

Steuerung funktioneller Materialeigenschaften eines Polybenzoxazin-Netzwerks über die Integration von Poly(ϵ -caprolacton)-Oligomeren



Kumulative Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde (Dr. rer. nat.)

Vorgelegt im Fachbereich 2 (Biologie/ Chemie) der Universität Bremen

von

Hannes Schäfer

Bremen 2019

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Andreas Hartwig, Universität Bremen
2. Gutachterin: Frau Prof. Dr. Anne Staubitz, Universität Bremen

Tag der Disputation: 17.07.2019

Eidesstattliche Erklärung¹

Ich, Hannes Schäfer, versichere an Eides Statt durch meine Unterschrift, dass ich die vorstehende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und alle Stellen, die ich wörtlich oder dem Sinne nach aus Veröffentlichungen entnommen habe, als solche kenntlich gemacht habe, mich auch keiner anderen als der angegebenen Literatur oder sonstiger Hilfsmittel bedient habe.

Ich versichere an Eides Statt, dass ich die vorgenannten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen gemacht habe und dass die Angaben der Wahrheit entsprechen und ich nichts verschwiegen habe.

Die Strafbarkeit einer falschen eidesstattlichen Versicherung ist mir bekannt, namentlich die Strafandrohung gemäß § 156 StGB bis zu drei Jahren Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei vorsätzlicher Begehung der Tat bzw. gemäß § 161 Abs. 1 StGB bis zu einem Jahr Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei fahrlässiger Begehung.

Ort, Datum Unterschrift

¹ Entnommen aus der Promotionsordnung der Universität Bremen, Fachbereich 2 (Biologie/ Chemie), vom 08.07.2015

Danksagung

Als erstes gilt mein besonderer Dank meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Andreas Hartwig für sein stetes Vertrauen in mich und meine Arbeit sowie für intensive Gespräche und seine umfassende Unterstützung und Betreuung.

Bei Frau Prof. Dr. Anne Staubitz möchte ich mich ganz herzlich für das Anfertigen des Zweitgutachtens bedanken.

Bei meiner Abteilungsleiterin Dr. Katharina Koschek bedanke ich mich speziell für das Vertrauen, mir dieses spannende Forschungsthema zu überlassen und der Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe sowie für die unzähligen spannenden Diskussionen, hilfreichen Anmerkungen und ihre generelle Unterstützung beim Anfertigen dieser Arbeit.

Mein Dank für zahlreiche Messungen, Anregungen und Hilfestellungen gilt Christin Windler, Dr. Katharina Richter, Andreas Lühring, Iris Gottschalk, Katja Marnitz, Jutta Tschierschke, Anja Giethmann, Dr. Karsten Thiel, Kerstin Flothmeier, Katharina Rusch, Dennis Nahler, Maurice Redetzky, Dr. Ralf Kather, Annette Schwingen, Antonina Krieger, Ron Hoffmann, Dr. Laura Imholt, Dr. Malte Kleemeier, Dr. Matthias Popp und Dr. Klaus Rischka.

Bedanken möchte ich mich im Allgemeinen bei den Kolleginnen und Kollegen der Abteilung „Klebstoffe und Polymerchemie“ und der Abteilung „Chemie der Faserverbundkunststoffe“ am Fraunhofer IFAM für die angenehme Zusammenarbeit und die schönen gemeinsam erlebten Zeiten. Ganz besonderer Dank gilt hier Dr. Marc Soto, Andreas Niepel und Tobias Urbaniak für die unzähligen anregenden Unterhaltungen, Aufmunterungen und gewonnenen Wetten.

Mein herzliches Dankeschön geht an Prof. Dr. Eduardo Canedo, Prof. Dr. Renate Wellen, Prof. Dr. Laura Hecker Carvalho, allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern sowie Studierenden der Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) für ihre Gastfreundschaft, ihre Hilfe und die interessanten und besonderen Erfahrungen während meines Aufenthalts in Brasilien.

Für Röntgenbeugungsversuche bedanke ich mich bei Michael Gockeln und Dr. Robert Kun (Universität Bremen) sowie Sara Urrego Riveros von der Arbeitsgruppe „Organische

Funktionsmaterialien“ von Prof. Dr. Anne Staubitz (Universität Bremen) für Gel-Permeations-Messungen.

Für die intensive und lehrreiche Woche in Freiburg und die ausführlichen Diskussionen der resultierenden Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopischen Analysen bedanke ich mich herzlich bei Adrianna Kolberg und Dr. Bizan Balzer (Universität Freiburg).

Abschließend gilt mein besonderer Dank den lieben Menschen, die während dieser intensiven Zeit an meiner Seite waren und mich auf unterschiedlichste Weise unterstützt haben.

Publikationsliste im Rahmen der kumulativen Dissertation

- Publikation 1** H. Schäfer, A. Hartwig, K. Koschek, The nature of bonding matters: Benzoxazine based shape memory polymers, *Polymer* **2018**, *135*, 285-294.
- Publikation 2** H. Schäfer, A. Kolberg, M. Gockeln, R. Kun, B. N. Balzer, K. Koschek, Influence of free PCL in PCL/PBA-a copolymers and blends on morphology, thermo-mechanical and shape memory properties, *Polym. Test.* **2019**, *77*, 105888.
- Publikation 3** H. Schäfer, K. Koschek, Effect of poly(ϵ -caprolactone) in polybenzoxazine blends and respective copolymers on morphology and mechanical properties, *Eur. Polym. J.* **2018**, *108*, 582-590.

Kennzeichnung der eigenen Leistung

Die der vorliegenden Dissertation zugrunde liegenden wissenschaftlichen Arbeiten wurden von mir eigenverantwortlich durchgeführt. Prof. Dr. Andreas Hartwig und Dr. Katharina Koschek sowie weitere Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Fraunhofer IFAM haben mich dabei unterstützend begleitet.

DSC, TGA und DMA Messungen wurden von Kollegen und Kolleginnen des Fraunhofer IFAM, Christin Windler, Katharina Rusch, Kerstin Flothmeier, Dennis Nahler und Iris Gottschalk, nach meinen Vorgaben durchgeführt und im Anschluss von mir eigenständig ausgewertet. Dieses trifft ebenso auf Zugversuche zu, welche von Annette Schwingen (Fraunhofer IFAM) durchgeführt wurden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden von Jutta Tschierschke und Anja Giebtmann (Fraunhofer IFAM) in meinem Auftrag angefertigt sowie Röntgenbeugungsversuche (XRD) in Zusammenarbeit mit Michael Gockeln und Dr. Robert Kun (Universität Bremen) ausgeführt.

Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen wurden an der Universität Freiburg gemeinsam mit Adrianna Kolberg und Dr. Bizan Balzer durchgeführt, welche auch bei der Auswertung unterstützend mitgewirkt haben.

Die jeweiligen Leistungen der beteiligten Autoren werden den entsprechenden Teilarbeiten vorangestellt.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der gezielten Steuerung der funktionellen Materialeigenschaften eines Bisphenol-A basierten Polybenzoxazins (PBA-a). Um dieses zu realisieren, wurde das Duomer mit dem thermoplastischen Oligomer Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) kombiniert. Der Einfluss von kovalent integrierten gegenüber ungebundenen PCL-Ketten auf die Materialeigenschaften des Polybenzoxazins stand im Fokus dieser kumulativen Arbeit und wurde systematisch über Variation des PCL-Anteils in den Polymermischungen untersucht. Die Endgruppen des Polyesters wurden mittels einer Tosyl-Abgangsgruppe funktionell modifiziert, sodass dieser im Unterschied zur Hydroxy-terminierten Grundstruktur kovalent in das Benzoxazin-Netzwerk integriert werden konnte. Die homogene Morphologie in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von PCL/PBA-a-Copolymeren hat gezeigt, dass über die kovalente Integration der Polyesterketten eine Phasenseparation der Komponenten, wie sie bei den unmodifizierten PCL/PBA-a-Blends auftritt, verhindert werden konnte.

Über eine geringfügig abgesenkte Netzwerkdicke, aufgrund der eingebauten PCL-Ketten, konnte die Sprödigkeit von Proben mit geringen Anteilen modifizierten PCLs ($w_{\text{PCL}} \leq 20 \%$) reduziert werden. So wurden im Vergleich zum reinen PBA-a mit 0,48 MPa Zähigkeitswerte von bis zu 1,66 MPa erreicht. Steigert man den Anteil der tosylierten PCL-Komponente ($w_{\text{PCL}} = 30 - 50 \%$), wird das Netzwerk in dem Maße geweitet, dass sich stark flexibilisierte Polymere mit einer zum PBA-a fast 10fach erhöhten Bruchdehnung ergeben. Aufgrund der makroskopischen Phasenseparation führte eine weitere Steigerung des Anteils der unmodifizierten Komponente hingegen zu einer Versprödung des Materials.

Die thermoresponsiven Formgedächtniseigenschaften von Proben mit größeren Mengen Tosyl-modifizierten PCLs ($w_{\text{PCL}} = 60 - 80 \%$) konnten auf das Vorhandensein von sowohl kovalent integriertem als auch freiem PCL in diesen Proben mit gemischtem Bindungszustand zurückgeführt werden. Die Kombination der dadurch hervorgerufenen Netzwerkaufweitung und gesteigerten Kristallinität sind der Schlüssel dieses Formgedächtniseffekts.

In dieser Arbeit wurden erfolgreich Benzoxazin-Netzwerke mit variablen und funktionellen Eigenschaften über die kovalente Integration von PCL-Oligomeren dargestellt. Das tiefgehende Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen kann Polybenzoxazin-basierten Materialien den Einsatz in einem breiten Anwendungsbereich ermöglichen.

Abstract

The present dissertation deals with the specific control of the functional properties of a bisphenol A based polybenzoxazine (PBA-a). Therefore, the thermoset was combined with the thermoplastic oligomer poly(ϵ -caprolactone) (PCL). The influence of covalently integrated versus unbound PCL on polybenzoxazines properties was the main focus of this cumulative work and for that reason systematically analyzed by varying the PCL content in the polymer mixtures. The polyester end groups were functionally modified with a tosyl leaving group. In contrast to the hydroxy-terminated basic structure, the modified PCL could be covalently integrated into benzoxazines network. The copolymers homogeneous morphology observed by scanning electron micrographs of PCL/PBA-a revealed that the covalent incorporation of the polyester chains could prevent phase separation of the components as occurred for the unmodified PCL/PBA-a blend-like structures.

A slightly decreased network density, due to the incorporated PCL chains, reduced the brittleness of samples with low contents of modified PCL ($w_{\text{PCL}} \leq 20\%$). Thus, toughness values of up to 1.66 MPa were achieved compared to 0.48 MPa for neat PBA-a. By increasing the content of the tosylated PCL in the samples ($w_{\text{PCL}} = 30 - 50\%$) network density was lowered accordingly, resulting highly flexibilized polymers with an almost 10 times increased elongation at break compared to PBA-a. Due to the macroscopic phase separation, a further increase of the amount of unmodified PCL led to samples with even higher brittleness.

Polymers with high levels of tosyl-modified PCL ($w_{\text{PCL}} = 60 - 80\%$) exhibited thermoresponsive shape memory properties, which could be attributed to the presence of both covalently incorporated and free PCL in these samples with mixed bonding mode. The combination of the widened network and increased crystallinity are key factors to the displayed shape memory effect.

In this work, benzoxazine networks with variable and functional properties have been successfully prepared due to the covalent integration of PCL oligomers. The deeper understanding of the structure-property relationship will facilitate a broader application of polybenzoxazine based materials.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Zielsetzung	2
2	THEORETISCHER HINTERGRUND	4
2.1	Benzoxazine	4
2.1.1	Ringöffnungspolymerisation von Benzoxazin-Monomeren	5
2.1.2	Eigenschaften von Polybenzoxazinen	7
2.2	Poly(ϵ -caprolacton)	8
2.3	Kristallinität von Polymeren	8
2.4	Thermoplast/Duromer-Systeme	10
2.5	Zähelastifizierung von Polybenzoxazinen	12
2.6	Formgedächtnispolymere	13
3	ERGEBNISDISKUSSION UND ZUSAMMENHANG DER TEILARBEITEN	17
3.1	Darstellung von PCL/PBA-a-Copolymeren	17
3.1.1	Polymerisationstemperaturen der Monomermischungen	20
3.1.2	Bindungszustand der Polymere	21
3.2	Materialeigenschaften von PCL/PBA-a-Blends und -Copolymeren	24
3.2.1	Morphologie und Kristallinität	24
3.2.2	Mechanische Eigenschaften	27
3.2.3	Zähelastifizierung	29
3.3	Formgedächtniseigenschaften	32
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	35
4.1	Zusammenfassung	35
4.2	Ausblick	40
5	LITERATURVERZEICHNIS	42
6	ZUGRUNDELIEGENDE TEILARBEITEN	48
7	ANHANG	57

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie
BA-a	Bisphenol-A und Anilin basiertes Benzoxazin-Monomer
<i>d</i>	Netzwerkdichte
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
HCl	Chlorwasserstoff
Me	Methyl-Gruppe
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OH	Hydroxy-Gruppe
PBA-a	Bisphenol-A und Anilin basiertes Benzoxazin-Polymer
PCL	Poly(ϵ -caprolacton)
PEG	Poly(ethylenglycol)
PEI	Poly(etherimid)
PIPS	Polymerisationsinduzierte Phasenseparation
PP	Poly(propylen)
PVL	Poly(valerolacton)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ROP	Ringöffnungspolymerisation
Sn(Oct) ₂	Zinn-2-ethylhexanoat
S_f	Formfixierungsverhältnis
S_r	Formrückstellverhältnis
T	Temperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
T_p	Polymerisationstemperatur
T_{trans}	Übergangstemperatur
TEA	Triethylamin
TGA	Thermogravimetrische Analyse
Ts	Tosyl-Gruppe
TsOH	Toluolsulfonsäure
ΔG_c	Freie Kristallisationsenthalpie
ΔG_m	Freie Mischungsenthalpie
ΔH_c	Kristallisationsenthalpie

ΔH_m	Mischungsenthalpie
ΔS_c	Kristallisationsentropie
ΔS_m	Mischungsentropie
w	Massenanteil
XRD	Röntgenbeugung

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

In der heutigen Zeit sind polymere Materialien allgegenwärtig und aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Die Natur machte es in Form von Biopolymeren wie Proteinen, Polysaccharide oder DNS vor und der Mensch kopierte das Konzept: Über die Verknüpfung niedermolekularer Bausteine können makromolekulare Polymerketten und -netzwerke aufgebaut werden. Sie werden grob in lineare Thermoplaste, weitmaschig vernetzte Elastomere und engmaschig vernetzte Duromere unterteilt. Die variable Einsatzfähigkeit haben sie ihren funktionellen Eigenschaften sowie einer einfachen Verarbeitung, geringen Dichte und einem geringen Preis zu verdanken. Neben der molekularen Masse und der chemischen Zusammensetzung beruhen die Materialeigenschaften vor allem auf dem strukturellen Aufbau der Polymere.^[1-4]

Diese Struktur-Eigenschaftsbeziehung kann anhand von Poly(propylen) (PP) verdeutlicht werden. Obwohl dieser Kunststoff aus den gleichen Monomer-Einheiten aufgebaut ist, kann er je nach stereochemischer Ausrichtung der Methyl-Seitenketten hochkristallin und fest sein (isotaktisches PP) oder aber amorph und weich vorliegen (ataktisches PP).^[4,5]

Die Beeinflussung des strukturellen Aufbaus kann daher eingesetzt werden, um die Materialeigenschaften von Polymeren gezielt einzustellen und diese so an die steigenden Herausforderungen komplexer Anwendungsgebiete der heutigen Zeit anzupassen. Als Beispiel kann die Zähelastifizierung von duromeren Materialien genannt werden. Diese hochvernetzten Polymere weisen zwar hohe Festig- und Steifigkeiten auf, sind aber häufig durch eine teils hohe Sprödigkeit in ihrem Einsatz limitiert. So kann zum Beispiel über das Einbringen thermoplastischer Phasen die Polymerstruktur gezielt beeinflusst und so eine Zähelastifizierung des Materials erreicht werden.^[6-8]

Neben der Verbesserung von gegenwärtigen Materialeigenschaften steht die Implementierung von gänzlich neuen, spezifischen Funktionen im wissenschaftlichen Interesse. Solche Werkstoffe mit funktionellen Eigenschaften werden als intelligente Materialien (engl. „Smart Materials“) bezeichnet, zu denen unter anderem selbstheilende, Stimuli-responsive und Formgedächtnispolymere zählen.^[2,9,10] Letztere sind in der Lage sich autonom von einer ihnen auferlegten Form in ihre Ursprungsform zurück zu bewegen. Diese Funktionalität macht sie zu potentiellen Kandidaten für den Einsatz in anspruchsvollen Branchen wie der Medizin- sowie der Luft- und Raumfahrttechnik.^[11] Sie beruhen meist auf mehrphasigen Systemen,

wobei Duomere wie Epoxide und Polyurethane häufig als strukturbestimmende Komponente eingesetzt werden.^[12-14] Die vergleichsweise neue Polymerklasse der Polybenzoxazine zeigt neben hoher thermischer Beständigkeit herausragende mechanische Eigenschaften. Aus diesem Grund hat sie ebenfalls großes Potential sowohl als Basis für Formgedächtnispolymere als auch für herausfordernde industrielle Anwendungen zu dienen. Die Verwendbarkeit ist allerdings noch durch zum Beispiel eine hohe Sprödigkeit des Polymernetzwerks begrenzt, weshalb unter anderem die Optimierung der mechanischen Eigenschaften der Polybenzoxazine im Fokus aktueller Forschung steht.^[15]

1.2 Zielsetzung

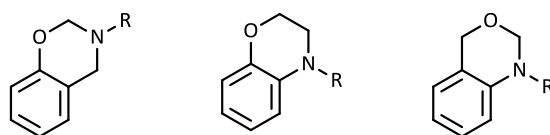
Das Ziel dieser Arbeit war die Integration des semi-kristallinen Polyesters Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) in ein starres Benzoxazin-Netzwerk (PBA-a), um eine makroskopische Phasenseparation der Komponenten zu unterbinden und um auf diese Weise die Materialeigenschaften des Duromers steuern zu können. Für andere Polymernetzwerke wie Epoxide wurde eine solche Inkorporation von thermoplastischen Ketten zur Steuerung der Morphologie und der Materialeigenschaften schon eingehend beschrieben. Im Unterschied zu dem Aktivierten-Monomer-Mechanismus bei Epoxiden ist es jedoch nicht ohne weiteres möglich, die in dieser Arbeit verwendeten Hydroxy-terminierten thermoplastischen Oligomere in das Benzoxazin-Netzwerk kovalent einzubauen. Die Reaktivität der Hydroxy-Einheit reicht nicht aus, um in dem Polymerisationsprozess der Benzoxazin-Monomere zu partizipieren. Daher ist eine funktionelle Modifizierung der Thermoplast-Komponente notwendig, über die das PCL aktiv an der Polymerisationsreaktion teilnehmen und auf diese Weise in das Netzwerk eingebaut werden kann. Der Einfluss der terminalen PCL-Funktionalisierung auf den Polymerisationsverlauf und die daraus resultierende Art der Einbindung des PCLs in das Benzoxazin-Netzwerk spielt in dieser Arbeit eine bedeutende Rolle. Daher soll zunächst die Qualität der Integration des Polyesters validiert und folgend der Einfluss von Bindungszustand und Menge des eingesetzten PCLs auf die Netzwerkstruktur und die Materialeigenschaften der resultierenden Polymersysteme systematisch analysiert werden. Dabei liegt das Hauptaugenmerk darauf, wie sich eine kovalente Inkorporation des Polyesters und die daraus folgende Zusammensetzung des Polymernetzwerks auf die Morphologie, die Ausbildung von kristallinen Phasen sowie auf die mechanischen Eigenschaften auswirken. Hier soll eine mögliche Zähelastifizierung des Materials genauer betrachtet werden. Weitergehend soll der Einfluss von Temperatur auf diese Kennwerte

nachvollzogen und speziell untersucht werden, ob über die Kombination von thermoplastischen PCL- und vernetzten PBA-a-Phasen ein thermoresponsives System mit Formgedächtniseigenschaften aufgebaut werden kann.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Benzoxazine

Aufgebaut sind Benzoxazine aus einem Benzenring und einem angelagerten Oxazinring. Bei letzterem handelt es sich um einen sechsgliedrigen Heterozyklus, welcher Sauerstoff und Stickstoff enthält. Abhängig von der Position der Heteroatome existieren diverse Unterstrukturen dieser Molekülklasse wie 1,3-, 1,4- oder 3,1-Benzoxazine, wobei der Sauerstoff stets dem Stickstoff vorangestellt ist (**Schema 1**).^[15]

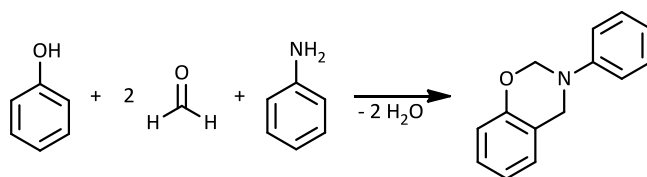


Schema 1: Unterstrukturen der Benzoxazine a) 1,3-Benzoxazin, b) 1,4-Benzoxazin und c) 3,1-Benzoxazin.

