eine homogene Orientierung über den gesamten Querschnitt erfahren.^[232] Eine Untersuchung der ionischen Netzwerke erfolgte dabei allerdings nicht. In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften von ix-iPP und nix-iPP daher genauer analysiert.

Ähnlich wie bei sPP wurde zunächst die Änderung der Kristallinität nach der Vernetzung untersucht. Anhand der Schmelzenthalpien kann erkannt werden, dass die Kristallinität aller Netzwerke bezogen auf die Gesamtmasse abgenommen hat (siehe Abbildung 5.29 a)). Wenn die Schmelzenthalpien auf den Massenanteil des Polymers zurückgerechnet wird so kann festgestellt werden, dass die Kristallinität von iPP in den ionischen Netzwerken sogar höher ist als die des reinen iPP (siehe Tabelle 5.11). Allein das Anbringen der MA-Gruppen an die Polymerkette führt zu einer in etwa 5% geringeren Kristallinität (vgl. Abbildung 7.3 im Angang). Dies deutet auf eine nukleierende Wirkung von ZnO hin. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurde die Kristallisation mittels DSC beobachtet (siehe Abbildung 5.29 b)).

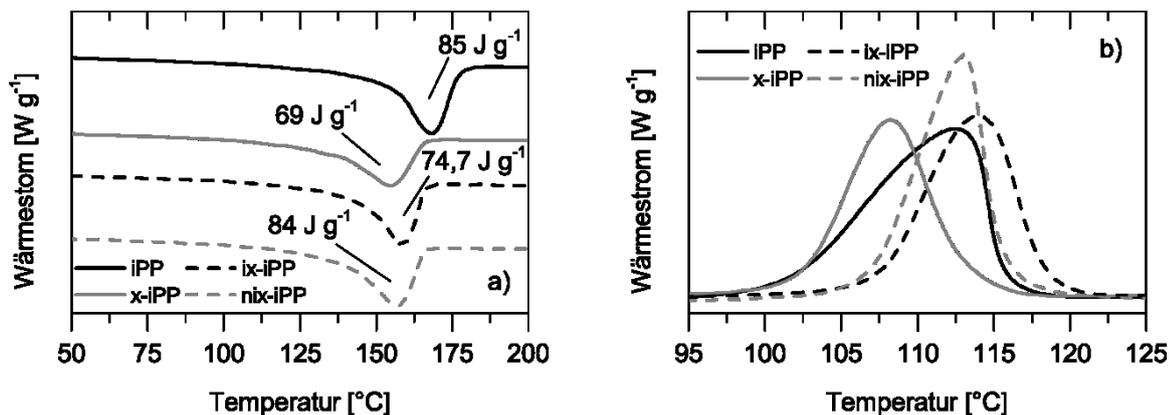


Abbildung 5.29: Repräsentative DSC-Verläufe von iPP vor und nach der Vernetzung beim a) Schmelzen und b) Kristallisieren.

Es kann eindeutig erkannt werden, dass Proben mit einer hohen ZnO-Beladung früher kristallisieren. Allein bei dem kovalenten Netzwerk verläuft die Kristallisation etwas schleppender. Dieses leidet im Vergleich zum reinen iPP aber auch schon unter der Funktionalisierung. Der nukleierende Effekt von ZnO auf iPP ist bereits von Tang et. al. untersucht worden.^[233] Hier konnte zusätzlich beobachtet werden, dass Nanopartikel stärker nukleierend wirken. Anhand der Kristallinität des reinen Polymers kann dies bestätigt werden (vgl. Tabelle 5.11). Bei Betrachtung der Schmelztemperatur konnte wiederum festgestellt werden, dass diese im Zuge der Vernetzung im Schnitt um ca. 12 °C sinkt. Dies steht nach der Gibbs-Thomson Theorie im Zusammenhang mit einer verringerten Lamellendicke, welche sich zum einen auf die zusätzlichen Fehlstellen und

zum anderen auf die unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen zurückführen lassen könnte.^[1,67]

Tabelle 5.11: Kristallinität und Schmelztemperatur von iPP vor und nach der Vernetzung. ($MW^* \pm s^*$)

Polymer	X_c [%]	$X_{c, \text{Polymer}}$ [%]	T_m [°C]
iPP	$40,7 \pm 1,6$	$40,7 \pm 1,6$	169 ± 1
iPP-g-MA	$33,0 \pm 1,3$	$35,0 \pm 2,0$	164 ± 1
x-iPP	$33,0 \pm 1,3$	$36,3 \pm 2,0$	155 ± 1
ix-iPP	$35,7 \pm 1,4$	$45,3 \pm 2,5$	159 ± 1
nix-iPP	$40,2 \pm 1,6$	$47,0 \pm 2,6$	157 ± 1

Da aufgrund der Ergebnisse von den ionischen Netzwerken auf Basis von sPP Rückschlüsse auf die Stabilität der ionischen Bindung getroffen werden konnten, wird auch hier neben der klassischen Heißprogrammierung versucht eine Kaltprogrammierung durchzuführen. Die Heißprogrammierung der ionischen Netzwerke war ähnlich wie bei nix-sPP problematisch, da die Bruchdehnung sehr stark variierte. Zuverlässig konnten auch hier nur Dehnungen bis zu 200% aufgegeben werden. Diese wurden jeweils vollständig fixiert, aber nur zu 90% wiederhergestellt. Die Reduzierung der Dehnung auf 100% ändert nichts an der plastischen Verformung. Dadurch, dass die Programmierdehnung geringer ist, sinkt jedoch das Dehnungsfixierungsverhältnis um 10% (siehe Tabelle 5.12). Die vollständigen Daten zur Reproduktion der Formgedächtnisparameter befinden sich im Anhang (Tabelle 7.10 - Tabelle 7.14).

Auch bei ix-iPP bildet sich die Homoepitaxie nach der Heißprogrammierung aus, wie in Abbildung 5.30 b) zu erkennen ist. Es ist deutlich zu sehen, dass der $(110)_m$ -Reflex der Mutterkristalle sich auf dem Äquator befindet und der $(110)_d$ -Reflex der Tochterkristalle um 80° bzw. 100° versetzt dazu auftritt. nix-iPP verhält sich analog zu ix-iPP (vgl. Abbildung 7.2 im Anhang). Ob sich dieses ähnlich auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt wie bei x-iPP muss zukünftig detailliert untersucht werden. Im Gegensatz zu x-iPP besitzt das ionische Netzwerk den großen Vorteil, dass es oberhalb der Ionen-Schmelztemperatur wieder thermoplastisch verarbeitet werden kann (vgl. Kapitel 5.2.2). Erste Ergebnisse zeigen jedoch, dass der E-Modul sich bei 100% Dehnung zunächst in Zugrichtung und senkrecht dazu erhöht, bei größeren Dehnungen jedoch stagniert. An dieser Stelle müssen noch weitere Untersuchungen folgen, es scheint jedoch einen Zusammenhang mit der Stabilität der ionischen Bindung zu geben, sodass aus größeren Dehnungen keine höhere Orientierung resultiert.

Tabelle 5.12: Formgedächtnisparameter der ionischen Netzwerke auf Basis von iPP.
($MW \pm s, n = 10$)

Polymer	T_{prog} [°C]	T_{rec} [°C]	ϵ_{prog} [%]	R_f [%]	R_r [%]	$N_{r,100}$ [–]	ϵ_{stored} [%]
ix-iPP	170 ± 1	170 ± 1	199 ± 6	100*	90 ± 1	2 ± 0	179 ± 6
ix-iPP	170 ± 1	170 ± 1	100 ± 5	100*	80 ± 1	2 ± 0	80 ± 5
nix-iPP	170 ± 1	170 ± 1	198 ± 9	100*	90 ± 1	2 ± 0	178 ± 9
nix-iPP	170 ± 1	170 ± 1	97 ± 8	100*	80 ± 1	2 ± 0	78 ± 8
ix-iPP**	25	170	330	96	97	-	287

*der systematische Fehler bei der Abmessung der Länge mit dem Messschieber von 0,1 mm wird vernachlässigt; **nur über einen Zyklus gemessen

Wird ix-iPP aus der Schmelze abgeschreckt, so ändert dies nichts an der Kristallisation (vgl. Abbildung 5.30 a) und c)). Um zu überprüfen ob eine Kaltprogrammierung, in Form einer plastischen Verformung, möglich ist und ob sich die Programmiertemperatur auf die plastische Verformung ähnlich auswirkt wie bei ix-sPP, wurde ix-iPP mit der Zugprüfmaschine unter einer Dehnrates von 1 \% min^{-1} bei Raumtemperatur verstreckt. Dabei formt sich ein Neck-Bereich mit einer Dehnung von etwa 330% aus, welche zu 96% fixiert wird (siehe Tabelle 5.12). Nach dem Aufheizen auf 170 °C wird die ursprüngliche Länge nur teilweise zurückgestellt, allerdings ist die plastische Verformung trotz größerer Dehnung geringer als bei der Heißprogrammierung, welches zu einem R_r von 97% führt. Dieser Versuch konnte nicht mehrfach wiederholt werden, da die Proben bereits im ersten Zyklus häufig rissen. Somit konnte erneut gezeigt werden, dass die Programmiertemperatur einen starken Einfluss auf die Stabilität der ionischen Bindungen besitzt. Außerdem kann auch an dieser Stelle geschlussfolgert werden, dass die ionische Bindung schwächer ist als die Kraft, welche für die plastische Verformung der Kristalle aufgebracht werden muss. Nach der Kaltprogrammierung liegt eine uniaxiale Orientierung der Kristalle in Zugrichtung vor (siehe Abbildung 5.30 d)). Die Äquatorreflexe verschmieren allerdings dermaßen ineinander, dass sie nicht mehr klar voneinander getrennt werden können. Dies lässt sich über die Fragmentierung der Kristalle bei der plastischen Verformung nach dem Petermann-Modell erklären.^[186] Hierdurch entstehen kleinere Kristallite, welche sich nach der Scherrer-Gleichung durch breitere Beugungsreflexe äußern.^[146] Es sind auch keine Anzeichen der Homoepitaxie erkennbar, was darauf hindeutet, dass mit der plastischen Verformung keine thermische Rekristallisation einhergeht. Ähnliches konnte bereits aus der plastischen Verformung von Polyethylenkristallen bei niedrigen Temperaturen geschlussfolgert werden.^[234] Die Eigenschaften müssen künftig weiter optimiert werden.

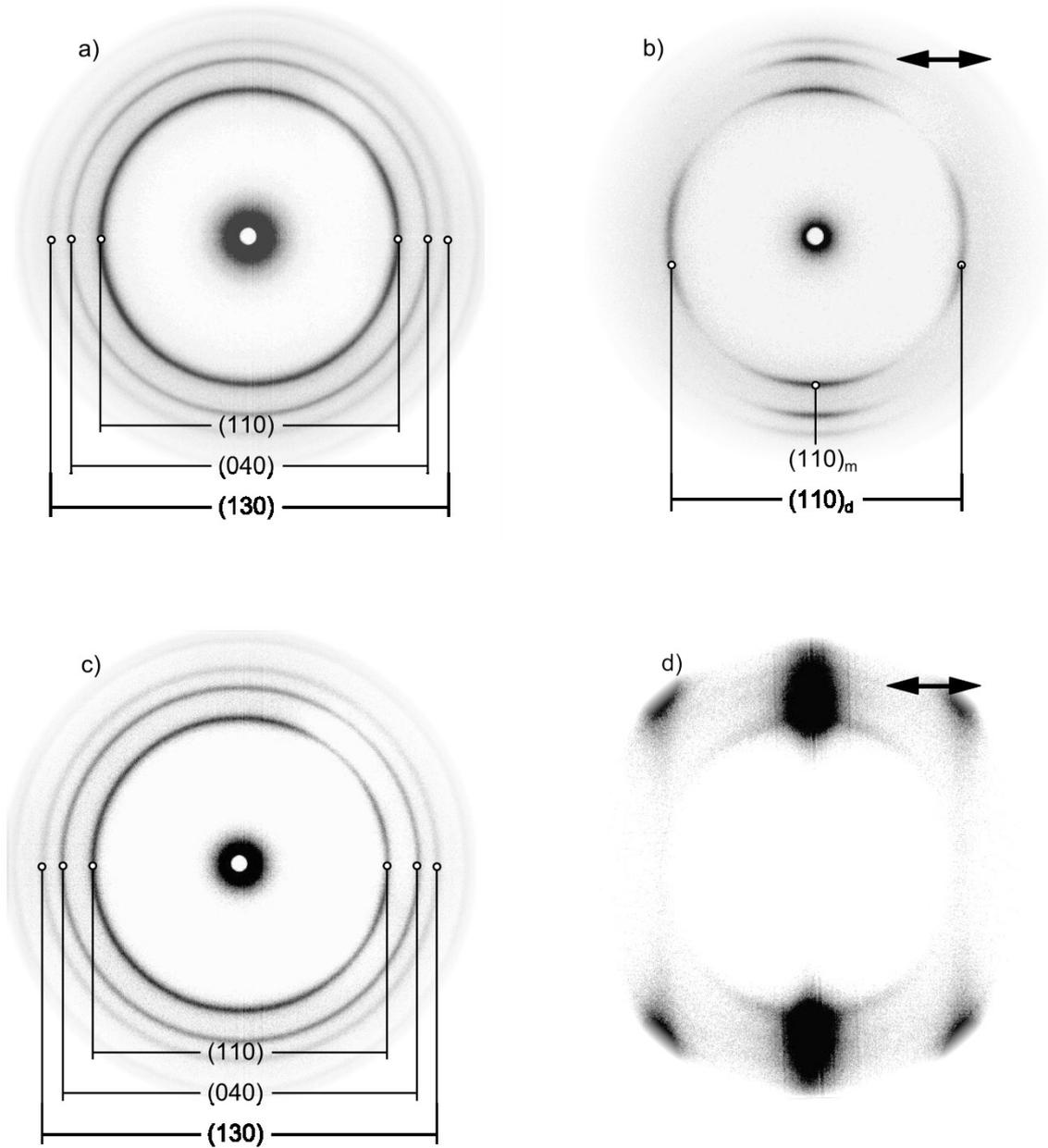


Abbildung 5.30: Beugungsbilder von ix-iPP: a) aus der relaxierten Schmelze kristallisiert, b) bei 170 °C um 200% gedehnt und bei Raumtemperatur kristallisiert, c) aus der relaxierten Schmelze in Eiswasser abgeschreckt und d) abgeschreckt und bei Raumtemperatur um ca. 300% gedehnt (der Pfeil markiert die Zugrichtung).

5.2.5 Eigenschaften von PB-1-Netzwerken

Für PB-1 ist bislang nur die kovalente Vernetzung durchgeführt worden. Anhand der Beobachtungen von sPP- und iPP-Netzwerken lässt sich vermutlich auch PB-1 ionisch vernetzen. Zunächst wurde wieder die Änderung der Kristallinität betrachtet. Bei der Messung der Schmelzenthalpie zur Bestimmung der Kristallinität wurde darauf geachtet, dass sowohl das reine PB-1 als auch x-PB-1 in der Kristallmodifikation Form I vorliegen. Das war erforderlich, da die unterschiedlichen Modifikationen auch unterschiedliche Gleichgewichtsschmelzenthalpien besitzen.^[235] Erreicht wurde dies durch eine Lagerung bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von einer Woche. Ähnlich wie bei iPP kommt es durch die Vernetzung zu einer Verringerung der Kristallinität und Schmelztemperatur (vgl. Abbildung 5.31).

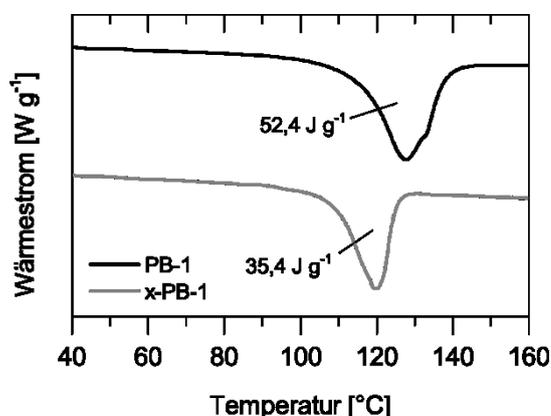


Abbildung 5.31: Repräsentative DSC-Verläufe von PB-1 und x-PB-1.

Die Kristallinität verringert sich von 38,8% auf 32,8%, wenn die zusätzliche Masse an Vernetzer nicht rausgerechnet wird. Bei der Normierung auf die reine Polymermasse fällt jedoch auch hier auf, dass die Kristallinität sich durch die Vernetzung ähnlich wie bei sPP kaum ändert (vgl. Tabelle 5.13). Es kann analog zu sPP und iPP eine verringerte Schmelztemperatur beobachtet werden.

Tabelle 5.13: Kristallinität und Schmelztemperatur von PB-1 vor und nach der Vernetzung. ($MW^* \pm s^*$)

Polymer	X_c [%]	$X_{c, \text{Polymer}}$ [%]	T_m [°C]
PB-1	$38,8 \pm 1,6$	$38,8 \pm 1,6$	128 ± 1
x-PB-1	$32,8 \pm 1,3$	$36,1 \pm 2,0$	120 ± 1

Auch für PB-1 wurden die Formgedächtnisparameter bestimmt. Maximaldehnungen von 300% können bis auf eine plastische Verformung nach dem ersten Zyklus reversibel über 10 Zyklen wiederhergestellt werden. Die vollständigen Daten zur Reproduktion der Formgedächtnisparameter befinden sich im Anhang (Tabelle 7.15). Eine Überraschende

Eigenschaft konnte bei der Dehnungsfixierung festgestellt werden. Beim Abkühlen aus dem Schmelzzustand kommt es zu einer Verlängerung der Probe, woraus ein Dehnungsfixierungsverhältnis von über 100% resultiert. Um diesen Vorgang sichtbar zu machen wurde die DMA für die Aufzeichnung eines exemplarischen Formgedächtniszyklus verwendet. Aufgrund des geringen Klemmenabstandes können dabei allerdings nur geringe Dehnungen aufgegeben werden.

Tabelle 5.14: Formgedächtnisparameter von x-PB-1. ($MW \pm s$, $n = 10$)

Probe	T_{prog} [°C]	T_{rec} [°C]	ϵ_{prog} [%]	R_f [%]	R_r [%]	$N_{r,100}$ [-]	ϵ_{stored} [%]
x-PB-1	160 ± 1	160 ± 1	299 ± 8	>100	98 ± 1	2 ± 0	293 ± 8

Abbildung 5.32 zeigt einen solchen Messzyklus. Wie deutlich zu erkennen ist, kommt es beim Abkühlen zu einer signifikanten Verlängerung der Probe. Dies lässt sich auf eine kristallisationsinduzierte Verlängerung zurückführen.^[236] Die Verlängerung eines Formgedächtnispolymers beim Kühlen zusammen mit der regulären Verkürzung beim Heizen ist unter dem Begriff „Zwei-Wege-Formgedächtnis“ bekannt.

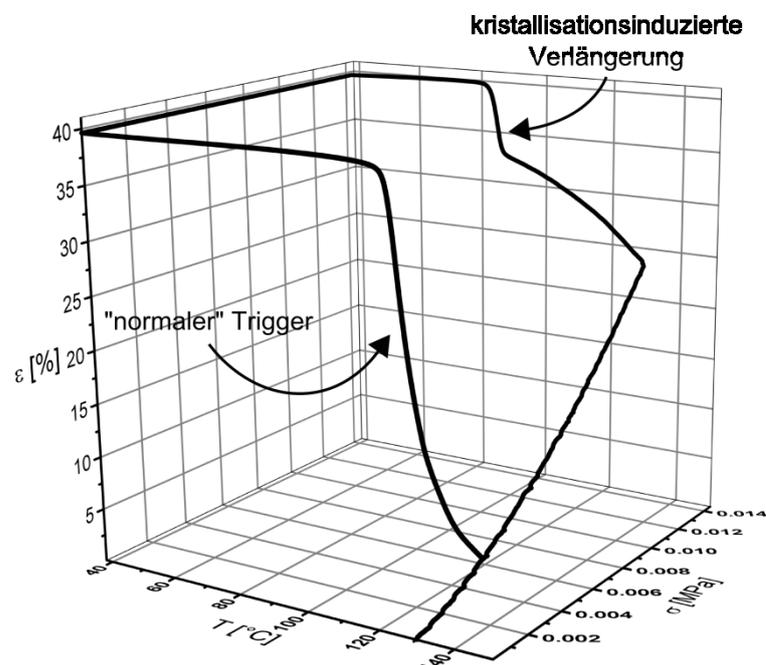


Abbildung 5.32: Exemplarischer Programmierzyklus in der DMA zur Visualisierung des Zwei-Wege-Formgedächtniseffektes.

Das Gefüge und die Kristallmodifikation von x-PB-1 müssen in Zukunft näher untersucht werden.

5.3 Vernetzung von Polyamiden

Eine charakteristische Eigenschaft der kommerziellen Polyamide ist, dass sie in mehreren Kristallmodifikationen auftreten.^[237-240] Von elektrogesponnenen Fasern aus Polyamid 6 (PA6) ist beispielsweise bekannt, dass sie in der γ -Modifikation kristallisieren.^[241] Beim Überschreiten der Schmelztemperatur kommt es zunächst zum Schmelzen der γ -Phase, welchem die Rekristallisation der thermodynamisch stabileren α -Phase folgt.^[241] Daher ist es potenziell zu einer Rekristallisation während des Triggerns fähig, woraus eine Heizratensensitivität resultieren könnte. Polyamide mit einer ungeraden Anzahl an C-Atomen in der Wiederholungseinheit, wie beispielsweise Polyamid 11 (PA11), besitzen zudem piezoelektrische Eigenschaften, wenn sie in der all-trans-Konformation kristallisieren.^[242] Weiterhin sind auch einige Heteroepitaxien, wie beispielsweise PA11 mit iPP oder PA6 mit Kevlar bekannt.^[243-244] Aus diesen Gründen sind Polyamide aus wissenschaftlicher Sicht besonders vielseitig. Allerdings ist die Vernetzung von Polyamiden über einen radikalischen Initiator nicht möglich, weshalb auch hier spezielle Verfahren verwendet werden müssen.

Dünnschichten können unter Zuhilfenahme von multifunktionalen Coagenzien mittels Strahlung vernetzt werden.^[245] Die Synthese von Copolymeren, welche Gruppen enthalten über die eine dauerhafte oder thermoreversible kovalente Vernetzung möglich ist, sind ebenfalls bekannt.^[246-247] Thermische Verfahren zur nachträglichen Vernetzung von Polyamiden sind bislang nicht untersucht worden.

Ähnlich wie bei den Polyestern liegen auch bei Polyamiden durch die Synthese bedingt reaktionsfähige Endgruppen vor. Hierbei handelt es sich um Amin- und Carboxyl-Gruppen.^[248] In Kapitel 5.1 wurde bereits diskutiert, dass die Carboxyl-Gruppen mit Epoxiden reagieren können. Ebenso sind Amin-Gruppen für die Reaktion mit Epoxiden bekannt.^[249] Ausgehend davon sollte das tetrafunktionale Epoxid TGDDM für die Vernetzung von Polyamiden geeignet sein. Entlang des Kettenrückgrats von Polyamiden befinden sich zusätzlich Amid-Gruppen. Bei der Untersuchung eines aromatischen Polyamids konnte eine Reaktion der Amid-Gruppen mit Epoxiden nicht beobachtet werden, dies ist jedoch vor allem bei hohen Temperaturen nicht auszuschließen.^[250] Daher ist es prinzipiell möglich, dass die Vernetzung nicht allein über die Endgruppen verläuft und zusätzlich auch eine Quervernetzung stattfindet.

Um zu überprüfen, ob sich TGDDM zur Vernetzung von Polyamiden eignet, wurden PA6 und PA11 ausgewählt. Beide wurden mit unterschiedlichen Mengen an TGDDM vermischt und mittels DMA untersucht. Die E-Modul-Temperatur-Verläufe zeigen, dass in beiden Fällen eine Vernetzung mit TGDDM möglich ist (siehe Abbildung 5.33).

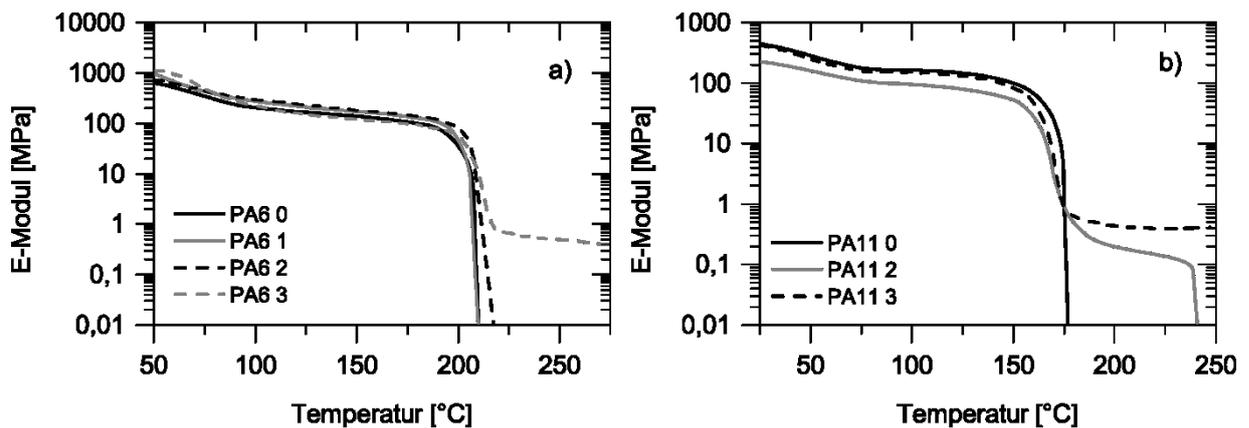


Abbildung 5.33: Repräsentativer E-Modul-Temperaturverlauf von a) PA6 und b) PA11 mit unterschiedlichen Mengen an TGDDM in Gew.-%.

Für beide Polymere stellte sich eine Menge von 3 Gew.-% TGDDM als ausreichend für die chemische Vernetzung heraus. Bei PA11 kommt es schon bei 2 Gew.-% TGDDM zu einer drastischen Viskositätserhöhung (vgl. Abbildung 5.33 b)).

Der E-Modul in der Schmelze bei $230 \pm 1^\circ\text{C}$ von x-PA6 beträgt $0,60 \pm 0,13 \text{ MPa}$, woraus nach Gleichung 4.5 ein Netzkettenmolekulargewicht von $25.640 \pm 5.780 \text{ g mol}^{-1}$ ($MW^* \pm s^*$) resultiert. Das M_c von PA11 kann bei $190 \pm 1^\circ\text{C}$ mit einem E-Modul von $0,50 \pm 0,11 \text{ MPa}$ auf $28.694 \pm 6.468 \text{ g mol}^{-1}$ ($MW^* \pm s^*$) abgeschätzt werden. Die Untersuchung der Netzwerke folgt in den nächsten zwei Abschnitten.

5.3.1 Eigenschaften von PA6-Netzwerken

Nach der erfolgreichen Vernetzung von PA6 wurde zunächst untersucht, wie sich die Vernetzung auf die Kristallinität auswirkt. Die Schmelztemperatur verringert sich nur leicht. Der Vergleich der Schmelzenthalpien zeigt jedoch in diesem Fall, dass die Kristallinität durch die Vernetzung stark beeinträchtigt wird (vgl. Abbildung 5.34 a)). Die Kristallinität sinkt im Zuge der Vernetzung von $38,4\% \pm 1,5\%$ auf $20,1\% \pm 0,8\%$ ($MW^* \pm s^*$). Da für die Vernetzung keine großen Mengen an TGDDM benötigt wurden, ist die auf die Polymermasse normierte Kristallinität nicht deutlich größer und beträgt $20,7\% \pm 1,2\%$ ($MW^* \pm s^*$). Diese drastische Verringerung steht evtl. mit einer Quervernetzung im Zusammenhang.

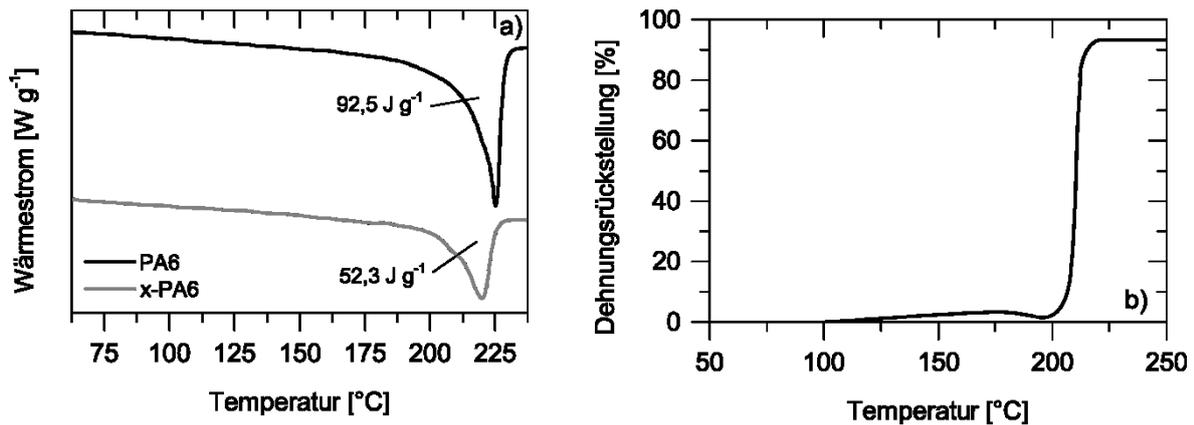


Abbildung 5.34: Repräsentative a) DSC-Verläufe von PA6 und x-PA6 sowie b) die Triggerkurve von x-PA6.

Trotz der deutlich verringerten Kristallinität kann eine Dehnung von etwa 300% vollständig fixiert werden (siehe Tabelle 5.15). Die Dehnungsrückstellung erfolgt ab dem zweiten Zyklus zu 100%. Die vollständigen Daten zur Reproduktion der Formgedächtnisparameter befinden sich im Anhang (Tabelle 7.16). Bei der Untersuchung des Triggerverlaufes von programmiertem PA6 kann eine hohe Triggertemperatur von $210 \pm 1^\circ\text{C}$ ($MW^* \pm s^*$) festgestellt werden (siehe Abbildung 5.34 b)). Somit handelt es sich bei PA6 um ein Hochtemperaturformgedächtnispolymer. Der Triggerbereich beträgt in etwa 10°C . Damit triggert x-PA6 zwar etwas langsamer als x-PBT, im Vergleich zu anderen Hochtemperatur-SMPs ist dieser Bereich dennoch sehr schmal.^[38] Die Morphologie von PA6 sowie die Möglichkeit Kristallmodifikationen gezielt einstellen zu können müssen künftig eingehend untersucht werden.

Tabelle 5.15: Formgedächtnisparameter von x-PA6. ($MW \pm s$, $n = 10$)

Probe	T_{prog} [°C]	T_{rec} [°C]	$\varepsilon_{\text{prog}}$ [%]	R_f [%]	R_r [%]	$N_{r,100}$ [–]	$\varepsilon_{\text{stored}}$ [%]
x-PA6	230 ± 1	230 ± 1	301 ± 5	100*	93 ± 1	2 ± 0	280 ± 5

*der systematische Fehler bei der Abmessung der Länge mit dem Messschieber von 0,1 mm wird vernachlässigt

5.3.2 Eigenschaften von PA11-Netzwerken

Analog zu PA6 wurde zunächst untersucht, wie sich die Kristallinität durch die Vernetzung ändert. Auch hier kann eine verringerte Schmelztemperatur sowie -enthalpie nach der Vernetzung festgestellt werden (vgl. Abbildung 5.35 a)). In diesem Fall ändert sich die Kristallinität allerdings auch nur um ca. 2% von $17,5\% \pm 0,7\%$ auf $15,2\% \pm 0,6\%$ ($MW^* \pm s^*$). Ähnlich wie bei PA6 ändert die Normierung der Kristallinität auf die Polymermasse kaum etwas an diesem Ergebnis und es ergibt sich ein Wert von $15,7\% \pm 0,9\%$ ($MW^* \pm s^*$). Bei PA6 wurde vermutet, dass die hohe Änderung der Kristallinität im Zusammenhang mit einer Quervernetzung stehen könnte. PA11 besitzt aufgrund der längeren Kohlenstoffsequenz im Monomer weniger Amid-Bindungen, weshalb weniger potenzielle Angriffspunkte für eine Quervernetzung vorhanden sind. Daraus könnte dementsprechend auch die geringere Änderung der Kristallinität resultieren.