Die erstmalige Synthese eines 1,3-Benzoxazin-Moleküls gelang 1944 Holly und Cope über eine Kondensationsreaktion von Formaldehyd und *ortho*-Aminobenzylalkohol.^[16] Burke *et al.* griffen diese Reaktion auf und trieben die Benzoxazin-Forschung weiter voran, indem sie über den Einsatz diverser Phenolderivate, Formaldehyd und primärer Amine eine Vielzahl verschiedener Benzoxazin-Moleküle darstellten.^[17,18]

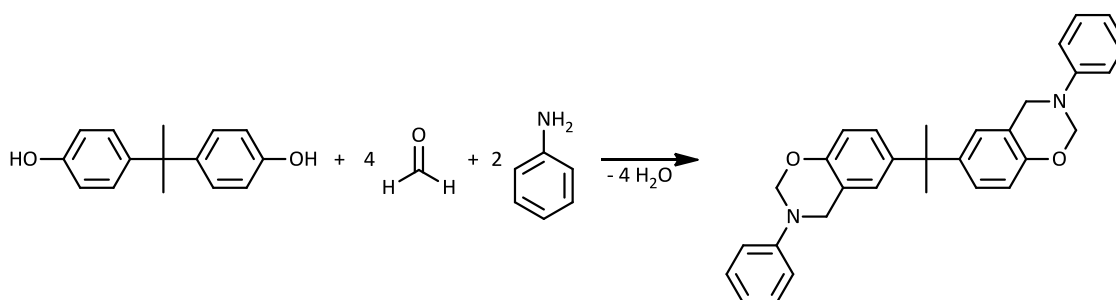
Schreiber *et al.* entdeckten 1973 die Oligomerisierbarkeit dieser Moleküle^[19,20] und Higginbottom *et al.* beschrieben 1985 erstmals die Darstellung vernetzter Polybenzoxazine über die Polymerisation multifunktionaler Benzoxazin-Monomere^[21,22]. Erst 1994 begannen Wissenschaftler, namentlich H. Ishida und X. Ning, sich mit den Eigenschaften dieser neuen Polymerklasse zu beschäftigen.^[23,24]

Das größte wissenschaftliche Interesse gilt den 1,3-Benzoxazinen aufgrund ihrer einfachen kationischen Polymerisierbarkeit. Im Folgenden sind daher stets 1,3-Benzoxazine gemeint, wenn der Terminus Benzoxazin verwendet wird. Eine generelle Benzoxazin-Monomer Synthese ist in **Schema 2** dargestellt. Gezeigt ist die Herstellung eines monofunktionellen 1,3-Benzoxazins über eine Kondensationsreaktion einer phenolischen Komponente, Formaldehyd und einem primären Amin in einem Verhältnis von 1:2:1.



Schema 2: Generelle Syntheseroute zur Darstellung eines Benzoxazin-Monomers (P-a).

Um multifunktionale und damit vernetzende Benzoxazin-Monomere zu synthetisieren, können Diol- oder Diamin-Komponenten eingesetzt werden. In dieser Arbeit wurde mit Araldite[®] MT 35600 der Firma *Huntsman Cooperation* gearbeitet. Dieses bifunktionelle 1,3-Benzoxazin-Monomer, im Folgenden BA-a abgekürzt, basiert auf Bisphenol-A als Phenol-Komponente (BA) und Anilin als Amin-Komponente (-a). Eine mögliche Synthese dieses Monomers ist in **Schema 3** gezeigt.

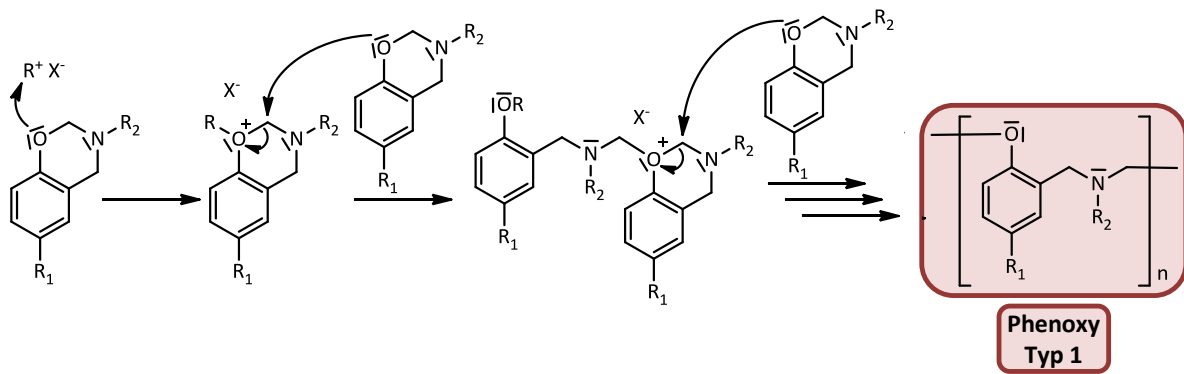


Schema 3: Darstellung des Bisphenol-A und Anilin basierten Benzoxazin-Monomers BA-a.

2.1.1 Ringöffnungspolymerisation von Benzoxazin-Monomeren

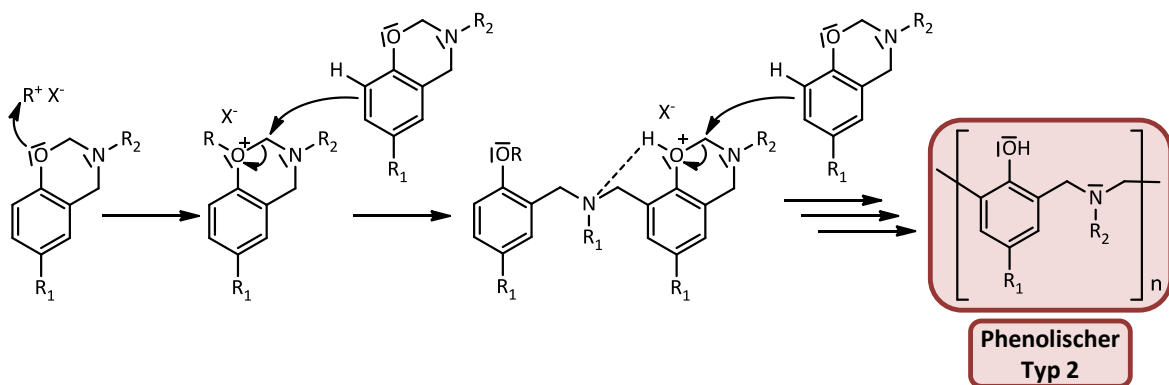
Molekulare Simulationen haben gezeigt, dass der Oxazinring des Benzoxazin-Monomers im Energieminimum eine verdrehte Halbsessel-Konformation innehat.^[25] Die dadurch hervorgerufene Ringspannung ermöglicht es dieser Struktur unter bestimmten Bedingungen über eine Ringöffnung zu polymerisieren (engl. „Ring Opening Reaction“, ROP). Die Ringspannung fällt verglichen mit der von zum Beispiel Epoxiden aber geringer aus, was die hohen Polymerisationstemperaturen von Benzoxazinen von üblicherweise über 200 °C erklären kann.^[15]

Weiterhin zeigen sowohl Stickstoff als auch Sauerstoff nach Lewis-Definition eine hohe Basizität, was eine thermisch aktivierte, kationische Ringöffnungspolymerisation an diesen Atomen ermöglicht.^[26] Der von Ishida und Wang postulierte Polymerisationsmechanismus A) (**Schema 4**) kann somit über eine Initiation der ROP sowohl über das Stickstoff- als auch über das Sauerstoffatom im Oxazinring geschehen.^[25] Über diese Syntheseroute werden Polybenzoxazin-Strukturen des Phenoxy-Typs (Typ I) erzeugt.



Schema 4: Darstellung des von Ishida *et al.*^[25] beschriebenen Mechanismus A) der kationischen Ringöffnung eines Benzoxazins über Sauerstoffinitiierung, welcher eine Mannichbase des Phenoxy-Typs (Typ 1) liefert, in Anlehnung an Gosch *et al.*^[27]

Aufgrund der angrenzenden Phenoxy-Einheit zeigt die *ortho*-Position im Benzoxazinring eine hohe Reaktivität gegenüber thermischer Polymerisation. Aufgrund dessen haben Ishida *et al.* einen weiteren Reaktionsmechanismus B) postuliert, der über die Insertion des Monomers über die dem positiv geladenen Sauerstoff benachbarte Methylengruppe verläuft (**Schema 5**).^[25] Dabei wird das intermediäre Oxonium-Kation über intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Dieser Reaktionsweg liefert Mannichbasen des phenolischen Typs (Typ 2) als Polymerstruktur.



Schema 5: Darstellung des von Ishida *et al.*^[25] beschriebenen Mechanismus B) der kationischen Ringöffnung eines Benzoxazins über Sauerstoffinitiierung, welcher eine Mannichbase des Phenolischen-Typs (Typ 2) liefert, in Anlehnung an Gosch *et al.*^[27]

Über eine Umlagerungsreaktion innerhalb der Polymerkette kann sich die Phenoxy-Struktur des Typs 1 bei erhöhter Temperatur sowie unter Zugabe von Promotorreagenzien in die phenolische Struktur des Typs 2 umwandeln.^[28,29] Weiterhin können die bei der Polymerisation neu entstehenden phenolischen Einheiten weitere Ringöffnungen beschleunigen, was somit zu einer Autokatalyse der Polymerisation führt.^[30,31] Aufgrund der

vielen denkbaren Angriffspunkte und der damit zusammenhängenden Komplexität ist die Aufklärung beziehungsweise die Verfeinerung des Polymerisationsmechanismus von Benzoxazinen immer noch ein Gegenstand der aktuellen Forschung, auch über 40 Jahre nach Bekanntwerden der Oligomerisierbarkeit dieser Substanzklasse.^[32–34]

2.1.2 Eigenschaften von Polybenzoxazinen

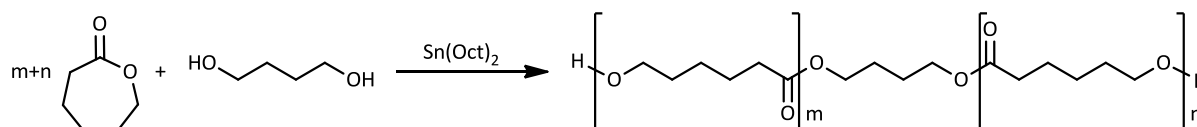
Polybenzoxazine zeigen eine Reihe von vorteilhaften Eigenschaften wie hohe thermische Stabilität^[35,36], Beständigkeit gegenüber Chemikalien^[37], geringe Wasseraufnahme^[38], hohe Festigkeiten und Glasübergangstemperaturen^[23,24,36,39] sowie nur geringfügige Volumenänderungen^[39] und kein Entstehen von volatilen Bestandteilen während der Polymerisation^[23]. Weiterhin ermöglicht die weitreichende Gestaltungsfreiheit eine Vielzahl funktioneller Grundstrukturen und Modifizierungen, um die Mono- und Polymere an verschiedenste Anforderungen anzupassen.^[15,27,33,40] Dieses macht sie zu einer interessanten Polymerklasse für anspruchsvolle industrielle Anwendungen und zu einer möglichen Alternative für konventionelle Phenolharze.^[41]

Trotz steigender Anzahl wissenschaftlicher Publikationen und Patente, haben sich Benzoxazine in der industriellen Anwendung noch nicht vollständig etabliert. Abträglich zur weiteren Verbreitung könnten Nachteile wie zum Beispiel die Sprödigkeit oder die hohen Polymerisationstemperaturen dieser Polymerklasse sein.^[42] Die Überwindung der nachteiligen Eigenschaften ist daher ein Schwerpunkt der aktuellen Benzoxazin-Forschung. So wurden diverse Konzepte entwickelt, um die Polymerisationstemperatur von Benzoxazin-Monomeren abzusenken, unter anderem die Synthese neuartiger Monomere mit gesteigerter Reaktivität oder der Einsatz von Initiator-Reagenzien.^[15,33,43,44] Zu letzteren zählen neben Metallkomplexen^[45,46], phenolischen^[47–49] oder latenten Initiatoren^[47,50] vor allem Lewis Säuren wie PCl_5 oder AlCl_3 ^[26] und starke Säuren wie Trifluoressigsäure, Toluolsulfonsäure und Trifluormethansulfonsäure^[26,28,29,49,51]. Die Triflat- oder Tosylat-Salze sowie -Methylester dieser Säuren zeigen ebenfalls entsprechende Effekte.^[26,47,51,52] Diese Anionen sind aufgrund ihrer Fähigkeit der Resonanzstabilisierung negativer Ladungen in der organischen Synthese auch als gute Abgangsgruppen in nukleophilen Substitutionsreaktionen bekannt.

Liu *et al.* und Yagci *et al.* haben nach Studien einer Vielzahl von Initiator-Reagenzien geschlussfolgert, dass stark elektrophile Kationen mit stark nukleophilen Anionen oder guten Abgangsgruppen als Gegenionen fähige Benzoxazin-Initiatoren darstellen.^[29,51,53]

2.2 Poly(ϵ -caprolacton)

In dieser Arbeit wird der Einfluss einer thermoplastischen Komponente auf die Materialeigenschaften eines Benzoxazin-Netzwerks untersucht. Bei dem eingesetzten thermoplastischen Oligomer handelt es sich um den semi-kristallinen, aliphatischen Polyester Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) der Firma *Perstorp* ($M_n = 4000$ g/mol). Dieser ist aus Hexanoat-Wiederholungseinheiten aufgebaut und kann über zwei generelle Wege hergestellt werden: Die Polykondensation der 6-Hydroxyhexansäure und die Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton.^[54] Letztere ist in **Schema 6** dargestellt. Neben einem alkoholischen Initiierungsreagenz wird häufig Zinn-2-ethylhexanoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) als Katalysator eingesetzt.^[55-57] Neben dem zuvor genannten sind noch eine Vielzahl enzymatischer, organischer und metallbasierter Katalysatoren bekannt.^[54,58]



Schema 6: Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton mit 1,4-Butandiol als Initiatoralkohol und Zinn-2-ethylhexanoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) als Katalysator.

Poly(ϵ -caprolacton) wird aus petrochemischen Grundstoffen hergestellt, ist aber biologisch abbaubar.^[59,60] Zudem zeigt PCL gute Mischbarkeiten mit einer Vielzahl von Polymeren, ist weiterhin günstig in der Produktion und nicht toxisch.^[54,56,61] Die physikalischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften hängen stark mit dem Molekulargewicht und dem Grad der Kristallinität zusammen.

2.3 Kristallinität von Polymeren

Faktoren zur Ausbildung von Kristallinität in Polymersystemen sind lineare Ketten, deren Molekulargewicht und deren Taktizität (stereochemische Anordnung) sowie die Wechselwirkungsmöglichkeiten der Segmente.^[62] Bei der Kristallisation lagern sich lineare Kettensegmente aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen geordnet einander an. Laut Gibb'scher Gleichung (freie Kristallisationsenthalpie ΔG_c) ist es hierbei von Bedeutung, dass die Kristallisationsenthalpie (ΔH_c) vom Ordnungsprozess einen höheren Wert als die Kristallisationsentropie (ΔS_c) aufweist und diese somit ausgleichen kann ($\Delta G_c < 0$), da der

Übergang aus der ungeordneten Schmelze in einen geordneten Zustand aus entropischer Sicht ungünstig ist.^[3,4,62]

$$\Delta G_c = \Delta H_c - T \cdot \Delta S_c$$

Aufgrund der Kettenstruktur der Polymere sind die Segmente nicht frei beweglich, wodurch sich Kettenverschlaufungen nicht vollständig lösen und ordnen können. Somit existieren neben den strukturierten kristallinen Phasen stets ungeordnete, amorphe Bereiche. Man spricht daher von semi-kristallinen Polymeren (**Abbildung 1**).^[4]

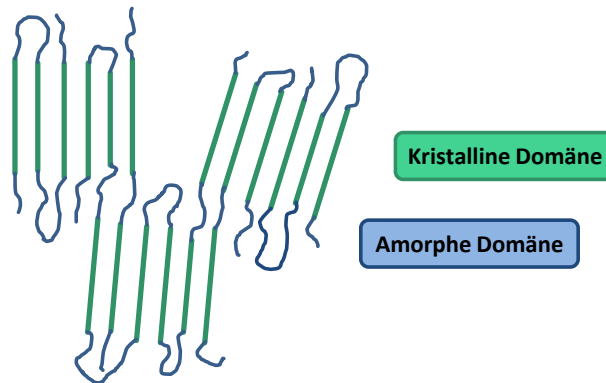


Abbildung 1: Vereinfachte Darstellung eines semi-kristallinen Polymers mit kristallinen (grün) und amorphen (blau) Domänen.

Semi-kristalline Polymere sind meist opak, was daran liegt, dass einfallendes Licht an den kristallinen Phasen gestreut wird, wenn diese größer sind als die Wellenlänge des Lichts.^[63,64] Aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen den geordneten Ketten, weisen diese teilkristallinen Materialien bei Belastung entsprechend hohe Modulen auf. Die Steifigkeit eines Materials ist daher eng mit dem Ordnungszustand des Systems verbunden und folglich auch abhängig von der Temperatur. Bei Überschreiten der Schmelztemperatur (T_m) wird die kristalline Ordnung, welche zuvor das Material stabilisiert hat, aufgebrochen, was zu einer Verringerung der Steifigkeit führt. Die Fixierung der Ketten in kristallinen Domänen hat aber auch zur Folge, dass diese nicht auf extern zugeführte Kräfte über zum Beispiel Umlagerungen oder Vergleiten der Ketten reagieren können. Daher brechen diese Materialien meist spröde.^[4] Aufgrund der starken Auswirkungen von Kristallinität auf die thermo-mechanischen Eigenschaften eines Materials ist eine Quantifizierung bedeutsam und kann über die Bestimmung des Kristallisationsgrades eines Werkstoffs geschehen. Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (engl. „Differential Scanning Calorimetry“, DSC) wird dafür dessen Schmelzenthalpie ermittelt und mit der Schmelzenthalpie eines theoretischen, zu 100 % kristallinen Vergleichsmaterials ins Verhältnis gesetzt. Auf diese Weise wird

bestimmt, wie viel von der kristallisierbaren Komponente tatsächlich in kristalliner beziehungsweise im Umkehrschluss in amorpher Form im Material vorliegt.^[65]

Da sich die Kristallinität stark auf die Materialeigenschaften (Steifigkeit, Sprödigkeit, thermomechanisches Verhalten) auswirkt, können diese über die Einstellung der kristallinen Phasen gezielt beeinflusst werden. Dieses kann unter anderem über die Regulierung der Beweglichkeit der Molekülketten im Polymer geschehen. Eine verminderte Beweglichkeit, zum Beispiel aufgrund einer Fixierung der thermoplastischen Ketten im Polymernetzwerk, erschwert das Zusammenlagern der Segmente zu geordneten Domänen und kann somit den Grad der Kristallinität des Materials und damit die mechanischen Eigenschaften beeinflussen.^[66-68]

2.4 Thermoplast/Duromer-Systeme

Häufig werden Thermoplaste eingesetzt, um die Materialeigenschaften von Duromeren wie Polybenzoxazinen zu beeinflussen. Ein wichtiger Faktor bei der Herstellung solcher Systeme ist die Mischbarkeit der Polymerblends. Diese wird durch die Freie Mischungsenthalpie ΔG_m thermodynamisch beschrieben und beinhaltet die Teilaspekte der Mischungsenthalpie ΔH_m und der Mischungsentropie ΔS_m .^[3,63]

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$$

Die Mischungsentropie ΔS_m ist ein Maß der Ordnung eines Systems und wird von der Flory-Huggins Theorie als Anordnungsmöglichkeiten der Komponenten auf einem einheitlichen, begrenzten Gitter beschrieben, wobei sich eine Vielzahl möglicher Gitterplätze als günstig erweisen. Wenn ein System in einen Zustand größerer Ordnung übergeht, verringern sich diese Anordnungsmöglichkeiten und ΔS_m nimmt entsprechend ab.^[69,70] Der Term der Mischungsenthalpie ΔH_m beinhaltet hingegen die Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Polymeren. Können die verschiedenen Komponenten zum Beispiel über Wasserstoffbrückenbindungen sehr gut interagieren, ist dieses energetisch günstig und kann daher zu Werten von $\Delta H_m < 0$ führen. In Kombination mit einer Entropieerhöhung resultiert dieses in einer vollständigen Mischbarkeit der Polymerkomponenten, da ΔG_m einen negativen Wert annimmt.^[70]

Benzoxazin-Monomere und Thermoplaste wie PCL, Poly(ethylenglycol) (PEG) oder Poly(etherimid) (PEI) sind vor der Polymerisation gut miteinander mischbar, zeigen sich danach jedoch als heterogene, phasenseparierte Materialien.^[71-74] Diese Entmischung eines zunächst homogenen Reaktivsystems während des Polymerisationsprozesses wird

polymerisationsinduzierte Phasenseparation (PIPS) genannt und kann mit Hilfe der Freien Mischungsenthalpie beschrieben werden.^[75,76] Die thermoplastischen Komponenten sind aufgrund der hohen Polymerisationstemperaturen der Benzoxazine nicht ausreichend in der Lage intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit den während der Benzoxazin-Polymerisation entstehenden phenolischen Hydroxy-Gruppen auszubilden. Aus Sicht der Enthalpie ist daher eine Mischung nicht bevorzugt ($\Delta H_m > 0$).^[71,77,78] Dies hat zur Folge, dass der Entropieterm der Freien Mischungsenthalpie das Phasenverhalten des Systems dominiert.^[71] Da während der Polymerisation aus vielen einzelnen Monomeren längere Ketten oder Netzwerke mit höherer Ordnung aufgebaut werden, verringert sich entsprechend der Wert der Mischungsentropie des Systems. Fällt ΔS_m soweit ab, dass die Freie Mischungsenthalpie einen positiven Wert erlangt ($\Delta G_m > 0$), findet eine in diesem Fall polymerisationsinduzierte Phasenseparation statt und die beteiligten Komponenten segregieren in unterschiedliche Phasen.^[69,78] Je nach Anteilen der Polymere in den Mischungen kann die resultierende, separierte Struktur grob in eine Matrix-disperse und bikontinuierliche Morphologie eingeteilt werden (**Abbildung 2**).

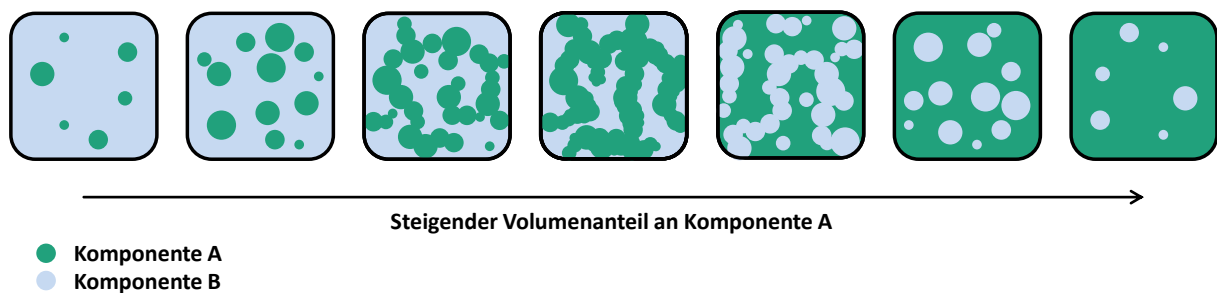


Abbildung 2: Morphologieänderung eines binären Polymerblends in Abhängigkeit der Komponentenanteile, in Anlehnung an Ravati *et al.*^[79]

In der dispersen Struktur liegt ein Polymer A fein verteilt in der kontinuierlichen Phase von Polymer B vor. Steigt die Konzentration von Komponente A, wächst die Größe dessen sphärischer Teilchen an, bis diese sich berühren und verbinden. Bei weiterer Steigerung des Anteils an Polymer A erhöht sich der Grad der Kontinuität der Phase bis Komponente A eine vollständig zusammenhängende, in sich verbundene Phase ausbildet. So entsteht ein bikontinuierliches System beider Komponenten (**Abbildung 2**, Mitte). Wird die Konzentration von Polymer A weiter erhöht findet wiederum eine Phaseninversion statt und Komponente A stellt nun die kontinuierliche Phase dar, in der Polymer B dispers verteilt vorliegt.^[79,80]

Die Morphologie eines Polymers hat großen Einfluss auf dessen Materialeigenschaften.^[73,81] Bei einer polymerisationsinduzierten Phasenseparation von Thermoplast/Duomer-Systemen

spielt daher die Art und Größe der resultierenden Phasen eine entscheidende Rolle. So kann sich eine definierte Nanostrukturierung positiv auf die Zähigkeit von Polymeren auswirken. Findet hingegen eine makroskopische Phasenseparation statt oder bilden sich große kristalline Bereiche aus, hat dieses den gegenteiligen Effekt und es resultieren Polymere mit einer verminderten Bruchdehnung, die spröde brechen.^[82-84] Aus diesem Grund hat die Vermeidung beziehungsweise die Kontrolle der Phasenseparation bei dem Polymerisationsprozess von Thermoplast/Duromer-Systemen einen großen Effekt auf die finalen Materialeigenschaften. So kann in Epoxid-Systemen, welche Thermoplaste wie zum Beispiel PCL oder Poly(valerolacton) (PVL) enthalten, über die kovalente Integration dieser thermoplastischen Einheiten in das Epoxid-Netzwerk eine makroskopische Separation vermieden und das Kristallisationsverhalten kontrolliert werden. Dies hat eine Zähelastifizierung des Materials zur Folge.^[8,85,86]

Eine gezielte Phasenbildung in Polymeren kann weiterhin über den Einsatz von Blockcopolymeren erreicht werden. Dabei handelt es sich um lineare Polymerketten, welche aus mindestens zwei verschiedenen Polymersegmenten aufgebaut sind und dazu neigen, in Strukturen wie Sphären, Zylinder, bikontinuierliche Phasen oder Lamellen zu segregieren, die entsprechend die Materialeigenschaften beeinflussen.^[87-89] Obwohl Teile der Polymerketten der Blockcopolymeren inkompatibel sind, findet keine makroskopische Phasenseparation des gesamten Systems statt, da die unterschiedlichen Einheiten der linearen Blockcopolymeren über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind und eine vollständige Auftrennung der Segmente auf diese Weise verhindern.^[87,90]

Neben der Vermeidung von makroskopischer Phasenseparation, Steuerung des Kristallisationsverhaltens und Verbesserung der Zähigkeit kann der kovalente Einbau von thermoplastischen Ketten in Duromere auch eingesetzt werden, um dem vernetzten Material thermoresponsive Eigenschaften zu übertragen. Dazu werden die Phasenübergänge der eingebauten thermoplastischen Komponente genutzt. Kristalline Phasen dienen hier als temperaturabhängige Netzwerkpunkte und können je nach Zustand das Material stabilisieren oder nicht.^[91,92]

2.5 Zähelastifizierung von Polybenzoxazinen

Duromere weisen bedingt durch ihr starres Polymernetzwerk mit hoher Netzwerkdichte meist eine hohe Steifig- und Sprödigkeit auf. Für viele Anwendungen sind rigide Materialien mit hoher Steifigkeit Voraussetzung, wohingegen sich Sprödigkeit und mangelnde Beständigkeit

gegenüber Rissfortpflanzung negativ auf die Verwendbarkeit solcher Materialien auswirken.^[93,94] Die in dieser Arbeit eingesetzte Polymerklasse der Polybenzoxazine ist aufgrund ihres rigiden Netzwerks ebenfalls für ihre Sprödigkeit bekannt.^[95–97] Um das Potential dieser Materialklasse weiter auszuschöpfen, ist die Zähelastifizierung von Polybenzoxazinen daher ein zentrales Forschungsthema.

Wenn ein Material bei einer externen mechanischen Beanspruchung nicht in der Lage ist die eingebrachte Energie hinreichend abzubauen, kann es zu einer Überbelastung des Netzwerks kommen und zu Rissbildung im Material führen. Um das Energie-Dissipationsvermögen zu steigern und eine höhere Beständigkeit gegenüber Rissfortpflanzung zu erlangen, werden verschiedene Strategien für Polybenzoxazine eingesetzt.^[70]

Ein Ansatz zur Verringerung der Rissfortpflanzung und damit zur Minderung der Sprödigkeit von Polybenzoxazinen ist das Einführen einer zweiten Phase in Form von zum Beispiel Gummi-, Silika- oder Core-Shell-Partikeln.^[98–102]

Weiterhin zeigen kompatible Polymerblends von Polybenzoxazinen mit linearen oder hyperverzweigten Polymerketten sowie ionischen Flüssigkeiten eine zähelastifizierende Wirkung.^[72,103–107]

Eine molekulare Flexibilisierung der Polybenzoxazine über die kovalente Einbindung flexibler Kettensegmente ist eine weitere Methode, um eine zähelastifizierende Wirkung zu erzielen. Mittels einer geringfügigen Aufweitung des Polymer-Netzwerks kann eingebrachte mechanische Energie aufgrund der höheren Beweglichkeit der Segmente besser dissipiert und so das Risswachstum minimiert werden.^[70,108] Umgesetzt wird dieses zum Beispiel über Hauptketten-Benzoxazine, bei denen reaktive Benzoxazin-Einheiten schon vor Polymerisation in einer beweglichen Polymerkette linear verbrückt vorliegen^[76,95,109–111] oder über eine Copolymerisation reaktiver, flexibler Ketten mit Benzoxazin-Monomeren.^[112–118] Ähnlich zu diesem Konzept soll im Rahmen dieser Dissertation der lineare Polyester Poly(ϵ -caprolacton) kovalent in ein Benzoxazin-Netzwerk integriert und folgend untersucht werden, ob sich dieses ebenfalls positiv auf die Zähigkeit des Polybenzoxazins auswirkt.

2.6 Formgedächtnispolymere

Bei Formgedächtnispolymeren handelt es sich um eine funktionale Werkstoffklasse, welche fähig ist ihre äußere Gestalt durch einen externen Stimulus zu ändern. Eine häufig in der Literatur beschriebene Anregung findet über eine Temperaturänderung statt.^[12,119–122] Es handelt sich daher um thermoresponsive Formgedächtnispolymere, welche auch in dieser

Arbeit thematisiert werden. Neben Änderungen in der Temperatur sind weiterhin eine Vielzahl verschiedener externer Stimuli bekannt, wie Licht^[123–125], Ionen^[126], pH-Wert^[127–129], Lösungsmittel^[130–132] oder feldinduzierte Erwärmung^[133–135].

Eine Darstellung des Formgedächtniseffekts ist in **Abbildung 3** gezeigt. Hier wird das Polymer aus seiner permanenten Form, das heißt in der Gestalt, in welcher der Werkstoff produziert wurde, über einen externen Stimulus aktiv in eine temporäre Form überführt.

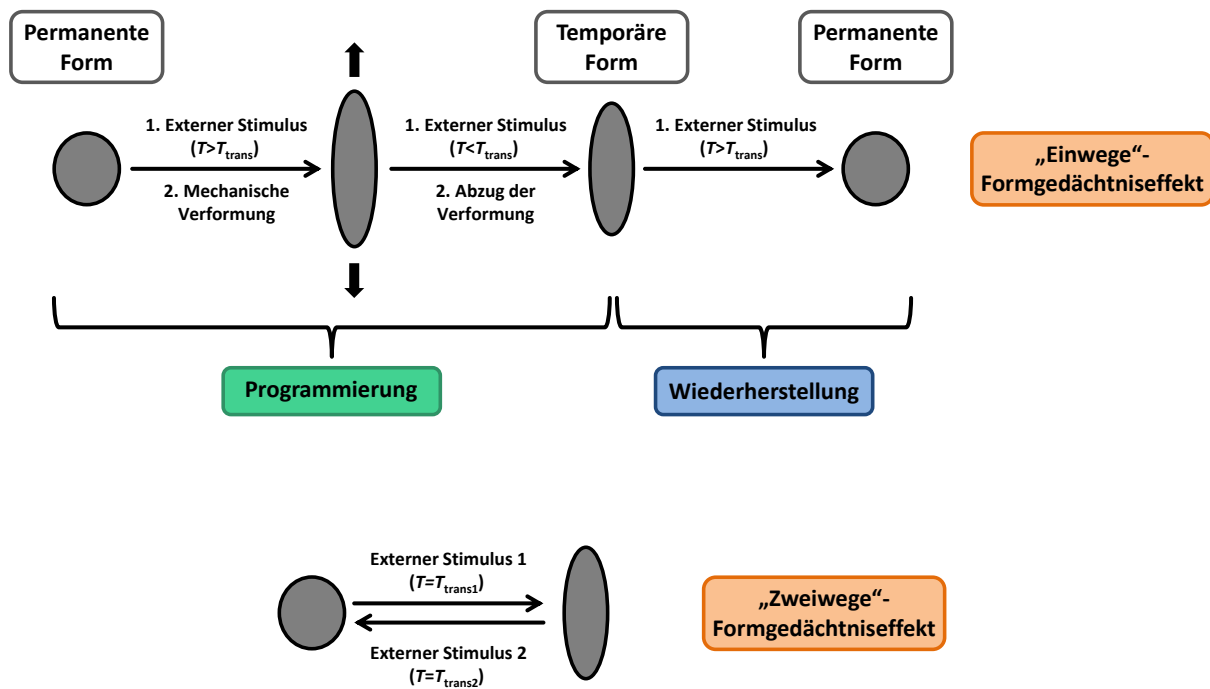


Abbildung 3: „Einwege“- und „Zweiwege“-Formgedächtniseffekt, in Anlehnung an Lendlein *et al.*^[12], Lan *et al.*^[136] und Li *et al.*^[137]

Wenn man von einem thermisch gesteuerten System ausgeht, wird die Probe über eine definierte Übergangstemperatur (T_{trans}) erwärmt und dadurch umformbar. Wird das Polymer dann nach mechanischer Verformung wieder unter T_{trans} abgekühlt, verfestigt sich der Körper und verbleibt in der erzwungenen, temporären Form (Programmierung). Wird der externe Stimulus, in diesem Fall Temperatur, erneut aufgebracht ($T > T_{\text{trans}}$), relaxiert das Polymer eigenständig, entgegengesetzt der zuvor auferlegten mechanischen Verformung, in seine ursprüngliche und stressfreie Form zurück (Form-Wiederherstellung). Dieser Vorgang sollte beliebig oft wiederholbar sein, wobei die temporäre Form nicht vorgegeben ist und daher variieren kann.^[12,13,138] Hierbei handelt es sich um einen „Einwege“-Formgedächtniseffekt (engl. „one-way“, „one-shape“), da das Polymer sich von einer temporären Form nur einmal irreversibel zurück in die permanente Ausgangsform zurück bewegen kann. Mehrwegige Formgedächtnispolymere (engl. „multi-way“) wurden ebenfalls beschrieben, wobei hier

verschiedene autonome Bewegungen, abhängig vom externen Stimulus, reversibel ausgelöst werden können (**Abbildung 3**, unten, „Zweiwege“-Formgedächtniseffekt).^[124,137,139]

Weiterhin sind Formgedächtnispolymere entwickelt worden, bei denen mehrere temporäre Zwischenformen über unterschiedliche Stimuli, zum Beispiel verschiedene Temperaturen, programmiert werden können (engl. „multi-shape“) (**Abbildung 4**).^[140–142]

Zur Bestimmung der Güte der Formgedächtniseigenschaften eines Polymers gibt es zwei Kennwerte: Zum einen das Formfixierungsverhältnis (engl. „Shape Fixity Rate“, S_f), welches beschreibt wie gut ein Material die ihm auferlegte, temporäre Form aufrechterhalten kann und zum anderen das Formrückstellverhältnis (engl. „Shape Recovery Rate“, S_r), das etwas über die Fähigkeit des Materials aussagt, dessen permanente Form nach Verformung wieder herstellen zu können.^[12,143]

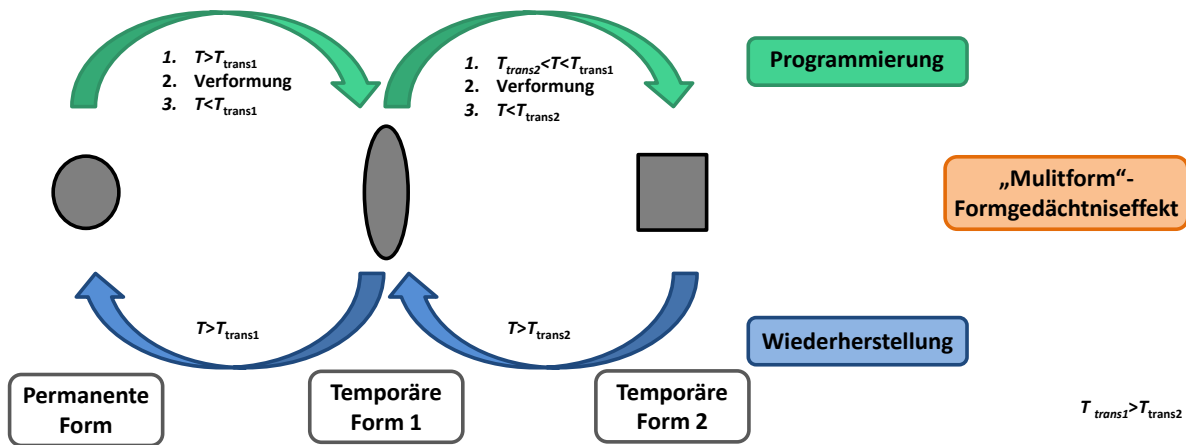


Abbildung 4: „Multiform“-Formgedächtniseffekt, in Anlehnung an Schimpf *et al.*^[141]

Ein generelles Konzept von Formgedächtnispolymeren ist das Vorhandensein von Hartsegmenten (engl. „Hard Segments“) und Schaltsegmenten (engl. „Soft Segments“) in der Polymerstruktur. Die Hartsegmente sind für die rigide Struktur der Polymere sowie die Form-Wiederherstellung verantwortlich, stabilisieren also die permanente Gestalt. Dieses kann sowohl über chemische Netzwerkpunkte, also über kovalente Bindungen, als auch mittels physikalischer Verknüpfungspunkte in Form von intermolekularen Wechselwirkungen oder verknäulter Polymerketten geschehen. Die Schaltsegmente hingegen dienen als reversible Vernetzungspunkte und können über physikalische Wechselwirkungen oder reversible kovalente Bindungen aufgebaut werden.^[12,144,145]

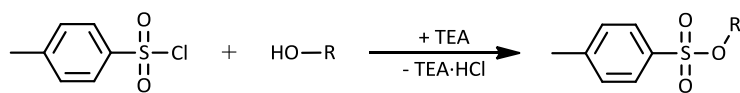
Um dieses für thermoresponsive Formgedächtnispolymere umzusetzen, ergeben sich verschiedene strukturelle Möglichkeiten. Zum Beispiel Blockcopolymere, welche aus mindestens zwei Domänen bestehen, die unterschiedliche Schmelztemperaturen (T_m) aufweisen. Bei der Domäne mit der niedrigeren T_{m1} handelt es sich um das Schaltsegment und

bei der mit höheren T_{m2} um das Hartsegment. In diesem Fall ist die Schmelztemperatur T_{m1} gleich der Übergangstemperatur T_{trans} . Bei Überschreiten der T_{trans} erweicht der eine Thermoplast und das Material wird verformbar, die kristallinen Domänen des zweiten Thermoplasten bleiben aber erhalten. Diese dienen als permanente Netzwerkpunkte, welche bei erneuter Überschreitung von T_{trans} die Wiederherstellung der ursprünglichen Form bewirken. Zum anderen gibt es kovalente Netzwerke (Hartsegmente), welche kristallisierbare Einheiten enthalten (Schaltsegmente), T_{trans} entspricht hier der T_m der Schaltsegmente.^[12,146] Als Beispiel für Formgedächtnispolymere mit kovalenten Hartsegmenten sind Epoxide zu nennen, bei denen semi-kristalline Polymerketten, wie zum Beispiel Poly(ϵ -caprolacton) oder Poly(ω -pentadecalacton), ins Polymernetzwerk integriert wurden. Dies ist möglich, da bei der Polymerisation von Epoxiden über den Aktivierten-Monomer-Mechanismus (engl. „Activated Monomer Mechanism“) Nukleophile wie Wasser oder Alkohole erforderlich sind.^[147,148] Auf diese Weise können Hydroxy-terminierte Oligomere an der Polymerisationsreaktion partizipieren und in das Netzwerk eingebaut werden. Die so integrierten kristallisierbaren Einheiten dienen als Schaltsegmente und verleihen dem Polymer die thermoresponsiven Formgedächtniseigenschaften.^[91,92] Falls die Schaltsegmente im Polymersystem nicht fähig sind kristalline Domänen auszubilden und amorph vorliegen, ist eine Schaltung über die Glasübergangstemperatur (T_g) dieser Einheiten ebenfalls möglich ($T_{trans} = T_g$).^[12,146,149] Neben Epoxiden werden auch weitere Polymerklassen wie Polyurethane, Polystyrole, Polyimide oder Polybenzoxazine als Hartsegmente eingesetzt.^[150–154] Letztere sind aufgrund ihrer vergleichsweise jüngeren Historie in den letzten Jahren als Basis für Formgedächtnispolymere in den Fokus der Forscher gelangt. So wurden verschiedene Benzoxazin-basierte Systeme wie zum Beispiel Siloxan- oder Polyether-verbrückte Benzoxazin-Monomere dargestellt, welche im polymerisierten Zustand Formgedächtniseigenschaften aufweisen.^[154–157] Den gleichen Effekt zeigten weiterhin Copolymere von Benzoxazinen mit Epoxiden oder Polyurethanen.^[158–164] Anwendung finden Formgedächtnispolymere in anspruchsvollen Gebieten wie der Medizintechnik^[119,132,165,166], in der Automobilindustrie^[167–169] und in der Luft- und Raumfahrt^[136,170,171] sowie als intelligente Textilien^[172–175]. Aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften und des breiten Anwendungsspektrums sind sie daher von großem wissenschaftlichem Interesse.