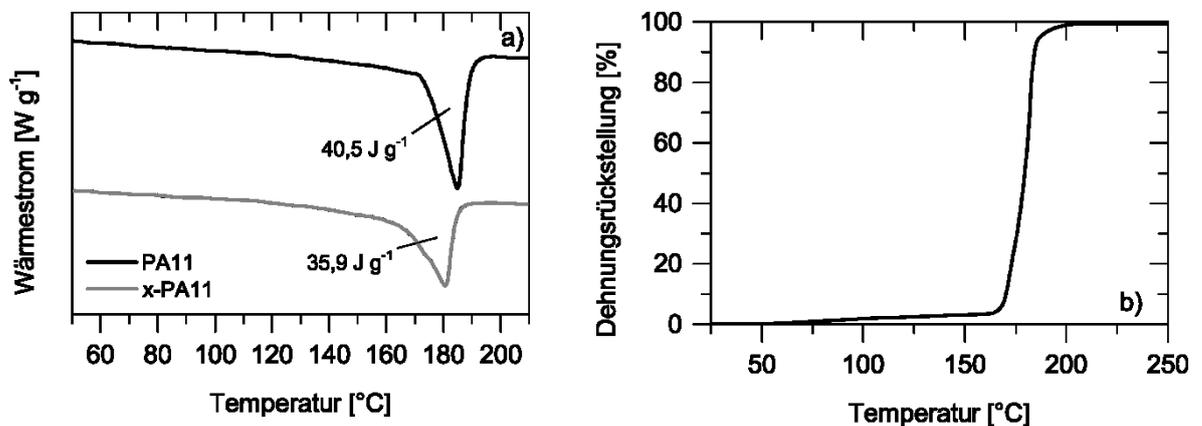


Abbildung 5.35: Repräsentative a) DSC-Verläufe von PA11 und x-PA11 sowie b) die Triggerkurve von x-PA11.

Bei der Programmierung kann eine Dehnung von 830% über 10 Zyklen erfolgen. Dabei kommt es nach dem ersten Zyklus zu einer geringfügigen plastischen Verformung (siehe Tabelle 5.16). Die aufgegeben Dehnung kann dabei vollständig fixiert werden. Die vollständigen Daten zur Reproduktion der Formgedächtnisparameter befinden sich im Anhang (Tabelle 7.17). Durch eine TMA-Messung konnte eine mittlere Triggertemperatur von $181 \pm 1 \text{ °C}$ ($MW^* \pm s^*$) bestimmt werden (siehe Abbildung 5.35 b)). Ähnlich wie bei PA6 muss künftig untersucht werden, ob es möglich ist die Kristallmodifikation einer programmierten Probe gezielt einzustellen.

Tabelle 5.16: Formgedächtnisparameter von x-PA11. ($MW \pm s$, $n = 10$)

Probe	T_{prog} [°C]	T_{rec} [°C]	ϵ_{prog} [%]	R_f [%]	R_r [%]	$N_{r,100}$ [–]	ϵ_{stored} [%]
x-PA11	200 ± 1	200 ± 1	828 ± 12	100*	99 ± 1	2 ± 1	820 ± 12

*der systematische Fehler bei der Abmessung der Länge mit dem Messschieber von 0,1 mm wird vernachlässigt

5.4 Coagenz unterstützte radikalische Vernetzung von PEBA und PEtOx

Polymere, für welche bislang keine nachträglichen Vernetzungsmethoden bekannt sind, bietet sich im Vorfeld zunächst immer der Versuch an eine radikalische Vernetzung mittels Peroxiden durchzuführen. Dieses Trifft auf das Polyether-Block-Amid (PEBA) sowie auf Polyethyloxazolin (PEtOx) zu.

Bei PEBA handelt es sich um ein Copolymer aus Polytetramethylenoxid (PTMO) und Polyamid 12 (PA12). Durch die Kristallisation von PA12 entstehen physikalische Netzpunkte, welche PEBA zu einem thermoplastischen Elastomer machen. Sheth et. al. konnten nach einer Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von PEBA feststellen, dass es unter einer Deformation bei Raumtemperatur zu einer dehnungsinduzierten Kristallisation von der PTMO-Sequenz kommt.^[190] Somit besitzt PEBA das Potenzial zur Kaltprogrammierung und dadurch auch zur Dämpfung mechanischer Energie bei Raumtemperatur. Bei der Auswahl des Rohmaterials wurde der Produkttyp mit dem größten Anteil an PTMO gewählt der derzeit verfügbar war.

PEtOx ist ein hydrophiles Polymer, welches ein LCST-Verhalten (LCST = lower critical solution temperature) in Wasser aufweist.^[251] Eine weitere interessante Eigenschaft von PEtOx ist, dass es aus einer wässrigen Lösung kristallisieren kann und dabei Kristalle mit einer Schmelztemperatur von ca. 200 °C gebildet werden.^[111] Durch eine Vernetzung könnte nach dem Modell von Tosaka möglicherweise eine dehnungsinduzierte Kristallisation analog zu vernetztem Naturkautschuk erreicht werden.^[9,177]

In einem ersten Versuch PEBA und PEtOx mit DCP zu vernetzen stellte sich heraus, dass die Zugabe von Peroxiden lediglich zu einer Spaltung der Polymerketten führt. Die Effizienz der radikalischen Vernetzung kann durch den Einsatz sogenannter Coagenzien drastisch erhöht werden.^[252] Diese Coagenzien besitzen in der Regel zwei oder mehr Doppelbindungen und können somit analog zur Funktionalisierung von Polypropylen mit Maleinsäureanhydrid die Spaltung von instabilen Makroradikalen verhindern. Durch die Funktionalität von größer oder gleich zwei kann auf diesem Wege eine Quervernetzung stattfinden. Dieses Prinzip ist bereits von der Elektronenstrahlvernetzung von Polymilchsäure (PLA) unter Zuhilfenahme des trifunktionalen

TAIC bekannt.^[253] Da weder für PEBA noch für PEtOx Verfahren für die nachträgliche Vernetzung bekannt sind, stellt diese Strategie eine Möglichkeit dar. An dieser Stelle bleibt zu erwähnen, dass sich dieses Vernetzungsverfahren nicht auf die aromatischen Polyester, Polypropylene und Polyamide anwenden ließ.

Um PEBA und PEtOx zu vernetzen wurden unterschiedliche Konzentrationen an DCP und TAIC hinzugefügt. Die E-Modul-Temperatur-Verläufe von verschiedenen Zusammensetzungen sind in Abbildung 5.36 dargestellt.

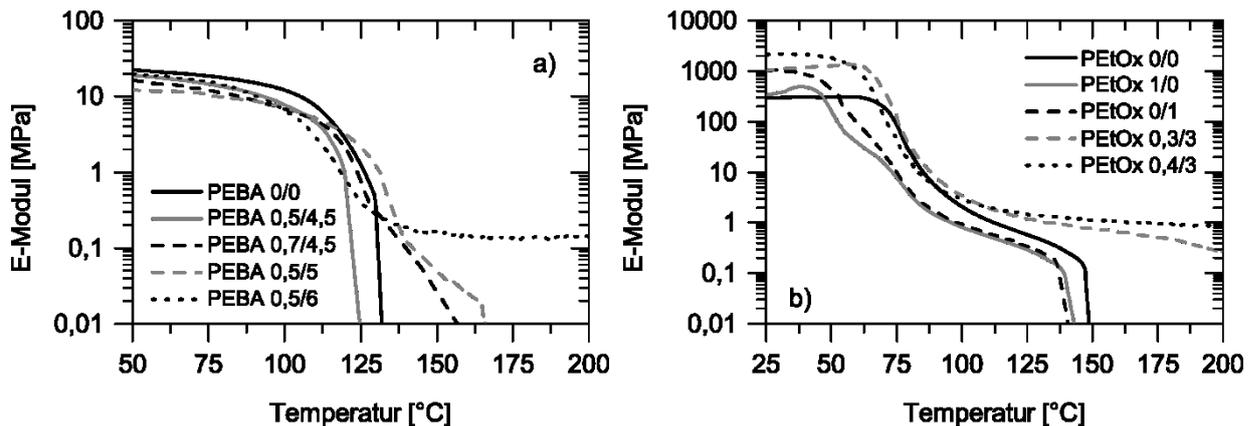


Abbildung 5.36: Repräsentative E-Modul-Temperaturverlauf von a) PEBA und b) PEtOx mit unterschiedlichen Mengen an DCP/TAIC in Gew.-%.

In beiden Fällen kann durch die Verwendung von DCP zusammen mit TAIC eine Vernetzung erreicht werden. Für die Vernetzung von PEBA wird eine Menge von 0,5 Gew.-% DCP und eine Konzentration von 6 Gew.-% TAIC benötigt. Die Vernetzung von PEtOx hingegen erfordert eine Menge von 0,4 Gew.-% DCP und 3 Gew.-% TAIC. Der E-Modul von x-PEBA bei 160 ± 1 °C beträgt $0,15 \pm 0,03$ MPa, somit lässt sich das Netzketten-molekulargewicht auf ca. 76.777 ± 17.306 g mol⁻¹ ($MW^* \pm s^*$) abschätzen. Auf die gleiche Weise kann auch das M_c von x-PEtOx bestimmt werden. Bei 160 ± 1 °C wird ein E-Modul von $1,06 \pm 0,23$ MPa gemessen, woraus ein M_c von 11.281 ± 2.543 g mol⁻¹ resultiert ($MW^* \pm s^*$).

5.4.1 Eigenschaften von PEBA-Netzwerken

Bei PEBA ist eine potenzielle Kaltprogrammierbarkeit besonders interessant. Allerdings ist die Dehnung oberhalb der Schmelztemperatur des Polyamid-Blocks mit einem Netzwerk ebenfalls möglich. Es wurde sowohl eine Heiß- als auch eine Kaltprogrammierung durchgeführt. Bei der Heißprogrammierung kann eine Dehnung

von etwa 490% reversibel über 10 Messzyklen aufgegeben werden. Dabei beträgt das Dehnungsfixierungsverhältnis knapp 80% und es tritt über alle Zyklen keine plastische Verformung auf. Die Kaltprogrammierung stellte sich leider als schwierig heraus. Eine Dehnung konnte nur mit relativ geringer Geschwindigkeit erfolgen, da es andernfalls zum Reißen der Probe kommt. Dabei wird zwar eine Dehnung von 400% erreicht, diese wird aber nur zu 43% fixiert. Die vollständigen Daten zur Reproduktion der Formgedächtnisparameter befinden sich im Anhang (Tabelle 7.18 - Tabelle 7.19). Die höhere Dehnungsfixierung bei der Heißprogrammierung lässt sich auf die Kristallisation der Polyamid-Blöcke zurückführen, welche die programmierte Dehnung zusätzlich stabilisieren.

Tabelle 5.17: Formgedächtnisparameter von x-PEBA. ($MW \pm s$, $n = 10$)

Probe	T_{prog} [°C]	T_{rec} [°C]	ϵ_{prog} [%]	R_f [%]	R_r [%]	$N_{r,100}$ [–]	ϵ_{stored} [%]
x-PEBA	180 ± 1	180 ± 1	489 ± 6	80 ± 1	100*	1 ± 0	391 ± 6
x-PEBA	25 ± 3	180 ± 1	400 ± 9	43 ± 2	100*	1 ± 0	172 ± 9

*der systematische Fehler bei der Abmessung der Länge mit dem Messschieber von 0,1 mm wird vernachlässigt

Beim Triggern von kaltprogrammiertem PEBA konnten interessanterweise zwei Triggerpunkte festgestellt werden. Der Erste Trigger lässt sich auf den dehnungsinduziert kristallisierten Ether-Block zurückführen.^[190] Der zweite Triggerpunkt passt zu der Schmelztemperatur des Polyamid-Blocks. Da die Programmierung allerdings deutlich unterhalb der Schmelztemperatur von PA12 stattfand, handelt es sich hierbei um ein Zusammenspiel aus der dehnungsinduzierten Kristallisation einer der Ether-Blöcke und einer plastischen Verformung der Polyamid-Blöcke. Ein solches Konzept zur Umsetzung eines Triple-Shape-Memory Effekts ist bislang noch nicht bekannt.

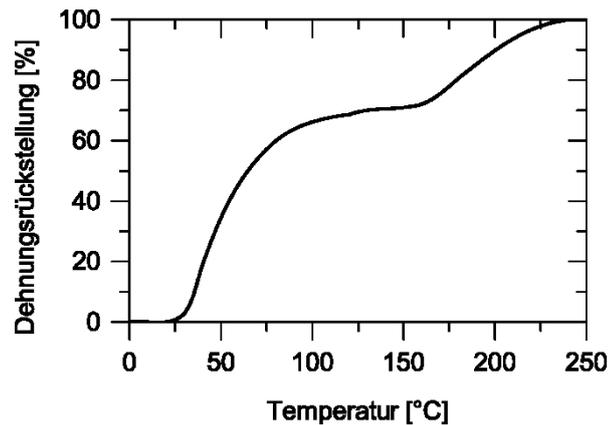


Abbildung 5.37: Repräsentative Triggerkurve von kaltprogrammiertem x-PEBA.

PEBA ist zwar kaltprogrammierbar, allerdings nur unter geringen Dehnraten. Somit ist der potenzielle Einsatz zur mechanischen Dämpfung in dieser Form unrealistisch und nur für geringe Verformungsraten praktikabel.

5.4.2 Eigenschaften von PEtOx-Netzwerken

Da PEtOx nicht thermisch kristallisiert kann keine Änderung des Kristallinitätsgrades bestimmt werden. Die Änderung von T_g anhand der E-Modul-Temperatur-Verläufe ist ebenfalls problematisch, da PEtOx hygroskopisch ist und es durch eine mögliche Wasserabsorption zu einer Verringerung von T_g kommen kann. Gleiches gilt für den E-Modul, wobei der E-Modul von x-PEtOx deutlich größer zu sein scheint als der des linearen Polymers (vgl. Abbildung 5.36 b)).

Für die Bestimmung der Formgedächtniseigenschaften wurde x-PEtOx auf 160 °C erhitzt und gedehnt. Es konnten Maximaldehnungen bis zu 200% erreicht werden. Bei der röntgenografischen Untersuchung konnten keine charakteristischen Reflexe an der programmierten Probe festgestellt werden, welche für eine Kristallisation sprechen. Über 10 Zyklen wurde eine Programmierdehnung von 170% verwendet. Dabei wurde die temporäre Form in jedem Zyklus vollständig fixiert und auch wiederhergestellt (siehe Tabelle 5.18). Die vollständigen Daten zur Reproduktion der Formgedächtnisparameter befinden sich im Anhang (Tabelle 7.20).

Tabelle 5.18: Formgedächtnisparameter von x-PEtOx. ($MW \pm s, n = 10$)

Probe	T_{prog} [°C]	T_{rec} [°C]	ϵ_{prog} [%]	R_f [%]	R_r [%]	$N_{r,100}$ [–]	ϵ_{stored} [%]
x-PEtOx	160 ± 1	160 ± 1	170 ± 21	100*	100*	1 ± 0	170 ± 21

*der systematische Fehler bei der Abmessung der Länge mit dem Messschieber von 0,1 mm wird vernachlässigt

Beim Aufheizen einer programmierten Probe ergibt sich ein relativ breiter Triggerverlauf mit einer mittleren Triggertemperatur von ca. 75 ± 1 °C, der sich auf den breiten Glasübergang zurückführen lässt (siehe Abbildung 5.38).

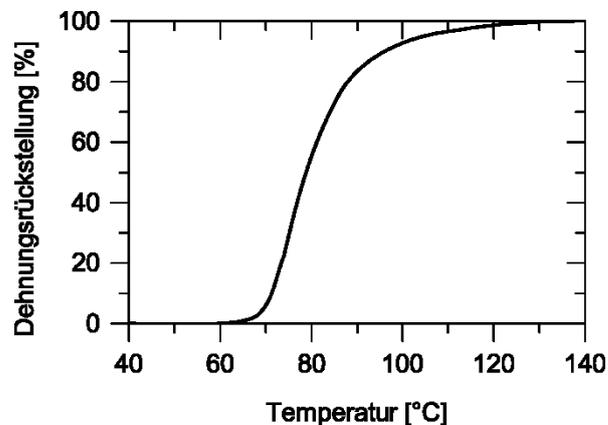


Abbildung 5.38: Repräsentative Triggerkurve von x-PEtOx.

x-PEtOx triggerte dabei vollständig beim Überschreiten von T_g , was nochmals verdeutlicht, dass keine stabilisierenden Kristalle gebildet wurden. Überraschender Weise kann x-PEtOx nicht reversibel in Wasser getriggert werden. Bei dem Kontakt einer programmierten Probe mit Wasser quillt diese im gedehnten Bereich innerhalb weniger Sekunden so stark an, dass es an unzähligen Stellen zum Reißen kommt. Eine nicht programmierte Probe hingegen quillt in dem gleichen Zeitraum nicht nennenswert. Inoue et. al untersuchten Einfluss der Orientierung auf das Quellungsverhalten von PA6 in Wasser.^[254] Dabei stellte sich heraus, dass eine Orientierung in den amorphen Bereichen eine stärkere Quellung in Orientierungsrichtung verursacht als senkrecht dazu. In Anbetracht dessen kommt es vermutlich durch die Quellung zum Zerreißen der bereits maximal gedehnten Polymerketten.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Poly(N-Isopropylacrylamide) (PNIPAM) sein charakteristisches LCST-Verhalten auch im vernetzten Zustand beibehält.^[255] Das LCST-Verhalten von x-PEtOx muss künftig untersucht werden.

5.5 Vernetzung von PMMA durch Aminolyse der Ester-Seitengruppen

Bei dem wohl bekanntesten Polymer, welches Ester-Seitengruppen enthält, handelt es sich um Polymethylmethacrylat (PMMA). Da PMMA eine exzellente Transparenz besitzt, wird es häufig als Alternative für Fensterglas verwendet.^[256] Eine spannende Eigenschaft von PMMA ist die Mischbarkeit mit anderen Polymeren. Es sind Mischbare Blends aus PMMA mit Polyvinylidenfluorid (PVDF)^[257], Polycarbonat (PC)^[258], Polyvinylchlorid (PVC)^[259] und Polymilchsäure (PLA)^[260] bekannt. Die Mischung von PMMA und PVDF ist ein gut untersuchtes System. Es ist möglich, einen Blend aus PMMA und PVDF amorph abzuschrecken. Beim erneuten aufheizen oberhalb des Misch-Glasübergangs kommt es durch die Kristallisation von PVDF zu einer Phasenseparation.^[261] Ein solches System bietet ähnlich wie ein kristallisationsinhibiertes Polymer das Potenzial einen metastabilen Dehnungszustand einzustellen, bei welchem es durch eine Kristallisation während des Triggervorgangs zur Stabilisierung einer intermediären Form kommt. Hierfür muss allerdings zunächst ein geeigneter Vernetzungsmechanismus gefunden werden. Da PVDF Halogen-Seitengruppen enthält, kann ein Diamin als Vernetzer zur Anwendung kommen.^[262] Zu diesem Zweck ist das Diamin THDA bereits verwendet worden.^[263] Auch von PMMA ist bekannt, dass ein Diamin über die Abspaltung von Methanol an Ester-Seitengruppen als Vernetzer wirkt.^[264] Neben den Quellungseigenschaften wurden die synthetisierten Netzwerke auf Basis von PMMA allerdings nicht weiter charakterisiert.

Das Ziel dieses Abschnittes ist es zunächst zu überprüfen, ob die Vernetzung von PMMA auch über THDA erfolgen kann. Da die Vernetzung dazu dienen soll einen Blend aus PMMA und PVDF in einem metastabilen Zustand unter Dehnung zu fixieren, sollen auch die Formgedächtnisparameter bestimmt werden. Hierfür wurden unterschiedliche Konzentrationen an THDA verwendet und die E-Modul-Temperatur-Verläufe aufgenommen (siehe Abbildung 5.39). Bei 3 Gew.-% THDA ist bereits deutlich zu erkennen, dass der E-Modul über 225 °C noch messbar ist. Jedoch sinkt der E-Modul sukzessive, was auf eine unzureichende Vernetzung hindeutet. Bei der späteren Untersuchung der Formgedächtnisparameter konnte letztlich auch festgestellt werden, dass es über fünf gemessene Programmierzyklen zu einer signifikanten plastischen Verformung in jedem einzelnen Zyklus kommt. Durch die Erhöhung der THDA-Konzentration auf 3,5 Gew.-% stellt sich letztendlich ein konstanter E-Modul auch weit oberhalb von T_g ein (vgl. Abbildung 5.39). Diese Zusammensetzung wird als x-PMMA bezeichnet. Der E-Modul bei 180 ± 1 °C beträgt $0,80 \pm 0,18$ MPa, woraus sich ein Netzkettenmolekulargewicht von 16.062 ± 3.620 g mol⁻¹ ($MW^* \pm s^*$) ergibt.

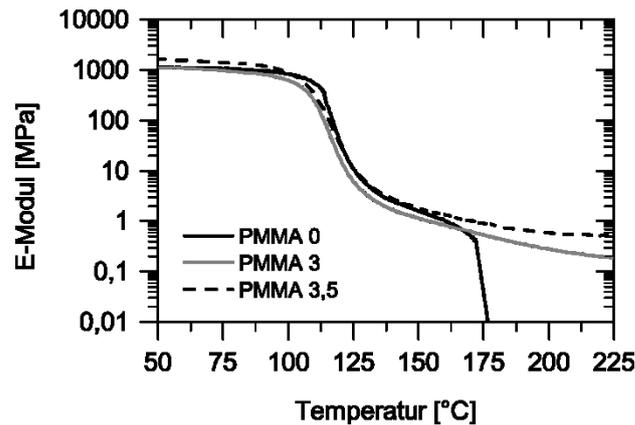


Abbildung 5.39: Repräsentativer E-Modul-Temperaturverlauf von PMMA mit unterschiedlichen Mengen an THDA in Gew.-%.

Das Vernetzungsverfahren ist zwar bislang nur für PMMA erfolgreich getestet worden, es ist jedoch davon auszugehen, dass es auch für artverwandte Polymere wie Polyethylmethacrylat verwendet werden kann.

5.5.1 Eigenschaften von PMMA-Netzwerken

Da es sich bei PMMA um ein nicht kristallisierbares Polymer handelt, gibt es dementsprechend auch keine Änderung bezüglich der Kristallinität. Aus dem E-Modul-Temperatur-Verlauf geht hervor (vgl. Abbildung 5.39), dass es zu einer geringfügigen Verringerung von T_g kommt. Die Vernetzung müsste gemäß der Flory-Fox Gleichung eigentlich zu einer Erhöhung von T_g führen.^[265] Diese Abweichung könnte sich auf die aliphatische Sequenz des Diamins zurückführen lassen, welche sehr flexibel ist, dadurch ein sehr niedriges T_g besitzt und somit evtl. freies Volumen schafft. Bei der Untersuchung der Formgedächtniseigenschaften wurde zunächst die Bruchdehnung bei 160 °C bestimmt. Diese beläuft sich auf ca. 450%. Über zehn Messzyklen konnten reversibel Dehnungen von etwa 430% aufgegeben werden, wobei es nur nach dem ersten Zyklus zu einer geringen plastischen Verformung kommt (vgl. Tabelle 5.19). Die vollständigen Daten zur Reproduktion der Formgedächtnisparameter befinden sich im Anhang (Tabelle 7.21).

Tabelle 5.19: Formgedächtnisparameter von x-PMMA. ($MW \pm s$, $n = 10$)

Probe	T_{prog} [°C]	T_{rec} [°C]	ϵ_{prog} [%]	R_f [%]	R_r [%]	$N_{r,100}$ [–]	ϵ_{stored} [%]
x-PMMA	160 ± 1	160 ± 1	429 ± 13	100*	99 ± 1	2 ± 0	425 ± 13

*der systematische Fehler bei der Abmessung der Länge mit dem Messschieber von 0,1 mm wird vernachlässigt

Die mittlere Triggertemperatur liegt in etwa bei 110 ± 1 °C (siehe Abbildung 5.40). Das Zusammenziehen beginnt jedoch bereits deutlich früher bei ca. 70 °C, welches dem relativ breiten Glasübergang geschuldet ist.

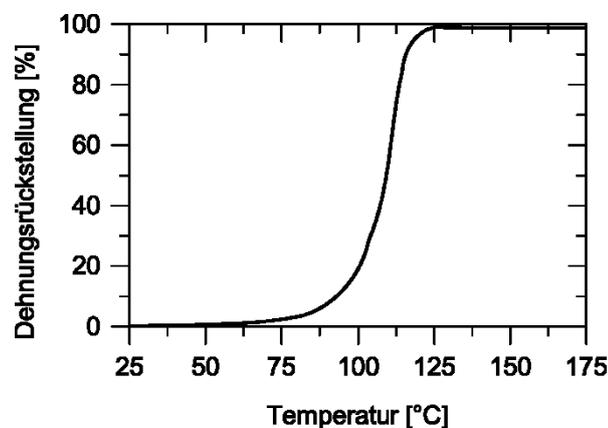


Abbildung 5.40: Repräsentative Triggerkurve von x-PMMA.

Ob es möglich ist aus einem mischbaren Blend aus PMMA und PVDF unter Verwendung von THDA ein Co-Netzwerk herzustellen muss künftig untersucht werden.

5.6 Vernetzung von Chloropren-Kautschuk in Anlehnung an die klassische Vulkanisation

Chloropren-Kautschuk (CR) stellt eine interessante Alternative zu Naturkautschuk dar. Es ist bekannt, dass amorpher CR unter Dehnung kristallisiert.^[266] Im Gegensatz zu NR kristallisiert CR allerdings auch thermisch bei Raumtemperatur und besitzt danach eine Schmelztemperatur von 40 °C. Wenn es gelingt diese Schmelztemperatur nach dem Vorbild SMNR durch eine niedrige Vernetzung nach einer dehnungsinduzierten Kristallisation zu erhalten, wäre CR potenziell zur Dämpfung mechanischer Energie geeignet. Daher wird das bekannte Verfahren zur Vulkanisation so abgewandelt, dass der kritische Vernetzungsgrad erreicht wird.

Ein klassisches Vulkanisationssystem zur Vernetzung von einem Mercaptan

modifizierten CR enthält 5 Gew.-% ZnO, 4 Gew.-% MgO und 1,5 Gew.-% Beschleuniger.^[8] Anders als bei der Vulkanisation von Naturkautschuk fungiert ZnO nach dem aktuellen Erkenntnisstand durch eine nukleophile Substitution von zwei Chloratomen unter Entstehung von Zinkchlorid als Vernetzer.^[267] Für die Vernetzung von Mercaptan-Typen sind zusätzlich Beschleuniger notwendig.^[8] Magnesiumoxid ist nicht aktiv an der Vernetzung beteiligt und dient als Säureakzeptor zum Neutralisieren von Zinkchlorid und evtl. entstehender Salzsäure, welche durch eine thermische Spaltung bei erhöhten Temperaturen entstehen kann.^[268-269]

In einem ersten Schritt wurde untersucht, ob auf die Verwendung von MgO verzichtet werden kann. Hierfür wurde zunächst der reine CR für 30 Minuten bei 150 °C gepresst. Es konnten einige schwarze Flecken auf dem gepressten CR entdeckt werden, welche vermutlich mit einer thermischen Zersetzung im Zusammengang stehen und evtl. auf die Bildung von Salzsäure zurückgeführt werden können. Offenbar ist es nicht möglich komplett auf MgO zu verzichten. Durch sukzessives Einmastizieren von MgO in 1 Gew.-%-Schritten konnte letztendlich herausgefunden werden, dass 2 Gew.-% MgO ausreichen um die Bildung der schwarzen Flecken vollständig zu unterbinden. Da es sich bei dem verwendeten CR um einen Mercaptan-Typen handelt, wurden anschließend 0,5 Gew.-% ZnO und 0,5 Gew.-% TMTD als Beschleuniger hinzugegeben. Um eine erfolgreiche Vernetzung zu überprüfen reichte es in diesem Falle nicht den E-Modul-Temperatur-Verlauf zu erfassen, da auch das Rohmaterial durch das hohe Molekulargewicht ein Plateau bis 150 °C zeigt. Zur Vermeidung einer thermischen Zersetzung wurde auf eine weitere Temperaturerhöhung verzichtet. Stattdessen wurde durch Quellungsversuche nachgewiesen, ab welcher Vernetzer-Konzentration sich der Kautschuk nicht mehr in Chloroform lösen lässt. Hierbei stellte sich heraus, dass Zinkoxid nicht für die Vernetzung benötigt wird und TMTD bereits alleine als Vernetzer wirkt. Möglicherweise erfolgt die Aktivierung von TMTD in diesem Fall durch das vorhandene MgO.^[267] Während CR sich bis zu einer Konzentration von 0,3 Gew.-% TMTD in Chloroform auflöst, bleiben bei einer Menge von 0,4 Gew.-% TMTD 68 Gew.-% von CR nach einer Quellung über 72 Stunden erhalten. Dieses Netzwerk wird im weiteren Verlauf als x-CR bezeichnet. Das Netzkettenmolekulargewicht wurde für x-CR sowie den nicht vernetzten CR und für einen höheren Vernetzungsgrad mit jeweils 0,5 Gew.-% ZnO und TMTD nach der Mooney-Rivlin-Methode bei 30 °C bestimmt (siehe Tabelle 5.20). Die Auftragung der reduzierten Spannung über das reziproke Verstreckverhältnis befindet sich im Anhang (Abbildung 7.8). Um die Anwesenheit von Kristallen auszuschließen, welche sich auf den Vernetzungsgrad auswirken würden, wurden alle Proben vor der Messung auf 80 °C erhitzt. Aufgrund des hohen Molekulargewichtes wurde bei der Berechnung von M_c auf die Loose-Ends-Korrektur verzichtet.^[6]

Tabelle 5.20: Mooney-Rivlin-Konstanten und Netzkettenmolekulargewichte von Chloropren-Kautschuk mit unterschiedlichen Vernetzer-Konzentrationen. ($MW^* \pm s^*$)

ZnO [Gew.-%]	TMTD [Gew.-%]	$2C_1$ [10^{-2} MPa]	$2C_2$ [10^{-2} MPa]	M_c [g mol ⁻¹]
0	0	$5,62 \pm 1,69$	$0,93 \pm 0,28$	58.799 ± 18.456
0,5	0,5	$15,49 \pm 4,65$	$21,33 \pm 6,40$	21.333 ± 6.696
0	0,4	$8,33 \pm 2,50$	$22,32 \pm 6,70$	39.669 ± 12.452

Es ist deutlich zu erkennen, dass sogar nicht vernetzter CR durch das hohe Molekulargewicht ein physikalisches Netzwerk bildet. Dieses zerreißt jedoch schon bei Dehnungen um 500%. Wie sich die Vernetzung auf die Dehnbarkeit auswirkt wird im nächsten Abschnitt gezeigt.

5.6.1 Eigenschaften von vernetztem Chloropren-Kautschuk

Da CR dafür bekannt ist auch thermisch zu kristallisieren, wurde untersucht, wie sich die Vernetzung auf die Kristallisation auswirkt. Dafür wurden sowohl CR und auch x-CR zunächst bei 80 °C amorphisiert und anschließend eine Woche bei Raumtemperatur kristallisiert, um gleiche Voraussetzungen zu schaffen. Es ist zu erkennen, dass der Kristallinitätsgrad nur sehr leicht abnimmt und sich von $14,1\% \pm 0,6\%$ auf $12,0\% \pm 0,5\%$ ändert ($MW^* \pm s^*$). Die Schmelztemperatur im Minimum des Schmelzpeaks bleibt nahezu unverändert. Wird x-CR aufgeschmolzen verbleibt es für einen längeren Zeitraum amorph, wie die DSC-Messung nach 2 Stunden zeigt (vgl. Abbildung 5.41 a)).