3 Ergebnisdiskussion und Zusammenhang der Teilarbeiten

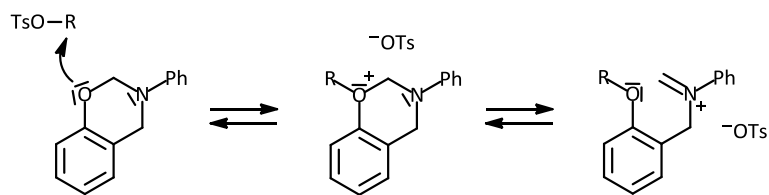
3.1 Darstellung von PCL/PBA-a-Copolymeren

Die Polymerisation von Benzoxazin-Monomeren verläuft über eine thermisch aktivierte, kationischen Ringöffnung (ROP). Elektrophile wie zum Beispiel Protonen oder Metallkationen dienen häufig initiiierend als nukleophile Angriffspunkte für den Sauerstoff oder den Stickstoff des Benzoxazinrings. Die in dieser Arbeit eingesetzten Polyester sind mit Hydroxy-Gruppen terminiert, welche unreaktiv gegenüber nukleophilen Substitutionsreaktionen sind. Liu *et al.* haben beschrieben, dass Elektrophile mit Anionen hoher Nukleophilie oder guten Abgangsgruppen als Gegenionen eine Initiierung der ROP von Benzoxazinen begünstigen. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit die terminalen Hydroxy-Gruppen des Thermoplasten über eine Tosyl-Funktionalisierung in gute Abgangsgruppen überführt (**Teilarbeiten 1 - 3**). Dieses kann über eine Reaktion mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Anwesenheit einer Base wie Triethylamin (TEA) geschehen, welche entstehenden Chlorwasserstoff (HCl) bindet (**Schema 7**).



Schema 7: Umwandlung einer primären Hydroxy-Funktion in eine Tosyl-Abgangsgruppe mittels *p*-Toluolsulfonsäurechlorid und Triethylamin als Base.^[176]

Die der Tosyl-Gruppe angrenzende Methylen-Einheit weist durch die Funktionalisierung eine gesteigerte Elektrophilie auf und wird entsprechend empfänglicher für Substitutionsreaktionen. Ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffs im Benzoxazinring kann nun vereinfacht an der Methylen-Gruppe nukleophil angreifen und auf diese Weise eine kovalente Bindung zwischen dem Sauerstoff des Benzoxazins und der terminalen Methylen-Gruppe des Thermoplasten ausbilden. Dabei entsteht ein Oxonium-Kation, welches sich mit einem Iminium-Kation im Gleichgewicht befindet. Diese aktivierte Spezies dient dann als Angriffspunkt eines weiteren Benzoxazin-Monomers und damit der Propagation der Reaktion in Form einer Ringöffnungspolymerisation. Schematisch ist dieses in **Schema 8** dargestellt, in Anlehnung an einen von Sudo *et al.* postulierten Mechanismus einer Reaktion eines Benzoxazin-Monomers mit Toluolsulfonsäure beziehungsweise dessen Methylester ($R = \text{H}$, $R = \text{Me}$).^[52] In dieser Arbeit entspricht R dem hier eingesetzten PCL-Oligomer. Neben dem gezeigten Mechanismus ist weiterhin eine Initiierung über das Stickstoffatom im Benzoxazin-Monomer denkbar.^[52,68]



Schema 8: Möglicher Initiierungsschritt der ROP von Benzoxazinen über eine Tosyl-Spezies, in Anlehnung an Sudo *et al.*^[52]

Auf diese Weise kann der Thermoplast über die Funktionalisierung der Hydroxy-Einheit mit einer Tosyl-Gruppe zum einen kovalent an das Benzoxazin gebunden werden und zum anderen die Ringöffnung des Benzoxazins und damit die Polymerisationsreaktion auslösen. Das Anion der *p*-Toluolsulfonsäure wird in der Reaktion als Austrittsgruppe abgespalten. Elementaranalysen in **Teilarbeit 1** zeigen, dass der Schwefelgehalt vor und nach der Polymerisation im Material gleich ist. Da die Tosyl-Gruppe die einzige Schwefelquelle im System darstellt, ist davon auszugehen, dass sie im Material verbleibt.

Brown *et al.* haben simultan zu der Entstehung dieser Arbeit ein monofunktionelles PEG reaktiv mit einem Benzoxazin verknüpft und dafür ebenfalls den Ansatz der Tosyl-Modifizierung gewählt.^[68] Aufgrund der einseitigen Modifizierung kann entsprechend nur eine Seite der PEG-Polymerkette in den Polymerisationsprozess eingreifen und folglich eingebaut werden. Dadurch handelt es sich um ein Graft-Copolymer, da das PEG nur als Seitenkette vorliegt und die Grundstruktur des Polybenzoxazins erhalten bleibt. Um ein neuartiges PCL-Benzoxazin-Netzwerk mit entsprechend andersgearteten Eigenschaften zu erschaffen, müssen daher die Polymerketten an beiden Enden kovalent in das Netzwerk integriert werden. Dazu wurde in dieser Arbeit mit Poly(ϵ -caprolacton) (PCL-(OH)₂) ein bifunktionelles Oligomer gewählt, das zwei terminale primäre Hydroxy-Gruppen aufweist. Nach Tosylierung können beide Seiten im Polymerisationsprozess reagieren, wodurch sich ein PCL/PBA-a-Copolymer ausbilden kann. Auf diese Weise verändert sich im Gegensatz zu Graft-Copolymeren die Netzwerkdichte, was in **Teilarbeit 3** über dynamisch-mechanische Analysen (DMA) gezeigt werden konnte. Zur Verdeutlichung ist in **Abbildung 5** ein Strukturvorschlag eines solchen PCL-PBA-a-Netzwerks dargestellt, welches über die Polymerisation von Tosyl-modifiziertem PCL (PCL-(OTs)₂) und Benzoxazin-Monomeren (BA-a) hergestellt wurde.

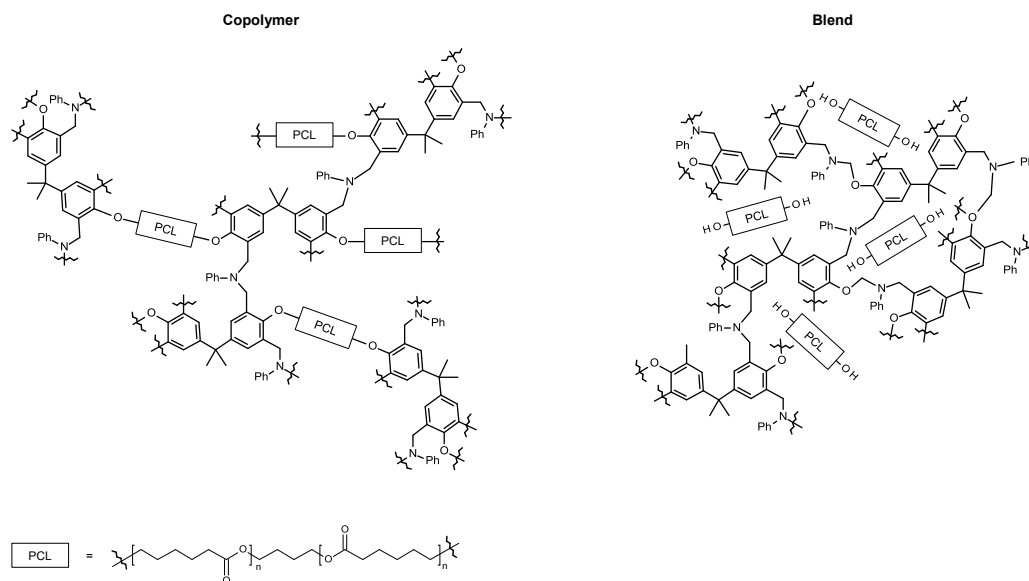


Abbildung 5: Strukturvorschlag für ein PCL/PBA-a-Copolymer (links) und ein PCL/PBA-a-Blend (rechts), entnommen Teilarbeit 3.

Wird die Polyesterkomponente nicht modifiziert, kann das entsprechende PCL-(OH)₂ nicht in der Polymerisationsreaktion der Benzoxazine partizipieren und die BA-a-Monomere reagieren nur miteinander in einer sogenannten Homopolymerisation. Eine mögliche Struktur der daraus resultierenden PCL/PBA-a-Blends ist in **Abbildung 5** auf der rechten Seite dargestellt.

So kann über die Art der Modifizierung der kovalente Einbau der thermoplastischen Komponente gesteuert und dadurch maßgeblich die Netzwerkzusammensetzung des Systems sowie die Mischbarkeit der Komponenten beeinflusst werden. Die Auswirkungen auf die Eigenschaften der daraus resultierenden Copolymere und Polymerblends werden im Weiteren dieser Arbeit systematisch untersucht und gegenübergestellt. Dazu wurden PCL/Benzoxazin-Mischungen hergestellt, welche in Menge des eingesetzten PCLs und in Art der Funktionalität, Hydroxy- oder Tosyl-terminiert, variieren. Der PCL-Massenanteil (w_{PCL}) wurde hierfür systematisch von 10 auf 80 % erhöht. In **Tabelle 1** sind die untersuchten Zusammensetzungen mit entsprechenden Abkürzungen dargestellt, aufgeteilt in unmodifiziertes PCL-(OH)₂ und modifiziertes PCL-(OTs)₂.

Tabelle 1: Zusammensetzungen und Abkürzungen der untersuchten PCL/Benzoxazin-Mischungen.

Massenanteile PCL/PBA-a	PCL-(OH) ₂ /PBA-a	PCL-(OTs) ₂ /PBA-a
10/90	Bz-OH-10	Bz-OTs-10
20/80	Bz-OH-20	Bz-OTs-20
30/70	Bz-OH-30	Bz-OTs-30
40/60	Bz-OH-40	Bz-OTs-40
50/50	Bz-OH-50	Bz-OTs-50
60/40	Bz-OH-60	Bz-OTs-60
70/30	Bz-OH-70	Bz-OTs-70
80/20	Bz-OH-80	Bz-OTs-80

In dieser Arbeit wurde stets mit Massenanteilen gearbeitet. Es ist zu bemerken, dass aufgrund der Massendifferenzen des PCLs (~ 4000 g/mol) und des Benzoxazin-Monomers (462,6 g/mol) letztere Komponente immer im molekularen Überschuss vorhanden ist. So ergibt sich für Bz-OTs-80, die Probe mit dem höchsten Massenanteil an PCL ($w_{\text{PCL}} = 80\%$), immer noch ein Molverhältnis von PCL-(OTs)₂/PBA-a von 1/1,9 und demnach die nahezu doppelte Anzahl an Benzoxazin-Molekülen im Vergleich zu PCL-Ketten (**Teilarbeit 1**).

3.1.1 Polymerisationstemperaturen der Monomermischungen

Ein häufig beschriebener Nachteil der Stoffklasse der Benzoxazine ist die hohe Polymerisationstemperatur von oft über 200 °C. Daher ist das Herabsetzen der Härtungstemperatur ein zentraler Aspekt der Benzoxazin-Forschung. Um Rückschlüsse auf das Polymerisationsverhalten zu gewinnen, ist die Analyse des Einflusses der Polyesterkomponenten auf die Polymerisationstemperaturen der Monomermischungen daher ein entsprechender Bestandteil dieser Arbeit. Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie wurden die Polymerisationstemperaturen (T_p) als Maximum der auftretenden exothermen Signale in den **Teilarbeiten 1** und **3** ermittelt. Das reine Benzoxazin BA-a zeigt eine Polymerisationstemperatur von $T_p = 241$ °C. Monomermischungen, welche die unmodifizierte PCL-Variante PCL-(OH)₂ enthalten, zeigen im Vergleich zum reinen BA-a erhöhte Polymerisationstemperaturen. Im Fall von Bz-OH-80 mit $T_p = 280$ °C ist diese um fast 40 °C erhöht. Wird hingegen das modifizierte PCL-(OTs)₂ als Additiv eingesetzt, verringert sich die

Polymerisationstemperatur für diese Mischungen um bis zu 27 °C, was auf einen energetisch günstigeren Reaktionspfad im Vergleich zur reinen Benzoxazin-Homopolymerisation hinweist. Weiterhin haben Brown *et al.* und Sudo *et al.* die Entstehung von Toluolsulfonsäure (TsOH) als einen Grund für die niedrigeren Polymerisationstemperaturen diskutiert.^[52,68] Bei geringen PCL-(OTs)₂-Zugaben sinkt die Polymerisationstemperatur erst stark ab, verläuft bei größeren Anteilen der modifizierten Polyesterkomponente aber gegen einen Grenzwert von knapp unter 220 °C. Ab einem Massenanteil von 50 % PCL-(OTs)₂ ist demnach bereits das Maximum der Polymerisationstemperaturniedrigung erreicht und eine weitere Erhöhung der PCL-(OTs)₂-Komponente bringt in Bezug auf die Polymerisationstemperatur keinen weiteren Vorteil.

3.1.2 Bindungszustand der Polymere

In den **Teilarbeiten 1** und **3** wurden mittels Soxhlet-Extraktion die Gelgehalte der polymerisierten Proben ermittelt, um die genaueren Umstände der kovalenten Einbindung des Polyesters zu validieren und den Anteil des gebundenen und freien PCLs zu quantifizieren. Dafür wird der Anteil der löslichen und somit ungebundenen Bestandteile bestimmt. Je höher der Gelgehalt, desto höher ist entsprechend der Anteil an unlöslichen und damit vernetzten Bestandteilen.

Das Extrakt, also die gesammelten löslichen Bestandteile, wurden im Rahmen der **Teilarbeit 1** auf ihre Zusammensetzung mittels Kernspinresonanzspektroskopie (engl. „Nuclear Magnetic Resonance“, NMR) analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Extrakte von Bz-OH Proben ausschließlich PCL-(OH)₂ enthalten, was für eine vollständige Polymerisation der Benzoxazin-Monomere spricht. Weiterhin konnte im Extrakt polymerisierter PCL-(OTs)₂-Mischungen nur die unmodifizierte Form PCL-(OH)₂ nachgewiesen werden. Dies bestätigt die Annahme, dass die Tosyl-Funktionalisierung während des Polymerisationsschrittes abgespalten wird.

Betrachtet man den Gelgehalt des reinen Polybenzoxazins PBA-a, zeigt sich mit 99 % ein entsprechend hoher Wert, der auf eine vollständige Polymerisation und Vernetzung der Substanz hinweist (**Abbildung 6**). Mischungen mit bis zu 20 % PCL beider Modifizierungsarten (-OH, -OTs) zeigen ähnlich hohe Gelgehalte. Steigt der PCL-Anteil an, sinkt dieser Wert entsprechend der Menge und Art der Endgruppe ab. Bei PCL-(OH)₂-Gehalten größer 20 % fällt der Gelgehalt sprunghaft ab und der Polyester wird vollständig aus dem Material herausgelöst, was auf eine Phasenseparation hindeutet und den Blend-artigen

Charakter dieses Systems verdeutlicht. Ishida *et al.* und Zheng *et al.* haben gezeigt, dass sich bei hohen Temperaturen, welche für die Polymerisation von Benzoxazinen benötigt werden, nicht ausreichend intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Komponenten ausbilden können, was einen Separationsprozess begünstigt.^[77,78]

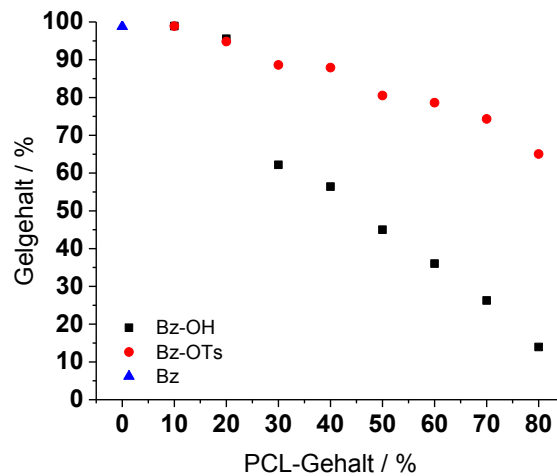


Abbildung 6: Mittels Soxhlet-Extraktion (CH_2Cl_2) ermittelte Gelgehalte der Polymermischungen.

Obwohl das $\text{PCL}-(\text{OH})_2$ nicht fähig ist in den Polymerisationsprozess einzugreifen, zeigen sich für sehr niedrige PCL-Anteile hohe Gelgehalte. Unter einem Schwellenwert von $w_{\text{PCL}} < 30\%$ scheint das fein verteilte $\text{PCL}-(\text{OH})_2$ so im Polymernetzwerk eingeschlossen zu sein, dass es nicht extrahiert werden kann. Denkbar wäre hier eine mechanische Verzahnung der Polyesterketten im PBA-a-Netzwerk.

Im Vergleich dazu zeigen die Polymerproben mit modifiziertem $\text{PCL}-(\text{OTs})_2$ bei steigendem Polyestergehalt nur ein geringeres aber kein sprunghaftes Absinken des Gelgehalts. So werden noch Gelgehalte von zum Beispiel 71 % für Bz-OTs-70 erreicht. Dies bestätigt die Fähigkeit der modifizierten PCL-Spezies sich kovalent in das Benzoxazin-Netzwerk einbinden zu können.

Zwar ist bei steigendem PCL-Gehalt ein großer Teil des PCLs kovalent in das Netzwerk integriert, allerdings verbleibt eine nicht zu vernachlässigende Menge freies, ungebundenes PCL in den Proben. Es handelt sich demnach ab einer gewissen Menge eingesetzten $\text{PCL}-(\text{OTs})_2$ nicht mehr um reine PCL/PBA-a-Copolymere, sondern um Proben mit einem gemischten Bindungszustand, welche sowohl freies als auch gebundenes PCL enthalten (**Abbildung 7**).

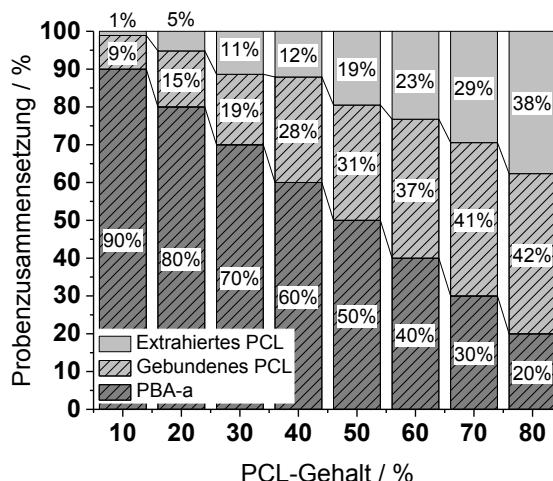


Abbildung 7: Zusammensetzung der Bz-OTs Proben.

Mit steigendem Polyestergehalt erhöht sich entsprechend der Anteil der freien PCL-Komponente, wobei sich ebenfalls die Zusammensetzung des PCL/PBA-a-Copolymernetzwerks verändert. Durch den Einbau der Polyesterketten wird die Netzwerkdicke des Copolymers abgesenkt, was sich in den mechanischen Eigenschaften wie zum Beispiel einer reduzierten Steifig- oder der Festigkeit widerspiegeln kann (**Teilarbeit 3**). So bestehen die Copolymere von Proben mit niedrigem PCL-Gesamtgehalt größtenteils aus PBA-a und weisen entsprechend eine hohe Netzwerkdicke auf (Zusammensetzung des Copolymers von Bz-OTs-10: $w_{PCL}/w_{PBA-a} = 1/10$) (**Tabelle 2**).

Tabelle 2: Massenverhältnis von gebundenem PCL und PBA-a in Bz-OTs Copolymeren.

Bz-OTs	10	20	30	40	50	60	70	80
Copolymerverhältnis w_{PCL}/w_{PBA-a}	1/10	1/5,3	1/3,7	1/2,1	1/1,7	1/1,1	1/0,7	1/0,5

Bei steigendem PCL-Gesamtanteil in der Probe nimmt auch der Anteil des im Copolymer gebundenen PCL im Vergleich zum PBA-a zu, sodass das Verhältnis von gebundenem PCL zu Polybenzoxazin im Copolymer der Bz-OTs-80 Probe 1/0,5 beträgt. Das Netzwerk dieses Copolymers ist zum größeren Teil aus PCL-Ketten aufgebaut und weist daher eine entsprechend geringere Netzwerkdicke auf.

3.2 Materialeigenschaften von PCL/PBA-a-Blends und -Copolymeren

3.2.1 Morphologie und Kristallinität

Im Weiteren soll der Einfluss der variierenden Polyestergehalte sowie des Bindungszustands des Poly(ϵ -caprolacton), frei oder kovalent gebunden, auf die Materialeigenschaften des Polybenzoxazin-Netzwerks herausgearbeitet werden. Eine heterogene Morphologie, hervorgerufen durch zum Beispiel große kristalline Domänen im Material, kann sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirken. Im Gegenzug können kristalline Phasen im Netzwerk aber auch zu thermoresponsivem Verhalten beziehungsweise einem Formgedächtniseffekt führen. Daher werden im Folgenden sowohl Morphologie als auch Kristallinität der hergestellten Polymere eingehend untersucht und der Einfluss von gebundenem und ungebundenem PCL dargelegt. Die Erkenntnisse der in diesem Abschnitt beschriebenen Polymermischungen ($w_{\text{PCL}} = 0 - 80 \%$) beruhen auf den **Teilarbeiten 1 - 3**. Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen zeigen für kryo-gebrochene Proben der unmodifizierten Bz-OH Proben über die gesamte Spanne der PCL-Anteile heterogene Morphologien (**Abbildung 8**, freies PCL wurde mittels Dichlormethan entfernt). Mit anwachsendem PCL-(OH)₂-Anteil verstärkt sich die Heterogenität der Proben, was mit einer steigenden Phasenseparation von PCL und PBA-a begründet werden kann. Ein deutlicher Unterschied ist zwischen den Proben Bz-OH-20 und -30 zu erkennen. Erstere Probe zeigt eine kontinuierliche Phase mit fein verteilten Kavitäten. Diese können ihren Ursprung in herausgewaschenem PCL haben, welches sich in kleinen Domänen im Polybenzoxazin segregiert hat. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass aufgrund der hohen Polymerisationstemperaturen das PCL-(OH)₂ degradiert ist (**Teilarbeit 3**). Dabei entstehende Zersetzungsprodukte wie zum Beispiel CO₂ oder H₂O können daher für die Kavitäten verantwortlich sein.^[177] Interessanterweise tritt dieser Effekt nur im Fall der unmodifizierten Polymerblends auf, in den Tosyl-funktionalisierten Systemen sind solche Hohlräume nicht zu erkennen.

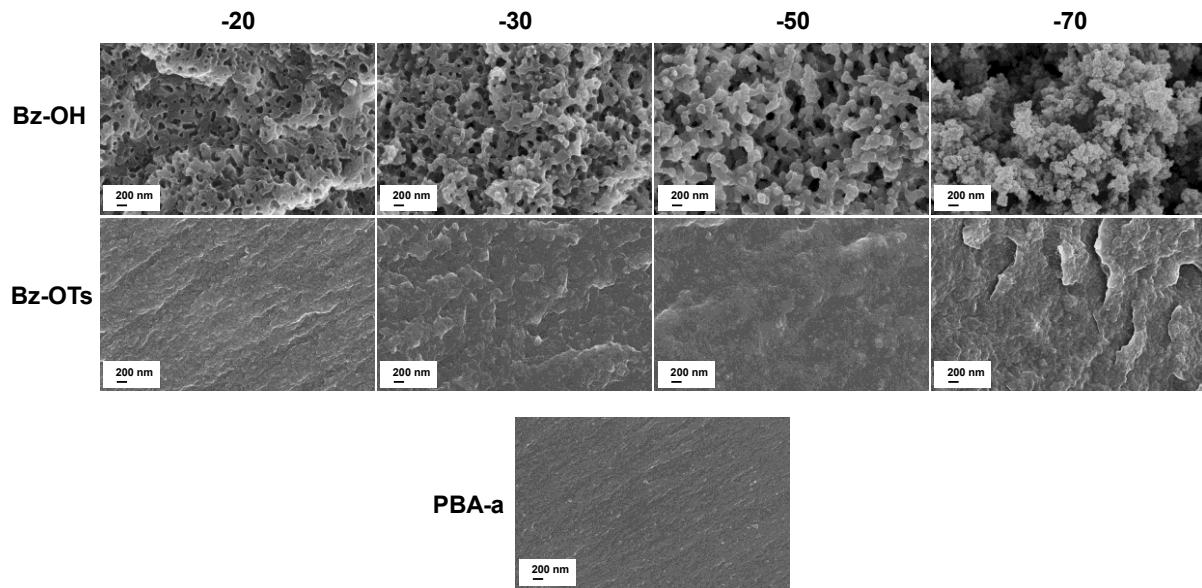


Abbildung 8: REM Aufnahmen der Bruchflächen von Polymerproben mit variierenden PCL-Gehalten, ungebundenes PCL wurde mittels CH_2Cl_2 extrahiert.

Bz-OH-30 ist verglichen mit der Bz-OH-20 Probe heterogener und zeigt untereinander verbundene, größere Kavitäten. Der Schwellenwert, welcher bei der Betrachtung des Bindungszustands über Gelgehaltsbestimmung in Erscheinung getreten ist (**Teilarbeit 1 und 3**), schlägt sich auch in der Morphologie wieder. Unter diesem Wert ($w_{\text{PCL}} < 30\%$) wird die Morphologie allein vom Benzoxazin-Netzwerk bestimmt und die Polyesterkomponente liegt in Domänen geringer Größe fein verteilt im kontinuierlichen PBA-a-Netzwerk vor. In diesem Fall sorgt das Polybenzoxazin für die Stabilität der Probe. Steigt der Polyestergehalt auf über 20 % ist die Mischbarkeit von $\text{PCL}(\text{OH})_2$ und PBA-a nicht mehr gegeben, wodurch die Phasenseparation der beiden Komponenten bevorzugt wird. Die Morphologie ist dann nicht mehr allein durch das Polybenzoxazin bedingt, sondern ebenfalls durch das separierte PCL beeinflusst, was die ansteigende Heterogenität der Proben begründet. Eine vollständige Phaseninversion, wie in **Abbildung 8** für Bz-OH-70 zu erkennen ist, hat zur Folge, dass der Polyester die Morphologie-bestimmende Komponente darstellt und das Polybenzoxazin nicht mehr als durchgehende Phase, sondern nur noch als im Material verteilte agglomerierte Spezies vorliegt. Auf diese Weise trägt das PBA-a-Netzwerk nicht mehr zur Stabilität der Probe bei, sodass allein das PCL mit geringer Eigenfestigkeit die mechanischen Eigenschaften der Proben bedingt.

REM Aufnahmen der $\text{PCL}(\text{OTs})_2$ basierten Polymermischungen zeigen hingegen über die gesamte Breite der PCL-Gehalte eine homogene Morphologie. Diese ähnelt stark der des reinen PBA-a, was den Bindungszustand dieses Systems gut verdeutlicht: Aufgrund der

kovalenten Verknüpfung beider Komponenten über die Tosyl-Modifizierung des Polyesters konnte eine makroskopische Separation der Komponenten vermieden und ein homogenes PCL/PBA-a-Copolymer gebildet werden. Bei hohen PCL-Gehalten von 70 % PCL-(OTs)₂ zeigt sich eine etwas unebenere Oberfläche, was durch das Aufkommen von freiem PCL in den Proben mit gemischtem Bindungszustand erklärt werden kann.

Die Auswirkungen der Einbindung der PCL-Ketten in das Benzoxazin-Netzwerk der Bz-OTs Copolymere sowie der Phasenseparation in den Bz-OH Blends auf die Kristallinität wurde in den **Teilarbeiten 1 - 3** umfassend analysiert. So zeigen alle PCL-(OH)₂ basierten Polymerblends ($w_{\text{PCL}} = 10 - 80 \%$) einen mit dem PCL-Anteil steigenden Kristallisationsgrad (bezogen auf die PCL-Komponente): 6,9 % für Bz-OH-10, 58,9 % für Bz-OH-50 und 63,1 % für Bz-OH-80. Die Polyesterketten liegen ungebunden im Material vor und können geordnete Strukturen ausbilden, was mit steigendem PCL-Anteil in höherem Maße geschieht. Die durch die polymerisationsinduzierte Phasenseparation hervorgerufenen segregierten PCL-Phasen begünstigen zusätzlich die Ausbildung physikalischer Wechselwirkungen der Polyesterketten untereinander und fördern somit die Entstehung von kristallinen Domänen im Material (**Teilarbeiten 1 und 2**).

Ein sprunghafter Anstieg des Kristallisationsgrades von 19,2 % auf 51,5 % bei Überschreiten des Schwellenwertes von 20 % auf 30 % PCL-(OH)₂ in den Polymerblends lässt sich über die partielle Mischbarkeit der Komponenten erklären. Unter dem Schwellenwert ($w_{\text{PCL}} \leq 20 \%$) können die PCL-Ketten mit dem Polybenzoxazin wechselwirken und liegen fein verteilt und vom Netzwerk eingeschlossen vor, was eine Zusammenlagerung zu geordneten Domänen verhindert. Wird der Schwellenwert überschritten, können sich aufgrund der Phasenseparation in höherem Maße kristalline Domänen ausbilden, was in dem sprunghaften Anstieg des Kristallisationsgrades resultiert.

PCL-(OTs)₂ basierende Polymere mit geringen Polyesteranteilen von bis zu 50 % zeigen in DSC Analysen hingegen keine endothermen Phasenübergänge, welche auf Schmelzvorgänge und somit auf das Vorhandensein kristalliner Phasen hindeuten würden (**Teilarbeit 3**). Durch die kovalente Integration der Polyesterketten sind diese an ihren Positionen im Netzwerk lokal fixiert, was ihre Beweglichkeit stark einschränkt. Dieses erschwert die geordnete Anlagerung der Ketten aneinander und somit die Ausbildung von kristallinen Phasen. Steigt bei den modifizierten Bz-OTs Systemen der PCL-Anteil auf über 60 % sind auch hier endotherme Schmelzsignale in der DSC Analyse zu erkennen. Diese Proben weisen aufgrund ihres gemischten Bindungszustands einen Teil ungebundenen PCLs auf. In welchem Ausmaß

der Bindungszustand des PCLs, also ob die Polyesterketten frei oder gebunden vorliegen, die Kristallinität der Bz-OTs Proben beeinflusst, wurde grundlegend in **Teilarbeit 2** ausgearbeitet. Dazu wurden Proben mit einem PCL-Anteil von 60 - 80 % analysiert, bei denen freies PCL mittels Lösemittlextraktion entfernt wurde (Bz-OH-Ext, Bz-OTs-Ext). Im Falle der extrahierten Bz-OH-Ext Proben kann keine Kristallinität nachgewiesen werden. In den Bz-OH Polymerblends liegt das PCL ungebunden vor und kann daher vollständig extrahiert werden. Nach Extraktion bleibt nur das reine Benzoxazin-Homopolymer zurück (Bz-OH-Ext). Da das Polybenzoxazin allein nicht zur Ausbildung von Kristallinität fähig ist, zeigen die extrahierten Bz-OH Proben keine Anzeichen von kristallinen Phasen auf, weder in DSC Analysen noch bei Röntgenbeugungsexperimenten (engl. „X-Ray Diffraction“, XRD). Verfährt man hingegen mit den Bz-OTs Proben auf dieselbe Weise, kann bei den extrahierten Proben weiterhin Kristallinität nachgewiesen werden, wenn auch nur in reduziertem Maße. So zeigt Bz-OTs-80 vor Extraktion einen Kristallisationsgrad von 35,7 % und danach von 26,6 %. Solange kovalent integriertes PCL in ausreichender Menge vorhanden ist, ist dieses somit ebenfalls fähig kristalline Domänen auszubilden. Vergleicht man aber den Kristallisationsgrad von Proben mit gleichem Polyestergehalt, bei denen das PCL in der einen Probe frei und in der anderen vollständig gebundenem vorliegt, zeigt sich für die Probe mit freiem PCL ein deutlich höherer Wert. Ungebundenes PCL fördert folglich die Entstehung von Kristallinität in PCL/PBA-a-Copolymeren.

3.2.2 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften werden zu einem großen Teil durch den strukturellen Aufbau eines Materials bestimmt. Daher ist anzunehmen, dass sich die unterschiedlichen Bindungszustände von Blend, Copolymer und Polymer mit gemischten Anteilen sowie die daraus resultierende Morphologie und Kristallinität entsprechend stark auf die mechanischen Kennwerte auswirken. Um dieses in Bezug zu setzen und speziell den Einfluss von Temperatur auf diese Materialien zu untersuchen, wurden in **Teilarbeiten 1 - 3** dynamisch-mechanische Analysen durchgeführt.

Dabei zeigt sich für PBA-a eine einzelne Stufe im Speichermodul bei ca. 190 °C, welche der Glasübergangstemperatur (T_g) dieses vernetzten Systems zugeordnet werden kann. Bz-OH Proben mit nur geringem PCL-Gehalt ($w_{\text{PCL}} = 10 - 20 \%$) weisen zum PBA-a sehr ähnliche Charakteristika mit nur einer Stufe bei 162 °C beziehungsweise 173 °C im Speichermodul auf. Wie zuvor dargestellt, handelt es sich hier um vergleichsweise homogene Proben. Das

kontinuierliche Benzoxazin-Netzwerk dominiert die Struktur, weshalb sich die thermo-mechanischen Eigenschaften dieser Proben nur geringfügig von reinem PBA-a unterscheiden. Bei steigendem PCL-(OH)₂-Gehalt und Überschreiten des Schwellenwertes ($w_{\text{PCL}} > 20 \%$), lassen sich hingegen zwei weitere Stufen im Speichermodul bei ca. -50 °C und 60 °C feststellen, welche den Phasenübergängen (T_g , T_m) der semi-kristallinen PCL-Komponente entsprechen. Durch die zuvor dargestellte Phasenseparation von PCL und PBA-a steigt der Einfluss des PCLs auf die Materialeigenschaften des Gesamtsystems. Nach der Phaseninversion von Thermoplast und Duromer ist das PCL die Morphologie-bestimmende Phase und die mechanischen Eigenschaften ändern sich entsprechend der korrespondierenden Phasenübergänge des Thermoplasten. Unter T_m zeigen diese Proben trotz diskontinuierlichem PBA-a-Netzwerk hohe Steifigkeiten wie zum Beispiel 1220 MPa für Bz-OH-70 bei 25 °C. Dies ist auf die starren kristallinen Domänen des PCLs als struktur- und eigenschaftsbestimmende Komponente zurückzuführen. Fehlt diese Stabilisierung nach Überschreiten der Schmelztemperatur des PCL-(OH)₂ und dem damit einhergehenden Auflösen der kristallinen Phasen, sinkt das Speichermodul folglich bei $T > T_m$ stark ab. Für das zuvor genannte Bz-OH-70 liegt bei einer Temperatur von 100 °C das Speichermodul nur noch bei 13 MPa.

Bei Bz-OTs Proben weitet das kovalent eingebaute PCL das Polymernetzwerk, weshalb bei steigendem PCL-Gehalt das Speichermodul bei Raumtemperatur entsprechend absinkt. So zeigt PBA-a bei 25 °C einen Wert von 3521 MPa im Vergleich zu 1272 MPa für Bz-OTs-40 und 907 MPa für Bz-OTs-70. Anfangs dominiert das Copolymer die Struktur und Proben mit $w_{\text{PCL}} = 10 - 50 \%$ zeigen ähnlich dem PBA-a nur eine Stufe im Temperaturverlauf des Speichermoduls. Wird eine größere Menge PCL eingesetzt ($w_{\text{PCL}} \geq 60 \%$), erhöht sich der Anteil ungebundenen PCLs in diesen Proben mit gemischtem Bindungszustand auf über 20 %, wodurch sich in höherem Ausmaß kristalline Phasen ausbilden können. Dieses führt dazu, dass die mechanischen Eigenschaften nicht mehr allein durch das Copolymer, sondern auch durch die thermoplastischen Eigenschaften des PCLs definiert werden. Vergleichbar zu Bz-OH Blends tauchen weitere Stufen in den dynamisch-mechanischen Analysen auf, die den Phasenübergängen des Thermoplasten zugeordnet werden können. Auch hier verringert sich bei Überschreiten der Schmelztemperatur des PCLs die Widerstandsfähigkeit des Materials gegenüber äußerer Verformung. Die modifizierten Systeme zeigen damit bei hohen PCL-Gehalten ähnlich zu den Bz-OH Proben eine starke Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur. So wies PBA-a bei 100 °C noch ein Speichermodul von 3076 MPa

auf, wohingegen der Wert für Bz-OTs-70 bei dieser Temperatur auf nur 3 MPa abgesunken ist.

Die beschriebenen Trends der Temperatur- und Bindungszustands-bedingten Änderungen der Speichermodul der Bulkmaterialien stimmen qualitativ mit lokalen Eigenschaftsänderungen überein, welche über AFM Messungen im Rahmen von **Teilarbeit 2** ermittelt wurden. So zeigte PBA-a relativ konstante Werte des lokalen Elastizitätsmoduls bei 25 °C von 6,7 GPa und bei 100 °C von 5,0 GPa im Vergleich zur Bz-OTs-70 Probe, welche stark temperaturabhängige Werte von 3,0 GPa bei Raumtemperatur und 0,02 GPa bei 100 °C aufwies.