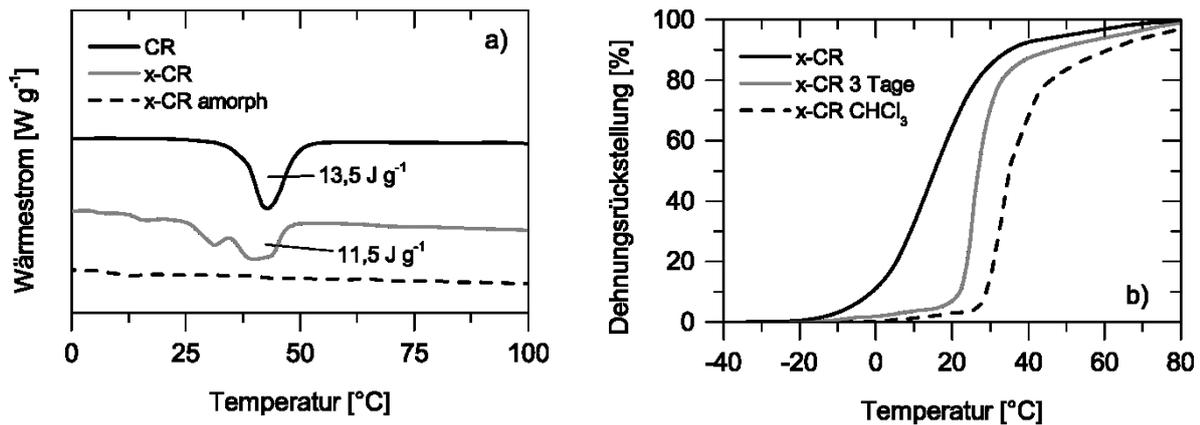


Abbildung 5.41: Repräsentative a) DSC-Verläufe von CR, x-CR und amorphem x-CR sowie b) Triggerverläufe von x-CR nach der Dehnung bei 0°C , nach einer thermischen Auslagerung der gedehnten Probe bei Raumtemperatur über 3 Tage und nach einer Behandlung einer gedehnten Probe mit Chloroform-Dampf.

Für die Bestimmung der Maximaldehnung wurden alle Proben vor der Messung in den amorphen Zustand überführt. Beim Dehnen von vernetztem CR fixiert weder x-CR noch die höher vernetzte Komposition bei Raumtemperatur eine temporäre Form. Erfolgt die Programmierung in einem Eisbad bei 0°C , so wird die Dehnung teilweise stabilisiert. Die Maximaldehnung von x-CR ist mit ca. 1100% deutlich größer als die von dem höheren Vernetzungsgrad, welcher nur etwa 750% erreicht. Beide stabilisieren die Dehnung mit einem Dehnungsfixierungsverhältnis von bis zu 80%. Nach der Wiederherstellung der temporären Form bei 80°C tritt in beiden Fällen eine plastische Verformung nach dem ersten Zyklus auf (vgl. Tabelle 5.21). Die vollständigen Daten zur Reproduktion der Formgedächtnisparameter befinden sich im Anhang (Tabelle 7.22 - Tabelle 7.23). Es ist offensichtlich, dass die Triggertemperatur unterhalb von Raumtemperatur liegt. Dies konnte einer TMA-Messung auch bestätigt werden (siehe Abbildung 5.41 b)). Die Triggertemperatur beträgt ca. $15 \pm 1^{\circ}\text{C}$ und ist weit von der Schmelztemperatur von ca. 40°C des thermisch kristallisierten x-CR entfernt. Analog zu SMNR ist es möglich, die Triggertemperatur nach der Programmierung durch thermisches Auslagern oder Behandlung mit Lösungsmitteldampf zu erhöhen.^[178] Nach 3 Tagen unter konstanter Dehnung erhöht sich die Triggertemperatur auf ca. $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ (siehe Abbildung 5.41 b)). Durch eine Behandlung mit Chloroform-Dampf steigt die Triggertemperatur innerhalb von 12 Stunden sogar auf $34 \pm 1^{\circ}\text{C}$ an und liegt dann deutlich über Raumtemperatur (siehe Abbildung 5.41 b)).

Tabelle 5.21: Formgedächtnisparameter von Chloropren-Kautschuk mit unterschiedlichen Vernetzerkonzentrationen. ($MW \pm s, n = 10$)

ZnO/TMTD [Gew.-%]	T_{prog} [°C]	T_{rec} [°C]	ϵ_{prog} [%]	R_f [%]	R_r [%]	$N_{r,100}$ [-]	ϵ_{stored} [%]
0,5/0,5	$0 \pm 0,1$	80 ± 1	755 ± 6	76 ± 1	99 ± 1	2 ± 0	566 ± 6
0/0,4	$0 \pm 0,1$	80 ± 1	1112 ± 8	80 ± 1	99 ± 1	2 ± 0	878 ± 8

x-CR zeigt zwar einen Formgedächtniseffekt durch eine dehnungsinduzierte Kristallisation, die Triggertemperatur liegt jedoch unterhalb von Raumtemperatur. Diese kann nur nachträglich über Lösungsmitteldampf oder durch thermisches Auslagern erhöht werden. Somit ist CR kein geeigneter Kandidat zur Dämpfung mechanischer Energie bei Raumtemperatur.

5.7 Kaltprogrammierbare Formgedächtnispolymere zur Schockabsorption

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Frage, ob kaltprogrammierbare Formgedächtnispolymere zur Dämpfung von schlagartig auftretenden Kräften, sogenannten Schockbelastungen, geeignet sind. Dabei stellt die Kaltprogrammierbarkeit lediglich eines von mehreren notwendigen Kriterien zur Realisierung dieses Konzepts dar. Formgedächtnisnaturkautschuk (SMNR) wäre als gut charakterisiertes System prädestiniert für diese Anwendung. Neben einer vergleichsweise geringen Triggertemperatur besteht jedoch ein weiterer, entscheidender Nachteil. Brüning et. al. zeigten, dass die Kristallinität nach einer dehnungsinduzierten Kristallisation von NR sich über einen Zeitraum von ca. 60 Sekunden verdoppelt.^[270] Die dabei maximal erreichte Kristallinität wurde mittels Röntgenbeugung bestimmt und ist mit ca. 10% vergleichsweise gering. Im Falle von SMNR führt dieser Umstand dazu, dass die Programmierdehnung bis zu 120 Sekunden gehalten werden muss, bevor die temporäre Form von den Kristallen fixiert werden kann.^[34] Somit ist SMNR zwar ein exzellenter Energiespeicher, unter schlagartigen Belastungen verhält er sich jedoch wie ein herkömmlicher Gummi und eignet sich daher nicht zur Schockabsorption. Für die weitere Untersuchung wurden die Netzwerke auf Basis von PBT und sPP ausgewählt, da diese Anhand der Netzwerkcharakterisierung die besten Voraussetzungen für die Schockabsorption besitzen. Um die Energieabsorptionsfähigkeit zu maximieren bietet sich ein niedriger Vernetzungsgrad an, da auf diesem Weg hohe Dehnungen erzielt werden können.^[29-32,34] Nach Anthamattan et. Al. resultiert daraus die größte

speicherbare Energie.^[32]

Die Untersuchung der synthetisierten Netzwerke (vgl. Kapitel 5.1.2 und 5.2.3) zeigte, dass sich x-PBT und x-sPP unter Dehnung bei Raumtemperatur selbst verfestigen, wenn sie vorher aus der Schmelze abgeschreckt werden. Die Deformationsenergie wird dabei größtenteils in der temporären Form gespeichert. Daher eignen sich beide Netzwerke prinzipiell zur Dämpfung mechanischer Energie und auch zur Schockabsorption. Es konnte jedoch schnell herausgefunden werden, dass x-PBT nur unter vergleichsweise geringen Dehnraten verformbar ist. Mittels Zugprüfung findet mit der schnellsten Zuggeschwindigkeit von 1000 mm min^{-1} zwar noch eine Verformung statt, bei schnelleren Belastungen, welche testweise mit einem Schlagpendel aufgegeben wurden, kommt es jedoch zum Sprödbbruch. Dieses Verhalten lässt sich mit dem Effekt der Zeit-Temperatur-Superposition erklären.^[271]

Während x-PBT sich sowohl vor der Dehnung als auch danach thermoplastisch verhält, wandelt sich x-sPP unter Dehnung vom Elastomer zum Thermoplasten. Die Kombination aus Energieabsorptionsfähigkeit, gummi-elastischem Verhalten bei geringer Dehnung und der progressiven Selbstverfestigung sowie -versteifung mit steigender Dehnung ergibt ein mechanisches Eigenschaftsprofil, welches von extrem leistungsfähigen Materialien wie Spinnenseide bekannt ist.^[272] Diese ist in der Lage große mechanische Energien zu absorbieren und dämpft darüber hinaus schlagartige Belastungen ab.

Wenn ein beschleunigter Körper auf einen ruhenden trifft, können diese beim Zusammenstoßen große Kräfte aufeinander ausüben. Der sogenannte Kraftstoß beschreibt dabei die Änderung des Impulses Δp in einem System. Ein entscheidender Faktor bei der dabei auftretenden Maximalkraft F_{\max} ist die zeitliche Einwirkungsdauer Δt des Impulses. Durch eine Verlängerung der Einwirkungsdauer kann die Maximalkraft bei konstanter Impulsänderung reduziert werden, wie in Abbildung 5.42 veranschaulicht wird. Aus diesem Grund sind Gummis, wegen ihrer hohen Dehnbarkeit, für den Einsatz als Dämpfer prädestiniert. Bungee-Seile werden aus Gummi hergestellt, um die Maximalkraft, welche auf den Springer wirkt, zu reduzieren. Aufgrund der Gummi-Elastizität erfährt der Bungee-Springer jedoch eine mehrfache, oszillierende Belastung. Ein dehnungsinduziert kristallisierbares Formgedächtnispolymer könnte, durch die Fixierung der Dehnung in einer temporären Form, als Schockabsorber geeignet sein. Schockabsorber werden benötigt, um Konstruktionen oder Personen vor schlagartig auftretenden Kräften zu schützen. Klassische Schockabsorber, wie z.B. Hydraulikdämpfer, wandeln die auftretende Energie in Wärme um und führen somit zur Reduktion der auftretenden Maximalkraft.^[54] Für den Klettersport werden Schockabsorber in Form von mäandrierenden Gurten, welche mit Dyneema-Fasern vernähten werden, verwendet. Diese Dämpfen die maximale auftretende Kraft beim Sturz durch sukzessives Reißen einzelner Nähte.^[56] Die mechanischen Eigenschaften

von Spinnenseide konnten mit synthetischen Materialien bisher nicht imitiert werden. Im Vergleich zu künstlichen Hochleistungsfasern wie Kevlar oder Dyneema besitzt Spinnenseide zwar eine etwas geringere Festigkeit, aber auch eine deutlich höhere Elastizität und daher auch bessere Dämpfungseigenschaften.^[273-278] Die Ernte von Spinnenseide im großen Maßstab ist ein Problem, da Spinnen häufig kannibalistisch sind.^[279] Durch eine chemische Synthese konnten bisher keine Produkte mit vergleichbaren Eigenschaften hergestellt werden.^[280-281] Nach einer genetischen Veränderung von Ziegen und Mäusen konnte das Spinnenseide-Protein aus deren Milch isoliert werden.^[282-283] Doch auch dieses Verfahren ist bislang zu aufwändig. Das momentan erfolgversprechendste Konzept beruht auf der genetischen Veränderung von Schmetterlingszellen, wodurch es möglich ist, naturgetreue Spinnseide in größeren Mengen zu produzieren.^[279,284] Die Verwendung von einem dehnungsinduziert kristallisierbarem Formgedächtnispolymer wie x-sPP als Schockabsorber stellt einen völlig neuen Ansatzpunkt zur Bewältigung dieses Problems dar. Durch die Dehnbarkeit wird die Einwirkungsdauer, analog zu einem klassischen Elastomer, verlängert und somit die Maximalkraft reduziert. Da es durch den Effekt der dehnungsinduzierten Kristallisation zu einer Fixierung der Dehnung kommt, wird die Energie jedoch nicht reflektiert, wie es bei einem normalen Gummi der Fall wäre. Als ehemaliger Massenthermoplast könnte sPP in Zukunft auch wieder in großen Mengen verfügbar sein, wenn eine Nachfrage existieren würde.

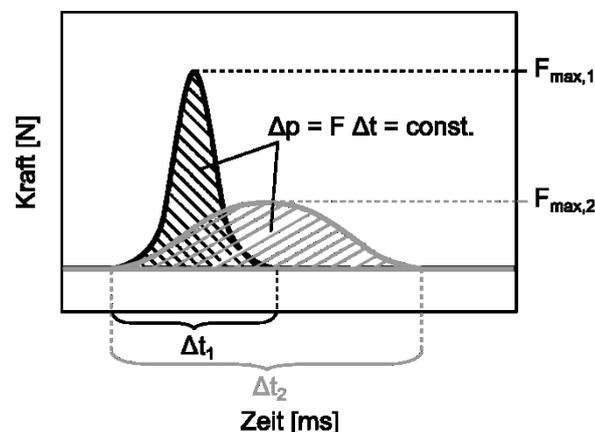


Abbildung 5.42: Schematische Darstellung des Kraft-Zeit-Verlaufs eines Kraftstoßes mit unterschiedlicher Einwirkungsdauer.

Bei den bisherigen Untersuchungen mittels Zugprüfung konnte keine Erkenntnis über das Dämpfungsverhalten von x-sPP gewonnen werden. Um das Verhalten bei Schockbelastung zu analysieren werden klassischerweise Fallexperimente durchgeführt.^[285] Um ein solches Experiment umsetzen zu können, wurde der Kraftsensor der Zugprüfmaschine verwendet. Da es sich hierbei nicht um einen genormten Versuchsaufbau handelt, wurden Vergleichsmaterialien ausgewählt, welche

eine bekannte Charakteristik aufweisen. Eine Angelschnur aus Nylon wurde verwendet, um ein energie-elastisches Verhalten mit einem hohen E-Modul zu repräsentieren. Naturkautschuk ist ein klassisches Beispiel für einen entropie-elastischen Werkstoff und daher wurde Formgedächtnisnaturkautschuk (SMNR) als dämpfendes Material mit einem geringen E-Modul verwendet. Da SMNR mit einem Vernetzungsgrad von 0,2% der aufgetragenen Belastung jedoch nicht standhielt, wurde alternativ ein kommerzieller Gummi auf Latexbasis mit einem höheren Vernetzungsgrad von 0,47% gewählt.

Die Kraft F , welche durch den freien Fall einer an einem Seil befestigten Masse m aus einer bestimmten Höhe h auf das Seil wirkt, ist nach Gleichung 5.2, nichts anderes als die zeitliche Änderung des Impulses p . Der Impuls wiederum ist eine Funktion der Masse und der Geschwindigkeit v (siehe Formel 5.3). Die Geschwindigkeit eines fallenden Körpers berechnet sich aus dem Energieerhaltungssatz nach Formel 5.4. Hieraus ergibt sich letztendlich, dass die Maximalkraft beim freien Fall von der Fallhöhe h , der Masse m und letztendlich auch vom Zeitintervall Δt abhängig ist, in welchem der auftretende Impuls abgebaut wird. Um die Maximalkraft bei konstanter Fallhöhe und Masse zu dämpfen, muss die Einwirkungsdauer verlängert werden. Wie bereits erwähnt erreichen Elastomere, welche häufig als Dämpfer zum Einsatz kommen, die Dämpfung über die Dehnung, wodurch das Zeitintervall verlängert wird. Ein Elastomer gibt die abgefangene Energie elastisch bis auf geringe Verluste wieder an seine Umgebung zurück.^[286]

$$F = \frac{dp}{dt} \quad 5.2$$

$$p = mv \quad 5.3$$

$$v = \sqrt{2gh} \quad 5.4$$

Die Fragestellung war, ob sich x-sPP zur Dämpfung und gleichzeitigen Absorption von Energie eignet. Die eigentliche Energiedissipation entsteht durch das Fixieren der temporären Form mittels einer dehnungsinduzierten Kristallisation. Dabei gilt es besonders zu überprüfen, ob das Material bei höheren Dehnraten überhaupt noch kristallisiert und wie es sich bei einer Überbelastung verhält. Die Kraft-Zeit-Kurven eines Fallversuches von x-sPP und den Vergleichsmaterialien aus einer Fallhöhe von 25 ± 1 mm mit einem Gewicht von 300 g sind in Abbildung 5.43 dargestellt. Es lässt sich gut erkennen, dass Nylon die Fallenergie in einem relativ geringen Zeitraum innerhalb von etwa 500 ms absorbiert. Wie erwartet kommt es bei Gummi zu einer oszillierenden Kraftantwort, welches sehr ausgeprägt über den gesamten gezeigten Zeitintervall von

3000 ms zu sehen ist. Durch die höhere Dehnbarkeit von Gummi wird eine Reduzierung der auftretenden Maximalkraft im Vergleich zu Nylon um ca. 25% erreicht. x-sPP weist nicht nur eine geringere Maximalkraft als Gummi auf, die Energie wird in etwa der Hälfte der Zeit absorbiert, welche Nylon benötigt. Dabei ist kaum eine Oszillation erkennbar. Wie der Vergleich zeigt, handelt es sich um ein extrem gutes Dämpfungsverhalten.

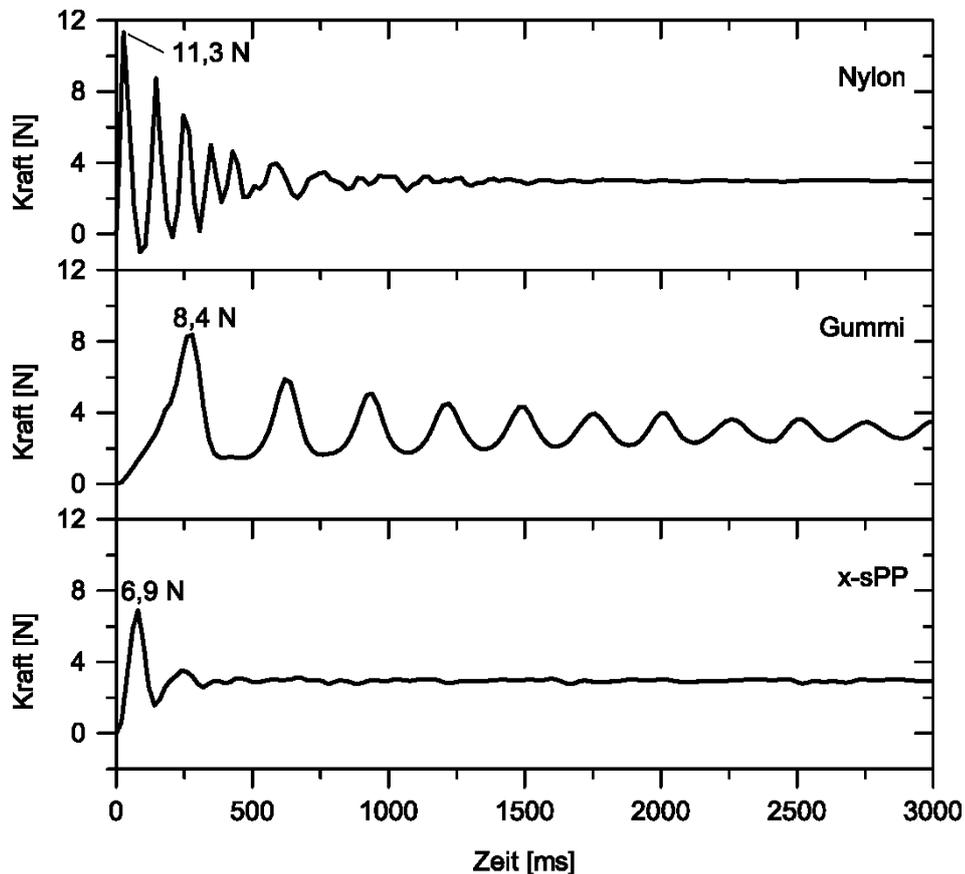


Abbildung 5.43: Repräsentativer Vergleich des Dämpfungsverhaltens von Nylon, Gummi und x-sPP unter identischen Belastungskriterien.

Mittels einer Videoanalyse sollte die Maximaldehnung von x-sPP bei den Fallversuchen bestimmt werden. Die Bestimmung der Maximaldehnung konnte mit einem relativen Fehler von 10% erfolgen. Im tiefsten Fallpunkt konnte eine Dehnung von ca. $282\% \pm 28\%$ gemessen werden. Die mittlere Dehnrates lässt sich aus dem Verhältnis der Maximaldehnung und der dafür benötigten Zeit bis zum Erreichen der Maximalkraft abschätzen. Da der Zeitintervall von 20 ms zu groß ist und somit Kraftspitzen möglicherweise nicht richtig dargestellt werden muss hierbei ein vergleichsweise großer Fehler von bis zu 25% angenommen werden. Für den freien Fall aus 25 mm Höhe ergibt sich eine Dehnrates von etwa $3.252 \pm 813\% \text{ s}^{-1}$. Dies entspricht bereits der 40-fachen Geschwindigkeit, welche mittels Zugprüfung maximal realisiert werden konnte. Dennoch ist die berechnete Geschwindigkeit nach Gleichung 5.4 von $0,7 \text{ m s}^{-1}$

(ca. $2,5 \text{ km h}^{-1}$), mit der das Gewicht die Probe belastet, weiterhin relativ gering. Die fixierte Dehnung wurde spannungsfrei gemessen und beträgt nach dem Fallversuch $171\% \pm 2\%$. Das Dehnungsfixierungsverhältnis beträgt somit ca. 60% und ist nur etwas geringer als bei langsameren Dehnraten. Um eine Aussage darüber treffen zu können, ob x-sPP auch unter höheren Belastungsgeschwindigkeiten immer noch kristallisiert, wurde der Versuchsaufbau modifiziert. Hierfür wurde ein auf Schienen geführtes Gewicht von 380 g auf einen Mitnehmer fallen gelassen, welcher am unteren Ende der x-sPP Probe auf einer Länge von $10 \pm 0,1 \text{ mm}$ befestigt war. Hierdurch kommt es, bis zum Erreichen der Maximaldehnung, zu einem unelastischen Stoß. Durch das Gewicht des Mitnehmers wurde die Probe bereits minimal vorgedehnt. Als Ausgangslänge wird im Folgenden die Länge der entspannten Probe von 10 mm betrachtet. Da aufgrund der gelagerten Führung mit Reibungsverlusten zu rechnen ist, lassen sich die Ergebnisse nur qualitativ untereinander vergleichen und stimmen nicht direkt mit dem freien Fall überein. Das Ergebnis solcher Stoßversuche aus unterschiedlichen Höhen ist in Abbildung 5.44 a) dargestellt.

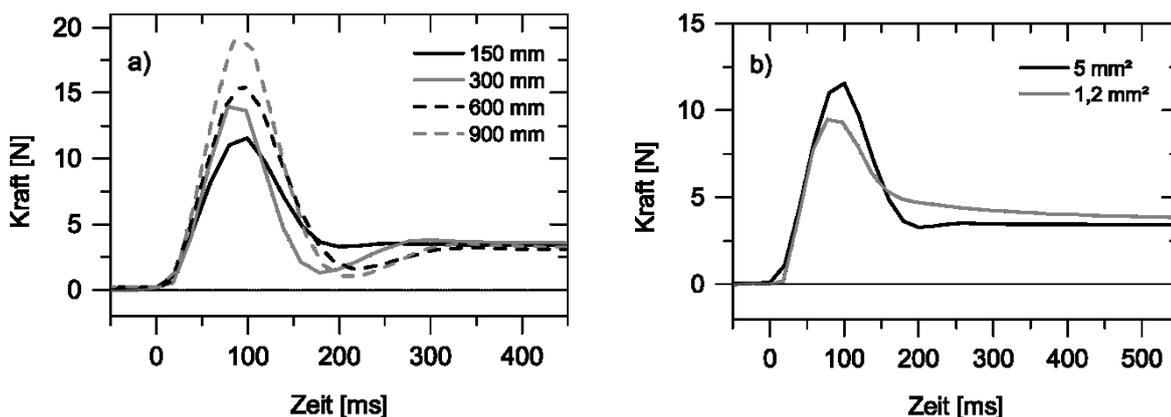


Abbildung 5.44: a) Abhängigkeit der Dämpfungsfähigkeit von x-sPP von der Fallhöhe sowie b) die Änderung des Dämpfungsverhaltens bei Überbelastung aus einer Fallhöhe von 150 mm in einem Stoßversuch.

Unabhängig von der Fallhöhe ist jeweils nur ein Kraftpeak erkennbar. Dies kann allerdings Reibungsverlusten geschuldet sein. Wie zu erwarten nimmt die Maximalkraft mit steigender Fallhöhe zu. Bei den Stoßversuchen konnten insgesamt Maximaldehnungen von bis zu 750% gemessen werden. Die dabei auftretende Dehnrates von ca. 9000 \% s^{-1} (entspricht nach Gleichung 5.4 $4,2 \text{ m s}^{-1}$ bzw. ca. 15 km h^{-1}) ist dabei um zwei Größenordnungen höher, als mittels Zugprüfung möglich. Es wird zwar nur eine vergleichsweise geringe Dehnung von 340% fixiert, allerdings kann hierüber auch direkt bewiesen werden, dass weiterhin eine dehnungsinduzierte Kristallisation einsetzt. Da die permanente Form durch Aufheizen auf 160 °C vollständig wiederhergestellt werden

kann, geht die Dehnung nicht mit einer plastischen Verformung des Netzwerkes einher. Eine komplette Messreihe mit steigenden Fallhöhen kann mit ein und derselben Probe durchgeführt werden. Viel interessanter als die Maximalkraft ist an dieser Stelle das Unterschwingen nach dem Kraftstoß. Dieses ist ein Maß dafür, wie weit das fallende Gewicht von der amorphen Phase elastisch zurückreflektiert wurde. Es ist deutlich zu sehen, dass bei einer Fallhöhe von 150 mm nahezu kein Unterschwingen auftritt, was bedeutet, dass das Gewicht nach Erreichen der Maximaldehnung langsam aufwärts in eine Ruheposition gleitet. Bereits ab einer Fallhöhe von 300 mm kann beobachtet werden, dass die Masse eine größere Beschleunigung in Aufwärtsrichtung erfährt, wodurch das Gewicht kurzzeitig wieder oberhalb der Ruhelage gelangt. Interessanterweise nimmt die Kraftreflektion mit steigender Fallhöhe nicht zu, sondern bleibt nahezu konstant. Dies lässt auf ein ähnliches Dehnungsfixierungsverhältnis schließen. R_f variiert trotz unterschiedlicher Fallhöhen und Maximaldehnungen im Bereich des systematischen Fehlers der Messung, wie in Tabelle 5.22 zu sehen ist. Das Dehnungsfixierungsverhältnis liegt dabei allerdings auch stets unter den mittels Zugprüfung bestimmten 65%, somit kann ein deutlicher Zusammenhang der fixierten Dehnung von der Dehnrate festgestellt werden. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die Maximaldehnung nur für einen Sekundenbruchteil gehalten wird. Somit scheint die Kristallisation tatsächlich etwas mehr Zeit zu benötigen, um einen größeren Anteil der Dehnung zu fixieren. Eine kritische Dehnrate, ab welcher keine Kristallisation mehr auftritt, wurde bei den durchgeführten Versuchen allerdings nicht erreicht. Vielmehr scheint die dehnungsinduzierte Kristallisation sich zu höheren Dehnungen zu verschieben, wenn die Dehnrate steigt (vgl. Tabelle 5.22). Dies könnte einerseits mit der Kristallisationskinetik im Zusammenhang stehen, andererseits kommt es durch die Erhöhung der Dehnrate zu einer adiabatischen Erwärmung, wodurch die kritische Keimlänge größer wird. Dieser Umstand führt bei SMNR zu einer höheren Triggertemperatur.^[30]

Tabelle 5.22: Messdaten der Stoßversuche ($MW^* \pm s^*$).

A [mm ²]	h [mm]	ε_{\max} [%]	ε_f [%]	R_f [%]	R_r [%]	$\dot{\varepsilon}$ [10 ² % s ⁻¹]
5,0 ± 0,2	150 ± 1	335 ± 34	162 ± 5	49 ± 9	100*	33,7 ± 8,43
5,0 ± 0,2	300 ± 1	443 ± 44	225 ± 6	51 ± 9	100*	44,5 ± 11,13
5,0 ± 0,2	600 ± 1	640 ± 64	275 ± 7	44 ± 8	100*	64,3 ± 16,08
5,0 ± 0,2	900 ± 1	750 ± 75	339 ± 8	46 ± 8	100*	89,6 ± 22,41
1,2 ± 0,12	150 ± 1	465 ± 47	191 ± 6	41 ± 7	97 ± 1	47,8 ± 11,94

*der systematische Fehler bei der Abmessung der Länge mit dem Messschieber von 0,1 mm wird vernachlässigt

Zuletzt wurde untersucht was im Fall einer Überbelastung geschieht. Dafür wurde der Probenquerschnitt geviertelt. Aus einer Fallhöhe von 150 mm erkennt man im Vergleich zu einer Probe mit größerem Querschnitt, dass sich das Dämpfungsverhalten sogar noch verbessert (siehe Abbildung 5.44 b)). Die Maximalkraft ist etwas geringer und es ist kein Unterschwingen mehr zu sehen. Dieser Effekt steht wieder mit einer größeren Maximaldehnung und einem ähnlichen R_f im Zusammenhang. Ein weiterer Aspekt ist, dass die verbesserte Dämpfung auf Kosten der Dehnungsrückstellung geht, welche nun nicht mehr 100% beträgt (vgl. Tabelle 5.22). Bei einer Überbelastung reißt x-sPP also nicht einfach, sondern es tritt eine plastische Verformung des Netzwerkes auf, welche das Dämpfungsverhalten sogar noch verbessert. Eine solche Probe kann jedoch nicht wiederverwendet werden, denn in einem zweiten Durchlauf kommt es stets zum Reißen.

Bei all diesen herausragenden Eigenschaften besitzt x-sPP allerdings auch einen großen Nachteil, welcher im Rahmen dieser Arbeit noch nicht bewältigt werden konnte. Die Selbstverfestigung und somit auch die Dämpfung sind nur mit amorphem x-sPP möglich. Das Problem ist jedoch, dass x-sPP innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur thermisch kristallisiert. Der E-Modul steigt dabei innerhalb von einer Woche von ca. 3 MPa auf mehr als 290 MPa an. Dieser Anstieg beginnt jedoch deutlich früher, wie die Auftragung des E-Moduls über die Zeit bei Raumtemperatur verdeutlicht (siehe Abbildung 5.45)

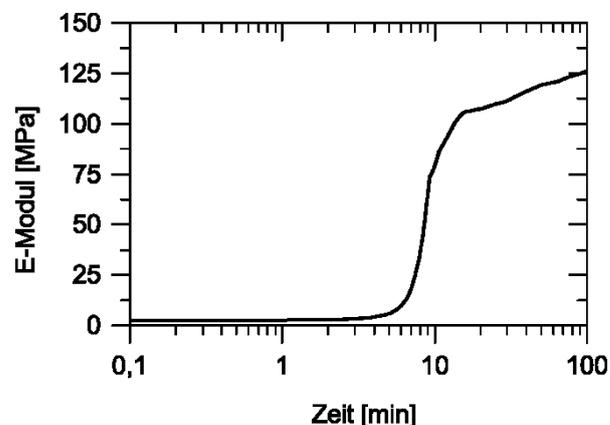


Abbildung 5.45: Thermische Kristallisation von x-sPP. Der E-Modul steigt im Zuge der Kristallisation bei Raumtemperatur an.

Nach ca. 5 min ist bereits zu erkennen, dass der E-Modul ansteigt und sich relativ zügig erhöht. Hierdurch gehen die hervorragenden mechanischen Dämpfungseigenschaften verloren, was eine praktische Anwendung von x-sPP als Schockabsorber bislang unmöglich macht. Um die Kristallisation von x-sPP mehr zu inhibieren wurde eine Mischung mit ataktischem Polypropylen (aPP) hergestellt und die Vernetzung wurde analog zum stets angewendeten Verfahren durchgeführt. Die Hoffnung bestand darin, dass aPP mit sPP mischbar ist und die sPP-Ketten über längere Wege diffundieren

müssen, um einen Kristall bilden zu können. Es resultieren jedoch Netzwerke, welche schlechter dehnbar sind und zudem genauso schnell kristallisieren wie x-sPP. Es wird vermutet, dass es aufgrund von unterschiedlichen Molekulargewichten bereits in der Schmelze zu einer Entmischung kommt, woraus eine Phasenseparation resultiert. Die Mischung mit aPP stellt demnach keine Lösung des Problems dar. An dieser Stelle sind künftig weitere Untersuchungen notwendig.

5.8 Mechanische Selbstverfestigung von großvolumigen Probenkörpern

Wie in Kapitel 2.4 erwähnt, stellt die Relaxation bei der Erzeugung von orientierten Polymergefügen ein großes Problem dar. Ein Ansatz, um gegen die Relaxation im Bulk anzukämpfen, könnte die Vernetzung von Thermoplasten darstellen. Hierbei werden die in der Schmelze vorliegenden reversiblen Verschlaufungen mit irreversiblen chemischen Bindungen erweitert. Das Verhalten einer Verschlaufung unter Zugbelastung im Vergleich zu einer Vernetzung ist in Abbildung 5.46 schematisch dargestellt.