3.2.3 Zähelastifizierung

Für hochvernetzte Epoxide konnte über eine gezielte Einstellung der Netzwerkdichte und der Kristallinität über die kovalente Einbindung von thermoplastischen Oligomeren eine Zähelastifizierung des ansonsten spröden Materials erreicht werden.^[8,85,178] Da Polybenzoxazine aufgrund ihrer hohen Netzwerkdichte ebenfalls eine entsprechende Sprödigkeit aufweisen, sollte dieses Konzept auf das hier untersuchte PBA-a übertragen werden. Ob, und unter welchen Bedingungen auf diese Weise eine zähelastifizierende Wirkung auf das Benzoxazin-Polymer erzielt werden kann, wurde in **Teilarbeit 3** über mechanische Zugprüfungen der Materialien untersucht. Von Interesse ist hier ebenfalls die Auswirkung des Bindungszustands des PCLs und dessen zuvor thematisierten Folgen auf die Zähigkeit der Materialien. Die Ergebnisse sind in Form von Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Zähigkeit in Abhängigkeit der Art der Polyesterkomponenten sowie deren eingesetzter Menge ($w_{PCL} = 0 - 50 \%$) in **Abbildung 9** dargestellt.

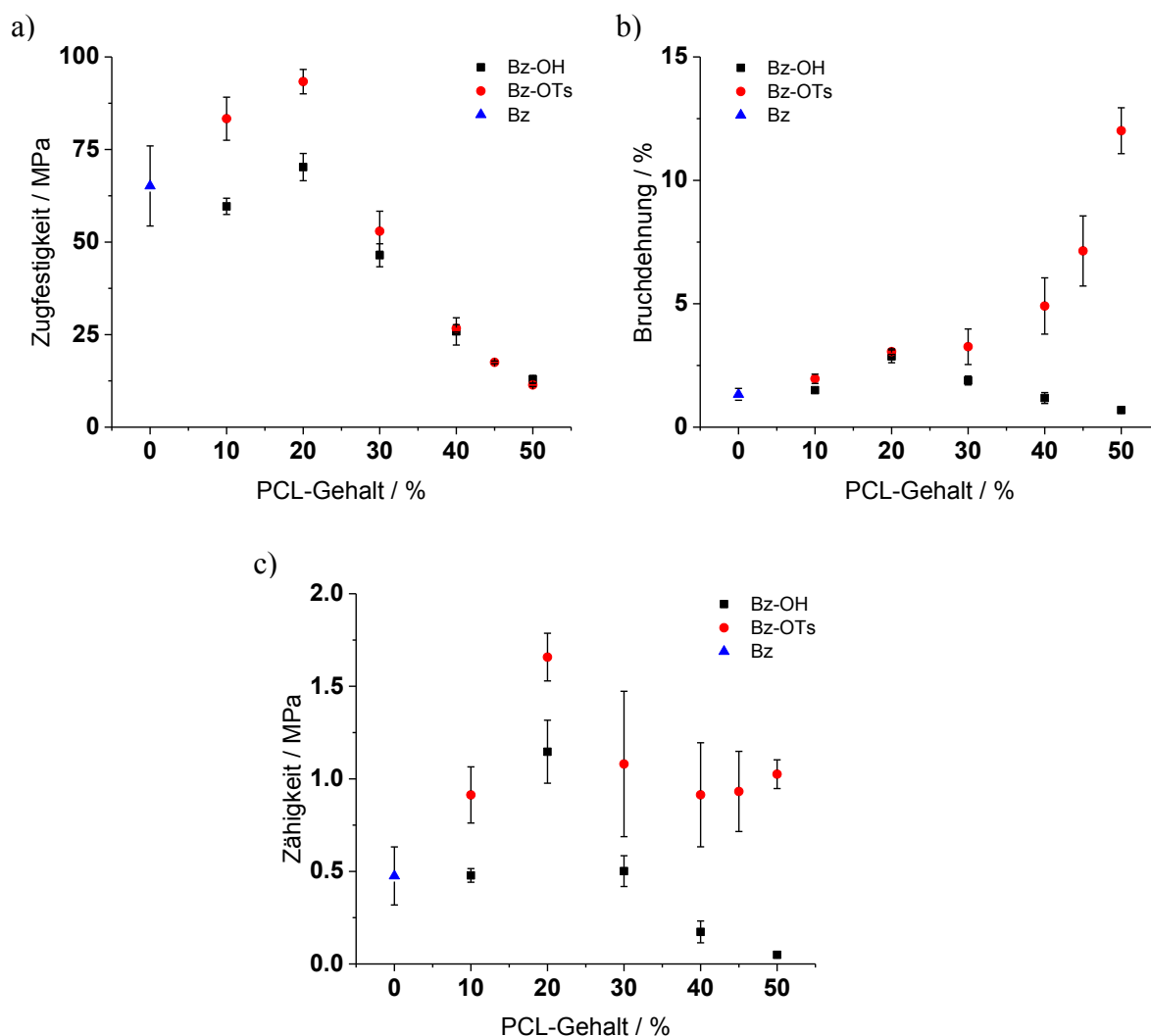


Abbildung 9: Ergebnisse der mechanischen Zugprüfung von Proben mit variierendem PCL-Gehalt ($w_{\text{PCL}} = 0 - 50 \%$): a) Zugfestigkeit, b) Bruchdehnung und c) Zähigkeit, übernommen aus Teilarbeit 3.

Der Schwellenwert von $w_{\text{PCL}} = 20 \%$ tritt bei dieser Analyse wieder konkret in Erscheinung. Bei Bz-OH und Bz-OTs Proben mit 10 % und 20 % PCL steigen sowohl Bruchdehnung als auch die Zugfestigkeit der Materialien verglichen mit reinem PBA-a an. Wird dieser Schwellenwert überschritten ($w_{\text{PCL}} \geq 30 \%$), fallen sowohl für die auf PCL-(OH)₂ als auch für die PCL-(OTs)₂ basierten Polymermischungen die Zugfestigkeiten stark ab. Mit 26 MPa für Bz-OH-40 und 27 MPa für Bz-OTs-40 liegen sie weit unter dem Wert von PBA-a von 65 MPa. Dieses analoge Verhalten kann über entsprechende Unterschiede seitens des Bindungsstatus erklärt werden. Die Bz-OH Proben werden unter dem Schwellenwert von $w_{\text{PCL}} \leq 20 \%$ durch den Einschluss von PCL-(OH)₂-Domänen geringer Größe strukturiert, wodurch das Benzoxazin-Netzwerk aber kaum gestört wird. Das Energie-Dissipationsvermögen wird durch das Vorhandensein dieser PCL-Domänen gestärkt und auftretende Spannungen können besser kompensiert werden, was in höheren Festigkeiten der

Materialien resultiert. Die Abnahme der Zugfestigkeit über dem Schwellenwert ($w_{\text{PCL}} \geq 30 \%$) kann über die auftretende Phasenseparation und -inversion von PCL-(OH)₂ und PBA-a erklärt werden. Die Materialeigenschaften dieser Proben werden hier nicht mehr durch das PBA-a-Netzwerk, sondern zum großen Teil durch die Polyesterkomponente mit niedriger Festigkeit bedingt. Die Phasenseparation hat gleichsam einen negativen Effekt auf die Bruchdehnung, da größere segregierte kristalline Phasen in den Proben als Sollbruchstellen dienen können. Dies hat zur Folge, dass die Bruchdehnung für zum Beispiel Bz-OH-40 mit 1,2 % geringer ausfällt als für Bz-OH-10 mit 1,5 %, im Vergleich zur PBA-a Reinprobe mit einer Bruchdehnung von 1,3 %.

Im Fall der Bz-OTs Proben ist das Absinken der Zugfestigkeit nicht durch eine Phasenseparation der Komponenten, sondern durch die Integration des Polyesters in das Polymernetzwerk bedingt. Wie in **Teilarbeit 3** nachgewiesen werden konnte, senkt der kovalente Einbau der PCL-Ketten die Netzwerkdichte d (Netzwerkpunkte pro Volumeneinheit) des Gesamtsystems ab. Bz-OTs-40 zeigt demnach mit $d = 643 \text{ mol/m}^3$ eine viel geringere Netzwerkdichte als das reine PBA-a mit 1856 mol/m^3 , was in dem zuvor gezeigten Verlust an Festigkeit resultiert.

Auf die Bruchdehnung hat eine geringere Netzwerkdichte hingegen einen positiven Effekt. So ergeben sich stark flexibilisierte Proben bei entsprechend hohen PCL-(OTs)₂-Anteilen. Bei Bz-OTs-50 ist die Netzwerkdichte soweit abgesenkt ($d = 500 \text{ mol/m}^3$), dass diese Probe erst bei einer Dehnung von 12,0 % versagt, was einem Vielfachen der Bruchdehnung von 1,3 % des PBA-a entspricht.

Generell resultiert der Kompromiss von Erhalt der Festigkeit und Steigerung der Bruchdehnung in einer erhöhten Zähigkeit. Bei den auf PCL-(OH)₂ basierten Polymersystemen ist dieses nur unter dem Schwellenwert von $w_{\text{PCL}} < 30 \%$ der Fall (1,15 MPa für Bz-OH-20), wohingegen alle Bz-OTs Proben eine höhere Zähigkeit aufweisen als die spröde PBA-a-Reinprobe mit 0,48 MPa. Eine Verdreifachung und damit den höchsten Grad an Zähelastifizierung in dieser Studie erreichte mit einem Wert von 1,66 MPa die Bz-OTs-20 Probe, mit einem PCL-(OTs)₂-Anteil von $w_{\text{PCL}} = 20 \%$. Der kovalente Einbau von thermoplastischen Oligomeren als Konzept zur Zähelastifizierung konnte sich somit auch auf ein sprödes PBA-a-Netzwerk übertragen lassen. Eine weitere Verringerung der Netzwerkdichte, hervorgerufen durch die Inkorporation der Polyesterketten, resultiert in stark flexibilisierten Materialien, wohingegen die auftretende Phasenseparation von PCL-(OH)₂ und PBA-a in Bz-OH Blends zu einer Versprödung der Polymere führt.

3.3 Formgedächtniseigenschaften

Die Kombination von Hartsegmenten mit responsiven Schaltsegmenten ist eine generelle Herangehensweise, um Materialien mit Formgedächtniseigenschaften darzustellen. Basierend auf diesem Konzept kann in dieser Arbeit das netzwerkausbildende Benzoxazin als Hartsegment und das semi-kristalline PCL als Schaltsegment betrachtet werden. Ob über die Kombination der beiden Komponenten ein neuartiges thermoresponsives Material mit Formgedächtniseigenschaften hergestellt werden kann, wurde im Rahmen der **Teilarbeiten 1** und **2** anhand von Proben mit einem Polyesteranteil von $w_{\text{PCL}} = 60 - 80 \%$ ausführlich untersucht. Ein spezielles Augenmerk wurde auf den Einfluss des Bindungszustands der Polyesterkomponente, gebundenes vs. freies PCL, sowie auf den daraus resultierenden Strukturen wie Blend, Copolymer oder gemischter Zustand gelegt. Da die Schaltbarkeit dieser Polymere auf dem Phasenübergang der eingeführten thermoplastischen Komponente beruht, handelt es sich um ein thermoresponsives System. Die Änderung der Temperatur stellt demnach den externen Stimulus dar, über den die Programmierung der temporären und Wiederherstellung der permanenten Form gesteuert werden kann. Die zur Umformung benötigte Übergangstemperatur T_{trans} wurde mit Hilfe der in **Abschnitt 3.2.2** beschriebenen dynamisch-mechanischen Analysen ermittelt. Die thermischen Eigenschaften des eingeführten Polyesters definieren im großen Maße die Widerstandsfähigkeit des Materials gegenüber äußerer Verformung, weshalb bei allen untersuchten Proben das Speichermodul im Bereich der Schmelztemperatur des semi-kristallinen PCLs ($T_m = 60 \text{ °C}$) stark absinkt. Aus diesem Grund wird die Schmelztemperatur des PCLs als Übergangstemperatur der Systeme definiert ($T_{\text{trans}} = T_m(\text{PCL})$).

Trotz Erwärmen über T_{trans} verhalten sich auf unmodifiziertem PCL-(OH)₂ basierende Bz-OH Blends spröde und brechen bei dem Versuch sie von ihrer permanenten in eine temporäre Form zu überführen. Der Thermoplast ist aufgrund der fehlenden Modifizierung nicht in das Benzoxazin-Netzwerk integriert und liegt phasensepariert neben dem Polybenzoxazin vor. Wird die Temperatur über T_{trans} erhöht, findet zwar eine Phasenumwandlung der PCL-Komponente statt und macht diese verformbar, die Steifigkeit des von PBA-a aufgespannten Polymernetzwerks bleibt davon aber unbeeinflusst. Aufgrund der hohen Netzwerkdichte kann das Polybenzoxazin einer äußeren Verformung nicht nachgeben, weshalb die Bz-OH Proben spröde brechen. Bz-OTs Proben hingegen, bei denen ein Teil der Polyesterketten kovalent in das Polymernetzwerk integriert ist, erweichen im Vergleich dazu bei Temperaturen über T_{trans} und lassen sich verformen. Bei Raumtemperatur gewinnt das System seine Stabilität aus sowohl chemischen Vernetzungspunkten von PCL und PBA-a als auch über physikalische

Wechselwirkungen des semi-kristallinen PCL. Bei Überschreiten der Übergangtemperatur nehmen die physikalischen Wechselwirkungen ab und das Material wird allein vom Polymernetzwerk stabilisiert. Aufgrund der abgesenkten Netzwerkdicke durch den kovalenten Einbau der Polyesterketten ist das Polymernetzwerk flexibler und lässt daher eine mechanische Verformung zu. Das Material kann somit ohne zu zerbrechen in eine temporäre Form überführt werden. Über die Rekristallisation der PCL-Phasen bei Unterschreiten von T_{trans} wird dann das Netzwerk in der temporären Form stabilisiert und ein Zurückbewegen verhindert.

Um eine Aussage über die Qualität der Formgedächtniseigenschaften machen zu können, wurden für diese Materialien das Formfixierungsverhältnis (S_f) und das Formrückstellverhältnis (S_r) ermittelt. Dabei beschreibt S_f , wie gut ein Material die ihm auferlegte Form erhalten kann und S_r , in wie weit sich nach erneutem Auftreten des externen Stimulus die permanente Form zurückbilden kann. Alle Bz-OTs Proben ($w_{\text{PCL}} = 60 - 80 \%$) nehmen nach Verformung und erneuter Temperaturerhöhung auf über T_{trans} vollständig ihre vorherige, permanente Form an, das Formrückstellverhältnis beträgt demnach 100 %. Bei dem Formfixierungsverhältnis sind hingegen Unterschiede bei den Proben in Abhängigkeit des PCL-Anteils auszumachen. Je mehr PCL enthalten ist, desto besser kann die Probe die ihm auferlegte Verformung im Programmierungsschritt erhalten und entsprechend höher fallen auch die Werte für S_f aus. Bz-OTs-80 weist mit 100 % im Vergleich zu Bz-OTs-70 mit 93 % und Bz-OTs-60 mit 66 % das höchste Formfixierungsverhältnis auf (**Teilarbeit 1**). Erklärt werden kann dieses über den Bindungszustand der PCL-Komponente: Bz-OTs-80 ist die Probe mit dem größten PCL-Anteil im Copolymer ($w_{\text{PCL}}/w_{\text{PBA-a}} = 1/0,5$ **Abschnitt 3.1.2, Tabelle 2**). Dieses führt zu einer niedrigen Netzwerkdicke, wodurch sich das Netzwerk dieser Probe bei $T > T_{\text{trans}}$ am einfachsten verformen lässt. Weiterhin ermöglicht der hohe PCL-Gehalt eine entsprechend gute Stabilisierung der temporären Form aufgrund der vielfältigen Wechselwirkungsmöglichkeiten durch die Vielzahl vorhandener Polyesterketten. Im Vergleich dazu weist Bz-OTs-60 von den untersuchten Proben das geringste PCL/PBA-a-Verhältnis im Copolymer auf ($w_{\text{PCL}}/w_{\text{PBA-a}} = 1/1,1$ **Abschnitt 3.1.2, Tabelle 2**). Dadurch ist dieses Material stärker vernetzt und es ist entsprechend schwerer das Netzwerk zu verformen beziehungsweise in der temporären Form zu stabilisieren.

Um den Einfluss des Bindungszustandes des PCLs auf die Formgedächtniseigenschaften genauer zu analysieren, wurde in **Teilarbeit 2** ein weiterer Test der Bz-OTs-70 Probe durchgeführt, bei der freies PCL zuvor über Soxhlet-Extraktion entfernt wurde. Die resultierende Bz-OTs-70-Ext Probe besteht demnach nur noch aus dem PCL/PBA-a-

Copolymer. Sie weist eine um 44 % erniedrigtes Formfixierungsverhältnis im Vergleich zur unextrahierten Probe Bz-OTs-70 auf, welche noch ungebundenes PCL enthält. Freie PCL-Ketten können sich aufgrund der erhöhten Beweglichkeit besser aneinander anlagern und so vereinfacht physikalische Wechselwirkungen untereinander ausbilden. Diese sind für die Fixierung der temporären Form ausschlaggebend und können das hohe Formfixierungsverhältnis der Bz-OTs-70 Probe erklären. Bei der reinen Copolymerprobe Bz-OTs-70-Ext ist der Polyester hingegen lokal im Netzwerk fixiert, weshalb die in ihrer Mobilität eingeschränkten PCL-Ketten nur begrenzt Kristallinität ausbilden können (**Abschnitt 3.2.1**) und die Fixierung der temporären Form aus diesem Grund nur bedingt gewährleistet ist.

Im Gegenzug weist Bz-OTs-70-Ext das gleiche Formrückstellverhältnis wie die unextrahierte Bz-OTs-70 Probe auf. Die Antriebskraft der Rückstellung in die permanente Form ist die Relaxation des verformten, gespannten Netzwerks. Da S_f gemessen wird, wenn eine Stabilisierung durch kristalline Phasen nicht mehr gegeben ist, ist die Kristallisationsfähigkeit der Proben und damit der Anteil des ungebundenen PCLs in diesen hier nicht von Bedeutung. Allein das PCL/PBA-a-Copolymernetzwerk bestimmt das Formrückstellverhältnis. Da dieses bei der extrahierten und unextrahierten Bz-OTs-70 Probe gleich ist, können so die übereinstimmenden Werte für S_f erklärt werden.

Zusammenfassend konnte über die kovalente Einbindung semi-kristalliner PCL-Phasen als thermoresponsive Schaltsegmente in ein Polybenzoxazin-basiertes Hartsegment, welches die permanente Form definiert, ein neuartiges Formgedächtnispolymer hergestellt werden. Sowohl die Netzwerkdichte als auch das Vorhandensein von freiem PCL stellen wichtige Parameter dar, um die Formgedächtniseigenschaften von PCL/PBA-a-Copolymeren steuern zu können. Daher ist im Vergleich zu segregierten PCL/PBA-a-Blends oder reinen Copolymeren, der gemischte Bindungszustand der PCL/PBA-a-Copolymere mit hohem PCL-Anteil als positiv für die Ausbildung von Formgedächtniseigenschaften anzusehen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation stand die gezielte Beeinflussung der Materialeigenschaften der vergleichsweise neuen Polymerklasse der Polybenzoxazine im Vordergrund. Dazu wurde dieses Duomer mit einer thermoplastischen Komponente in Form des Polyesterdiols Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) kombiniert. Um einer unregelmäßigen Segregation der Komponenten entgegenzuwirken, wurde der Thermoplast kovalent in das Benzoxazin-Netzwerk integriert. Die resultierenden Polymere wurden dann im Hinblick auf den Bindungszustand des PCLs, die Morphologie, Kristallinität und deren thermo-mechanischen Verhaltens systematisch über variierende Polyestergehalte analysiert (**Teilarbeiten 1 - 3**). Besonderes Augenmerk lag in **Teilarbeit 3** auf der Zähelastifizierung der Materialien und in **Teilarbeit 1** und **2** in der Darstellung von neuartigen thermoresponsiven Formgedächtnispolymeren.

Da die Reaktivität der Hydroxy-Endgruppen des eingesetzten thermoplastischen Oligomers nicht ausreicht, um an der Polymerisationsreaktion des Benzoxazins zu partizipieren, wurden die terminalen Funktionalitäten mit guten Abgangsgruppen in Form von Tosyl-Einheiten modifiziert (**Teilarbeiten 1 - 3**). Die Elektrophilie der benachbarten Methyl-Gruppe wird über diese Funktionalisierung gesteigert und dient folgend als nukleophiler Angriffspunkt für die Heteroatome des Oxazinrings. Auf diese Weise konnte die Polyesterkette zum einen kovalent an ein Benzoxazin gebunden und zum anderen die Ringöffnung des Benzoxazins und damit der Polymerisationsprozess ausgelöst werden. Damit die Polyesterkette vollständig in das Netzwerk integriert werden kann, wurde auf lineares Poly(ϵ -caprolacton) zurückgegriffen, welches über zwei terminale Funktionalisierungen beidseitig in das Netzwerk integriert werden kann. Das sich so ausbildende PCL/PBA-a-Copolymer zeigte aufgrund der Einbindung thermoplastischer Ketten eine verringerte Netzwerkdichte im Vergleich zum Benzoxazin-Homopolymer (**Teilarbeit 3**). Wurde keine Tosyl-Modifizierung vorgenommen, konnte der Thermoplast nicht in der Polymerisationsreaktion partizipieren und es hat sich aufgrund der Homopolymerisation der BA-a-Monomere ein PCL/PBA-a-Polymerblend ausgebildet. In dieser Arbeit konnte somit ein Synthesekonzept erarbeitet werden, welches über die Modifizierung des thermoplastischen Oligomers den Zugang zu Polymersystemen wie Copolymeren oder Polymerblends eröffnet.

Hohe Polymerisationstemperaturen der Benzoxazin-Monomere werden als Nachteil dieser Polymerklasse angesehen und häufig als Begründung herangezogen, warum diese noch keine breite Anwendung in der Industrie gefunden haben. In den **Teilarbeiten 1** und **3** konnte

gezeigt werden, dass durch den Einsatz der Tosyl-modifizierten Polyester die Polymerisation von Benzoxazinen bei deutlich geringeren Temperaturen ablaufen kann. So konnte die Polymerisationstemperatur der Polymermischungen im Vergleich zu reinem BA-a um 20 °C erniedrigt werden. Unmodifiziertes PCL-(OH)₂ zeigte mit einer Erhöhung der Polymerisationstemperatur bei Zugabe zum Benzoxazin hingegen einen gegenteiligen Effekt.

Die zur Beurteilung der kovalenten Integration des Polyesters in das Benzoxazin-Netzwerk durchgeführten Gelgehaltsbestimmungen in **Teilarbeiten 1** und **3** haben gezeigt, dass das unmodifizierte Poly(ϵ -caprolacton) vollständig extrahiert werden kann. Somit konnte bewiesen werden, dass keine Einbindung in das Netzwerk stattgefunden hat und es sich daher um Blend-artige Systeme handelt. Nur bei geringen PCL-(OH)₂-Gehalten bis zu einem Schwellenwert von $w_{\text{PCL}} \leq 20\%$ verbleibt das PCL fein verteilt und vom Benzoxazin-Netzwerk eingeschlossen im Polymer.

Weiterhin haben diese Studien belegt, dass der modifizierte Polyester kovalent in das Polybenzoxazin integriert werden kann. Obwohl ein Großteil des eingesetzten PCL-(OTs)₂ kovalent in das System eingebaut wurde, lag bei steigendem PCL-Gehalt ($w_{\text{PCL}} \geq 60\%$) eine nicht zu vernachlässigende Menge ungebundenen PCLs frei in der Probe vor. Es handelt sich demnach nicht mehr um reine PCL/PBA-a-Copolymere, sondern um Materialien mit gemischtem Bindungszustand, die sowohl gebundenes als auch freies PCL beinhalten und in **Teilarbeit 2** intensiv untersucht wurden.

Folgend war von Interesse wie sich der Bindungszustand des PCLs, kovalent integriert oder ungebunden, auf die Materialeigenschaften ausgewirkt hat. Über Variation der Menge und Art, OH- oder OTs-terminiert, der eingesetzten Polyesterkomponente wurde diese Thematik in den **Teilarbeiten 1 - 3** eingehend herausgearbeitet. So zeigten unmodifizierte Polymerblends mit steigendem PCL-(OH)₂-Anteil einen hohen Kristallisationsgrad, welcher mit der vergleichbar hohen Beweglichkeit der Ketten begründet werden kann. Die Beweglichkeit der kovalent eingebauten Ketten im modifizierten System ist hingegen stark eingeschränkt, wodurch sich kristalline Phasen in diesen Materialien nur begrenzt ausbilden können. So haben erst Proben mit einem Anteil modifizierten PCLs von über 50 % Hinweise auf Kristallinität aufgewiesen. Dieses kann auf das Vorhandensein von ungebundenem PCL in den Proben mit gemischtem Bindungszustand zurückgeführt werden. Es lässt sich folglich sagen, dass PCL zum einen trotz lokaler Fixierung im Netzwerk Kristallinität ausbilden kann und zum anderen, dass das Vorhandensein von freiem PCL die Entstehung von Kristallinität

aufgrund einer höheren Kettenbeweglichkeit fördern kann. Folglich sind Bindungszustand und Kristallinität eng mit einander verknüpft (**Teilarbeit 2 und 3**).

In morphologischen Studien wurde weiterhin eine starke Abhängigkeit vom Bindungszustand des PCLs auf die resultierende Struktur erkannt (**Teilarbeiten 1 - 3**). Unmodifizierte PCL/PBA-a-Blends zeigten eine heterogene Morphologie, welche auf eine mit steigendem PCL-Gehalt fortschreitende Phasenseparation der beiden Komponenten zurückzuführen ist. Über den kovalenten Einbau der Polyesterketten wurde im Fall der PCL-(OTs)₂ basierten Proben hingegen eine Separation der Komponenten vermieden. Die gleichmäßige Netzwerkstruktur dieser Copolymere resultierte in einer ähnlich homogenen Morphologie wie auch reines PBA-a sie gezeigt hat.

Das Vorhandensein makroskopischer und kristalliner Phasen in den Blends, Copolymeren und Polymeren mit gemischtem Bindungszustand hat sich entsprechend auf die mechanischen Eigenschaften dieser Materialien sowie deren Verhalten bei Temperaturänderung ausgewirkt, was in den **Teilarbeiten 1 - 3** tiefergehend diskutiert wurde. Mit auftretender Phasenseparation in den PCL-(OH)₂-basierten Polymerblends gewinnt der Polyester an Einfluss und ist nach Phaseninversion die strukturbestimmende Komponente. Dieses führt dazu, dass die mechanischen Eigenschaften eng mit den Phasenübergängen des Thermoplasten korrespondieren. Bei Überschreiten der Schmelztemperatur haben sich die kristallinen PCL-Domänen aufgelöst, wodurch das System einen Teil seiner Steifigkeit verloren hat.

Durch den kovalenten Einbau der thermoplastischen Ketten wurde eine Phasenseparation vermieden sowie das Polymernetzwerk geweitet. Letzteres hat zur Folge, dass die Steifigkeit bei steigendem PCL-Anteil generell abnimmt. Bei geringen PCL-(OTs)₂-Gehalten ($w_{\text{PCL}} \leq 50\%$) ähneln die Eigenschaften denen von reinem PBA-a. Steigt der Anteil des ungebundenen PCLs in den Bz-OTs Polymeren hingegen an (gemischter Bindungszustand), werden die mechanischen Eigenschaften nicht mehr allein vom Copolymer beeinflusst, sondern ebenfalls von den thermoplastischen Eigenschaften des Polyesters. Ähnlich zu den Blend-artigen Systemen hat ein Überschreiten der Schmelztemperatur des PCLs hier zu einer Verringerung der Widerstandsfähigkeit des Materials gegenüber äußerer Verformung geführt.

Ob über die Kombination des Polybenzoxazins mit geringen Mengen an thermoplastischem PCL eine Zähelastifizierung erreicht werden konnte, wurde in **Teilarbeit 3** eingehend analysiert. Unter dem Schwellenwert von 30 % PCL-(OH)₂ haben Polymerblends eine

geringfügige Zunahme der Zähigkeit gezeigt. PCL liegt hier fein verteilt in einem dadurch ungestörten PBA-a-Netzwerk vor. Dies erhält zum einen die Festigkeit des Netzwerks und steigert zum anderen durch die eingeführten PCL-Domänen das Energie-Dissipationsvermögen. Über dem Schwellenwert hat die Sprödigkeit der Blends aber deutlich zu genommen, da die Materialeigenschaften mit auftretender Phaseninversion stark von der semi-kristallinen Polyesterkomponente beeinflusst werden. Aufgrund der niedrigen Festigkeit des PCLs sinken Zugfestigkeit und Bruchdehnung des Gesamtsystems deutlich, was entsprechend in einer verminderten Zähigkeit des Materials resultiert.

Die modifizierten Systeme mit geringen PCL-Gehalten ($w_{\text{PCL}} < 30\%$) zeigten einen starken Anstieg der Zähigkeit, da hier das Energie-Dissipationsvermögen über die Integration der Polyesterketten und die damit geringfügige Absenkung der Netzwerkdichte gesteigert werden konnte. Bei höheren PCL-Anteilen sank indes die Netzwerkdichte, was mit einer Verminderung der Festigkeit einherging. Die Bruchdehnung hingegen wurde dadurch positiv beeinflusst, was Proben mit hoher Flexibilität zur Folge hatte.

Zur Steigerung der Zähigkeit ist ein Mittelweg aus einer erhöhten Bruchdehnung mit gleichzeitigem Erhalt der Festigkeit gefragt. Bei allen Bz-OTs Proben wurde dieser Kompromiss erreicht, sodass diese homogenen Systeme höhere Zähigkeiten aufgewiesen haben als reines Polybenzoxazin und die phasenseparierten PCL/PBA-a-Blends. Durch die kovalente Integration der PCL-Ketten und dem damit einhergehenden Absenken der Netzwerkdichte konnte weiterhin für mittlere PCL-(OTs)₂-Gehalte ($w_{\text{PCL}} = 30 - 60\%$) eine Flexibilisierung der Polymere erzielt werden, wohingegen eine Phasenseparation von PCL-(OH)₂ und PBA-a in Bz-OH Blends zu spröden Materialien geführt hat.

Final wurde in **Teilarbeiten 1** und **2** festgestellt, dass thermoresponsive Formgedächtnispolymere auf Basis von Polybenzoxazinen über die kovalente Integration thermoplastischer Ketten dargestellt werden können. Das Hartsegment dieser Formgedächtnispolymere wird von den Vernetzungspunkten des PBA-a aufgespannt und die Schaltbarkeit dieses Systems durch den Phasenübergang des PCLs bewirkt. Die Netzwerkdichte kann durch die Menge der eingebauten Polyesterketten gezielt gesteuert werden. So können Polymernetzwerke erzeugt werden, die eine Verformung in einen temporären Zustand zulassen ohne zu zerbrechen und weiterhin stark genug sind, sich gegen die auferlegte Spannung aus der temporären wieder in die permanente Form zurück zu bewegen. Ungebundenes PCL fördert hingegen die Entstehung von kristallinen Phasen und stabilisiert auf diese Weise sowohl die permanente als auch die temporäre Form des

Polymers. Somit handelt es sich bei der Netzwerkdichte und der Menge des ungebundenen PCLs um entscheidende Einflussgrößen des Formgedächtniseffekts. PCL/PBA-a-Polymere mit gemischtem Bindungszustand vereinen ein geweitetes Copolymer-Netzwerk mit kristallinen Phasen, hervorgerufen durch freie Polyesterketten. Sie sind daher im Vergleich zu phasenseparierten Blends oder reinen Copolymeren sehr gut als Formgedächtnismaterialien geeignet.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass über die Art der Endgruppen-Modifizierung, OH- oder OTs-terminiert, sowie eingesetzter Menge der Polyesterkomponente die Materialeigenschaften dieser Polybenzoxazin-basierten Polymere gezielt eingestellt werden konnten (**Abbildung 10**). So haben sich für niedrige Polyester-Gehalte zähelastifizierte Proben ergeben, wohingegen mittlere Mengen des modifizierten PCLs eine Flexibilisierung des Materials bewirkt haben. Der Einsatz hoher Anteile von PCL-(OTs)₂ hatte abschließend die Ausbildung von thermoresponsiven Polymeren mit Formgedächtniseigenschaften zur Folge.

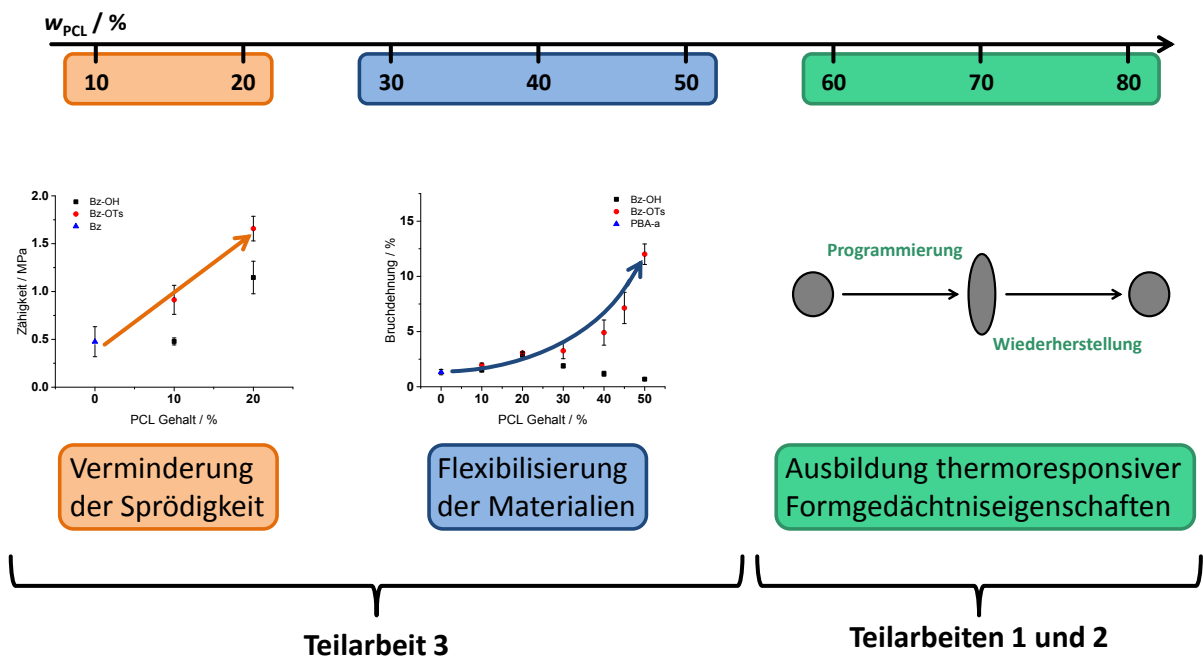


Abbildung 10: Einfluss des PCL-(OTs)₂-Gehalts auf die Materialeigenschaften.

4.2 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss des thermoplastischen Oligomers Poly(ϵ -caprolacton) auf die Eigenschaften eines Benzoxazin-Polymernetzwerks systematisch untersucht. Über die Menge und die Art der terminalen Funktionalisierung des oligomeren Polyesters konnten die Materialeigenschaften gezielt eingestellt werden, sodass zähelastifizierte, flexibilisierte oder thermoresponsive Materialien mit Formgedächtniseigenschaften dargestellt werden konnten.

Es wurde festgestellt, dass der Polyester PCL trotz Tosyl-Funktionalisierung nicht vollständig kovalent in das Benzoxazin-Netzwerk integriert worden ist. Eine genauere Aufklärung des Polymerisationsmechanismus von Benzoxazin-Monomeren in Anwesenheit des modifizierten Oligomers über niedermolekulare Modellsubstanzen, welche eine NMR-Analyse in Lösung erlauben würden, könnte daher hilfreich sein, um über ein genaueres Verständnis des Prozesses in folgenden Systemen eine höhere Einbindung zu erreichen. Die Untersuchung anderer potentieller Funktionalisierungen wäre eine weitere Methode diese Problemstellung zu bearbeiten. Interessant wäre ebenfalls, ob nicht nur die Tosyl- sondern auch Mesyl- oder Triflyl-Abgangsgruppen eine Einbindung des Oligomers in das Netzwerk ermöglichen und, ob ein Zusammenhang von der Güte der Abgangsgruppe und der Polymerisationstemperatur der Systeme festzustellen wäre.

Da die Formgedächtniseigenschaften in dieser Arbeit händisch überprüft wurden, wäre hier die Etablierung eines maschinellen Prüfverfahrens über zum Beispiel Zug- oder Biegeversuche ein nächster Schritt, um den Prozess zu optimieren und eine bessere Vergleichbarkeit mit anderen Systemen zu ermöglichen. Zur vollumfassenden Beurteilung der Formgedächtniseigenschaften wäre die Ermittlung weiterer Kennwerte sinnvoll. Zu nennen wären hier die Zeit, welche das Formgedächtnispolymer nach Verformung zur Wiederherstellung seiner permanenten Form benötigt (engl. „Recovery Time“) sowie die Spannung, welche auf dem Netzwerk nach Verformung liegt und dieses zurück in die permanente Form drängt (engl. „Recovery Stress“).^[179]

In dieser Arbeit wurde ein bifunktionaler Polyester mit einer Molmasse von $M_n = 4000$ g/mol eingesetzt. Von wissenschaftlichem Interesse wäre hier, wie sich die Materialeigenschaften mit variierender Molmasse oder höherer Anzahl funktioneller Endgruppen verändern würden. Längere Oligomerketten würden zum einen bei Integration in das Polymer die Netzwerkdicke stärker absenken und zum anderen aufgrund der erhöhten Anzahl funktioneller Gruppen die Ausbildung von intermolekularen Wechselwirkungen und somit

von Kristallinität fördern. Diese Faktoren wären speziell für die Zähelastifizierung und das Formgedächtnisverhalten von Bedeutung. Auch der Einsatz verschiedener thermoplastischer Oligomere mit entsprechend unterschiedlichen Schmelztemperaturen hätte großen Einfluss auf die temperaturabhängigen Eigenschaften der Polymere. Auf diese Weise könnten die Übergangstemperaturen der Formgedächtnispolymere gezielt eingestellt und so an anspruchsvolle Anwendungsgebiete angepasst werden. Solch intelligente Materialien gewinnen in Bereichen wie der Automobilindustrie sowie der Luft- und Raumfahrttechnik immer stärker an Bedeutung. Daher wäre der Einsatz dieser Polymere als Matrixsysteme für faserverstärkte Kunststoffe weiterführend von Interesse, da auf diese Weise stabile, thermoresponsive Leichtbauteile realisiert werden könnten.

5 Literaturverzeichnis

- [1] M. Doobe (Ed.) *Kunststoffe erfolgreich kleben*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2017**.
- [2] M. W. Urban, *Stimuli-responsive Materials: From Molecules to Nature Mimicking Materials Design*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2016**.
- [3] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren. Ein Lehrbuch*, Vieweg, Braunschweig, **1997**.
- [4] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, R. Mülhaupt, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Spektrum, Berlin, **2014**.
- [5] H. Domininghaus, *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, **2013**.
- [6] H. Q. Pham, M. J. Marks, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2000**.
- [7] J. H. Hodgkin, G. P. Simon, R. J. Varley, *Polym. Adv. Technol.* **1998**, 9, 3–10.
- [8] A. Arnebold, S. Wellmann, A. Hartwig, *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 133, 43986.
- [9] J. Leng, H. Lu, Y. Liu, W. M. Huang, S. Du, *MRS Bull.* **2009**, 34, 848–855.
- [10] P. Theato, B. S. Sumerlin, R. K. O'Reilly, T. H. Epps, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 7055–7056.
- [11] J. Leng, X. Lan, Y. Liu, S. Du, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 56, 1077–1135.
- [12] A. Lendlein, S. Kelch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2034–2057.
- [13] C. Liu, H. Qin, P. T. Mather, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 1543–1558.
- [14] K. S. Santhosh Kumar, R. Biju, C. P. Reghunadhan Nair, *React. Funct. Polym.* **2013**, 73, 421–430.
- [15] H. Ishida (Ed.) *Handbook of Benzoxazine Resins*, Chapter 1, Elsevier, **2011**.
- [16] F. W. Holly, A. C. Cope, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 1875–1879.
- [17] W. J. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 609–612.
- [18] W. J. Burke, C. Weatherbee, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4691–4694.
- [19] H. Schreiber, G. Offen, 2. 323. 936, **1973**.
- [20] H. Schreiber, G. Offen, 2. 555. 504, **1973**.
- [21] H. P. Higginbottom, US4501864A, **1985**.
- [22] H. P. Higginbottom, M. F. Drumm, US4507428A, **1985**.
- [23] X. Ning, H. Ishida, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1994**, 32, 1121–1129.
- [24] X. Ning, H. Ishida, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1994**, 32, 921–927.
- [25] Y.-X. Wang, H. Ishida, *Macromolecules* **2000**, 33, 2839–2847.
- [26] Y.-X. Wang, H. Ishida, *Polymer* **1999**, 40, 4563–4570.
- [27] N. N. Ghosh, B. Kiskan, Y. Yagci, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 1344–1391.
- [28] A. Sudo, R. Kudoh, H. Nakayama, K. Arima, T. Endo, *Macromolecules* **2008**, 41, 9030–9034.
- [29] C. Liu, D. Shen, R. M. Sebastián, J. Marquet, R. Schönfeld, *Macromolecules* **2011**, 44, 4616–4622.
- [30] H. Ishida, Y. Rodriguez, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 58, 1751–1760.
- [31] K. S. Santhosh Kumar, C. P. Reghunadhan Nair, K. N. Ninan, *Thermochim. Acta* **2006**, 441, 150–155.
- [32] L. Han, M. L. Salum, K. Zhang, P. Froimowicz, H. Ishida, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2017**, 55, 3434–3445.
- [33] A. Martos, R. M. Sebastián, J. Marquet, *Eur. Polym. J.* **2018**, 108, 20–27.