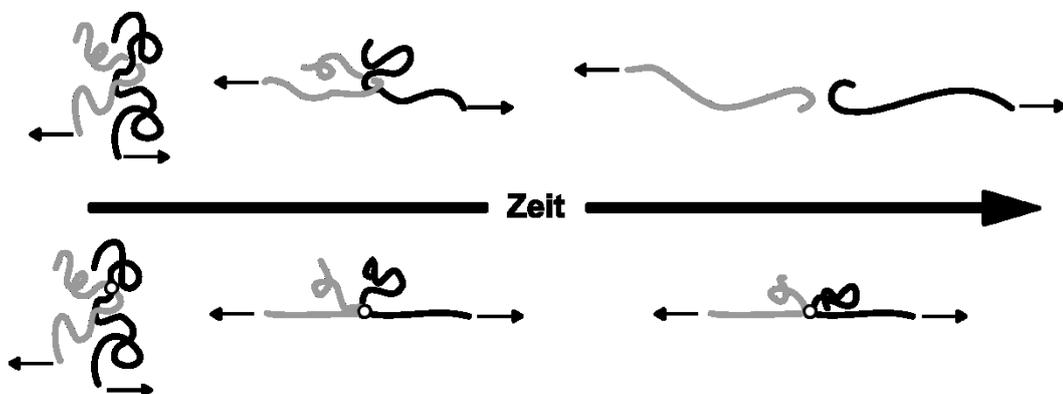


Abbildung 5.46: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs einer Dehnung zweier Polymerketten. Oben sind die Polymerketten verschlauft, unten vernetzt.

Bei vernetzten Polymerketten kann die Relaxation unter konstanter Kraftaufgabe auch im Schmelzzustand verhindert werden. Somit könnte bei einem gedehnten Polymernetzwerk zumindest ein gewisser Grad an Orientierung in der Schmelze erhalten bleiben und die Kristallisation hätte genügend Zeit, um diesen Zustand zu fixieren. Die mechanischen Eigenschaften vernetzter Polymere nach einer Orientierung

im Bulk sind bislang nicht untersucht worden. Bezüglich der mechanischen Eigenschaften ist jedoch auf einen weiteren Aspekt zu achten. Es ist bereits an zahlreichen Beispielen wie PE^[287], PP^[288], PET^[161], Polyvinylalkohol (PVOH)^[289] und Polymilchsäure (englisch polylactic acid, kurz PLA)^[290] gezeigt worden, dass die Kristallinität von Thermoplasten durch die nachträgliche Vernetzung sinkt. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass Netzpunkte nicht im Kristallgitter eingebaut werden können. Am Beispiel von Polypropylen wurde empirisch bewiesen, dass ein direkter Zusammenhang zwischen dem E-Modul und der Kristallinität besteht.^[291] Durch die mit der Vernetzung einhergehende Senkung der Kristallinität können dementsprechend die mechanischen Eigenschaften in Mitleidenschaft gezogen werden. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, den Vernetzungsgrad so gering wie möglich einzustellen, um die Eigenschaften des Ausgangspolymers möglichst zu erhalten. Ein besonders interessantes Polymer für die Bulk-Orientierung ist PET. Schmelzgesponnene PET-Fasern besitzen gute mechanische Eigenschaften und finden großtechnisch in der Textilindustrie Anwendung.^[157,292] Mit PET-Platten, welche vernetzt und orientiert werden, könnten völlig neue Absatzmärkte erschlossen werden.

Wie bereits in der Zusammenarbeit mit Robin Höher herausgefunden werden konnte, lässt sich x-iPP aus der Schmelze auch homogen in großvolumigen Probenkörpern orientieren.^[232] Hierbei handelt es sich um einen neuen Ansatz, um selbstverstärkte Kunststoffteile in Form von Platten oder Profilen herstellen zu können. Besonders interessant für ein solches Vorhaben sind Polymere, welche bereits in Form von schmelzgesponnenen Fasern Anwendung finden. Die guten mechanischen Eigenschaften im Zusammenhang mit einer hohen Schmelztemperatur machen PET zu einem der meistproduziertesten Fasermaterialien.^[157] Durch die herkömmlichen Verarbeitungsmethoden wie Schmelzspinnen werden E-Moduln im Bereich um 10 GPa erreicht.^[292] Das Potenzial von PET ist allerdings deutlich größer, da der E-Modul des PET-Einkristalls in Kettenrichtung auf 110 GPa geschätzt wird.^[293] Unter Anwendung von Gelspinnverfahren konnten immerhin bereits 29,7 GPa für den E-Modul und 1,7 GPa für die Zugfestigkeit erreicht werden.^[294] Hierbei handelt es sich um sehr gute mechanische Eigenschaften, die jedoch ein aufwändiges Verfahren bedingen, welches nur für Fasern und dünne Filme anwendbar ist. Die kommerzielle Dyneema-Faser auf Basis von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht (englisch ultra high molecular weight polyethylene, kurz UHMWPE), welche durch ein solches Gelspinnverfahren gewonnen wird, besitzt einen E-Modul von ca. 150 GPa und eine Festigkeit von 4 GPa.^[59-61] Diese Werte übertreffen PET zwar bei weitem, das große Problem dieser Fasern ist jedoch die extreme Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften.^[295]

In Kapitel 5.1.1 wurde gezeigt, dass kritisch vernetztes PET (x-PET) abhängig von der Programmierweise unterschiedliche Morphologien besitzt. Diese sollten im Zusammen-

hang mit den mechanischen Eigenschaften stehen. Ein Vorteil von vernetzten Polymeren ist, dass sie oberhalb ihrer Schmelztemperatur ihre Form behalten. Der E-Modul in der Schmelze ist damit vergleichsweise gering, was eine einfache Verformbarkeit erlaubt. In diesem konkreten Fall ist der E-Modul in der Schmelze um vier Größenordnungen kleiner als der des kristallisierten x-PET (vgl. Kapitel 5.1). Dieser Umstand könnte ausgenutzt werden, um großvolumige Proben zu orientieren. Durch die dehnungsinduzierte Kristallisation ist es unter Umständen möglich, x-PET mit einem kleinen Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis (O/V -Verhältnis) homogen über den gesamten Querschnitt zu kristallisieren. Dies würde es erstmalig ermöglichen, PET mit einem hochorientierten Gefüge, z.B. in Form von Platten oder Profilen, herzustellen. Die verwendeten Standardproben sind relativ dünn und eignen sich daher nicht zur Umsetzung dieser Idee. Das O/V -Verhältnis beträgt $4,49 \text{ mm}^{-1}$. Eine Faser mit diesem O/V -Verhältnis hätte einen Durchmesser von $0,9 \text{ mm}$. Aus diesem Grund wurde zunächst eine Bulk-Probe hergestellt, welche ein deutlich kleineres O/V -Verhältnis aufweisen sollte. Hierfür wird eine Probenform mit den Maßen $45 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ ($L \times B \times D$) verwendet, welches einem O/V -Verhältnis von $0,64 \text{ mm}^{-1}$ entspricht. Der äquivalente Durchmesser einer Faser würde $6,3 \text{ mm}$ betragen. Da für diese Art von Probe deutlich mehr Material benötigt wird, sollte zunächst überprüft werden, ob sich der E-Modul der Bulk-Probe bei gleicher Programmierdehnung und -temperatur von dem einer Standardprobe unterscheidet. Beide Probentypen wurden zunächst bei $270 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeschmolzen und anschließend bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ möglichst genau auf eine Dehnung von 200% programmiert. Es stellte sich heraus, dass bei ähnlicher Programmierung ebenfalls ähnliche E-Moduln resultieren (siehe Tabelle 5.23), weshalb im weiteren Verlauf die deutlich einfacher herstellbaren Standardproben für weitere Tests verwendet wurden.

Tabelle 5.23: Vergleich einer Standard-Probe mit einer Bulk-Probe. ($MW \pm s, n = 2$)

Probe	$O/V \text{ [mm}^{-1}\text{]}$	$\varepsilon \text{ [%]}$	$E \text{ [MPa]}$
Standard	$4,49 \pm 0,147$	212 ± 2	2.983 ± 381
Bulk	$0,64 \pm 0,007$	204 ± 8	2.915 ± 352

In Anlehnung an das Literaturbekannte Verfahren zum Gelspinnen von PE soll zunächst evaluiert werden, welche Einflussfaktoren bei der Herstellung von PET mit hoher Festigkeit und hohem E-Modul zu beachten sind. Beim Gelspinnen von UHMWPE bildet sich ein nadelkristallines Gefüge aus, welches die amorphe Phase mit kristallinen Bereichen überbrückt.^[60] Das ist notwendig, da die Glasübergangstemperatur von PE bei etwa $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt, was dazu führt, dass amorphe Ketten sich gummielastisch verhalten

und die Mechanik negativ beeinträchtigen.^[296] Neben der Überbrückung der amorphen Phase ist eine hohe Orientierung der Kristalle grundlegend für die mechanischen Eigenschaften von gelgesponnenem UHMWPE verantwortlich. Im Gegensatz zu Fasern auf Basis von Polyolefinen ist bei der Optimierung der Mechanik einer PET-Faser ein weiterer Aspekt zu bedenken. Da die Glasübergangstemperatur von PET deutlich oberhalb von Raumtemperatur liegt, ist nicht nur auf eine hohe Orientierung der Kristalle zu achten, auch die amorphe Phase leistet einen Beitrag zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.^[297] Daher ist damit zu rechnen, dass eine optimale Temperatur zur Programmierung von x-PET existiert, um die amorphe Phase hoch zu orientieren und gleichzeitig eine große Kristalle zu bilden. Da die amorphen Bereiche das Bestreben zum Relaxieren besitzen um die Entropie zu maximieren und der Entropieterm mit steigender Temperatur an Bedeutung gewinnt, ist zur Orientierung der amorphen Phase eine niedrige Temperatur sinnvoll.^[1] Zur Optimierung von Schmelztemperatur und Kristallitdimension wären wiederum hohe Temperaturen vorteilhaft.^[1,67] Aus diesem Grund wurden unterschiedliche Programmiertemperaturen appliziert. Im Folgenden sollten nicht nur die maximalen Werte für Steifigkeit und Festigkeit bestimmt, sondern auch der Parameterraum erfasst werden, in dem sich die mechanischen Kennwerte einstellen lassen. Dafür wurden nicht nur unterschiedliche Programmierdehnungen und -temperaturen verwendet, sondern auch zwei unterschiedliche Herangehensweisen getestet. Im weiteren Verlauf wird nun zwischen der Programmierung aus dem Glaszustand und der Programmierung aus der Schmelze unterschieden. Die Programmierung aus dem Glaszustand erfolgte durch amorphes Abschrecken der Proben gefolgt durch rasches Aufheizen auf eine Programmiertemperatur T_{prog} . Die Programmierung aus der Schmelze wurde durch rasches Kühlen von 270 °C auf T_{prog} umgesetzt. Zur Programmierung wurden unterschiedliche Dehnungen in 100%-Schritten aufgegeben, bis die Maximaldehnung bei der jeweiligen Temperatur erreicht wurde. Die Messungen wurden an mindestens zwei Proben durchgeführt, abgesehen von der Maximaldehnung, welche aufgrund der Programmierung von Hand nicht immer mehrfach reproduziert werden konnte. Da die Bestimmung des E-Moduls zerstörungsfrei verläuft, konnten zumindest Mehrfachmessungen an verschiedenen Stellen entlang einer Probe durchgeführt werden. Für die Bestimmung der Festigkeit mittels Zugprüfung war dies nicht möglich. Aufgrund der Messgenauigkeit mittels Messschieber und Mikrometerschraube, welche verwendet wurden um den Querschnitt der Proben zu bestimmen, muss mit einem Fehler von ca. 10% bezüglich der Zugfestigkeit von maximal gedehnten Proben gerechnet werden. Das Ergebnis der Messung der E-Moduln ist in Abbildung 5.47 zu sehen.

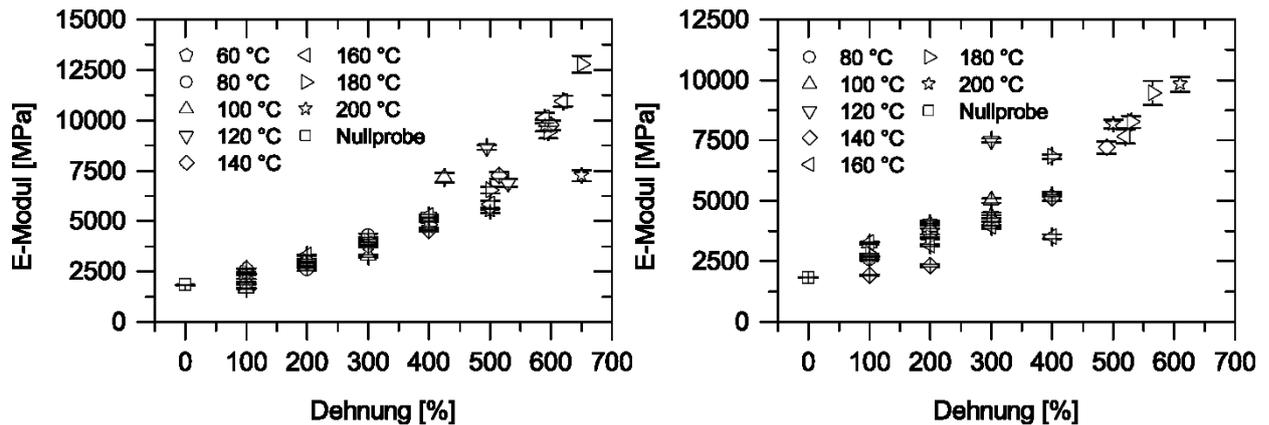


Abbildung 5.47: E-Modul von a) aus der Schmelze und b) aus dem Glaszustand programmiertem x-PET in Abhängigkeit der Programmierdehnung und Programmiertemperatur. ($MW \pm s, n \geq 2$)

Unabhängig von der Art der Programmierung lässt sich erkennen, dass die maximale Dehnung mit der Temperatur steigt. Diese Tatsache ist über die größere kritische Keimlänge erklärbar, welche mit steigender Temperatur erst bei höheren Dehnungen erreicht wird und somit später zur Kristallisation führt.^[67] Ebenso könnte das Lösen von Verschlaufungen bei höheren Temperaturen erleichtert werden. Außerdem kann festgestellt werden, dass die Abhängigkeit des E-Moduls von der Dehnung in etwa linear verläuft, bis sie in die Nähe der Maximaldehnung gelangt. Hier verzeichnet sich jeweils ein sprunghafter Anstieg, welcher bei der Programmierung aus der Schmelze deutlicher hervorsticht. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Orientierung, welche maßgeblich für den höheren E-Modul verantwortlich ist, größtenteils im Bereich der Maximaldehnung erfolgt. Da alle Proben nach der Dehnung isotherm kristallisiert wurden ist der Einfluss der Kristallinität als vernachlässigbar einzuschätzen. Die maximal erreichten Werte für den E-Modul sind dabei mit schmelzgesponnenem PET vergleichbar. Interessanterweise wird die Maximaldehnung, welche nach der Kuhn-Theorie bestimmt wurde, dennoch nicht erreicht (vgl. Kapitel 5.1). Die vollständige Dehnungsrückstellung beweist, dass die Netzwerktopologie unter dieser Dehnung keinen Schaden genommen hat. Der E-Modul ist zwar eine wichtige mechanische Kenngröße, dieser alleine beschreibt die Materialeigenschaften allerdings nur unzureichend. Die Zugfestigkeit ist in vielen Fällen die deutlich wichtigere Kennzahl, da diese das Materialversagen charakterisiert. Dementsprechend wurden auch die Festigkeiten mittels Zugprüfung nach DIN-EN-ISO 527-1 mit einer Dehnrage von $1\% \text{ min}^{-1}$ bestimmt.^[298] Da eine abweichende Probengeometrie vorliegt wird die Duktilität dabei nicht ausgewertet. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.48 zu sehen.

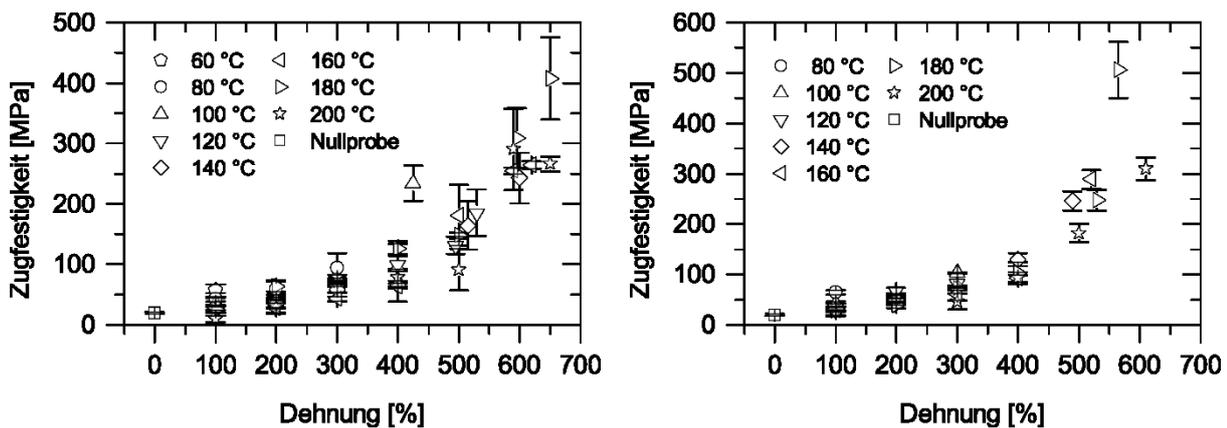


Abbildung 5.48: Zugfestigkeit von a) aus der Schmelze und b) aus dem Glaszustand programmiertem x-PET in Abhängigkeit der Programmierdehnung und Programmiertemperatur. ($MW \pm s, n \geq 2$)

Die tendenziellen Verläufe in Abhängigkeit der Dehnung und Temperatur sind prinzipiell analog zu denen des E-Moduls. Allein die Zugfestigkeit einer aus dem Glaszustand bei 180 °C um 565% gedehnten Probe sticht besonders heraus. Sie ist mit 512 MPa deutlich über allen anderen gemessenen Zugfestigkeiten und konnte durch eine wiederholte Messung bestätigt werden. Hierbei handelt es sich möglicherweise um ein Messartefakt, welches der nicht DIN-konformen Probengeometrie geschuldet ist. Da für die Zugversuche Probenstreifen mit einem konstanten Querschnitt verwendet wurden befindet sich stets eine Schwachstelle im Bereich der Einspannung. Tatsächlich kam es an den Einspannungen auch vermehrt zum Bruch. Es ist also denkbar, dass auch andere Proben eine höhere Festigkeit erreicht hätten, aber bereits frühzeitig in der Einspannung gerissen sind. Die erreichte Zugfestigkeit ist relativ hoch. Durch ein Dehnverfahren zur Herstellung von Hochmodulfasern, welches in zwei Schritten bei unterschiedlichen Temperaturen und einer anschließenden thermischen Behandlung mit PET-Fasern durchgeführt wird, wird nur eine wenig bessere Festigkeit von ca. 600 MPa erreicht.^[299]

Der Höchstwert der gemessenen Festigkeiten beträgt in etwa ein Drittel der Zugfestigkeit, welche mit dem Gelspinnverfahren erreicht wird. Allerdings beschränken sich diese Höchstwerte auf Fasern oder Dünnsfilme. Im Vergleich zum herkömmlichen Schmelzspinnverfahren werden tatsächlich ähnliche mechanische Eigenschaften erreicht. Um zu überprüfen, wie leistungsfähig x-PET ist, werden die gemessenen Maximalwerte jeweils in ein Ashby-Diagramm eingetragen. Abbildung 5.49 zeigt den Ashby-Plot des E-Moduls klassischer Materialien. Ein solches Diagramm entsteht aus der logarithmischen Auftragung der Festigkeit oder des E-Moduls eines Materials über die Dichte. Die Art der Belastung folgt einer Geraden mit unterschiedlichen Steigungen. Bei einer uniaxialen Belastung sind beispielsweise $E \rho^{-1}$ und $\sigma_m \rho^{-1}$ konstant. Für den

dreiachsigen Spannungszustand, wie er beispielsweise bei der Belastung einer auf zwei Punkten aufliegenden Platte vorherrscht, gilt für die Steigung $\sqrt[3]{E} \rho^{-1}$ bzw. $\sqrt{\sigma_m} \rho^{-1}$.^[300] Durch eine Verschiebung der Geraden im Ashby-Diagramm kann auf einfache Weise das Material mit optimalen mechanischen Eigenschaften bezogen auf die Dichte gefunden werden. Dabei sind alle Materialien oberhalb von der Geraden den Materialien auf der unteren Seite überlegen. Die für die Übertragung in das Ashby-Diagramm benötigte Dichte von kristallisiertem x-PET wurde mit einem Pyknometer bei 20 °C in Wasser gemessen, welche sich auf 1,3 g cm⁻³ beläuft.

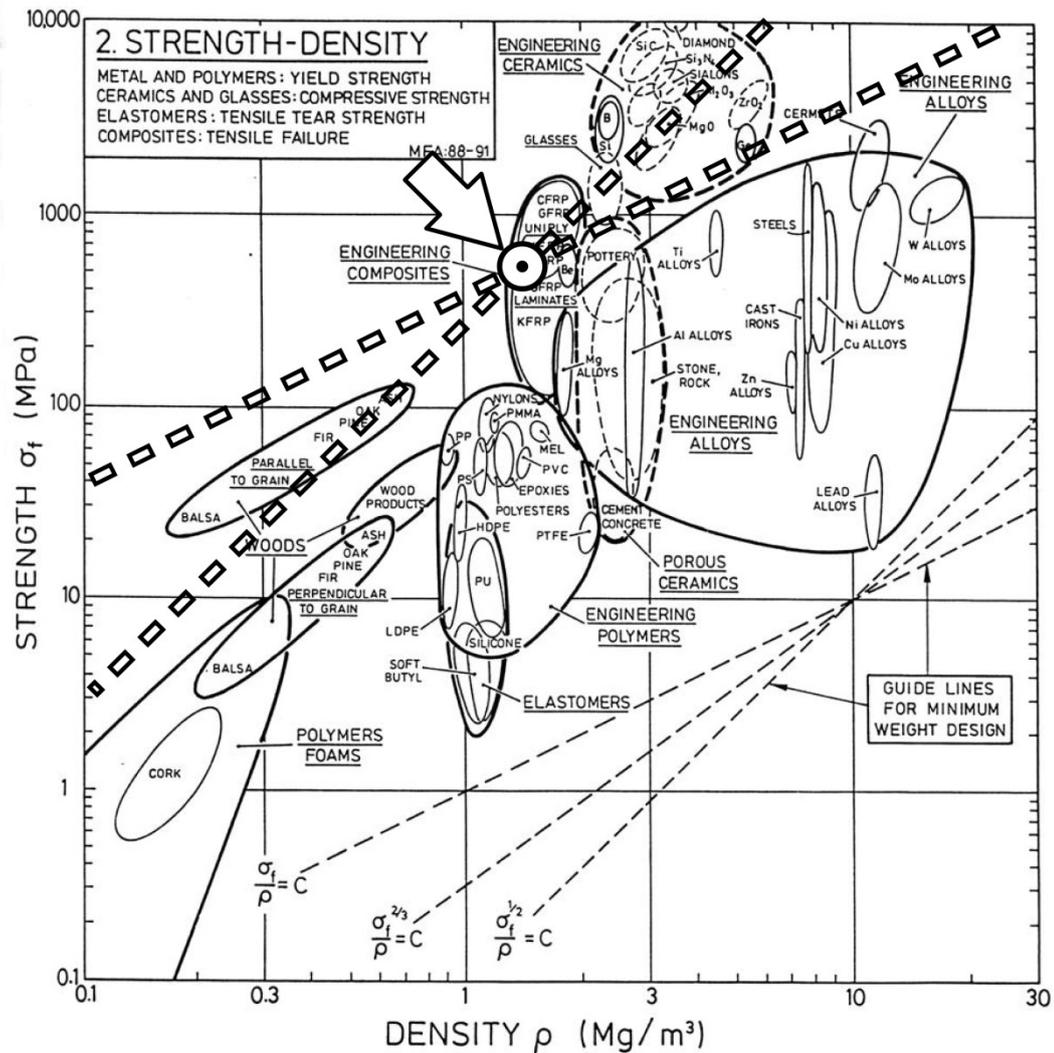


Abbildung 5.50: Ashby-Diagramm für die höchste gemessene Zugfestigkeit von x-PET (Diagramm entnommen aus: Mechanics of Materials: A Modern Integration of Mechanics and Materials in Structural Design, C. H. Jenkins, Appendix 3, Seite 360).^[301]

Anders als bei der Betrachtung des E-Moduls ist die spezifische Festigkeit der besten x-PET-Probe sowohl im einachsigen als auch im mehrachsigen Spannungszustand besser als die aller Metalle. Der Fixpunkt zum Anlegen der Tangenten befindet sich inmitten des Bereiches für Faserverbundwerkstoffe. Im mehrachsigen Spannungszustand können spezifische Festigkeiten von Konstruktionskeramiken erreicht werden, welche sich besonders durch ihre hohe Festigkeit und vergleichsweise geringe Dichte auszeichnen. Eine weitere Charakteristik von Keramiken ist die nicht vorhandene Duktilität. Bei Betrachtung des Spannungs-Dehnungs-Diagramms der Probe mit der höchsten gemessenen Festigkeit wird durch Parallelverschiebung der Hook'schen

Gerade auf die Bruchdehnung deutlich, dass offenbar eine plastische Verformung von mehr als 10% von statten geht (siehe Abbildung 5.51). Durch Aneinanderlegen der Bruchstücke nach dem Zugversuch konnte dies bestätigt werden. Viele Keramiken, mit denen sich x-PET bezüglich der spezifischen Festigkeit messen kann, brechen spröde und besitzen eine Duktilität von 0%.^[58] Hiervon hebt sich x-PET deutlich ab.

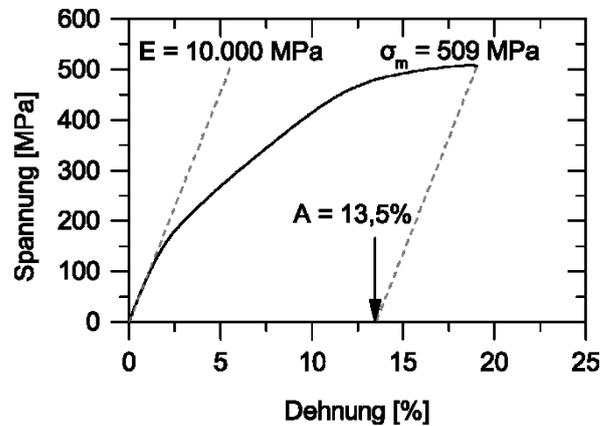


Abbildung 5.51: Exemplarisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm von x-PET bei 180 °C um 565% aus dem Glaszustand gedehnt.

Während die Erhöhung des E-Moduls von x-PET einen vergleichsweise eher mittelmäßigen Erfolg darstellt, ist der Festigkeitszuwachs immens. Die maximal gemessene Zugfestigkeit von x-PET erreicht Werte im Bereich von gehärtetem Aluminium bei gleichzeitig weniger als der halben Dichte.^[58] Zukünftig muss jedoch genau untersucht werden, ob diese mechanischen Eigenschaften sich tatsächlich in großvolumigen Probenkörpern mit einer Dicke von mehreren Zentimetern wiederfinden.

5.9 Predictive Materials: Eine neue Klasse von Smart Materials

Formgedächtnispolymere (SMPs) sind aufgrund der zahlreichen Triggermöglichkeiten eine besonders vielseitige Untergruppe der Smart Materials. Es sind SMPs bekannt, welche sensitiv auf Licht^[14-16], magnetische oder elektrische Felder^[22-24], Lösungsmittel^[17-20], mechanische Kräfte^[25-27] oder den pH-Wert^[21] reagieren. Eine ihrer Anwendungsmöglichkeiten wird im Bereich der Sensorik bzw. Aktorik gesehen, da sie dazu in der Lage sind, selbstständig auf einen äußeren Reiz zu reagieren.^[302] Dabei ist es theoretisch möglich die mechanische Antwort beim Triggern direkt als Aktor, z.B. zum Schließen von Ventilen, zu nutzen. Dieser Vorgang benötigt keine externe Energieversorgung und könnte somit als Notabschaltung oder ähnliches fungieren. So wäre es beispielsweise vorstellbar, dass ein SMP als Schutz vor der Überhitzung eines thermisch

instabilen Produktes verwendet werden kann. Allerdings tritt dabei eine Problematik auf, welche an einem simplen Beispiel veranschaulicht werden kann.

Ein Topf mit Milch soll erhitzt, aber vor dem Überkochen geschützt werden. Die heiße Milch soll eine Temperatur von 90 °C erreichen, wobei die Siedetemperatur von 100 °C nicht überschritten werden darf. Einerseits wäre es nun möglich, eine Heizleistung zu wählen, bei der gerade die maximale Temperatur von 90 °C erreicht wird. Dies ist allerdings ineffizient, da sehr lange Wartezeiten benötigt würden bis die Temperatur sich asymptotisch der Zieltemperatur nähert. Daher ist es viel sinnvoller die Heizleistung von Hand zu regeln und mit einer hohen Heizleistung zu beginnen, um die Milch möglichst schnell zu erhitzen. Hierbei besteht die allseits bekannte Gefahr, dass die Milch zu sieden beginnt und überkocht. Um einen Aufheizvorgang zu regeln werden üblicherweise komplexe Verschaltungen aus Sensoren und Aktoren benötigt, welche jede Sekunde des Prozesses überwachen. Es wäre beispielsweise vorstellbar, dass ein Formgedächtnispolymer als Überhitzungsschutz eingesetzt wird, da dieses bereits gleichzeitig ein Sensor und Aktor ist. Hierfür könnte theoretisch ein Polymernetzwerk designt werden, welches eine Schmelztemperatur von 90 °C besitzt und somit bei der gewünschten Zieltemperatur die Heizung aktiv abschaltet. Das Problem dabei ist jedoch, dass ein SMP zwar sensitiv auf die Temperatur antwortet, die Heizkinetik allerdings nicht berücksichtigt wird. So kann es bei hohen Heizraten im Zuge der thermischen Trägheit zu einem Überhitzen kommen, obwohl das SMP völlig korrekt reagiert hat. Wenn nun ein SMP mit einer geringeren Triggertemperatur von z.B. 60 °C verwendet wird ist wiederum gar nicht klar, ob die finale Temperatur von 90 °C überhaupt erreicht wird. Auch hierfür ist eine Sensitivität gegenüber der Heizrate unabdingbar.

Dieses stark vereinfachte Beispiel hat einen industriell relevanten Hintergrund, denn in vielen Prozessen entstehen thermisch instabile Produkte, welche vor dem Überhitzen geschützt werden müssen. Die hierfür benötigte Sensorik und Aktorik erfordert in der Regel eine elektrische Stromversorgung. Um außer Kontrolle geratene Prozesse im Notfall über ein Formgedächtnispolymer abschalten zu können, müsste der Triggervorgang heizraten sensitiv sein. Damit wäre es durch die bekannte Heizkinetik möglich bei einer unkritischen Temperatur vorauszusagen, welche Temperatur in Zukunft erreicht werden wird. Ein Material mit dieser Eigenschaft wird von hier an als „Prophetisches Material“ bzw. auf Englisch als „Predictive Material“ bezeichnet.

An dieser Stelle stellt sich nun die Frage, wie der Triggervorgang heizraten sensitiv gemacht werden kann. Dieses Konzept erfordert die Stabilisierung einer intermediären Form, welche in Abhängigkeit der Heizrate unterschiedliche Dehnungszustände besitzt. Die mechanische Arbeit beim Triggern könnte dann direkt zur Regelung des Prozesses genutzt werden, was eine völlig neue Form der Aktorik eines SMPs darstellen würde. In Abbildung 5.52 ist diese Idee für das Beispiel der überkochenden Milch illustriert.

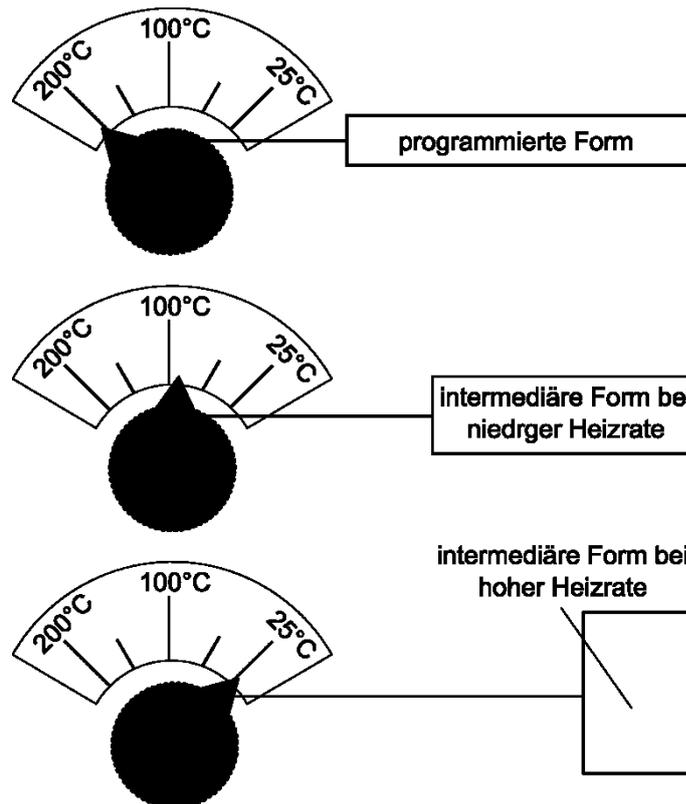


Abbildung 5.52: Regelung der Heizleistung mit einem Formgedächtnispolymer, welches eine intermediäre Form abhängig von der applizierten Heizrate fixiert.

Dieses Potenzial besitzen Netzwerke auf Basis von PET und sPP, da beide eine zweite temporäre Form durch eine Rekristallisation während des Triggers ausbilden. Hierbei arbeiten zwei Prozesse gegeneinander. Zum einen findet die Relaxation statt, welche unter Maximierung der Entropie den Dehnungszustand zurückstellt. Zum anderen setzt währenddessen die Kristallisation ein, welche unter Minimierung der Enthalpie den Relaxationsvorgang stoppt. Die Relaxation ist dabei der Kristallisation zeitlich überlegen. Die Rückstellkraft F_r , welche beim Zusammenziehen wirkt, ist allein vom Dehnungszustand dS/dl und der Temperatur T abhängig (vgl. Formel 5.5).^[1,6,8] Sobald also eine Temperatur oberhalb von T_g erreicht ist und keine Kristalle vorhanden sind, welche die Relaxation verhindern, setzt letztere demnach spontan ein. Je geringer dabei der Dehnungszustand wird, desto mehr sinkt auch die Triebkraft für die Dehnungsrückstellung. Eine Kristallisation hingegen benötigt mehr Zeit, denn sie erfordert zunächst die Keimbildung gefolgt vom Keimwachstum. Daher besteht auch eine Abhängigkeit der Kristallisationsrate von der applizierten Heizrate. Mit steigender Heizrate sinkt gleichzeitig die Kristallisationsrate, woraus nicht nur eine Temperaturabhängigkeit, sondern gleichzeitig auch eine Abhängigkeit zu ihrer ersten zeitlichen Ableitung besteht. Bei hohen Heizraten kann es dementsprechend, genauso wie bei hohen Kühlraten, zum Aussetzen der Kristallisation kommen. Dieser Umstand würde zu

einem vollständigen Triggern ab einer überkritischen Heizrate führen, ohne dass eine intermediäre Form stabilisiert wird. Noch höhere Heizraten würden dabei zu dem gleichen Ergebnis führen und wären daher nicht mehr voneinander unterscheidbar. Bei sehr kleinen Heizraten hingegen bleibt die Rückstellkraft nach Gleichung 5.5 quasi konstant, was der Kristallisation ermöglicht nahezu identische Dehnungszustände unabhängig von der Heizrate intermediär zu speichern. Geringere Heizraten als diese unterkritische Rate hätten wiederum denselben Effekt und könnten ebenfalls nicht voneinander unterschieden werden. Somit existiert ein Bereich in dem das SMP sensitiv auf die Heizrate reagieren kann.

$$F_r = -T \frac{dS}{dl} \quad 5.5$$

Die zur Umsetzung dieses Konzepts benötigte Rekristallisation während des Triggerns entsteht bei PET Unterschreitung der Glasübergangstemperatur. Hierdurch wird x-PET in einem metastabilen Zustand eingefroren, welcher sogar unter Dehnung erhalten bleibt (vgl. Kapitel 5.1.1). Im Fall von x-sPP wird der metastabile Zustand durch die Kristallisation in einer Mesophase erreicht, welche unter Dehnung entsteht und somit stets eine Orientierung vorhanden ist (vgl. Kapitel 5.2.3). Bei x-PET erfolgt die Rekristallisation klassisch aus dem amorphen Zustand.

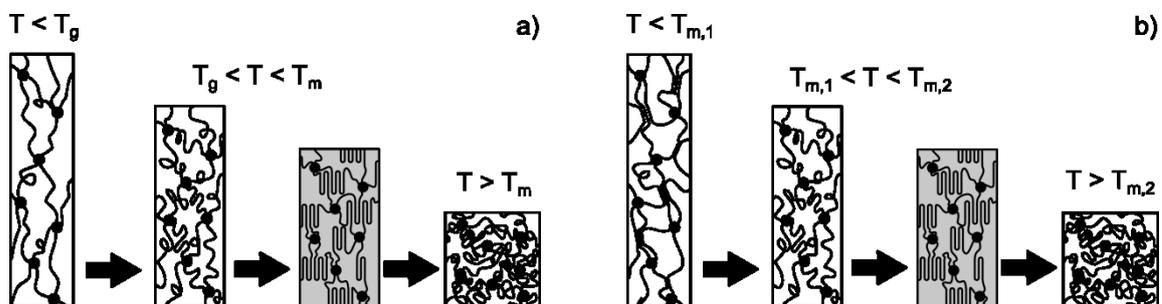


Abbildung 5.53: Illustration der Bildung einer intermediären temporären Form beim Aufheizen. a) Ein kristallisationsinhibiertes Polymer, wird unter konstanter Dehnung auf eine Temperatur unterhalb von T_g amorph abgeschreckt. b) Ein polymorphes Polymer wird durch eine metastabile Phase fixiert. Die intermediäre Form wird in beiden Fällen durch eine Kaltkristallisation fixiert (grau hinterlegt).

Die Kaltkristallisation während des Triggerns von x-sPP erfolgt durch das Schmelzen der metastabilen Mesophase, welchem die Kristallisation der thermodynamisch stabileren Form 1 folgt. Die beiden Prinzipien für ein kaltkristallisierendes Formgedächtnispolymer sind in Abbildung 5.53 dargestellt. In beiden Fällen liegt die temporäre Form in

einem metastabilen, rekristallisierbaren Zustand vor. Beim Überschreiten von T_g bzw. der Schmelztemperatur der metastabilen Kristallphase $T_{m,1}$ setzt die Relaxation ein. Es folgt eine Kristallisation in einer thermodynamisch stabilen Kristallform, welche ab einem kritischen Kristallisationsgrad die intermediäre Form stabilisiert. In Fall b) ist ein Schmelzen der metastabilen Phase zwingend erforderlich, da es bei einer Kristall-Kristall-Umwandlung nicht zum Triggern kommen würde. Aus diesem Grund kann dieses Konzept auch nicht auf x-PBT angewendet werden, obwohl es ähnliche Voraussetzungen wie x-sPP besitzt (vgl. Kapitel 5.1.2). Die Information der Heizkinetik steckt in der intermediären Form, daher darf die Schmelztemperatur T_m bzw. $T_{m,2}$ nicht überschritten werden, wenn diese Information im Nachhinein ausgelesen werden soll. Wie aus den Prinzipsskizzen hervorgeht muss ein prophetisches Material nach diesem Konzept zwingend einen Triple-Shape-Memory Effekt besitzen.

x-PET und x-sPP stellen geeignete Kandidaten zur Untersuchung dar. Die Analyse von kaltprogrammiertem x-sPP erforderte lediglich das Triggern mit unterschiedlichen Heizraten. Bei der Aufgabe unterschiedlicher Heizraten zeigte sich eine ausgeprägte Abhängigkeit der intermediären Länge von der Heizkinetik (siehe Abbildung 5.54 a)). Unterhalb einer Heizrate von 1 K min^{-1} sind die Triggerkurven nahezu identisch. Dementsprechend können unterhalb dieser kritischen Rate keine Informationen über die Heizkinetik aus der intermediären Länge abgeleitet werden. Mit steigender Heizrate wird die intermediäre Länge immer kürzer und ab einer überkritischen Rate von 100 K min^{-1} setzt die Kaltkristallisation aus und die Probe triggert vollständig. Wenn die Dehnungsrückstellung bei 100 °C über die logarithmische Heizrate aufgetragen wird, resultiert ein linearer Verlauf mit einer Heizratensensitivität von $1 - 100 \text{ K min}^{-1}$ (vgl. Abbildung 5.54 b)).

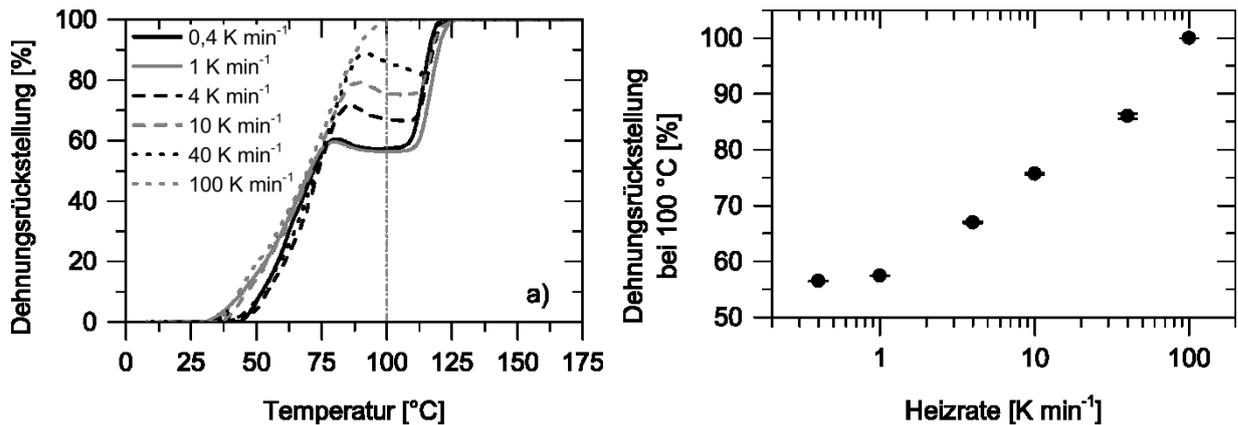


Abbildung 5.54: a) repräsentative Triggerkurven von x-sPP aufgenommen mit Heizraten zwischen 0,4 und 100 K min⁻¹ sowie b) die zurückgestellte Dehnung bei 100 °C als Funktion der Heizrate. ($MW^* \pm s^*$)

Bevor die Heizratenabhängigkeit der intermediären Form von amorph orientiertem x-PET untersucht werden konnte, musste aufgrund des extrem breiten Plateaus zunächst sichergestellt werden, dass die intermediäre Länge sich im Plateaubereich nicht ändert. Es wurden Stichproben bei 140 °C, 180 °C und 225 °C entnommen und jeweils die Länge gemessen. Es stellte sich heraus, dass die Länge der intermediären Form über den gesamten Plateaubereich konstant bleibt. Im Anschluss an diese Untersuchung wurden letztendlich unterschiedliche Heizraten appliziert, um zu überprüfen, ob ein Zusammenhang mit der intermediären Länge besteht. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.55 b) zu sehen. Die zurückgestellte Dehnung bei 150 °C ist über die logarithmische Heizrate aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die zurückgestellte Dehnung ab einer unterkritischen Heizrate von 20 K min⁻¹ größer wird. Bei der gewählten Auftragung besteht scheinbar auch hier ein linearer Zusammenhang. Demnach setzt die Kristallisation zeitverzögert ein und kann die intermediäre Form erst auf kürzeren Dehnungen stabilisieren. Da die Heizrate nicht höher als 100 K min⁻¹ gewählt werden konnte, kann die überkritische Heizrate, welche zum vollständigen Triggern und Aussetzen der Kristallisation führen würde, nur schätzungsweise auf einen Wert von ca. 500 K min⁻¹ extrapoliert werden.

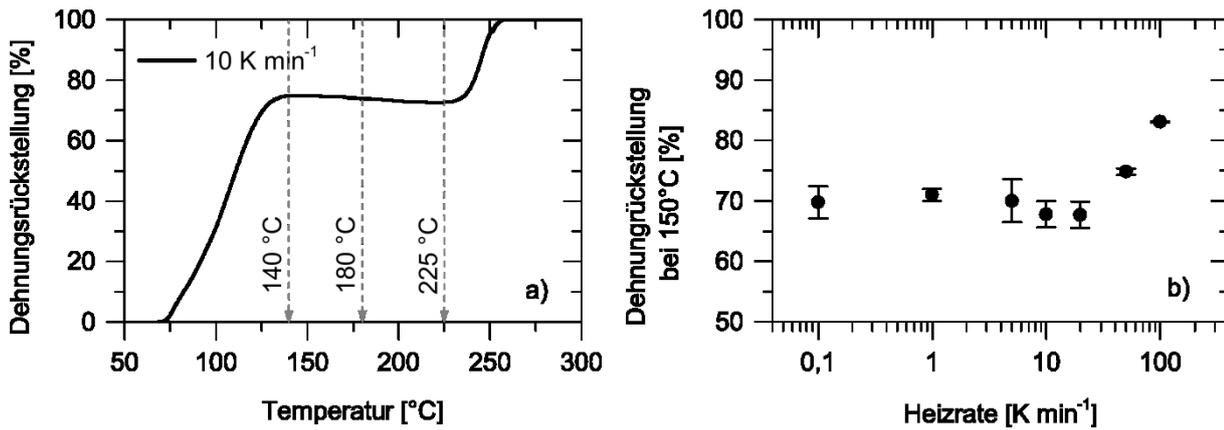


Abbildung 5.55: a) exemplarische Triggerkurve von x-PET aufgenommen mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} sowie b) die zurückgestellte Dehnung bei 150 °C als Funktion der Heizrate. ($MW \pm s, n = 3$)

Im direkten Vergleich ist besonders auffällig, dass x-sPP deutlich sensitiver auf geringere Heizraten reagiert als x-PET. Dies kann auf die Breite des Plateaubereichs zurückgeführt werden. Während der Temperaturbereich, welcher übersprungen werden muss, um die Kristallisation auszusetzen, im Fall von x-sPP nur 20 K beträgt, sind es im Fall von x-PET etwa 85 K. Daher wird bei x-PET auch eine viel größere Heizrate benötigt, worunter die Sensitivität bei geringen Heizraten leidet.

Es lässt sich zusammenfassen, dass das neue Konzept eines prophetischen Materials eine völlig neue Art von Smart Material begründet. Dieses reagiert nicht nur auf ein Umweltsignal, sondern auch auf dessen erste zeitliche Ableitung. Prinzipiell können solche Materialien Anwendung finden, um eine Notabschaltung bei außer Kontrolle geratenen Prozessen zu gewährleisten, indem sie z.B. das Überschreiten einer kritischen Temperatur vorhersehen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, sich die Vernetzung zunutze zu machen, um neuartige Eigenschaften hervorzurufen. Dabei wurde geprüft, ob sich dehnungsinduziert kristallisierbare Polymere zur Schockabsorption eignen. Zudem wurde untersucht, ob es möglich ist eine Orientierung in der Schmelze durch Netzpunkte aufrechtzuerhalten. Zuletzt wurde versucht den Triggerprozess eines Formgedächtnispolymers durch eine Kaltkristallisation während des Triggerns heizratensensitiv zu machen. Um diese Ziele zu erreichen wurden geeignete polymorphe und kristallisationsinhibierte Polymere ausgewählt. Zunächst musste jedoch ein ganz anderes Problem bewältigt werden. Da die für diese Arbeit relevanten Polymere sich nicht über konventionelle Verfahren vernetzen lassen, mussten neuartige Strategien zur Vernetzung entwickelt werden. Dementsprechend lag der Haupttenor dieser Arbeit auf der Entwicklung neuer Strategien zur Vernetzung von Hochpolymeren.

Es wurden neue Vernetzungsstrategien für Polyethylterephthalat (PET), Polybutylterephthalat (PBT), syndiotaktisches Polypropylen (sPP), isotaktisches Polypropylen (iPP), isotaktisches Polybuten-1 (PB-1), Polyamid 6 (PA6), Polyamid 11 (PA11), Polyether-Block-Amid (PEBA) und Polyethyloxazolin (PEtOx) entwickelt. Weiterhin wurden bekannte Verfahren für Polymethylmethacrylat (PMMA) und Chloropren-Kautschuk (CR) neu angepasst. Es konnte gezeigt werden, dass die Vernetzung ein probates Werkzeug ist um die oben genannten Ziele zu erreichen. Neben den eigentlichen Zielen wurden aber auch andere interessante Aspekte entdeckt, wie Formgedächtnispolymere (SMPs) mit hohen Triggertemperaturen, kaltprogrammierbare SMPs mit einer großen Differenz zwischen Trigger- und Programmiertemperatur, ein Triple-Shape-Memory Effekt und ein Zwei-Wege-Formgedächtniseffekt.

Es wurde gezeigt, dass die aromatischen Polyester PET und PBT mittels eines tetrafunktionalen Epoxids in Kombination mit einem Säureanhydrid über die Endgruppen vernetzt werden können.

Das PET-Netzwerk besitzt neben guten Formgedächtniseigenschaften eine sehr hohe Triggertemperatur von 242 °C, welche sich mit den bisher bekannten Hochtemperatur-SMPs messen kann.^[33,37-39] Der Trigger erstreckt sich über einen relativ breiten Bereich, was jedoch vermutlich durch die Verwendung eines anderen PET-Grades verbessert werden kann. x-PET kann außerdem kaltprogrammiert werden, wobei, abhängig von der Programmiertemperatur, vollständig reversible Dehnungen von über 600% möglich sind. Erfolgt die Programmierung oberhalb der Schmelztemperatur, so kann x-PET unter Orientierung amorph abgeschreckt werden. Beim Aufheizen kommt es bei der Glasübergangstemperatur zum Triggern, welchem eine Kaltkristallisation folgt. Da die

Relaxation und die Kristallisation gegenläufige Prozesse sind ist es möglich, unterschiedliche intermediäre Formen in Abhängigkeit der applizierten Heizrate zu stabilisieren. Hieraus resultiert eine Heizratensensitivität. Aufgrund der hohen Glasübergangstemperatur eignet sich x-PET trotz der Kaltprogrammierbarkeit nicht als Schockabsorber bei Raumtemperatur. Für eine Anwendung bei höheren Temperaturen müssten die Dämpfungseigenschaften in Zukunft bestimmt werden. Eine andere Möglichkeit wäre das T_g von x-PET durch einen Weichmacher zu senken. Es wäre ebenfalls denkbar einen Blend aus PET und PBT herzustellen. Da beide Polymere miteinander mischbar sind und PBT ein T_g unterhalb von Raumtemperatur besitzt, wenn es amorph vorliegt, könnte über das richtige Mischungsverhältnis ein T_g nahe Raumtemperatur eingestellt werden.^[120,303-305] Anhand von x-PET wurde untersucht, ob die Vernetzung eine homogene Bulk-Orientierung erlaubt. Die Probengeometrie hatte bei dem durchgeführten Vergleichsversuch keinen Einfluss auf den E-Modul, weshalb davon ausgegangen wird, dass die Orientierung über den Probenquerschnitt konstant bleibt. Ähnliches konnte bereits an dem vernetzten iPP (x-iPP) demonstriert werden.^[232] Durch unterschiedliche Programmierarten, -dehnungen und -temperaturen wurde ein Parameterraum erfasst, in welchem sich die Steifigkeit und Festigkeit von x-PET einstellen lassen. Besonders Eindrucksvoll stellte sich die Festigkeitssteigerung heraus, welche einen Maximalwert um 500 MPa erreicht. Diese Festigkeit ist in etwa vergleichbar mit der von ausscheidungsgehärteten Aluminiumlegierungen, welche für den Flugzeugbau verwendet werden.^[58] Die Dichte von x-PET ist dabei jedoch weniger als halb so groß wie die von Aluminium. Die spezifische Festigkeit liegt somit im Bereich von Keramiken. Anders als eine Keramik verhält sich x-PET allerdings duktil. Eine weitere Verbesserung der Festigkeit könnte durch Verfahren wie das „Two Step Drawing“ erzielt werden, bei welchem zwei Dehnungen bei unterschiedlichen Temperaturen erfolgen.^[299] Letztendlich ist es nötig zu überprüfen, ob diese guten mechanischen Eigenschaften tatsächlich auch bei Proben mit einem niedrigen Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis resultieren. Hierfür ist eine Kooperationsarbeit mit dem Fachbereich Maschinenbau geplant, um großvolumige Probenkörper herstellen zu können.

Wenn PBT-Netzwerke aus der Schmelze in Wasser abgeschreckt werden sind keine Kristallreflexe mittels Röntgenbeugung erkennbar. Es zeigte sich jedoch, dass x-PBT nicht amorph ist, sondern röntgenamorphe Kristalle vorhanden sind. Erstaunlicher Weise kann abgeschrecktes x-PBT dennoch kaltprogrammiert werden. Hierbei kommt es zu einer plastischen Verformung von winzigen, vermutlich mizellaren Kristalliten. Die Dehnung wird unter der Bildung einer smektischen Mesophase fixiert. Nach der Programmierung liegt eine hohe Triggertemperatur von ca. 220 °C vor, welche mit einer Triggerbreite von 6 °C diskreter ist und deutlich schneller verläuft als die von anderen

Hochtemperatur-SMPs.^[38] Zwischen der Programmier- und der Triggertemperatur liegt ein Bereich von fast 200 °C vor. Andere kaltprogrammierbare Formgedächtnispolymere wie Shape Memory Natural Rubber (SMNR) oder gefüllter epoxidierter Naturkautschuk (ENR) besitzen eine Differenz zwischen Trigger- und Programmiertemperatur von maximal 4 °C (SMNR) bzw. 25 °C (ENR).^[35,178] Durch die Bildung der Mesophase kommt es während der Deformation von x-PBT zu einer spürbaren Verfestigung. Aus der Differenz der Zugfestigkeit und der Streckgrenze ergibt sich allerdings eine höhere Festigkeit von lediglich 5 MPa. Dies lässt sich auf einen großen Querschnittsverlust beim Einschnüren oberhalb der Streckgrenze zurückführen. Um diesen Querschnittsverlust zu kompensieren, wurde eine Vororientierung eingebracht. Vororientierte Proben besitzen zwar größere Kristalle, wie mittels Röntgenbeugung beobachtet wurde, können aber dennoch vergleichsweise einfach gedehnt werden. Auf diesem Weg konnte nicht nur eine um eine Größenordnung höhere Selbstverfestigung erreicht werden, zusätzlich steigt die Festigkeit über einen Dehnungsbereich von ca. 100% progressiv an. Bis zum Riss muss dabei eine große Energie von 62 J g⁻¹ aufgewendet werden. Die Dehnung kann weiterhin vollständig zurückgestellt werden, wodurch eine Mehrfachanwendung als Energieabsorber möglich ist. x-PBT antwortet zunächst mit einem relativ hohen E-Modul und verhält sich bei größeren Dehnungen weniger steif. Ein Material mit solchen mechanischen Eigenschaften könnte für sicherheitsrelevante Befestigungen interessant sein, welche bei Überbelastung eine Notlaufeigenschaft besitzen müssen. Durch die relativ große Dehnungsantwort kündigt sich ein potenzielles Versagen bereits optisch an. Eine andere mögliche Anwendung stellen Stoßfänger dar, welche sich bei leichten Stößen elastisch verformen sollen, aber bei großen Belastungen möglichst viel Energie absorbieren müssen. Hierfür ist es erforderlich zu überprüfen, wie vororientiertes x-PBT sich unter einer mehrachsigen Belastung verhält. Außerdem wäre zu testen, welchen Einfluss die Temperatur auf die Stabilität der Mizellen-Kristalle besitzt. Weiterhin stellte sich als problematisch heraus, dass x-PBT nicht bei hohen Dehnraten kaltprogrammiert werden kann. Ein Ansatz um dieses Problem zu lösen könnten Verbundwerkstoffe aus x-PBT und Elastomeren sein. Hierbei dient das Elastomer zunächst dazu, die Verformungsenergie zu delokalisieren, um die Belastungsrate zu verringern.^[306]

Die Vernetzung von Polyolefinen mit tertiären Kohlenstoffen in der Wiederholungseinheit gelang durch eine Funktionalisierung mit Maleinsäureanhydrid. Eine Kupplungsreaktion mit GMA und die anschließende Vulkanisation führen letztendlich zu einer kovalenten Vernetzung. Dieser Reaktionsmechanismus funktioniert gleichermaßen für sPP, iPP und PB-1.^[307] Zusätzlich wurde eine ionische Vernetzung von funktionalisiertem sPP und iPP unter Verwendung von Zinkoxid realisiert. Die Bildung der Ionenbindung scheint aufgrund der Notwendigkeit von Stearinsäure in

Form der Diffusion von Zinkstearat zu erfolgen. Hieraus wurde geschlussfolgert, dass die Diffusionswege durch die Verwendung von Nanopartikeln verkürzt werden können. Tatsächlich ist es möglich die, für eine ionische Vernetzung, benötigte Menge an Zinkoxid durch den Einsatz von Zinkoxid Nanopartikeln zu halbieren. Aus der ionischen Vernetzung resultieren thermoplastische Elastomere, welche oberhalb einer Temperatur von 220 °C reprozessiert werden können, ohne ihre ursprünglichen Eigenschaften zu verändern.^[222]

Mit Nanozinkoxid vernetztes sPP (nix-sPP) lässt sich aus der Schmelze amorph abschrecken und ist anschließend kaltprogrammierbar. Anders als bei bisher bekannten ionisch vernetzten Formgedächtnispolymeren tritt über mindestens 10 Zyklen kein plastisches fließen auf.^[39,97-98] Wird nix-sPP heißprogrammiert, so kommt es bereits ab einer Dehnung von 100% zu einer plastischen Verformung. Hieraus lässt sich schließen, dass die Stabilität der Ionenbindungen bei hohen Temperaturen geringer ist. Künftig muss genau untersucht werden wie die Programmiertemperatur mit der plastischen Verformung zusammenhängt. Bei der Kaltprogrammierung entsteht eine metastabile Mesophase, welche nach dem Schmelzen in eine stabilere Helix-Phase umwandelt.^[222,224] Dadurch kommt es beim triggern zur Stabilisierung einer intermediären Form, welche abhängig von der applizierten Heizrate fixiert wird.^[224] Durch die dehnungsinduzierte Kristallisation der Mesophase und das zu Beginn gummielastische Verhalten besitzen sPP-Netzwerke gute Voraussetzungen zur Dämpfung von Kraftstößen. Da die Energie zu einem großen Teil in der temporären Form gespeichert bleibt, ist eine Applikation als Schockabsorber denkbar. Dabei ist die Festigkeit von x-sPP mit ca. 10 MPa im Vergleich zu Naturkautschuk (NR) gering. Unter Verwendung von Füllstoffen wie beispielsweise Carbon Black oder Silikaten können bei NR Festigkeiten von bis zu 30 MPa erreicht werden.^[308] Der Einfluss von Füllstoffen auf die Festigkeit von x-sPP sollte in Zukunft ebenfalls näher untersucht werden.

Um einen Eindruck über das Dämpfungsverhalten zu gewinnen, wurde x-sPP in Fallversuchen mit Nylon und Gummi verglichen. Nylon kann die Fallenergie zwar in einem kurzen Zeitraum absorbieren, dabei tritt jedoch auch die, im Vergleich mit den anderen Materialien, höchste Maximalkraft auf. Gummi kann den Kraftstoß über die Dehnung zwar besser Dämpfen, allerdings wird die Energie zu einem großen Teil wieder zurückreflektiert, sodass ein oszillierender Kraft-Zeit-Verlauf entsteht. x-sPP absorbiert die Fallenergie nicht nur im geringsten Zeitintervall, es tritt auch die kleinste Maximalkraft auf und es ist kaum eine Oszillation erkennbar. Hieraus lässt sich schließen, dass ein dehnungsinduziert kristallisierbares Polymer sich hervorragend zur Dämpfung mechanischer Stöße eignet. Durch Stoßversuche aus unterschiedlichen Fallhöhen wurde gezeigt, dass auch höhere Dehnraten nicht zum Verlust dieser Eigenschaft führen. Die Netzwerktopologie bleibt dabei erhalten, sodass die Dehnung

vollständig zurückgestellt wird und x-sPP nach dem Triggern wiederverwendet werden kann. Mit steigender Fallhöhe nimmt die Maximaldehnung immer weiter zu. Daher wird vermutet, dass das Regime für die dehnungsinduzierte Kristallisation mit steigender Belastungsgeschwindigkeit zu immer größeren Dehnungen verschoben wird. Die elastische Reflektion nach der Belastung zeigte sich dabei als nahezu unabhängig von der Fallhöhe. Wird der Probenquerschnitt deutlich reduziert kommt es zu einer Überbelastung, welche jedoch nicht in einem katastrophalen Riss resultiert. Es zeigte sich, dass die Dämpfungseigenschaften durch die Überlagerung der dehnungsinduzierten Kristallisation mit einer plastischen Verformung sogar verbessert werden. Nach der plastischen Verformung bleibt die Probe irreversibel beschädigt und reißt im nächsten Versuch. An dieser Stelle muss künftig untersucht werden, ob in die ionischen Netzwerken eingebrachte Netzwerkdefekte sich beim Triggern ebenfalls ausheilen, wie es bei ix-sPP mit eingebrachten Kerben der Fall ist.^[222] Obwohl sPP kristallisationsinhibiert ist, beginnt die thermische Kristallisation bei Raumtemperatur bereits nach 5 Minuten und sorgt dafür, dass der E-Modul um zwei Größenordnungen steigt und sich das Material nicht mehr gummi-elastisch verhält. Für die Applikation von x-sPP als Schockabsorber ist es daher zwingend notwendig die Kristallisation noch stärker zu inhibieren, um den amorphen Zustand langfristig zu stabilisieren. Die Mischung mit einem ataktischen Polypropylen (aPP) stellte sich dabei als nicht zielführend heraus. Vermutlich kommt es aufgrund der unterschiedlichen Molekulargewichte bereits in der Schmelze zu einer Entmischung. Es gibt jedoch auch weitere Ansatzpunkte, um die Kristallisation gezielt zu beeinträchtigen. Es könnte ein Weichmacher verwendet werden, um die zwischenmolekularen Wechselwirkungen zu behindern. Hierfür würde sich evtl. „White Oil“ eignen, welches ein reines Paraffinöl ist. Eine andere Möglichkeit wäre es zu versuchen, den Modifikationsgrad mit Maleinsäureanhydrid drastisch zu erhöhen. Hierdurch würde zum einen die Kristallisierbarkeit an sich behindert, indem weitere Störstellen entlang des Kettenrückgrats entstehen, zum anderen könnte es durch die relativ starren Substituenten zu einer Erhöhung von T_g kommen. Es ist bekannt, dass die Kristallisationsrate der Nähe von T_g sehr niedrig ist.^[309] Zusätzlich kommt es bei der thermischen Auslagerung von amorphem x-sPP bei niedrigen Temperaturen unter 5 °C bevorzugt zur Rekristallisation der Mesophase, was einen weiteren Ansatzpunkt darstellt.^[110] Es könnte versucht werden, amorphes x-sPP gezielt bei niedrigen Temperaturen zu rekristallisieren. Da der Kristallinitätsgrad der sich bildenden mizellaren Mesophase geringer als der der Helix-Phase ist, könnte dies einerseits dazu führen, dass analog zum x-PBT, eine Kaltprogrammierbarkeit trotz dem Vorhandensein von Kristallen möglich ist.^[309] Andererseits bildet sich evtl. direkt durch die plastische Verformung der Mesophase die thermodynamisch günstigere Helix-Phase aus. Des Weiteren existiert ein Verfahren, um die Stereoregularität von iPP mittels

Bromverbindungen nachträglich zu senken.^[310] Hierbei kann die Polymerkette gleichzeitig hocheffizient mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiert werden. Es könnte versucht werden, dieses Verfahren auf sPP zu übertragen. Diese Ansätze müssen jedoch in Zukunft noch näher untersucht werden.

Die ionischen Netzwerke auf Basis von iPP leiden aufgrund der geringen Stabilität der Ionenbindung bei hohen Temperaturen stets unter einer plastischen Verformung. Nach der Programmierung kommt es wie bei kovalent vernetztem iPP zu einer Ausbildung der Homoepitaxie. Für das kovalente Netzwerk kann diese ausgenutzt werden um eine biaxiale Versteifung trotz uniaxialer Dehnung zu erreichen.^[232] Erste Untersuchungen der ionischen Netzwerke zeigen jedoch, dass diese Eigenschaft scheinbar nicht erhalten bleibt. Dies wird auf das Lösen von Ionenbindungen während der Programmierung zurückgeführt. Daher sollte künftig untersucht werden, ob auch bei ionisch vernetztem iPP, analog zu nix-sPP, durch Dehnung bei einer geringeren Temperatur zwischen Schmelz- und Kristallisationstemperatur eine Verbesserung bezüglich der plastischen Verformung, bzw. des Kriechens erreicht werden kann. Möglicherweise können auch dehnungsinduziert entstehende Kristalle die Ionenbindungen vor zu großer mechanischer Belastung schützen. Außerdem sollte in Zukunft nach einem alternativen ionischen Vernetzungssystem gesucht werden. Ionische Bindungen über Sulfonsäuregruppen sind bekanntermaßen thermisch stabiler.^[39]

Ein interessanter Nebenaspekt ist die Erhöhung der Schmelzviskosität von iPP durch die Vernetzung. Da die Herstellung von iPP-Schäumen aufgrund der niedrigen Schmelzviskosität technisch problematisch ist sollte überprüft werden, ob nicht allein die Viskositätserhöhung durch die ionischen Netzknoten ausreicht um iPP effektiv Schäumen zu können.^[311] Hierfür könnte unter Umständen bereits eine vergleichsweise geringe Menge an Zinkoxid Nanopartikeln von 5 Gew.-% genügen, um eine ausreichende Viskositätserhöhung in einem gewissen Temperaturbereich zu erzielen.

Polybuten-1 wurde bislang nur kovalent vernetzt. Aufgrund der geringen Schmelztemperatur kann allerdings davon ausgegangen werden, dass auch eine ionische Vernetzung möglich ist. x-PB-1 zeigt einen Zwei-Wege-Formgedächtniseffekt durch eine kristallisationsinduzierte Verlängerung beim Kühlen. Sowohl für iPP- als auch für PB-1-Netzwerke muss künftig untersucht werden, ob es möglich ist metastabile Kristallmodifikationen in Anlehnung an x-sPP im programmierten Zustand einzustellen, um eine Heizratensensitivität zu erzielen.

Die Polyamide PA6 und PA11 können beide mit dem tetrafunktionalen Epoxidharz TGDDM vernetzt werden. Die Untersuchung der Netzwerke zeigte, dass PA6 ein Hochtemperaturformgedächtnispolymer mit einer Triggertemperatur von 210 °C ist. PA11 besitzt eine niedrigere Triggertemperatur, kann dafür aber große Dehnungen von 830% erreichen. Ähnlich wie bei x-iPP und x-PB-1 muss künftig geklärt werden, ob

metastabile Kristallmodifikationen im programmierten Zustand erzeugt werden können.

Durch eine Coagenz unterstützte radikalische Vernetzung konnten PEBA- und PEtOx-Netzwerke hergestellt werden. PEBA kann kaltprogrammiert werden und besitzt einen Triple-Shape-Memory Effekt, welcher durch eine dehnungsinduzierte Kristallisation der Ether-Blöcke und eine plastische Verformung der Amid-Blöcke entsteht. Dabei wurde allerdings nur eine geringe Dehnungsfixierung erreicht und es kann nur mit geringen Dehnraten programmiert werden. Somit eignet sich PEBA nicht zur Schockabsorption. Ob Copolymere mit anderen Verhältnissen an Polyether zu Polyamid sich zur Schockabsorption eignen muss in Zukunft untersucht werden.

Netzwerke auf Basis von PEtOx kristallisieren nicht dehnungsinduziert. Die aufgegebene Dehnung wird vollständig über den Glasübergang wiederhergestellt. Programmiertes PEtOx lässt sich zwar thermisch triggern, bei Kontakt mit Wasser kommt es allerdings, anders als im nicht gedehnten Zustand, zu einer starken Quellung, woraufhin das Netzwerk zerstört wird. Das LCST-Verhalten von vernetztem PEtOx muss künftig analysiert werden.

Durch die aus der Literatur bekannte Aminolyse von Ester-Gruppen ist es möglich PMMA-Netzwerke herzustellen. Dafür kann das Diamin THDA verwendet werden. Die Vernetzung eines mischbaren PMMA/PVDF-Blends mit THDA muss künftig erfolgen.^[312] Weiterhin muss untersucht werden, ob sich ein solcher Blend amorph orientieren lässt. Dabei besteht das Potenzial eines heizratensensitiven Triggers durch eine Phasenseparation über die Rekristallisation von PVDF.^[313]

Der Versuch CR möglichst niedrig zu vernetzen zeigte, dass anders als zum klassischen Vulkanisationsverfahren, allein der Beschleuniger TMTD ausreicht, um ein Netzwerk zu bilden. x-CR kann zwar kaltprogrammiert werden, die Triggertemperatur liegt jedoch deutlich unter Raumtemperatur. Eine Erhöhung von T_{trig} ist durch thermisches Auslagern oder durch eine Behandlung mit Lösungsmitteldampf möglich. Dabei wird eine Triggertemperatur von bis zu 34 °C erreicht. Dieser Vorgang dauert jedoch mehrere Stunden, weshalb sich auch CR nicht zur Schockabsorption bei Raumtemperatur eignet. Da x-CR jedoch bei 0 °C programmiert werden kann, wäre die Applikation als Schockabsorber bei niedrigen Temperaturen denkbar. Dies muss jedoch weiter analysiert werden. Weil CR allerdings auch thermisch kristallisieren kann, müsste auch die Kristallisationskinetik berücksichtigt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten neue Wege aufgezeigt werden, um Polymere im Bulk zu orientieren, zur Schockabsorption zu nutzen und sensitiv gegenüber einer Heizrate zu machen. Die Dämpfung mittels eines dehnungsinduziert kristallisierbaren

Formgedächtnispolymers konnte nur anhand von sPP demonstriert werden. Letztendlich könnten anstelle von sPP auch andere dehnungsinduziert kristallisierbare Polymere mit einem T_g unterhalb von Raumtemperatur bezüglich ihrer Schockabsorptionsfähigkeit untersucht werden. Polyisobutylene (PIB) wäre hierfür ein geeigneter Kandidat.^[314-315] Hierfür müsste jedoch zunächst ein geeignetes Vernetzungssystem entwickelt werden.

Vor allem die ratensensitiven Formgedächtnispolymere, die „prophetischen Materialien“, besitzen ein hohes Innovationspotenzial und müssen künftig weiterentwickelt werden. Die Erforschung von prophetischen Materialien steht grade erst am Anfang. Bisher wurde der Einfluss der Programmierdehnung beispielsweise nicht untersucht. Die Dehnung besitzt einen Einfluss auf die Relaxation und könnte somit als Stellschraube zur heizratenabhängigen Antwort genutzt werden. Zusätzlich könnten weitere kristallisationsfähige Polymere, welche sich amorphisieren lassen, bezüglich ihrer Heizratensensitivität untersucht werden. Ein mögliches Beispiel hierfür ist Polymilchsäure (PLA).^[316] Außerdem wäre es möglich zu versuchen eine Sensitivität auf andere zeitabhängige Größen anstelle der Heizrate zu erzielen. Beispielsweise sind Polymersysteme bekannt, welche eine Mischbarkeit in Abhängigkeit der Scherrate besitzen.^[317] Letztlich könnte auch der Einfluss der Lösungsmittelexpositionsrates auf metastabile Systeme analysiert werden. Hierfür eignen sich unter Umständen kristallisationsinhibierte Polymere wie PET, welche im Glaszustand fixiert werden können, oder mischbare Polymer-Blends ähnlich dem Beispiel PMMA/PVDF. Abhängig von der Lösungsmittelkonzentration wäre es denkbar, dass unterschiedliche intermediäre Formen fixiert werden und somit eine Sensitivität auf die Freisetzungsrates des Lösungsmittels besteht.

7 Anhang

Beugungsbilder nach der Programmierung

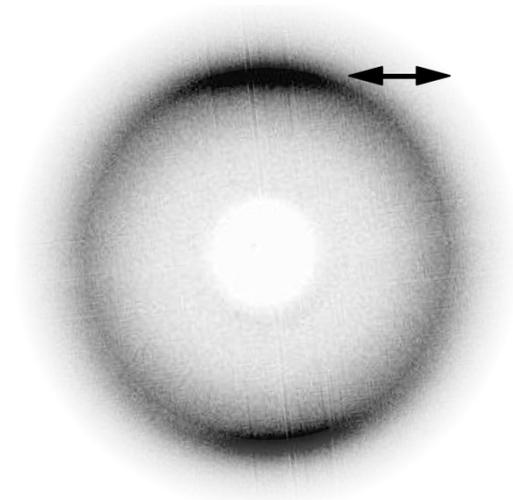


Abbildung 7.1: nix-sPP 300% gedehnt (der Pfeil markiert die Zugrichtung).

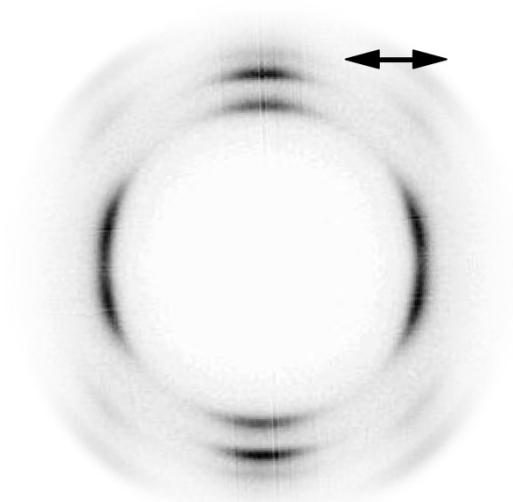


Abbildung 7.2: nix-iPP 200% gedehnt (der Pfeil markiert die Zugrichtung).

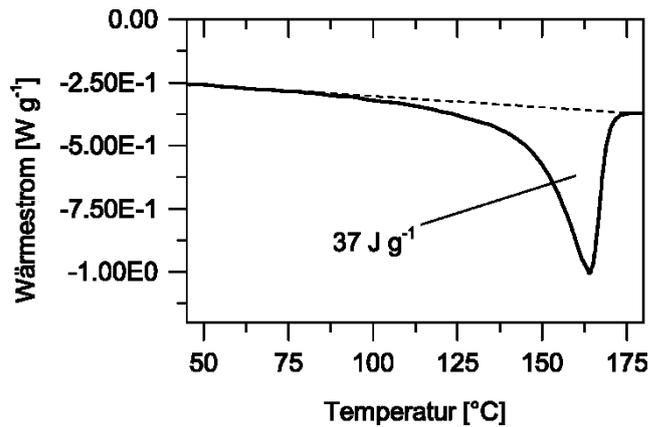
Bestimmung des Kristallinitätsgrades

Abbildung 7.3: DSC-Verlauf von iPP-g-MA mit 4 Gew.-% MA und 2 Gew.-% DCP.

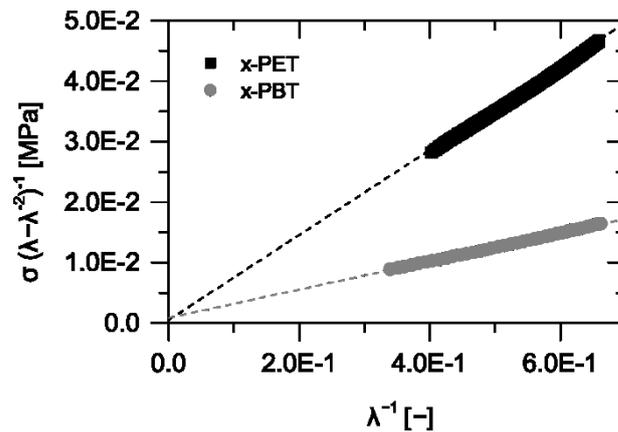
Bestimmung des Netzkettenmolekulargewichts

Abbildung 7.4: Auftragung der reduzierten Spannung gegen das reziproke Verstreckverhältnis zur Bestimmung des Netzkettenmolekulargewichts nach Mooney-Rivlin. Die Temperatur während der Messung betrug 270 °C für x-PET und 250 °C für x-PBT.

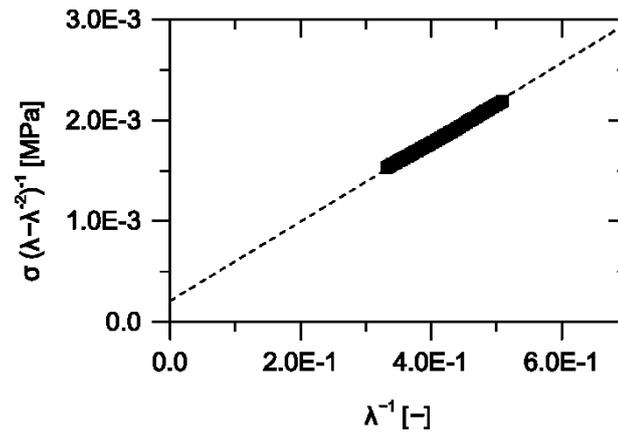


Abbildung 7.5: Auftragung der reduzierten Spannung gegen das reziproke Verstreckverhältnis zur Bestimmung des Netzkettenmolekulargewichts von nix-sPP nach Mooney-Rivlin. Die Temperatur während der Messung betrug 160 °C.

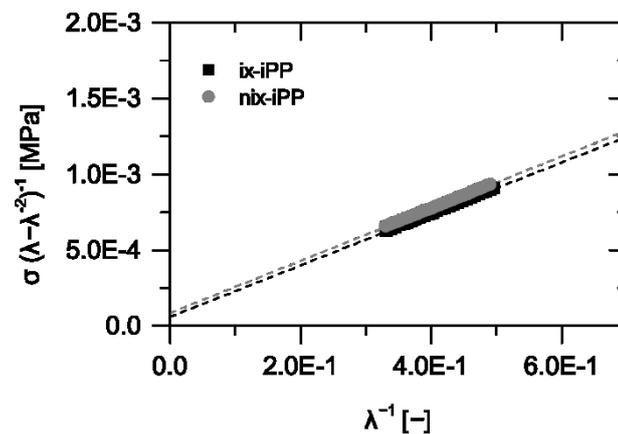


Abbildung 7.6: Auftragung der reduzierten Spannung gegen das reziproke Verstreckverhältnis zur Bestimmung des Netzkettenmolekulargewichts von ix-iPP und nix-iPP nach Mooney-Rivlin. Die Temperatur während der Messung betrug 170 °C.

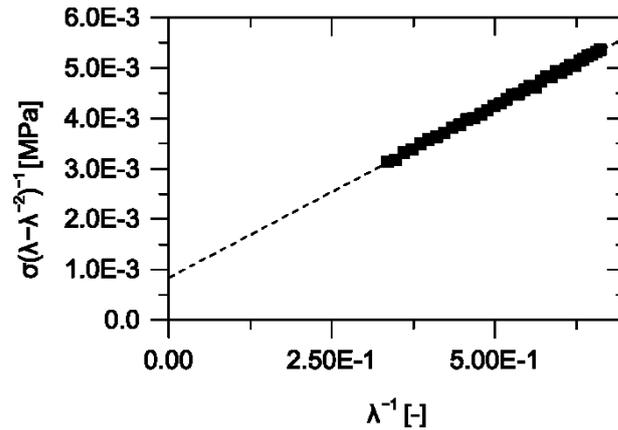


Abbildung 7.7: Auftragung der reduzierten Spannung gegen das reziproke Verstreckverhältnis zur Bestimmung des Netzkettenmolekulargewichts von x-PB-1 nach Mooney-Rivlin. Die Temperatur während der Messung betrug 160 °C.

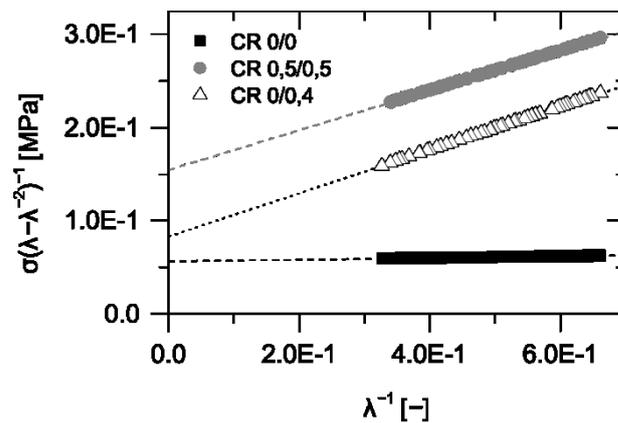


Abbildung 7.8: Auftragung der reduzierten Spannung gegen das reziproke Verstreckverhältnis zur Bestimmung des Netzkettenmolekulargewichts von verschiedenen CR-Proben nach Mooney-Rivlin. Die Temperatur während der Messung betrug 30 °C.

Formgedächtnisparameter der Polymernetzwerke

Tabelle 7.1: Repräsentative Formgedächtnisparameter von x-PET über 10 Zyklen bei 270 °C und einer Programmierdehnung von 200%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	ϵ_{prog} [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	3,0	3,0	200	100	100
2	1,0	3,1	3,1	210	100	100
3	1,0	3,0	3,0	200	100	100
4	1,0	2,9	2,9	190	100	100
5	1,0	3,0	3,0	200	100	100
6	1,0	3,0	3,0	200	100	100
7	1,0	2,9	2,9	190	100	100
8	1,0	3,1	3,1	210	100	100
9	1,0	3,1	3,1	210	100	100
10	1,0	3,0	3,0	200	100	100

Tabelle 7.2: Repräsentative Formgedächtnisparameter von x-PET über 10 Zyklen bei 120 °C und einer Programmierdehnung von 270%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	ϵ_{prog} [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	3,7	3,7	270	100	100
2	1,0	3,8	3,8	280	100	100
3	1,0	3,6	3,6	260	100	100
4	1,0	3,9	3,9	290	100	100
5	1,0	3,6	3,6	260	100	100
6	1,0	3,7	3,7	270	100	100
7	1,0	3,7	3,7	270	100	100
8	1,0	3,8	3,8	280	100	100
9	1,0	3,6	3,6	260	100	100
10	1,0	3,7	3,7	270	100	100

Tabelle 7.3: Repräsentative Formgedächtnisparameter von x-PBT über 10 Zyklen bei 250 °C und einer Programmierdehnung von 200%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	ϵ_{prog} [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	3,1	3,1	210	100	100
2	1,0	3,1	3,1	210	100	100
3	1,0	3,0	3,0	200	100	100
4	1,0	2,9	2,9	190	100	100
5	1,0	3,1	3,1	210	100	100
6	1,0	3,0	3,0	200	100	100
7	1,0	3,0	3,0	200	100	100
8	1,0	3,0	3,0	200	100	100
9	1,0	2,9	2,9	190	100	100
10	1,0	3,1	3,1	210	100	100

Tabelle 7.4: Repräsentative Formgedächtnisparameter von x-PBT über 10 Zyklen bei 25 °C und einer Programmierdehnung von 280%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	ϵ_{prog} [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	3,8	3,7	280	96,4	100
2	1,0	3,7	3,6	270	96,3	100
3	1,0	3,9	3,8	290	96,6	100
4	1,0	3,8	3,7	280	96,4	100
5	1,0	4	3,8	300	93,3	100
6	1,0	3,9	3,8	290	96,6	100
7	1,0	3,8	3,7	280	96,4	100
8	1,0	3,8	3,7	280	96,4	100
9	1,0	3,8	3,6	280	92,9	100
10	1,0	3,65	3,5	265	94,3	100

Tabelle 7.5: Repräsentative Formgedächtnisparameter von nix-sPP über 10 Zyklen bei 160 °C und einer Programmierdehnung von 200%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	ϵ_{prog} [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	3,2	3,2	220	100	90
2	1,2	3,0	3,0	200	100	100
3	1,2	2,9	2,9	190	100	100
4	1,2	3,0	3,0	200	100	100
5	1,2	2,9	2,9	190	100	100
6	1,2	3,0	3,0	200	100	100
7	1,2	3,0	3,0	200	100	100
8	1,2	2,8	2,8	180	100	100
9	1,2	3,1	3,1	210	100	100
10	1,2	3,1	3,1	210	100	100

Tabelle 7.6: Repräsentative Formgedächtnisparameter von nix-sPP über 10 Zyklen bei 160 °C und einer Programmierdehnung von 100%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	ϵ_{prog} [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	1,9	1,9	90	100	87,5
2	1,125	1,9	1,9	90	100	100
3	1,125	1,8	1,8	80	100	100
4	1,125	2,1	2,1	110	100	100
5	1,125	2,0	2,0	100	100	100
6	1,125	2,0	2,0	100	100	100
7	1,125	2,0	2,0	100	100	100
8	1,125	2,0	2,0	100	100	100
9	1,125	2,0	2,0	100	100	100
10	1,125	2,1	2,1	110	100	100

Tabelle 7.7: Repräsentative Formgedächtnisparameter von nix-sPP über 10 Zyklen bei 25 °C und einer Programmierdehnung von 500%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	ϵ_{prog} [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	6,0	4,3	500	66	97,8
2	1,1	6,0	4,3	500	66	100
3	1,1	6,0	4,3	500	66	100
4	1,1	6,0	4,3	500	66	100
5	1,1	6,0	4,25	500	65	100
6	1,1	6,0	4,3	500	66	100
7	1,1	6,0	4,2	500	64	100
8	1,1	6,0	4,3	500	66	100
9	1,1	6,0	4,3	500	66	100
10	1,1	6,0	4,2	500	64	100

Tabelle 7.8: Repräsentative Formgedächtnisparameter von nix-sPP über 10 Zyklen bei 25 °C und einer Programmierdehnung von 400%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	ϵ_{prog} [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	5,0	3,7	400	67,5	98,5
2	1,05	5,0	3,6	400	65	100
3	1,05	5,0	3,6	400	65	100
4	1,05	5,0	3,7	400	67,5	100
5	1,05	5,0	3,6	400	65	100
6	1,05	5,0	3,6	400	65	100
7	1,05	5,0	3,6	400	65	100
8	1,05	5,0	3,7	400	67,5	100
9	1,05	5,0	3,7	400	67,5	100
10	1,05	5,0	3,6	400	65	100

Tabelle 7.9: Repräsentative Formgedächtnisparameter von nix-sPP über 10 Zyklen bei 25 °C und einer Programmierdehnung von 300%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	ϵ_{prog} [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	4,0	3,1	300	70	100
2	1,0	4,0	3,0	300	66,7	100
3	1,0	4,0	3,1	300	70	100
4	1,0	4,0	3,0	300	66,7	100
5	1,0	4,0	3,0	300	66,7	100
6	1,0	4,0	2,9	300	63,3	100
7	1,0	4,0	3,1	300	70	100
8	1,0	4,0	2,9	300	63,3	100
9	1,0	4,0	3,0	300	66,7	100
10	1,0	4,0	3,0	300	66,7	100

Tabelle 7.10: Repräsentative Formgedächtnisparameter von ix-iPP über 10 Zyklen bei 170 °C und einer Programmierdehnung von 200%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	ϵ_{prog} [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	3,0	3,0	200	100	90
2	1,2	3,0	3,0	200	100	100
3	1,2	2,9	2,9	190	100	100
4	1,2	2,9	2,9	190	100	100
5	1,2	3,0	3,0	200	100	100
6	1,2	3,0	3,0	200	100	100
7	1,2	3,1	3,1	210	100	100
8	1,2	3,0	3,0	200	100	100
9	1,2	3,0	3,0	200	100	100
10	1,2	3,0	3,0	200	100	100

Tabelle 7.11: Repräsentative Formgedächtnisparameter von ix-iPP über 10 Zyklen bei 170 °C und einer Programmierdehnung von 100%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	$\varepsilon_{\text{prog}}$ [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	2,0	2,0	100	100	80
2	1,2	2,0	2,0	100	100	100
3	1,2	2,0	2,0	100	100	100
4	1,2	1,9	1,9	90	100	100
5	1,2	2,0	2,0	100	100	100
6	1,2	2,0	2,0	100	100	100
7	1,2	2,1	2,1	110	100	100
8	1,2	2,0	2,0	100	100	100
9	1,2	2,0	2,0	100	100	100
10	1,2	2,0	2,0	100	100	100

Tabelle 7.12: Repräsentative Formgedächtnisparameter von nix-iPP über 10 Zyklen bei 170 °C und einer Programmierdehnung von 200%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	$\varepsilon_{\text{prog}}$ [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	3,1	3,1	210	100	90
2	1,2	3,1	3,1	210	100	100
3	1,2	3,0	3,0	200	100	100
4	1,2	3,0	3,0	200	100	100
5	1,2	3,0	3,0	200	100	100
6	1,2	2,9	2,9	190	100	100
7	1,2	2,8	2,8	180	100	100
8	1,2	2,9	2,9	190	100	100
9	1,2	3,0	3,0	200	100	100
10	1,2	3,0	3,0	200	100	100

Tabelle 7.13: Repräsentative Formgedächtnisparameter von nix-iPP über 10 Zyklen bei 170 °C und einer Programmierdehnung von 100%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	$\varepsilon_{\text{prog}}$ [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	2,0	2,0	100	100	80
2	1,2	2,0	2,0	100	100	100
3	1,2	1,8	1,8	80	100	100
4	1,2	1,9	1,9	90	100	100
5	1,2	2,0	2,0	100	100	100
6	1,2	2,1	2,1	110	100	100
7	1,2	2	2,0	100	100	100
8	1,2	1,9	1,9	90	100	100
9	1,2	2,0	2,0	100	100	100
10	1,2	2,0	2,0	100	100	100

Tabelle 7.14: Formgedächtnisparameter von ix-iPP über einen Zyklus bei 25 °C und einer Programmierdehnung von 330%. ($n = 1$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	$\varepsilon_{\text{prog}}$ [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	4,3	4,15	330	96	97
2	1,1	-	-	-	-	-

Tabelle 7.15: Repräsentative Formgedächtnisparameter von x-PB-1 über 10 Zyklen bei 160 °C und einer Programmierdehnung von 300%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	ϵ_{prog} [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	4	>4	300	>100	98,3
2	1,05	4	>4	300	>100	100
3	1,05	4	>4	290	>100	100
4	1,05	3,9	>3,9	300	>100	100
5	1,05	4	>4	310	>100	100
6	1,05	4	>4	310	>100	100
7	1,05	4,1	>4,1	290	>100	100
8	1,05	4,1	>4,1	300	>100	100
9	1,05	4	>4	300	>100	100
10	1,05	4	>4	300	>100	100

Tabelle 7.16: Repräsentative Formgedächtnisparameter von x-PA6 über 10 Zyklen bei 230 °C und einer Programmierdehnung von 300%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	ϵ_{prog} [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	4,1	4,1	310	100	98,3
2	1,05	4,1	4,1	310	100	100
3	1,05	4,0	4,0	300	100	100
4	1,05	3,9	3,9	290	100	100
5	1,05	3,9	3,9	290	100	100
6	1,05	4,0	4,0	300	100	100
7	1,05	4,0	4,0	300	100	100
8	1,05	4,0	4,0	300	100	100
9	1,05	4,1	4,1	310	100	100
10	1,05	4,0	4,0	300	100	100

Tabelle 7.17: Repräsentative Formgedächtnisparameter von x-PA11 über 10 Zyklen bei 190 °C und einer Programmierdehnung von 830%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	ϵ_{prog} [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	9,3	9,3	830	100	99,4
2	1,05	9,3	9,3	830	100	100
3	1,05	9,2	9,2	820	100	100
4	1,05	9,1	9,1	810	100	100
5	1,05	9,4	9,4	840	100	100
6	1,05	9,3	9,3	830	100	100
7	1,05	9,3	9,3	830	100	100
8	1,05	9,3	9,3	830	100	100
9	1,05	9,4	9,4	840	100	100
10	1,05	9,3	9,3	830	100	100

Tabelle 7.18: Repräsentative Formgedächtnisparameter von x-PEBA über 10 Zyklen bei 180 °C und einer Programmierdehnung von 490%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	ϵ_{prog} [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	5,9	4,9	490	79,6	100
2	1,0	6,0	4,9	500	78,0	100
3	1,0	6,0	5,0	500	80,0	100
4	1,0	5,9	5,0	490	81,6	100
5	1,0	5,9	4,9	490	79,6	100
6	1,0	5,9	4,9	490	79,6	100
7	1,0	5,7	4,8	470	80,9	100
8	1,0	5,9	4,9	490	79,6	100
9	1,0	5,9	4,8	490	77,6	100
10	1,0	5,9	4,9	490	79,6	100

Tabelle 7.19: Repräsentative Formgedächtnisparameter von x-PEBA über 10 Zyklen bei 25 °C und einer Programmierdehnung von 400%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	ϵ_{prog} [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	5,0	2,7	400	42,5	100
2	1,0	5,0	2,7	400	42,5	100
3	1,0	5,0	2,7	400	42,5	100
4	1,0	5,0	2,75	400	43,8	100
5	1,0	5,0	2,7	400	42,5	100
6	1,0	5,0	2,7	400	42,5	100
7	1,0	5,0	2,6	400	40,0	100
8	1,0	5,0	2,75	400	43,8	100
9	1,0	5,0	2,7	400	42,5	100
10	1,0	5,0	2,7	400	42,5	100

Tabelle 7.20: Repräsentative Formgedächtnisparameter von x-PEtOx über 10 Zyklen bei 160 °C und einer Programmierdehnung von 170%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	ϵ_{prog} [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	2,5	2,5	150	100	100
2	1,0	2,7	2,7	170	100	100
3	1,0	2,7	2,7	170	100	100
4	1,0	2,7	2,7	170	100	100
5	1,0	2,7	2,7	170	100	100
6	1,0	2,8	2,8	180	100	100
7	1,0	2,8	2,8	180	100	100
8	1,0	2,7	2,7	170	100	100
9	1,0	2,7	2,7	170	100	100
10	1,0	2,7	2,7	170	100	100

Tabelle 7.21: Repräsentative Formgedächtnisparameter von x-PMMA über 10 Zyklen bei 160 °C und einer Programmierdehnung von 430%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	ϵ_{prog} [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	5,3	5,3	430	100	98,8
2	1,05	5,3	5,3	430	100	100
3	1,05	5,2	5,2	420	100	100
4	1,05	5,3	5,3	430	100	100
5	1,05	5,3	5,3	430	100	100
6	1,05	5,3	5,3	430	100	100
7	1,05	5,4	5,4	440	100	100
8	1,05	5,4	5,4	440	100	100
9	1,05	5,3	5,3	430	100	100
10	1,05	5,3	5,3	430	100	100

Tabelle 7.22: Repräsentative Formgedächtnisparameter von x-CR über 10 Zyklen bei 0 °C und einer Programmierdehnung von 1100%. ($n \geq 5$)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	ϵ_{prog} [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	12,0	9,7	1100	80,8	99,1
2	1,1	12,0	9,8	1100	81,7	100
3	1,1	12,0	9,6	1100	80,0	100
4	1,1	12,1	9,6	1110	79,3	100
5	1,1	12,0	9,6	1100	80,0	100
6	1,1	12,1	9,7	1110	80,2	100
7	1,1	11,9	9,5	1090	79,8	100
8	1,1	12,0	9,5	1100	79,2	100
9	1,1	12,0	9,6	1100	80,0	100
10	1,1	12,0	9,5	1100	79,2	100

Tabelle 7.23: Repräsentative Formgedächtnisparameter von CR 0,5/0,5 über 10 Zyklen bei 0 °C und einer Programmierdehnung von 750%. (n ≥ 5)

Zyklus	l_0 [cm]	l [cm]	l_{fix} [cm]	$\varepsilon_{\text{prog}}$ [%]	$R_f(N)$ [%]	$R_r(N)$ [%]
1	1,0	8,5	6,4	750	75,3	99,3
2	1,05	8,6	6,6	760	76,7	100
3	1,05	8,5	6,4	750	75,3	100
4	1,05	8,4	6,4	740	76,2	100
5	1,05	8,4	6,3	740	75,0	100
6	1,05	8,5	6,5	750	76,5	100
7	1,05	8,6	6,5	760	75,6	100
8	1,05	8,6	6,5	760	75,6	100
9	1,05	8,4	6,4	740	76,2	100
10	1,05	8,5	6,4	750	75,3	100

8 Literaturverzeichnis

1. Gedde, U. W., *Polymer physics*. Chapman & Hall: London, 1995; p x, 298 p.
2. Ehrenstein, G. W., *Polymer-Werkstoffe: Struktur - Eigenschaften - Anwendung ; mit 22 Tabellen*. Hanser: 1999.
3. Elias, H.-G., *An introduction to polymer science*. 1st ed.; VCH: Weinheim ; New York, 1997; p xxii, 470 p.
4. Hornbogen, E., *Werkstoffe*. Springer: 2006.
5. Mark, J. E. *Physical properties of polymers handbook*, AIP Press,: New York, 1996.
6. Treloar, L. R. G., *The physics of rubber elasticity*. 3rd ed.; Clarendon Press: Oxford, 1975; p xii, 310 p.
7. Katz, J. R., X-ray spectrography of polymers and in particular those having a rubber-like extensibility. *Transactions of the Faraday Society* **1936**, 32 (0), 77-94.
8. Röthemeyer, F.; Sommer, F., *Kautschuktechnologie: Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte*. Hanser Fachbuchverlag: 2013.
9. Tosaka, M., Strain-Induced Crystallization of Crosslinked Natural Rubber As Revealed by X-ray Diffraction Using Synchrotron Radiation. *Polym. J* **2007**, 39 (12), 1207-1220.
10. Leslie Maine, Trevor G. Stafford, Method of lining a pipeline, Patent US5368669 A.
11. David W. Livingston, David H. Neuroth, David G. Korte, Weniger, Cross-linked polyethylene cable insulation, Patent US5426264 A.
12. Schaerer Andre J, Synthetic plastic pipes, Patent US3547162 A.
13. Lendlein, A.; Kelch, S., Shape-Memory Polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41 (12), 2034-2057.
14. Maitland, D. J.; Metzger, M. F.; Schumann, D.; Lee, A.; Wilson, T. S., Photothermal properties of shape memory polymer micro-actuators for treating stroke*. *Lasers in Surgery and Medicine* **2002**, 30 (1), 1-11.
15. Lee, K. M.; Koerner, H.; Vaia, R. A.; Bunning, T. J.; White, T. J., Light-activated shape memory of glassy, azobenzene liquid crystalline polymer networks. *Soft Matter* **2011**, 7 (9), 4318-4324.

16. Lendlein, A.; Jiang, H.; Junger, O.; Langer, R., Light-induced shape-memory polymers. *Nature* **2005**, *434* (7035), 879-882.
17. Du, H.; Zhang, J., Solvent induced shape recovery of shape memory polymer based on chemically cross-linked poly(vinyl alcohol). *Soft Matter* **2010**, *6* (14), 3370-3376.
18. Quitmann, D.; Dibolik, M.; Katzenberg, F.; Tiller, J. C., Altering the Trigger-Behavior of Programmed Shape Memory Natural Rubber (SMNR) by Solvent Vapor. *Macromolecular Materials and Engineering* **2015**, *300* (1), 25-30.
19. Quitmann, D.; Gushterov, N.; Sadowski, G.; Katzenberg, F.; Tiller, J. C., Solvent-Sensitive Reversible Stress-Response of Shape Memory Natural Rubber. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5* (9), 3504-3507.
20. Quitmann, D.; Gushterov, N.; Sadowski, G.; Katzenberg, F.; Tiller, J. C., Environmental Memory of Polymer Networks under Stress. *Advanced Materials* **2014**, *26* (21), 3441-3444.
21. Han, X.-J.; Dong, Z.-Q.; Fan, M.-M.; Liu, Y.; Li, J.-H.; Wang, Y.-F.; Yuan, Q.-J.; Li, B.-J.; Zhang, S., pH-Induced Shape-Memory Polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33* (12), 1055-1060.
22. Cho, J. W.; Kim, J. W.; Jung, Y. C.; Goo, N. S., Electroactive Shape-Memory Polyurethane Composites Incorporating Carbon Nanotubes. *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, *26* (5), 412-416.
23. Schmidt, A. M., Electromagnetic Activation of Shape Memory Polymer Networks Containing Magnetic Nanoparticles. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27* (14), 1168-1172.
24. He, Z.; Satarkar, N.; Xie, T.; Cheng, Y.-T.; Hilt, J. Z., Remote Controlled Multishape Polymer Nanocomposites with Selective Radiofrequency Actuations. *Advanced Materials* **2011**, *23* (28), 3192-3196.
25. Heuwers, B.; Quitmann, D.; Hoehner, R.; Reinders, F. M.; Tiemeyer, S.; Sternemann, C.; Tolan, M.; Katzenberg, F.; Tiller, J. C., Stress-Induced Stabilization of Crystals in Shape Memory Natural Rubber. *Macromolecular Rapid Communications* **2013**, *34* (2), 180-184.
26. Heuwers, B.; Quitmann, D.; Katzenberg, F.; Tiller, J. C., Stress-Induced Melting of Crystals in Natural Rubber: a New Way to Tailor the Transition Temperature of Shape Memory Polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33* (18), 1517-1522.

27. Yakacki, C. M.; Nguyen, T. D.; Likos, R.; Lamell, R.; Guigou, D.; Gall, K., Impact of shape-memory programming on mechanically-driven recovery in polymers. *Polymer* **2011**, *52* (21), 4947-4954.
28. Mohd Jani, J.; Leary, M.; Subic, A.; Gibson, M. A., A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials & Design (1980-2015)* **2014**, *56*, 1078-1113.
29. Hoeher, R.; Raidt, T.; Rose, M.; Katzenberg, F.; Tiller, J. C., Recoverable strain storage capacity of shape memory polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2013**, *51* (13), 1033-1040.
30. Katzenberg, F.; Heuwers, B.; Tiller, J. C., Superheated Rubber for Cold Storage. *Advanced Materials* **2011**, *23* (16), 1909-1911.
31. Voit, W.; Ware, T.; Dasari, R. R.; Smith, P.; Danz, L.; Simon, D.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Gall, K., High-Strain Shape-Memory Polymers. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20* (1), 162-171.
32. Anthamatten, M.; Roddecha, S.; Li, J., Energy Storage Capacity of Shape-Memory Polymers. *Macromolecules* **2013**, *46* (10), 4230-4234.
33. Kong, D.; Xiao, X., High Cycle-life Shape Memory Polymer at High Temperature. **2016**, *6*, 33610.
34. Heuwers, B.; Beckel, A.; Krieger, A.; Katzenberg, F.; Tiller, J. C., Shape-Memory Natural Rubber: An Exceptional Material for Strain and Energy Storage. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, *214* (8), 912-923.
35. Lin, T.; Tang, Z.; Guo, B., New Design Strategy for Reversible Plasticity Shape Memory Polymers with Deformable Glassy Aggregates. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6* (23), 21060-21068.
36. Firstov, G. S.; Humbeeck, J. V.; Koval, Y. N., High Temperature Shape Memory Alloys Problems and Prospects. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **2006**, *17* (12), 1041-1047.
37. Bai, Y.; Mao, L.; Liu, Y., High temperature shape memory polyimide ionomer. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, *133* (30), n/a-n/a.

38. Koerner, H.; Strong, R. J.; Smith, M. L.; Wang, D. H.; Tan, L.-S.; Lee, K. M.; White, T. J.; Vaia, R. A., Polymer design for high temperature shape memory: Low crosslink density polyimides. *Polymer* **2013**, *54* (1), 391-402.
39. Shi, Y.; Yoonessi, M.; Weiss, R. A., High Temperature Shape Memory Polymers. *Macromolecules* **2013**, *46* (10), 4160-4167.
40. Behl, M.; Lendlein, A., Triple-shape polymers. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (17), 3335-3345.
41. Bellin, I.; Kelch, S.; Langer, R.; Lendlein, A., Polymeric triple-shape materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103* (48), 18043-18047.
42. Chen, S.; Hu, J.; Yuen, C.-W.; Chan, L.; Zhuo, H., Triple shape memory effect in multiple crystalline polyurethanes. *Polymers for Advanced Technologies* **2010**, *21* (5), 377-380.
43. Hoehner, R.; Raidt, T.; Krumm, C.; Meuris, M.; Katzenberg, F.; Tiller, J. C., Tunable Multiple-Shape Memory Polyethylene Blends. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, *214* (23), 2725-2732.
44. I. S. Kolesov, H.-J. R., Multiple shape-memory behavior and thermal-mechanical properties of peroxide cross-linked blends of linear and short-chain branched polyethylenes. *eXPRESS Polymer Letters* **2008**, *2* (7), 461-473.
45. Sun, L.; Huang, W. M., Mechanisms of the multi-shape memory effect and temperature memory effect in shape memory polymers. *Soft Matter* **2010**, *6* (18), 4403-4406.
46. Xie, T., Tunable polymer multi-shape memory effect. *Nature* **2010**, *464* (7286), 267-270.
47. Roddeck, W., *Einführung in die Mechatronik*. Teubner: 2006.
48. Friedman, T. L., *Thank You for Being Late: An Optimist's Guide to Thriving in the Age of Accelerations*. Farrar, Straus and Giroux: 2016.
49. Nelson, R.; Staggers, N., *Health Informatics - E-Book: An Interprofessional Approach*. Elsevier Health Sciences: 2016.
50. Wallentowitz, H.; Reif, K., *Handbuch Kraftfahrzeugelektronik: Grundlagen - Komponenten - Systeme - Anwendungen*. Vieweg+Teubner Verlag: 2010.

51. Hermans, J. J., Deformation and swelling of polymer networks containing comparatively long chains. *Transactions of the Faraday Society* **1947**, *43* (0), 591-600.
52. Calvert, P., Gel Sensors and Actuators. *MRS Bulletin* **2011**, *33* (3), 207-212.
53. Unbehauen, H.; Ley, F., *Das Ingenieurwissen: Regelungs- und Steuerungstechnik*. Springer Berlin Heidelberg: 2014.
54. Dixon, J., *The Shock Absorber Handbook*. John Wiley & Sons: 2007.
55. Kosky, P.; Balmer, R. T.; Keat, W. D.; Wise, G., *Exploring Engineering: An Introduction to Engineering and Design*. Elsevier Science: 2015.
56. Mammut Sports Group Ag, Double shock absorber, Patent DE200920003158.
57. Ortlepp, C.; Gosline, J. M., The scaling of safety factor in spider draglines. *Journal of Experimental Biology* **2008**, *211* (17), 2832-2840.
58. Weißbach, W., *Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*. Vieweg + Teubner: 2010.
59. Amornsakchai, T.; Unwin, A. P.; Ward, I. M.; Batchelder, D. N., Strain Inhomogeneities in Highly Oriented Gel-Spun Polyethylene. *Macromolecules* **1997**, *30* (17), 5034-5044.
60. Litvinov, V. M.; Xu, J.; Melian, C.; Demco, D. E.; Möller, M.; Simmelink, J., Morphology, Chain Dynamics, and Domain Sizes in Highly Drawn Gel-Spun Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Fibers at the Final Stages of Drawing by SAXS, WAXS, and 1H Solid-State NMR. *Macromolecules* **2011**, *44* (23), 9254-9266.
61. Penning, J. P.; Dijkstra, D. J.; Pennings, A. J., Tensile force at break of gel-spun/hot-drawn ultrahigh molecular weight polyethylene fibres. *Journal of Materials Science* **1991**, *26* (17), 4721-4726.
62. Termonia, Y.; Allen, S. R.; Smith, P., Kinetic model for tensile deformation of polymers. 3. Effects of deformation rate and temperature. *Macromolecules* **1988**, *21* (12), 3485-3489.
63. Termonia, Y.; Smith, P., Kinetic model for tensile deformation of polymers. *Macromolecules* **1987**, *20* (4), 835-838.
64. Termonia, Y.; Smith, P., Kinetic model for tensile deformation of polymers. 2. Effect of entanglement spacing. *Macromolecules* **1988**, *21* (7), 2184-2189.

65. Vrentas, J. S.; Vrentas, C. M.; Bhombal, A. H.; Lahalih, M. S., Orientation in amorphous polymers I. Preparation and testing of oriented samples. *Polymer Engineering & Science* **1984**, *24* (12), 956-964.
66. Fakirov, S., *Oriented polymer materials*. Hüthig & Wepf: Heidelberg ; Oxford, CT, USA, 1996; p xxi, 512 p.
67. Wunderlich, B., *Crystalline high polymers: molecular structure and thermodynamics*. American Chemical Society: 1969.
68. Crystal, R. G.; Hansen, D., Repeated Cold Drawing and Annealing of Polypropylene. *Journal of Applied Physics* **1967**, *38* (8), 3103-3108.
69. Nagou, S.; Oba, S., Fine structure and dynamic mechanical properties of cold-drawn and annealed polypropylene. I. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **1980**, *18* (2), 281-296.
70. Petermann, J.; Schultz, J. M., Microstructure and annealing behaviour of cold-drawn isotactic polypropylene. *Journal of Materials Science* **1978**, *13* (10), 2188-2196.
71. Ward, I. M., *Structure and Properties of Oriented Polymers*. Springer Netherlands: 1997.
72. Smith, P.; Lemstra, P. J., Ultra-drawing of high molecular weight polyethylene cast from solution. *Colloid and Polymer Science* **1980**, *258* (7), 891-894.
73. Elias, M. B.; Machado, R.; Canevarolo, S. V., Thermal and Dynamic-Mechanical Characterization of Uni- and Biaxially Oriented Polypropylene Films. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, *59* (1), 143-155.
74. Wagner, J. R., *Multilayer Flexible Packaging: Technology and Applications for the Food, Personal Care, and Over-the-Counter Pharmaceutical Industries*. Elsevier Science: 2009.
75. Okajima, S.; Homma, K., Studies on the stretching of polypropylene film. II. Polyaxial stretching. *Journal of Applied Polymer Science* **1968**, *12* (3), 411-423.
76. Okajima, S.; Kurihara, K.; Homma, K., Studies on the stretching of polypropylene film. I. Two-step biaxial stretching. *Journal of Applied Polymer Science* **1967**, *11* (9), 1703-1717.

77. Karger-Kocsis, J.; SpringerLink (Online service), Polypropylene An A-Z reference. In *Polymer Science and Technology Series*, [Online] Springer Netherlands : Imprint: Springer,; Dordrecht, 1999; p. 1 online resource. <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-4421-6>.
78. Kaito, A.; Kyotani, M.; Nakayama, K., Orientation profiles in the strand of thermotropic liquid-crystalline polymer studied by polarized Fourier-transform infrared microspectroscopy. *Macromolecules* **1991**, *24* (11), 3244-3249.
79. Pirnia, A.; Sung, C. S. P., Molecular orientation profiles in an injection-molded liquid-crystalline copolyester characterized by Fourier transform infrared attenuated total reflection dichroism. *Macromolecules* **1988**, *21* (9), 2699-2706.
80. Wissbrun, K. F., Rheology of Rod-like Polymers in the Liquid Crystalline State. *Journal of Rheology* **1981**, *25* (6), 619-662.
81. Labana, S. S., *Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers*. Elsevier Science: 2012.
82. Gale, G. M., Silane compounds in hot-water pipe and cable technology. *Applied Organometallic Chemistry* **1988**, *2* (1), 17-31.
83. Maksimkin, A.; Kaloshkin, S.; Zadorozhnyy, M.; Tcherdyntsev, V., Comparison of shape memory effect in UHMWPE for bulk and fiber state. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, *586*, S214-S217.
84. Skibo, M.; Manson, J. A.; Hertzberg, R. W.; Collins, E. A., Effects of molecular weight and plasticizer on fatigue crack propagation in PVC. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **1977**, *14* (4), 525-543.
85. Spontak, R. J.; Patel, N. P., Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2000**, *5* (5), 333-340.
86. Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulie-Ziakovic, C.; Leibler, L., Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature* **2008**, *451* (7181), 977-980.
87. Li, J.; Viveros, J. A.; Wrue, M. H.; Anthamatten, M., Shape-Memory Effects in Polymer Networks Containing Reversibly Associating Side-Groups. *Advanced Materials* **2007**, *19* (19), 2851-2855.

88. Müller, M.; Seidel, U.; Stadler, R., Influence of hydrogen bonding on the viscoelastic properties of thermoreversible networks: analysis of the local complex dynamics. *Polymer* **1995**, *36* (16), 3143-3150.
89. Sijbesma, R. P.; Beijer, F. H.; Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Hirschberg, J. H. K. K.; Lange, R. F. M.; Lowe, J. K. L.; Meijer, E. W., Reversible Polymers Formed from Self-Complementary Monomers Using Quadruple Hydrogen Bonding. *Science* **1997**, *278* (5343), 1601-1604.
90. Eisenberg, A., Glass Transitions in Ionic Polymers. *Macromolecules* **1971**, *4* (1), 125-128.
91. Weiss, R. A.; Fitzgerald, J. J.; Kim, D., Viscoelastic behavior of plasticized sulfonated polystyrene ionomers. *Macromolecules* **1991**, *24* (5), 1064-1070.
92. Zhang, L.; Brostowitz, N. R.; Cavicchi, K. A.; Weiss, R. A., Perspective: Ionomer Research and Applications. *Macromolecular Reaction Engineering* **2014**, *8* (2), 81-99.
93. Chen, X.; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H.; Nutt, S. R.; Sheran, K.; Wudl, F., A Thermally Re-mendable Cross-Linked Polymeric Material. *Science* **2002**, *295* (5560), 1698-1702.
94. Gandini, A., The furan/maleimide Diels–Alder reaction: A versatile click–unclick tool in macromolecular synthesis. *Progress in Polymer Science* **2013**, *38* (1), 1-29.
95. Scott, T. F.; Schneider, A. D.; Cook, W. D.; Bowman, C. N., Photoinduced Plasticity in Cross-Linked Polymers. *Science* **2005**, *308* (5728), 1615-1617.
96. Defize, T.; Riva, R.; Raquez, J.-M.; Dubois, P.; Jérôme, C.; Alexandre, M., Thermoreversibly Crosslinked Poly(ϵ -caprolactone) as Recyclable Shape-Memory Polymer Network. *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, *32* (16), 1264-1269.
97. Dolog, R.; Weiss, R. A., Shape Memory Behavior of a Polyethylene-Based Carboxylate Ionomer. *Macromolecules* **2013**, *46* (19), 7845-7852.
98. Han, S.-I.; Gu, B. H.; Nam, K. H.; Im, S. J.; Kim, S. C.; Im, S. S., Novel copolyester-based ionomer for a shape-memory biodegradable material. *Polymer* **2007**, *48* (7), 1830-1834.
99. Hernández-Ortiz, J. C.; Vivaldo-Lima, E., Crosslinking. In *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, John Wiley & Sons, Inc.: 2013; pp 187-204.

100. Flory, P. J., Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation. *Journal of the American Chemical Society* **1941**, *63* (11), 3083-3090.
101. Stockmayer, W. H., Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers. *The Journal of Chemical Physics* **1943**, *11* (2), 45-55.
102. Mansur, H. S.; Sadahira, C. M.; Souza, A. N.; Mansur, A. A. P., FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Materials Science and Engineering: C* **2008**, *28* (4), 539-548.
103. Celina, M.; George, G. A., Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* **1995**, *48* (2), 297-312.
104. Dawes, K.; Glover, L. C.; Vroom, D. A., The Effects of Electron Beam and γ -Irradiation on Polymeric Materials. In *Physical Properties of Polymers Handbook*, Mark, J. E., Ed. Springer New York: New York, NY, 2007; pp 867-887.
105. Loan, L., Peroxide crosslinking reactions of polymers. *Pure and Applied Chemistry* **1972**, *30* (1-2), 173-180.
106. Charlesby, A.; Pinner, S. H., Analysis of the Solubility Behaviour of Irradiated Polyethylene and Other Polymers. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1959**, *249* (1258), 367-386.
107. Triacca, V. J.; Gloor, P. E.; Zhu, S.; Hrymak, A. N.; Hamielec, A. E., Free radical degradation of polypropylene: Random chain scission. *Polymer Engineering & Science* **1993**, *33* (8), 445-454.
108. De Rosa, C.; Auriemma, F.; Ruiz de Ballesteros, O., The Role of Crystals in the Elasticity of Semicrystalline Thermoplastic Elastomers. *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (15), 3523-3530.
109. De Rosa, C.; Auriemma, F.; de Ballesteros, O. R., Influence of the stereoregularity on the crystallization of the trans planar mesomorphic form of syndiotactic polypropylene. *Polymer* **2001**, *42* (24), 9729-9734.
110. Vittoria; Guadagno, L.; Comotti, A.; Simonutti, R.; Auriemma, F.; De Rosa, C., Mesomorphic Form of Syndiotactic Polypropylene. *Macromolecules* **2000**, *33* (16), 6200-6204.

111. Guner, P. T.; Miko, A.; Schweinberger, F. F.; Demirel, A. L., Self-assembled poly(2-ethyl-2-oxazoline) fibers in aqueous solutions. *Polymer Chemistry* **2012**, *3* (2), 322-324.
112. Dirix, Y.; Jagt, H.; Hikmet, R.; Bastiaansen, C., Scattering birefringence polarizers based on oriented blends of poly(ethylene terephthalate) and core-shell particles. *Journal of Applied Physics* **1998**, *83* (6), 2927-2933.
113. Papadopoulou, C. P.; Kalfoglou, N. K., Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/PP blends: their mechanical, thermal and morphology characterization. *Polymer* **2000**, *41* (7), 2543-2555.
114. Van de Velde, K.; Kiekens, P., Thermoplastic polymers: overview of several properties and their consequences in flax fibre reinforced composites. *Polymer Testing* **2001**, *20* (8), 885-893.
115. Rozanski, A.; Monasse, B.; Szkudlarek, E.; Pawlak, A.; Piorkowska, E.; Galeski, A.; Haudin, J. M., Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene based nanocomposites with montmorillonite. *European Polymer Journal* **2009**, *45* (1), 88-101.
116. Supaphol, P., Crystallization and melting behavior in syndiotactic polypropylene: Origin of multiple melting phenomenon. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *82* (5), 1083-1097.
117. Bockhorn, H.; Hornung, A.; Hornung, U.; Weichmann, J., Kinetic study on the non-catalysed and catalysed degradation of polyamide 6 with isothermal and dynamic methods. *Thermochimica Acta* **1999**, *337* (1), 97-110.
118. Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel, P., *Thermal analysis of plastics : theory and practice*. 2004.
119. Starkweather, H. W.; Zoller, P.; Jones, G. A., The heat of fusion of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1983**, *21* (2), 295-299.
120. Cheng, S. Z. D.; Pan, R.; Wunderlich, B., Thermal analysis of poly(butylene terephthalate) for heat capacity, rigid-amorphous content, and transition behavior. *Die Makromolekulare Chemie* **1988**, *189* (10), 2443-2458.
121. Krigbaum, W. R.; Uematsu, I., Heat and entropy of fusion of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1965**, *3* (2), 767-776.

122. Starkweather Jr, H. W.; Jones, G. A., The heat of fusion of polybutene-1. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1986**, *24* (7), 1509-1514.
123. Illers, V. K. H.; Haberkorn, H., Schmelzverhalten, struktur und kristallinität von 6-polyamid. *Die Makromolekulare Chemie* **1971**, *142* (1), 31-67.
124. Inoue, M., Studies on crystallization of high polymers by differential thermal analysis. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1963**, *1* (8), 2697-2709.
125. Maynard, J. T.; Mochel, W. E., The Structure of Neoprene. VI. Crystallization. *Rubber Chemistry and Technology* **1954**, *27* (3), 634-647.
126. Mooney, M., A Theory of Large Elastic Deformation. *Journal of Applied Physics* **1940**, *11* (9), 582-592.
127. Rivlin, R. S., Large Elastic Deformations of Isotropic Materials. IV. Further Developments of the General Theory. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1948**, *241* (835), 379-397.
128. Mullins, L., Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanizates. Part IV. Stress-strain behavior at large extensions. *Journal of Applied Polymer Science* **1959**, *2* (6), 257-263.
129. Flory, P. J., Network Structure and the Elastic Properties of Vulcanized Rubber. *Chemical Reviews* **1944**, *35* (1), 51-75.
130. Zoller, P. B., Peter, Pressure-volume-temperature relationships of solid and molten poly(ethylene terephthalate). *Journal of Macromolecular Science, Part B* **1980**, *18* (3), 555-568.
131. Zoller, P., Pressure-volume-temperature relationships of solid and molten polypropylene and poly(butene-1). *Journal of Applied Polymer Science* **1979**, *23* (4), 1057-1061.
132. Wang, Y. Z.; Chia, W. J.; Hsieh, K. H.; Tseng, H. C., Specific volume of molten thermoplastic polymer composite at high pressure. *Journal of Applied Polymer Science* **1992**, *44* (10), 1731-1736.
133. Kim, C. K.; Paul, D. R., Interaction parameters for blends containing polycarbonates: 2. Tetramethyl bisphenol A polycarbonate-styrene copolymers. *Polymer* **1992**, *33* (10), 2089-2102.

134. Maldonado-Santoyo, M.; Ortíz-Estrada, C.; Luna-Bárcenas, G.; Sanchez, I. C.; Cesteros, L. C.; Katime, I.; Nuño-Donlucas, S. M., Miscibility behavior and hydrogen bonding in blends of poly(vinyl phenyl ketone hydrogenated) and poly(2-ethyl-2-oxazoline). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2004**, *42* (4), 636-645.
135. Bhushan, B.; Mokashi, P. S.; Ma, T., A technique to measure Poisson's ratio of ultrathin polymeric films using atomic force microscopy. *Review of Scientific Instruments* **2003**, *74* (2), 1043-1047.
136. Chevalier, L.; Linhone, C.; Regnier, G., Induced crystallinity during stretch-blow moulding process and its influence on mechanical strength of poly(ethylene terephthalate) bottles. *Plastics, Rubber and Composites* **1999**, *28* (8), 393-400.
137. Wilson, I.; Cunningham, A.; Ward, I. M., The determination of Poisson's ratio compliances for polyethylene terephthalate sheets using a Michelson interferometer. *Journal of Materials Science* **1976**, *11* (12), 2181-2188.
138. Lu, H.; Zhang, X.; Knauss, W. G., Uniaxial, shear, and poisson relaxation and their conversion to bulk relaxation: Studies on poly(methyl methacrylate). *Polymer Engineering & Science* **1997**, *37* (6), 1053-1064.
139. Greaves, G. N.; Greer, A. L.; Lakes, R. S.; Rouxel, T., Poisson's ratio and modern materials. *Nat Mater* **2011**, *10* (11), 823-837.
140. Hering, E.; Martin, R.; Stohrer, M., *Physik für Ingenieure*. Springer Berlin Heidelberg: 2013.
141. Dietrich, E.; Schulze, A., *Eignungsnachweis von Prüfprozessen: Prüfmittelfähigkeit und Messunsicherheit im aktuellen Normenumfeld*. Hanser: 2007.
142. Bragg, W. H.; Bragg, W. L., The Reflection of X-rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **1913**, *88* (605), 428-438.
143. Massa, W., *Kristallstrukturbestimmung*. Vieweg+Teubner Verlag: 2011.
144. Alexander, L. E., *X-ray diffraction methods in polymer science*. Wiley-Interscience: New York, 1969; p xv, 582 p.
145. Klug, H. P.; Alexander, L. E., *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. Wiley: 1974.

146. Scherrer, P., Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1912; pp 387-409.
147. De Rosa, C.; Auriemma, F.; Corradini, P., Crystal Structure of Form I of Syndiotactic Polypropylene. *Macromolecules* **1996**, *29* (23), 7452-7459.
148. Jones, A. T.; Aizlewood, J. M.; Beckett, D. R., Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Die Makromolekulare Chemie* **1964**, *75* (1), 134-158.
149. Chatani, Y.; Maruyama, H.; Noguchi, K.; Asanuma, T.; Shiomura, T., Crystal structure of the planar zigzag form of syndiotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters* **1990**, *28* (13), 393-398.
150. de P. Daubeny, R.; Bunn, C. W., The Crystal Structure of Polyethylene Terephthalate. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1954**, *226* (1167), 531-542.
151. Mencik, Z., The crystal structure of poly(tetramethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1975**, *13* (11), 2173-2181.
152. Song, K., Formation of polymorphic structure and its influences on properties in uniaxially stretched polybutylene terephthalate films. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *78* (2), 412-423.
153. Konishi, T.; Miyamoto, Y., Smectic structure and glass transition in poly(butylene terephthalate). *Polym J* **2010**, *42* (4), 349-353.
154. Wilchinsky, Z. W., On Crystal Orientation in Polycrystalline Materials. *Journal of Applied Physics* **1959**, *30* (5), 792-792.
155. Goschel, U.; Deutscher, K.; Abetz, V., Wide-Angle X-Ray-Scattering Studies Using an Area Detector - Crystallite Orientation in Semicrystalline Pet Structures. *Polymer* **1996**, *37* (1), 1-6.
156. Höher, R., *Neuartige Formgedächtnispolymere durch Vernetzung von Hochpolymeren*. Dr. Hut Verlag: 2015; Vol. 1, p 171.
157. Fakirov, S., *Handbook of thermoplastic polyesters: homopolymers, copolymers, blends, and composites*. Wiley-VCH: 2002.

158. Jabarin, S. A., Crystallization kinetics of polyethylene terephthalate. I. Isothermal crystallization from the melt. *Journal of Applied Polymer Science* **1987**, *34* (1), 85-96.
159. Bikiaris, D.; Karavelidis, V.; Karayannidis, G., A New Approach to Prepare Poly(ethylene terephthalate)/Silica Nanocomposites with Increased Molecular Weight and Fully Adjustable Branching or Crosslinking by SSP. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27* (15), 1199-1205.
160. Lacoste, J. F.; Bounor-Legaré, V.; Joubert, C.; Llauro, M. F.; Monnet, C.; Cassagnau, P.; Michel, A., Crosslinking of PET through solid state functionalization with alkoxy silane derivatives. *Polymer* **2007**, *48* (16), 4615-4627.
161. Yun, D.-W.; Jang, J., Acetophenone-assisted main-chain photocrosslinking of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, *131* (2), n/a-n/a.
162. Al-AbdulRazzak, S.; Lofgren, E. A.; Jabarin, S. A., End-group determination in poly(ethylene terephthalate) by infrared spectroscopy. *Polymer International* **2002**, *51* (2), 174-182.
163. Urbanski, J., *Handbook of: Analysis of Synthetic Polymers and Plastics*. Horwood: 1977.
164. Lacoste, J. F.; Bounor-Legaré, V.; Llauro, M. F.; Monnet, C.; Cassagnau, P.; Michel, A., Functionalization of poly(ethylene terephthalate) in the melt state: Chemical and rheological aspects. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43* (11), 2207-2223.
165. Nguyen, Q. T.; Japon, S.; Luciani, A.; Leterrier, Y.; Månson, J.-A. E., Molecular characterization and rheological properties of modified poly(ethylene terephthalate) obtained by reactive extrusion. *Polymer Engineering & Science* **2001**, *41* (8), 1299-1309.
166. Raidt, T. Synthese und Charakterisierung von kristallisationsinhibierten Formgedächtnispolymeren, Diplomarbeit, TU-Dortmund. 2014.
167. Han, W. H.; Horka, F.; Mckenna, G. B., Mechanical and Swelling Behaviors of Rubber: A Comparison of Some Molecular Models with Experiment. *Mathematics and Mechanics of Solids* **1999**, *4* (2), 139-167.
168. Kuhn, W., Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen. *Kolloid-Zeitschrift* **1934**, *68* (1), 2-15.

169. Kuhn, W., Beziehungen zwischen Molekülgröße, statistischer Molekülgestalt und elastischen Eigenschaften hochpolymerer Stoffe. *Kolloid-Zeitschrift* **1936**, 76 (3), 258-271.
170. Cail, J. I.; Stepto, R. F. T., Molecular modelling of the elastic behaviour of poly(ethylene terephthalate) network chains. *Polymer* **2003**, 44 (19), 6077-6087.
171. Roberge, M.; Prud'homme, R. E.; Brisson, J., Molecular modelling of the uniaxial deformation of amorphous polyethylene terephthalate. *Polymer* **2004**, 45 (4), 1401-1411.
172. Roland, C. M.; Sonnenschein, M. F., The onset of orientational crystallization in poly(ethylene terephthalate) during low temperature drawing. *Polymer Engineering & Science* **1991**, 31 (19), 1434-1439.
173. Kuhn, W.; Grün, F., Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe. *Kolloid-Zeitschrift* **1942**, 101 (3), 248-271.
174. Tervoort, T. A.; Govaert, L. E., Strain-hardening behavior of polycarbonate in the glassy state. *Journal of Rheology* **2000**, 44 (6), 1263-1277.
175. Jabarin, S. A., Strain-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Engineering & Science* **1992**, 32 (18), 1341-1349.
176. Ward, I. M.; Sweeney, J., Rubber-Like Elasticity. In *Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, Ltd: 2012; pp 61-85.
177. Tosaka, M.; Murakami, S.; Poompradub, S.; Kohjiya, S.; Ikeda, Y.; Toki, S.; Sics, I.; Hsiao, B. S., Orientation and Crystallization of Natural Rubber Network As Revealed by WAXD Using Synchrotron Radiation. *Macromolecules* **2004**, 37 (9), 3299-3309.
178. Quitmann, D.; Reinders, F. M.; Heuwers, B.; Katzenberg, F.; Tiller, J. C., Programming of Shape Memory Natural Rubber for Near-Discrete Shape Transitions. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7 (3), 1486-1490.
179. Kong, Y.; Hay, J. N., Multiple melting behaviour of poly(ethylene terephthalate). *Polymer* **2003**, 44 (3), 623-633.
180. Bates, S.; Zografis, G.; Engers, D.; Morris, K.; Crowley, K.; Newman, A., Analysis of Amorphous and Nanocrystalline Solids from Their X-Ray Diffraction Patterns. *Pharmaceutical Research* **2006**, 23 (10), 2333-2349.

181. Kmetty, Á.; Bárány, T.; Karger-Kocsis, J., Self-reinforced polymeric materials: A review. *Progress in Polymer Science* **2010**, *35* (10), 1288-1310.
182. Kamdar, A. R.; Ayyer, R. K.; Poon, B. C.; Marchand, G. R.; Hiltner, A.; Baer, E., Effect of tie-layer thickness on the adhesion of ethylene-octene copolymers to polypropylene. *Polymer* **2009**, *50* (14), 3319-3328.
183. Chan, C.; Thomas, S.; Joy, J.; Pothan, L. A.; Maria, H., *Natural Rubber Materials: Volume 2: Composites and Nanocomposites*. Royal Society of Chemistry: 2013.
184. Kalpakjian, S.; Schmid, S. R.; Werner, E., *Werkstofftechnik*. Pearson Studium: 2011.
185. Tashiro, K.; Nakai, Y.; Kobayashi, M.; Tadokoro, H., Solid-State Transition of Poly(butylene terephthalate) Induced by Mechanical Deformation. *Macromolecules* **1980**, *13* (1), 137-145.
186. Petermann, J.; Kluge, W.; Gleiter, H., Electron microscopic investigation of the molecular mechanism of plastic deformation of polyethylene and isotactic polystyrene crystals. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1979**, *17* (6), 1043-1051.
187. Sun, T.; Pereira, J.; Porter, R. S., Crystallization kinetics for poly(ethylene terephthalate) oriented by solid-state coextrusion. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1984**, *22* (7), 1163-1171.
188. Brody, H., Tensile properties of drawn polyethylene terephthalate fibers compared with fibers spun at high windup speeds. *Journal of Applied Polymer Science* **1979**, *24* (1), 301-303.
189. K. Bagdi, K. M., I. Sajó, B. Pukánszky, Specific interactions, structure and properties in segmented polyurethane elastomers. *EXPRESS Polymer Letters* **2011**, *5* (5), 417-427.
190. Sheth, J. P.; Xu, J.; Wilkes, G. L., Solid state structure-property behavior of semicrystalline poly(ether-block-amide) PEBA[®] thermoplastic elastomers. *Polymer* **2003**, *44* (3), 743-756.
191. Jacob, G. C.; Fellers, J. F.; Simunovic, S.; Starbuck, J. M., Energy Absorption in Polymer Composites for Automotive Crashworthiness. *Journal of Composite Materials* **2002**, *36* (7), 813-850.
192. Rusch, K. C., Energy-absorbing characteristics of foamed polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **1970**, *14* (6), 1433-1447.

193. De Rosa, C.; Auriemma, F., *Crystals and Crystallinity in Polymers: Diffraction Analysis of Ordered and Disordered Crystals*. Wiley: 2013.
194. Kauffman, G. B., History of polyolefins: the world's most widely used polymers (Seymour, Raymond S.; Cheng, Tai Eds.). *Journal of Chemical Education* **1986**, 63 (7), A181.
195. Brückner, S.; Meille, S. V.; Petraccone, V.; Pirozzi, B., Polymorphism in isotactic polypropylene. *Progress in Polymer Science* **1991**, 16 (2), 361-404.
196. Kopp, S.; Wittmann, J. C.; Lotz, B., Epitaxy and Crystal Polymorphism of Isotactic Polybutene-1. In *Crystallization of Polymers*, Dosière, M., Ed. Springer Netherlands: Dordrecht, 1993; pp 625-629.
197. Chodák, I.; Lazár, M., Peroxide-initiated crosslinking of polypropylene in the presence of p-benzoquinone. *Journal of Applied Polymer Science* **1986**, 32 (6), 5431-5437.
198. Chodák, I.; Lazár, M.; Čapla, M., Crosslinking of polypropylene initiated by peroxide in the presence of thiourea as a coagent. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1991**, 29 (4), 581-583.
199. Gao, J.; Lu, Y.; Wei, G.; Zhang, X.; Liu, Y.; Qiao, J., Effect of radiation on the crosslinking and branching of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 85 (8), 1758-1764.
200. Chaudhary, B. I.; Sengupta, S. S.; Cogen, J. M.; Curto, M., Silane grafting and moisture crosslinking of polypropylene. *Polymer Engineering & Science* **2011**, 51 (2), 237-246.
201. Khunova, V.; Sain, M. M.; Brunovska, Z., Studies on the Effect of Reactive Polypropylene on the Properties of Filled Polyolefin Composites. Part 3. Effect of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene on the Nature of Polyolefin Matrix. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **1993**, 32 (4), 311-320.
202. Khunova, V.; Sain, M. M.; Simek, I., Studies on the Effect of Reactive Polypropylene on the Properties of Filled Polyolefin Composites. Part 2. Optimization of Product Composition and Mechanical Properties of Modified Polypropylene Composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **1993**, 32 (4), 299-309.
203. Karian, H., *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded*. Taylor & Francis: 2003.

204. Fujiyama, M.; Wakino, T.; Wachi, H.; Tani, K., Removal of Unreacted Maleic Anhydride by Heat Treatment in Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene in Molten State by Use of Screw Extruder. *KOBUNSHI RONBUNSHU* **1992**, *49* (2), 97-104.

205. Fujiyama, M.; Wakino, T.; Wachi, H.; Tani, K., Preliminary Experiments of Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene in Molten State by Use of Screw Extruder. *KOBUNSHI RONBUNSHU* **1992**, *49* (2), 87-95.

206. Hu, G.-H.; Flat, J.-J.; Lambla, M., Exchange and free radical grafting reactions in reactive extrusion. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **1993**, *75* (1), 137-157.

207. Matějka, L.; Lövy, J.; Pokorný, S.; Bouchal, K.; Dušek, K., Curing epoxy resins with anhydrides. Model reactions and reaction mechanism. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1983**, *21* (10), 2873-2885.

208. Moore, C. G.; Watson, A. A., Structural characterization of vulcanizates. Part III. The cis-1,4-polyisoprene tetramethylthiuram disulfide–zinc oxide system. *Journal of Applied Polymer Science* **1964**, *8* (2), 581-602.

209. Shi, D.; Yang, J.; Yao, Z.; Wang, Y.; Huang, H.; Jing, W.; Yin, J.; Costa, G., Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting. *Polymer* **2001**, *42* (13), 5549-5557.

210. Exxon Mobil, Exxelor PO 1020 Produktdatenblatt, <http://exxonmobil-chemical.ides.com/en-US/ds243881/Exxelor%E2%84%A2%20PO%201020.aspx?I=74710&U=0>, letzter Zugriff: 22.06.2017. Exxon Mobil: 2012.

211. Machado, A. V.; Covas, J. A.; van Duin, M., Effect of polyolefin structure on maleic anhydride grafting. *Polymer* **2001**, *42* (8), 3649-3655.

212. Dassaud, J. P.; Gallot, B.; Guyot, A.; Spitz, R.; Beutemps, J. P.; Williams, C.; Bourgaux, C.; Eisenberg, A., Sulfonated polypropylene ionomers. *Polymers for Advanced Technologies* **1994**, *5* (2), 79-89.

213. Fujiyama, M.; Kondou, M.; Ayama, K.; Inata, H., Rheological properties of ionically and covalently crosslinked polypropylene-type thermoplastic elastomers. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *85* (4), 762-773.

214. Landoll, L. M.; Breslow, D. S., Polypropylene ionomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1989**, *27* (7), 2189-2201.

215. Li, Y.; Yao, Z.; Chen, Z.-h.; Qiu, S.-l.; Zeng, C.; Cao, K., High melt strength polypropylene by ionic modification: Preparation, rheological properties and foaming behaviors. *Polymer* **2015**, *70*, 207-214.
216. Minoura, Y.; Ueda, M.; Mizunuma, S.; Oba, M., The reaction of polypropylene with maleic anhydride. *Journal of Applied Polymer Science* **1969**, *13* (8), 1625-1640.
217. Antony, P.; De, S. K., Ionomeric polyblends of zinc salts of maleated EPDM rubber and poly(ethylene-co-acrylic acid). I. Effect of blend ratio. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *71* (8), 1247-1256.
218. Ghosh, S. K.; De, P. P.; Khastgir, D.; De, S. K., Ionic thermoplastic elastomer based on the zinc salt of sulfonated maleated EPDM rubber. I. Effect of zinc stearate on melt-flow behavior, and dynamic mechanical, dielectric, and physical properties. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *78* (4), 743-750.
219. van der Mee, M. A. J.; l'Abée, R. M. A.; Portale, G.; Goossens, J. G. P.; van Duin, M., Synthesis, Structure, and Properties of Ionic Thermoplastic Elastomers Based on Maleated Ethylene/Propylene Copolymers. *Macromolecules* **2008**, *41* (14), 5493-5501.
220. Antony, P.; De, S. K., The effect of zinc stearate on melt-processable ionomeric blends based on zinc salts of maleated high-density polyethylene and maleated EPDM rubber. *Polymer* **1999**, *40* (6), 1487-1493.
221. Duvdevani, I.; Lundberg, R. D.; Wood-Cordova, C.; Wilkes, G. L., Modification of Ionic Associations by Crystalline Polar Additives. In *Coulombic Interactions in Macromolecular Systems*, American Chemical Society: 1986; Vol. 302, pp 184-200.
222. Raidt, T.; Hoehner, R.; Meuris, M.; Katzenberg, F.; Tiller, J. C., Ionically Cross-Linked Shape Memory Polypropylene. *Macromolecules* **2016**, *49* (18), 6918-6927.
223. Anton Airinei, M. H., Daniel Timpu and Daniela Maria Stelescu, New Thermoplastic Ionic Elastomers Based on MA-g-EPDM with Advanced Characteristics. *InTech* **2012**, 371-398.
224. Hoehner, R.; Raidt, T.; Katzenberg, F.; Tiller, J. C., Heating Rate Sensitive Multi-Shape Memory Polypropylene: A Predictive Material. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8* (22), 13684-13687.
225. Hu, W. G.; Schmidt-Rohr, K., Polymer ultradrawability: the crucial role of α -relaxation chain mobility in the crystallites. *Acta Polymerica* **1999**, *50* (8), 271-285.

226. Kang, J.; Miyoshi, T., Two Chain-Packing Transformations and Their Effects on the Molecular Dynamics and Thermal Properties of α -Form Isotactic Poly(propylene) under Hot Drawing: A Solid-State NMR Study. *Macromolecules* **2014**, *47* (9), 2993-3004.
227. Cooper, W., Copolymers of butadiene and unsaturated acids: Crosslinking by metal oxides. *Journal of Polymer Science* **1958**, *28* (116), 195-206.
228. Datta, P.; Guha, C.; Sarkhel, G., Effect of Na-ionomer on dynamic rheological, dynamic mechanical and creep properties of acrylonitrile styrene acrylate (ASA)/Na+1 poly (ethylene-co-methacrylic acid) ionomer blend. *Polymers for Advanced Technologies* **2014**, *25* (12), 1454-1463.
229. Datta, P.; Guha, C.; Sarkhel, G., Thermal, dynamic mechanical, and creep behavior of carbon nanotube reinforced ASA/Na-ionomer blend. *Polymers for Advanced Technologies* **2015**, *26* (10), 1294-1301.
230. Zhao, X.; Huebsch, N.; Mooney, D. J.; Suo, Z., Stress-relaxation behavior in gels with ionic and covalent crosslinks. *Journal of Applied Physics* **2010**, *107* (6), 063509.
231. Chen, L. M.; Shen, K., Biaxial self-reinforcement of isotactic polypropylene prepared in uniaxial oscillating stress field by injection molding. I. Processing conditions and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *78* (11), 1906-1910.
232. Raidt, T.; Hoehner, R.; Katzenberg, F.; Tiller, J. C., Multiaxial Reinforcement of Cross-Linked Isotactic Poly(propylene) upon Uniaxial Stretching. *Macromolecular Materials and Engineering* **2017**, *302* (1), 1600308-n/a.
233. Tang, J.; Wang, Y.; Liu, H.; Belfiore, L. A., Effects of organic nucleating agents and zinc oxide nanoparticles on isotactic polypropylene crystallization. *Polymer* **2004**, *45* (7), 2081-2091.
234. Meinel, G.; Morosoff, N.; Peterlin, A., Plastic deformation of polyethylene. I. Change of morphology during drawing of polyethylene of high density. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* **1970**, *8* (10), 1723-1740.
235. Danusso, F.; Gianotti, G., The three polymorphs of isotactic polybutene-1 : Dilatometric and thermodynamic fusion properties. *Die Makromolekulare Chemie* **1963**, *61* (1), 139-156.
236. Ma, L.; Zhao, J.; Wang, X.; Chen, M.; Liang, Y.; Wang, Z.; Yu, Z.; Hedden, R. C., Effects of carbon black nanoparticles on two-way reversible shape memory in crosslinked polyethylene. *Polymer* **2015**, *56*, 490-497.

237. Gurato, G.; Fichera, A.; Grandi, F. Z.; Zannetti, R.; Canal, P., Crystallinity and polymorphism of 6-polyamide. *Die Makromolekulare Chemie* **1974**, *175* (3), 953-975.
238. Sasaki, T., Notes on the polymorphism in nylon 11. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1965**, *3* (7), 557-560.
239. Northolt, M. G.; Tabor, B. J.; van Aartsen, J. J., Polymorphism in nylon 12. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* **1972**, *10* (1), 191-192.
240. Colclough, M. L.; Baker, R., Polymorphism in nylon 66. *Journal of Materials Science* **1978**, *13* (12), 2531-2540.
241. Liu, Y.; Cui, L.; Guan, F.; Gao, Y.; Hedin, N. E.; Zhu, L.; Fong, H., Crystalline Morphology and Polymorphic Phase Transitions in Electrospun Nylon-6 Nanofibers. *Macromolecules* **2007**, *40* (17), 6283-6290.
242. Wu, G.; Yano, O.; Soen, T., Dielectric and Piezoelectric Properties of Nylon 9 and Nylon 11. *Polym J* **1986**, *18* (1), 51-61.
243. Kumamaru, F.; Oono, T.; Kajiyama, T.; Suehiro, K.; Takayanagi, M., Epitaxial crystallization of nylon 6 cast from solution on the surface of poly(p-phenylene terephthalamide) filament. *Polymer Composites* **1983**, *4* (2), 135-140.
244. Seth, K. K.; Kempster, C. J. E., Observations of trimodal crystal texture in polypropylene blended with nylon 11. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* **1977**, *58* (1), 297-310.
245. Porubská, M.; Szöllös, O.; Janigová, I.; Jomová, K.; Chodák, I., Crosslinking of polyamide-6 initiated by proton beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* **2017**, *133*, 52-57.
246. Trigo-López, M.; Barrio-Manso, J. L.; Serna, F.; García, F. C.; García, J. M., Crosslinked Aromatic Polyamides: A Further Step in High-Performance Materials. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, *214* (19), 2223-2231.
247. Liu, Y.-L.; Chen, Y.-W., Thermally Reversible Cross-Linked Polyamides with High Toughness and Self-Repairing Ability from Maleimide- and Furan-Functionalized Aromatic Polyamides. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208* (2), 224-232.
248. Knott, J.; Rossbach, V., Determination of the amino end groups in polyamide 6 and 6,6 with ninhydrin. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1980**, *86* (1), 203-213.

249. Shechter, L.; Wynstra, J.; Kurkcy, R. P., Glycidyl Ether Reactions with Amines. *Industrial & Engineering Chemistry* **1956**, *48* (1), 94-97.
250. Garton, A.; Daly, J. H., The crosslinking of epoxy resins at interfaces. II. At an aromatic polyamide surface. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1985**, *23* (4), 1031-1041.
251. Lin, P.; Clash, C.; Pearce, E. M.; Kwei, T. K.; Aponte, M. A., Solubility and miscibility of poly(ethyl oxazoline). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1988**, *26* (3), 603-619.
252. Ismail Ghasemi, J. M., The Effect of Co-agent on the Peroxide Crosslinking of LDPE. *IRANIAN POLYMER JOURNAL* **2003**, *12* (2), 119-125.
253. Rytlewski, P.; Malinowski, R.; Moraczewski, K.; Żenkiewicz, M., Influence of some crosslinking agents on thermal and mechanical properties of electron beam irradiated polylactide. *Radiation Physics and Chemistry* **2010**, *79* (10), 1052-1057.
254. Inoue, K.; Hoshino, S., Effect of molecular orientation on the swelling of nylon 6. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1977**, *15* (8), 1363-1378.
255. Ikeda-Fukazawa, T.; Ikeda, N.; Tabata, M.; Hattori, M.; Aizawa, M.; Yunoki, S.; Sekine, Y., Effects of crosslinker density on the polymer network structure in poly-N,N-dimethylacrylamide hydrogels. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2013**, *51* (13), 1017-1027.
256. Wypych, G., *Handbook of Polymers*. Elsevier Science: 2016.
257. Nishi, T.; Wang, T. T., Melting Point Depression and Kinetic Effects of Cooling on Crystallization in Poly(vinylidene fluoride)-Poly(methyl methacrylate) Mixtures. *Macromolecules* **1975**, *8* (6), 909-915.
258. Chiou, J. S.; Barlow, J. W.; Paul, D. R., Miscibility of bisphenol-A polycarbonate with poly(methyl methacrylate). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1987**, *25* (7), 1459-1471.
259. Parmer, J. F.; Dickinson, L. C.; Chien, J. C. W.; Porter, R. S., Miscibility of polymethacrylate/poly(vinyl chloride) blends. *Macromolecules* **1989**, *22* (3), 1078-1083.
260. Zhang, G.; Zhang, J.; Wang, S.; Shen, D., Miscibility and phase structure of binary blends of polylactide and poly(methyl methacrylate). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2003**, *41* (1), 23-30.

261. Sasaki, H.; Kanti Bala, P.; Yoshida, H.; Ito, E., Miscibility of PVDF/PMMA blends examined by crystallization dynamics. *Polymer* **1995**, *36* (25), 4805-4810.
262. Améduri, B.; Boutevin, B.; Czub, P.; Penczek, P.; Pielichowski, J.; Rodríguez-Pérez, M. A.; Taguet, A.; Abe, A.; Dus̆ek, K.; Kobayashi, S., *Crosslinking in Materials Science: Technical Applications*. Springer Berlin Heidelberg: 2005.
263. Hoehner, R.; Raidt, T.; Novak, N.; Katzenberg, F.; Tiller, J. C., Shape-Memory PVDF Exhibiting Switchable Piezoelectricity. *Macromolecular Rapid Communications* **2015**, *36* (23), 2042-2046.
264. Pavlinec, J.; Lazar, M., Cross-linking of poly(methyl methacrylate) by aminolysis of ester functions with diamines. *Journal of Applied Polymer Science* **1995**, *55* (1), 39-45.
265. Jr., T. G. F.; Flory, P. J., Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight. *Journal of Applied Physics* **1950**, *21* (6), 581-591.
266. Zhang, P.; Huang, G.; Qu, L.; Nie, Y.; Weng, G.; Wu, J., Strain-induced crystallization behavior of polychloroprene rubber. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *121* (1), 37-42.
267. Johnson, P. R., Polychloroprene Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* **1976**, *49* (3), 650-702.
268. Blackley, D. C., *Synthetic Rubbers: Their Chemistry and Technology: Their chemistry and technology*. Springer Netherlands: 2012.
269. Facio, A. C.; Galindo, A. S.; Cepeda, L. F.; López, L. L.; de León-Gómez, R. D., Thermal Degradation of Synthetic Rubber Nanocomposites. In *Thermal Degradation of Polymer Blends, Composites and Nanocomposites*, Visakh, P. M.; Arao, Y., Eds. Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 157-191.
270. Brüning, K.; Schneider, K.; Roth, S. V.; Heinrich, G., Kinetics of Strain-Induced Crystallization in Natural Rubber Studied by WAXD: Dynamic and Impact Tensile Experiments. *Macromolecules* **2012**, *45* (19), 7914-7919.
271. Schwarzl, F. R., *Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*. Springer Berlin Heidelberg: 1990.
272. Gosline, J. M.; DeMont, M. E.; Denny, M. W., The structure and properties of spider silk. *Endeavour* **1986**, *10* (1), 37-43.

273. Govaert, L. E.; Bastiaansen, C. W. M.; Leblans, P. J. R., Stress-strain analysis of oriented polyethylene. *Polymer* **1993**, *34* (3), 534-540.
274. Morye, S. S.; Hine, P. J.; Duckett, R. A.; Carr, D. J.; Ward, I. M., Modelling of the energy absorption by polymer composites upon ballistic impact. *Composites Science and Technology* **2000**, *60* (14), 2631-2642.
275. Sirichaisit, J.; Young, R. J.; Vollrath, F., Molecular deformation in spider dragline silk subjected to stress. *Polymer*. **2000**, *41* (3), 1223.
276. Smith, B. L.; Schaffer, T. E.; Viani, M.; Thompson, J. B.; Frederick, N. A.; Kindt, J.; Belcher, A.; Stucky, G. D.; Morse, D. E.; Hansma, P. K., Molecular mechanistic origin of the toughness of natural adhesives, fibres and composites. *Nature* **1999**, *399* (6738), 761-763.
277. Yang, H. H., *Aromatic high-strength fibers*. Wiley: 1989.
278. Young, R. J., Monitoring Deformation Processes in High-performance Fibres using Raman Spectroscopy. *The Journal of The Textile Institute* **1995**, *86* (2), 360-381.
279. Scheibel, T., Spider silks: recombinant synthesis, assembly, spinning, and engineering of synthetic proteins. *Microbial Cell Factories* **2004**, *3*, 14-14.
280. Hinman, M. B.; Jones, J. A.; Lewis, R. V., Synthetic spider silk: a modular fiber. *Trends in Biotechnology* **2000**, *18* (9), 374-379.
281. O'Brien, J. P.; Fahnstock, S. R.; Termonia, Y.; Gardner, K. H., Nylons from Nature: Synthetic Analogs to Spider Silk. *Advanced Materials* **1998**, *10* (15), 1185-1195.
282. Elices, M.; Guinea, G. V.; Plaza, G. R.; Karatzas, C.; Riekkel, C.; Agulló-Rueda, F.; Daza, R.; Pérez-Rigueiro, J., Bioinspired Fibers Follow the Track of Natural Spider Silk. *Macromolecules* **2011**, *44* (5), 1166-1176.
283. Xu, H.-T.; Fan, B.-L.; Yu, S.-Y.; Huang, Y.-H.; Zhao, Z.-H.; Lian, Z.-X.; Dai, Y.-P.; Wang, L.-L.; Liu, Z.-L.; Fei, J.; Li, N., Construct Synthetic Gene Encoding Artificial Spider Dragline Silk Protein and its Expression in Milk of Transgenic Mice. *Animal Biotechnology* **2007**, *18* (1), 1-12.
284. Huemmerich, D.; Scheibel, T.; Vollrath, F.; Cohen, S.; Gat, U.; Ittah, S., Novel Assembly Properties of Recombinant Spider Dragline Silk Proteins. *Current Biology* **2004**, *14* (22), 2070-2074.

285. Warnet, L.; Reed, P. E., Falling Weight Impact Testing Principles. In *Mechanical Properties and Testing of Polymers: An A-Z Reference*, Swallowe, G. M., Ed. Springer Netherlands: Dordrecht, 1999; pp 66-70.
286. Basler, M.; Tipler, P. A.; Dohmen, R.; Mosca, G.; Heinisch, C.; Schleitzer, A.; Zillgitt, M.; Wagner, J.; Kommer, C., *Physik: für Wissenschaftler und Ingenieure*. Springer Berlin Heidelberg: 2014.
287. Keller, A.; Ungar, G., Radiation effects and crystallinity in polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry (1977)* **1983**, 22 (1), 155-181.
288. Han, D. H.; Shin, S.-H.; Petrov, S., Crosslinking and degradation of polypropylene by electron beam irradiation in the presence of trifunctional monomers. *Radiation Physics and Chemistry* **2004**, 69 (3), 239-244.
289. Krumova, M.; López, D.; Benavente, R.; Mijangos, C.; Pereña, J. M., Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol). *Polymer* **2000**, 41 (26), 9265-9272.
290. Yang, S.-l.; Wu, Z.-H.; Yang, W.; Yang, M.-B., Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA). *Polymer Testing* **2008**, 27 (8), 957-963.
291. A. Menyhárd, P. S., Zs. László, H. M. Fekete, Á. O. Mester, Zs. Horváth, Gy. Vörös,; J. Varga, J. M., Direct correlation between modulus and the crystalline structure in isotactic polypropylene. *eXPRESS Polymer Letters* **2015**, 9 (3), 308-320.
292. Gupta, V. B.; Bashir, Z., PET Fibers, Films, and Bottles: Sections 5–7. In *Handbook of Thermoplastic Polyesters*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2005; pp 362-388.
293. Thistlethwaite, T.; Jakeways, R.; Ward, I. M., The crystal modulus and structure of oriented poly(ethylene terephthalate). *Polymer* **1988**, 29 (1), 61-69.
294. Wu, G.; Cuculo, J. A., Preparation of high performance PET fiber by solution spinning technique. *Journal of Applied Polymer Science* **1995**, 56 (7), 869-875.
295. Govaert, L. E.; Peijs, T., Tensile strength and work of fracture of oriented polyethylene fibre. *Polymer* **1995**, 36 (23), 4425-4431.
296. Gaur, U.; Wunderlich, B., The Glass Transition Temperature of Polyethylene. *Macromolecules* **1980**, 13 (2), 445-446.

297. Yeh, W. Y.; Young, R. J., Deformation processes in poly(ethylene terephthalate) fibers. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **1998**, *37* (1), 83-118.
298. DIN EN ISO 527-1:2012-06, Plastics - Determination of tensile properties - Part 1: General principles
299. Fakirov, S.; Evstatiev, M., New routes to polyethylene terephthalate with improved mechanical properties. *Polymer* **1990**, *31* (3), 431-434.
300. Ashby, M. F., *Materials Selection in Mechanical Design*. Butterworth-Heinemann: 2011.
301. Jenkins, C. H.; Khanna, S. K., *Mechanics of Materials: A Modern Integration of Mechanics and Materials in Structural Design*. Elsevier Academic Press: 2005.
302. Behl, M.; Kratz, K.; Noechel, U.; Sauter, T.; Lendlein, A., Temperature-memory polymer actuators. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2013**, *110* (31), 12555-12559.
303. Farrow, G.; McIntosh, J.; Ward, I. M., The interpretation of transition phenomena in polymethylene terephthalate polymers. *Die Makromolekulare Chemie* **1960**, *38* (1), 147-158.
304. Illers, K.-H., Heat of fusion and specific volume of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate). *Colloid and Polymer Science* **1980**, *258* (2), 117-124.
305. Avramova, N., Amorphous poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate) blends: miscibility and properties. *Polymer* **1995**, *36* (4), 801-808.
306. Roland, C. M.; Fragiadakis, D.; Gamache, R. M., Elastomer-steel laminate armor. *Composite Structures* **2010**, *92* (5), 1059-1064.
307. Raidt, T.; Hoehner, R.; Katzenberg, F.; Tiller, J. C., Chemical Cross-linking of Polypropylenes Towards New Shape Memory Polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2015**, *36* (8), 744-749.
308. Rattanasom, N.; Prasertsri, S.; Ruangritnumchai, T., Comparison of the mechanical properties at similar hardness level of natural rubber filled with various reinforcing-fillers. *Polymer Testing* **2009**, *28* (1), 8-12.

309. De Rosa, C.; Ruiz de Ballesteros, O.; Santoro, M.; Auriemma, F., Influence of the quenching temperature on the crystallization of the trans-planar mesomorphic form of syndiotactic polypropylene. *Polymer* **2003**, *44* (20), 6267-6272.
310. Henry, G. R. P.; Drooghaag, X.; Rousseaux, D. D. J.; Sclavons, M.; Devaux, J.; Marchand-Brynaert, J.; Carlier, V., A practical way of grafting maleic anhydride onto polypropylene providing high anhydride contents without sacrificing excessive molar mass. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46* (9), 2936-2947.
311. Abolfazl Mohebbi, F. M., Abdellah Ajji, Denis Rodrigue, Current Issues and Challenges in Polypropylene Foaming: A Review. *Cellular Polymers* **2015**, *34* (6), 299-338.
312. Paul, D. R.; Altamirano, J. O., Properties of Compatible Blends of Poly(vinylidene fluoride) and Poly(methyl methacrylate). In *Copolymers, Polyblends, and Composites*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1975; Vol. 142, pp 371-385.
313. Zhao, X.; Chen, S.; Zhang, J.; Zhang, W.; Wang, X., Crystallization of PVDF in the PVDF/PMMA blends precipitated from their non-solvents: Special "orientation" behavior, morphology, and thermal properties. *Journal of Crystal Growth* **2011**, *328* (1), 74-80.
314. Mark, J. E., The effect of strain-induced crystallization on the ultimate properties of an elastomeric polymer network. *Polymer Engineering & Science* **1979**, *19* (6), 409-413.
315. Xu, P.; Mark, J. E., Strain-induced crystallization in elongated polyisobutylene elastomers. *Polymer Gels and Networks* **1995**, *3* (3), 255-266.
316. Suryanegara, L.; Nakagaito, A. N.; Yano, H., The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. *Composites Science and Technology* **2009**, *69* (7), 1187-1192.
317. Samuel, C.; Raquez, J.-M.; Dubois, P., PLLA/PMMA blends: A shear-induced miscibility with tunable morphologies and properties? *Polymer* **2013**, *54* (15), 3931-3939.

Erklärung zur Reproduktion vorab veröffentlichter Inhalte

Teile dieser Arbeit basieren auf Messdaten, welche im Rahmen betreuter studentischer Arbeiten am Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften (Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU-Dortmund) entstanden sind.

Kapitel 5.1.2 in Teilen Modifiziert aus [C]

Kapitel 5.2.5 in Teilen Modifiziert aus [F]

Kapitel 5.3 in Teilen Modifiziert aus [A]

Kapitel 5.4 in Teilen Modifiziert aus [A]

Kapitel 5.5 in Teilen Modifiziert aus [A]

Kapitel 5.6 in Teilen Modifiziert aus [G]

Kapitel 5.7 in Teilen Modifiziert aus [D]

Kapitel 5.8 in Teilen Modifiziert aus [B]

Kapitel 5.9 in Teilen Modifiziert aus [E]

[A] Bertram, A. C., 2017, Formgedächtniseigenschaften von kritisch vernetzten Thermoplasten, Bachelorarbeit, TU-Dortmund, Dortmund.

[B] Kolkman, M., 2016, Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von vernetztem Polyethylenterephthalat, Bachelorarbeit, TU-Dortmund, Dortmund.

[C] Wurm, E., 2016, Charakterisierung der Formgedächtniseigenschaften von vernetztem Polybutylenterephthalat, Masterarbeit, TU-Dortmund, Dortmund.

[D] Körner, S., 2016, Entwicklung einer Methode zur Charakterisierung der Schockabsorptionsfähigkeit von Polymeren, Bachelorarbeit, TU-Dortmund, Dortmund.

[E] Kurre, A., 2016, Charakterisierung von Formgedächtniseigenschaften von vernetztem Polyethylenterephthalat, Bachelorarbeit, TU-Dortmund, Dortmund.

[F] Bürkert, M., 2015, Untersuchung des Einflusses geringfügiger Vernetzung auf die mechanischen Eigenschaften von Thermoplasten, TU-Dortmund, Dortmund.

[G] Harde, A., 2015, Herstellung und Charakterisierung von Polychloropren-Netzwerken, TU-Dortmund, Dortmund.

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name: Thomas Raidt
Geburtsdatum: 08.11.1984 in Dortmund
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder
Nationalität: deutsch

Beruflicher Werdegang

05/2014 - 09/2017 Technische Universität Dortmund
Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften
Wissenschaftlicher Mitarbeiter für Forschung und Lehre

Akademische Ausbildung

05/2014 - 09/2017 Technische Universität Dortmund
Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften
Promotion bei Prof. Dr. J. C. Tiller

10/2004 - 04/2014 Technische Universität Dortmund
Studium: Bioingenieurwesen
Abschluss: Diplom Ingenieur

Schulische Ausbildung

08/1995 - 06/2004 Helene-Lange Gymnasium Dortmund
Abschluss: Abitur