- [34] T. F. Özaltın, S. Catak, B. Kiskan, Y. Yagci, V. Aviyente, *Eur. Polym. J.* **2018**, *105*, 61–67.
- [35] S. B. Shen, H. Ishida, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1999**, *37*, 3257–3268.
- [36] H. Ishida, D. P. Sanders, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2000**, *38*, 3289–3301.
- [37] H.-D. Kim, H. Ishida, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79*, 1207–1219.
- [38] S. Wirasate, S. Dhumrongvaraporn, D. J. Allen, H. Ishida, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *70*, 1299–1306.
- [39] H. Ishida, D. J. Allen, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1996**, *34*, 1019–1030.
- [40] R. Andreu, J. A. Reina, J. C. Ronda, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3353–3366.
- [41] B. Kiskan, *React. Funct. Polym.* **2018**, *129*, 76–88.
- [42] Y. Yagci, B. Kiskan, N. N. Ghosh, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5565–5576.
- [43] N.-H. Chen, H.-Y. Li, J.-Y. Lai, Y.-L. Liu, *Polymer* **2013**, *54*, 2096–2104.
- [44] P. Velez-Herrera, H. Ishida, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5871–5881.
- [45] A. Sudo, S. Hirayama, T. Endo, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2010**, *48*, 479–484.
- [46] H. Yan, H. Wang, J. Cheng, Z. Fang, H. Wang, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 18538–18545.
- [47] H. Schäfer, A. Arnebold, J. Stelten, J. Marquet, R. María Sebastián, A. Hartwig, K. Koschek, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2015**, *54*, 1243–1251.
- [48] M. A. Espinosa, V. Cádiz, M. Galià, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 470–481.
- [49] J. Dunkers, H. Ishida, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1913–1921.
- [50] A. Arnebold, O. Schorsch, J. Stelten, A. Hartwig, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 1693–1699.
- [51] C. Liu, D. Shen, R. M. Sebastián, J. Marquet, R. Schönfeld, *Polymer* **2013**, *54*, 2873–2878.
- [52] A. Sudo, H. Yamashita, T. Endo, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3631–3636.
- [53] B. Akkus, B. Kiskan, Y. Yagci, *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, *220*, 1800268.
- [54] M. Labet, W. Thielemans, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3484–3504.
- [55] R. D. Lundberg, US4379914A, **1983**.
- [56] M. Schappacher, M. Le Hellaye, R. Bareille, M.-C. Durrieu, S. M. Guillaume, *Macromol. Biosci.* **2010**, *10*, 60–67.
- [57] J. V. López, R. A. Pérez-Camargo, B. Zhang, S. M. Grayson, A. J. Müller, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 48049–48063.
- [58] C. Jérôme, P. Lecomte, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2008**, *60*, 1056–1076.
- [59] D. Goldberg, *J. Environ. Polym. Degr.* **1995**, *3*, 61–67.
- [60] F. Rezgui, M. Swistek, J. M. Hiver, C. G'Sell, T. Sadoun, *Polymer* **2005**, *46*, 7370–7385.
- [61] V. R. Sinha, K. Bansal, R. Kaushik, R. Kumria, A. Trehan, *Int. J. Pharm.* **2004**, *278*, 1–23.
- [62] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie. Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [63] Hans-Georg Elias, *Makromoleküle - Grundlagen. Struktur, Synthese, Eigenschaften*, Hüthig & Wepf, **1990**.
- [64] D. G. Brady, *J. Appl. Polym. Sci.* **1976**, *20*, 2541–2551.
- [65] Y. Kong, J. N. Hay, *Polymer* **2002**, *43*, 3873–3878.

- [66] J. M. Cuevas, J. M. Laza, R. Rubio, L. German, J. L. Vilas, L. M. León, *Smart Mater. Struct.* **2011**, *20*, 35003.
- [67] A. Arnebold, K. Thiel, E. Kentzinger, A. Hartwig, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 42482–42491.
- [68] E. A. Brown, D. A. Rider, *Macromolecules* **2017**, *50*, 6468–6481.
- [69] S. Goossens, B. Goderis, G. Groeninckx, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2953–2963.
- [70] D. Ratna, *Handbook of thermoset resins*, ISmithers Shawbury, UK, **2009**.
- [71] H. Lü, S. Zheng, *Polymer* **2003**, *44*, 4689–4698.
- [72] S. Tiptipakorn, N. Keungputpong, S. Phothiphiphit, S. Rimdusit, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41915.
- [73] H. Ishida, Y.-H. Lee, *Polymer* **2001**, *42*, 6971–6979.
- [74] P. Zhao, X. Liang, J. Chen, Q. Ran, Y. Gu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 2865–2874.
- [75] W. Li, A. J. Ryan, I. K. Meier, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5034–5042.
- [76] C. Sawaryn, K. Landfester, A. Taden, *Polymer* **2011**, *52*, 3277–3287.
- [77] H. Ishida, Y.-H. Lee, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2001**, *39*, 736–749.
- [78] S. Zheng, H. Lü, Q. Guo, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1547–1558.
- [79] S. Ravati, B. D. Favis, *Polymer* **2010**, *51*, 4547–4561.
- [80] P. Pötschke, D. R. Paul, *J. Macromol. Sci. Polymer Rev.* **2003**, *43*, 87–141.
- [81] C. Zhang, L. Wang, R. Yu, S. Zheng in *Handbook of Benzoxazine Resins*, Elsevier, **2011**.
- [82] A. Arnebold, S. Wellmann, A. Hartwig, *J. Adhes. Sci. Technol.* **2016**, *30*, 960–971.
- [83] J. M. Dean, N. E. Verghese, H. Q. Pham, F. S. Bates, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9267–9270.
- [84] L. Ruiz-Perez, G. J. Royston, J. P. A. Fairclough, A. J. Ryan, *Polymer* **2008**, *49*, 4475–4488.
- [85] A. Arnebold, S. Wellmann, A. Hartwig, *Polymer* **2016**, *91*, 14–23.
- [86] A. Arnebold, F. Plander, K. Thiel, S. Wellmann, A. Hartwig, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2016**, *54*, 2188–2199.
- [87] Y. Mai, A. Eisenberg, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5969–5985.
- [88] F. S. Bates, *Science* **1991**, *251*, 898–905.
- [89] M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught (Eds.) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**.
- [90] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525–557.
- [91] A. Arnebold, A. Hartwig, *Polymer* **2016**, *83*, 40–49.
- [92] H. Lützen, T. M. Gesing, B. K. Kim, A. Hartwig, *Polymer* **2012**, *53*, 6089–6095.
- [93] R. Bagheri, B. T. Marouf, R. A. Pearson, *Polym. Rev.* **2009**, *49*, 201–225.
- [94] S. C. Ligon-Auer, M. Schwentenwein, C. Gorsche, J. Stampfl, R. Liska, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 257–286.
- [95] T. Agag, S. Geiger, S. M. Alhassan, S. Qutubuddin, H. Ishida, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7122–7127.
- [96] D. J. Allen, H. Ishida, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 2798–2809.
- [97] T. Takeichi, T. Kawauchi, T. Agag, *Polym. J.* **2008**, *40*, 1121–1131.
- [98] J. Jang, D. Seo, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 1–10.
- [99] Y.-H. Lee, H. Ishida, *Compos. Interfaces* **2012**, *12*, 481–499.
- [100] Y.-H. Lee, D. J. Allen, H. Ishida, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 2443–2454.

- [101] W. H. Li, S. L. Lehmann, R. S. Wong, US7666938B2, **2010**.
- [102] A. Taden, S. Kreiling, R. Schoenfeld, L. Unger, US8716377B2, **2014**.
- [103] I. Hamerton, L. T. McNamara, B. J. Howlin, P. A. Smith, P. Cross, S. Ward, *Macromolecules* **2014**, *47*, 1946–1958.
- [104] T. Takeichi, Y. Guo, S. Rimdusit, *Polymer* **2005**, *46*, 4909–4916.
- [105] T. Takeichi, T. Agag, R. Zeidam, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2633–2641.
- [106] X. Wang, L. Zong, J. Han, J. Wang, C. Liu, X. Jian, *Polymer* **2017**, *121*, 217–227.
- [107] S. Chen, J. Zhang, J. Zhou, D. Zhang, A. Zhang, *Chem. Eng. J.* **2018**, *334*, 1371–1382.
- [108] Q. Guo, *Thermosets: structure, properties, and applications*. Chapter 2, Woodhead Publishing, **2017**.
- [109] T. Takeichi, T. Kano, T. Agag, *Polymer* **2005**, *46*, 12172–12180.
- [110] B. Kiskan, Y. Yagci, H. Ishida, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 414–420.
- [111] T. Kawauchi, T. Osawa, S. Matsumura, T. Mori, N. Furukawa, K. Ishikawa, K. Iwasaki, T. Takeichi, *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, *220*, 1800317.
- [112] S. Rimdusit, S. Pirstpindvong, W. Tanthapanichakoon, S. Damrongsakkul, *Polym. Eng. Sci.* **2005**, *45*, 288–296.
- [113] S. Rimdusit, T. Mongkhonsi, P. Kamonchaivanich, K. Sujirote, S. Thiptipakorn, *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 2238–2246.
- [114] T. Takeichi, Y. Guo, T. Agag, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4165–4176.
- [115] T. Takeichi, Y. Guo, *Polym. J.* **2001**, *33*, 437–443.
- [116] S. Kirschbaum, K. Landfester, A. Taden, *Macromolecules* **2015**, *48*, 3811–3816.
- [117] Y. Zhao, Y. Xu, Q. Xu, F. Fu, Y. Zhang, T. Endo, X. Liu, *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *32*, 1700517.
- [118] T. Takeichi, Y. Saito, T. Agag, H. Muto, T. Kawauchi, *Polymer* **2008**, *49*, 1173–1179.
- [119] A. Lendlein, R. Langer, *Science* **2002**, *296*, 1673–1676.
- [120] T. Chatterjee, P. Dey, G. B. Nando, K. Naskar, *Polymer* **2015**, *78*, 180–192.
- [121] Y. Zhu, M. R. Radlauer, D. K. Schneiderman, M. S. P. Shaffer, M. A. Hillmyer, C. K. Williams, *Macromolecules* **2018**, *51*, 2466–2475.
- [122] N. Zheng, G. Fang, Z. Cao, Q. Zhao, T. Xie, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 3046–3053.
- [123] A. Lendlein, H. Jiang, O. Junger, R. Langer, *Nature* **2005**, *434*, 879–882.
- [124] W. Li, Y. Liu, J. Leng, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2018**, *110*, 70–75.
- [125] B. Jin, H. Song, R. Jiang, J. Song, Q. Zhao, T. Xie, *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaao3865.
- [126] B. Xu, Y. Li, F. Gao, X. Zhai, M. Sun, W. Lu, Z. Cao, W. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 16865–16872.
- [127] H. Meng, J. Zheng, X. Wen, Z. Cai, J. Zhang, T. Chen, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 533–537.
- [128] X.-J. Han, Z.-Q. Dong, M.-M. Fan, Y. Liu, J.-H. Li, Y.-F. Wang, Q.-J. Yuan, B.-J. Li, S. Zhang, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1055–1060.
- [129] W. Guo, C.-H. Lu, R. Orbach, F. Wang, X.-J. Qi, A. Ceconello, D. Seliktar, I. Willner, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 73–78.
- [130] R. Xiao, J. Guo, D. L. Safranski, T. D. Nguyen, *Soft matter* **2015**, *11*, 3977–3985.
- [131] A. J. Boyle, A. C. Weems, S. M. Hasan, L. D. Nash, M. B. B. Monroe, D. J. Maitland, *Smart Mater. Struct.* **2016**, *25*, 75014.

- [132] Z. Fang, Y. Kuang, P. Zhou, S. Ming, P. Zhu, Y. Liu, H. Ning, G. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 5495–5502.
- [133] A. M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1168–1172.
- [134] R. Mohr, K. Kratz, T. Weigel, M. Lucka-Gabor, M. Moneke, A. Lendlein, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 3540–3545.
- [135] Y. Liu, H. Lv, X. Lan, J. Leng, S. Du, *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 2064–2068.
- [136] X. Lan, Y. Liu, H. Lv, X. Wang, J. Leng, S. Du, *Smart Mater. Struct.* **2009**, *18*, 24002.
- [137] J. Li, W. R. Rodgers, T. Xie, *Polymer* **2011**, *52*, 5320–5325.
- [138] I. A. Rousseau, *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 2075–2089.
- [139] S. Chen, J. Hu, H. Zhuo, Y. Zhu, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 4088–4090.
- [140] S. Chatani, C. Wang, M. Podgórski, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2014**, *47*, 4949–4954.
- [141] V. Schimpf, B. Heck, G. Reiter, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **2017**, *50*, 3598–3606.
- [142] N. Zheng, J. Hou, Y. Xu, Z. Fang, W. Zou, Q. Zhao, T. Xie, *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 326–330.
- [143] S. A. Abdullah, A. Jumahat, N. R. Abdullah, L. Frommann, *Procedia Eng.* **2012**, *41*, 1641–1646.
- [144] M. Behl, A. Lendlein, *Mater. Today* **2007**, *10*, 20–28.
- [145] Q. Meng, J. Hu, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2009**, *40*, 1661–1672.
- [146] H. Ishida, P. Froimowicz (Eds.) *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology*, Chapter 48, Elsevier, **2017**.
- [147] S. Penczek, P. Kubisa, R. Szymański, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1986**, *3*, 203–220.
- [148] Y. Yagci, W. Schnabel, *Angew. Makromolek. Chem.* **1999**, *270*, 38–41.
- [149] Z. Wang, P. Zhao, X. Li, Y. Xia, P. Yang, Q. Ran, Y. Gu in *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology* (Eds.: H. Ishida, P. Froimowicz), Elsevier, **2017**.
- [150] T. Takahashi, N. Hayashi, S. Hayashi, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 1061–1069.
- [151] B. S. Lee, B. C. Chun, Y.-C. Chung, K. I. Sul, J. W. Cho, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6431–6437.
- [152] D. Zhang, Y. Liu, K. Yu, J. Leng, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **2011**, *22*, 2147–2154.
- [153] X. Xiao, D. Kong, X. Qiu, W. Zhang, F. Zhang, L. Liu, Y. Liu, S. Zhang, Y. Hu, J. Leng, *Macromolecules* **2015**, *48*, 3582–3589.
- [154] M. Arslan, B. Kiskan, Y. Yagci, *Macromolecules* **2018**, *51*, 10095–10103.
- [155] Y. Liu, S. Song, X. Su, A. Wang, S. Shen, C. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 45443.
- [156] X. Su, S. Song, C. Zhang, J. Huang, Y. Liu, M. Run, Y. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 2034.
- [157] Y. Liu, J. Huang, X. Su, M. Han, H. Li, M. Run, H. Song, Y. Wu, *React. Funct. Polym.* **2016**, *102*, 62–69.
- [158] T. Tanpitaksit, C. Jubsilp, S. Rimdusit, *Express. Polym. Lett.* **2015**, *9*, 824–837.
- [159] C. Li, S. Shen, Z. Li, H. Zhen, J. Huang, Y. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *32*, 46838.
- [160] S. Rimdusit, M. Lohwerathama, K. Hemvichian, P. Kasemsiri, I. Dueramae, *Smart Mater. Struct.* **2013**, *22*, 75033.

- [161] T. Tanpitaksit, M. Okhawilai, S. Rimudsit, *Journal of Metals, Materials and Minerals* **2014**, 43–47.
- [162] S. Shen, C. Li, H. Yang, Y. Zhang, F. Han, F. Han, Y. Liu, *Polym. Int.* **2018**, 67, 1266–1274.
- [163] N. Erden, S. C. Jana, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 1225–1237.
- [164] P. Prathumrat, S. Tiptipakorn, S. Rimdusit, *Smart Mater. Struct.* **2017**, 26, 65025.
- [165] P. Wisnewski, US7794476B2, **2010**.
- [166] C.-S. Yang, H.-C. Wu, J.-S. Sun, H.-M. Hsiao, T.-W. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 10985–10994.
- [167] A. L. Browne, N. L. Johnson, I. G. Sears, US7997632B2, **2011**.
- [168] A. L. Browne, N. L. Johnson, US7309104B2, **2007**.
- [169] W. Barvosa-Carter, N. L. Johnson, A. L. Browne, G. A. Herrera, G. P. Mc Knight, C. Massey, US7267367B2, **2007**.
- [170] R. Barrett, W. Francis, E. Abrahamson, M. S. Lake, M. Scherbarth (Ed.) *Qualification of elastic memory composite hinges for spaceflight applications*, **2006**.
- [171] S. C. Arzberger, N. A. Munshi, M. S. Lake, J. Wintergerst, S. Varlese, M. P. Ulmer in *SPIE Proceedings* (Ed.: W. A. Goodman), SPIE, **2003**.
- [172] C.-L. Kim, J.-J. Lee, Y.-J. Oh, D.-E. Kim, *Compos. Sci. Technol.* **2017**, 152, 173–180.
- [173] S. Hayashi, N. Ishikawa, C. Giordano, *J. Coated Fabrics* **1993**, 23, 74–83.
- [174] J. Walczak, M. Chrzanowski, I. Krucińska, *Molecules* **2017**, 22, 1325.
- [175] H. Narayana, J. Hu, B. Kumar, S. Shang, J. Han, P. Liu, T. Lin, F. Ji, Y. Zhu, *J. Mater. Chem. B* **2017**, 5, 1905–1916.
- [176] J. M. Harris, E. C. Struck, M. G. Case, M. S. Paley, M. Yalpani, J. M. van Alstine, D. E. Brooks, *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.* **1984**, 22, 341–352.
- [177] O. Persenaire, M. Alexandre, P. Degée, P. Dubois, *Biomacromolecules* **2001**, 2, 288–294.
- [178] H. Lützen, P. Bitomsky, K. Rezwan, A. Hartwig, *Eur. Polym. J.* **2013**, 49, 167–176.
- [179] C. Likitaporn, P. Mora, S. Tiptipakorn, S. Rimdusit, *J. Intell. Material Syst. Struct.* **2017**, 29, 388–396.

6 Zugrundeliegende Teilarbeiten

In diesem Kapitel werden die der Dissertation zugrundeliegenden veröffentlichten Teilarbeiten vorgestellt und die Beiträge der Autoren in den jeweiligen Publikationen dargelegt. Weiterhin werden Kurzzusammenfassungen der Arbeiten auf Deutsch vorangestellt.

Publikation 1

“The nature of bonding matters: Benzoxazine based shape memory polymers”

Hannes Schäfer, Andreas Hartwig, Katharina Koschek

Journal: Polymer (Elsevier), **2018**, *135*, 285-294.

Status: Akzeptiert am 09.12.2017

DOI: doi.org/10.1016/j.polymer.2017.12.029

Zusammenfassung

Ein neuartiges Formgedächtnispolymer auf Benzoxazin und Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) Basis wurde vorgestellt. Dazu wurden Polybenzoxazine dargestellt, welche ungebundenes oder kovalent integriertes PCL enthalten. Die kovalente Einbindung der Polyesterkomponente wurde über eine Toluolsulfonyl-Funktionalisierung der Hydroxy-Endgruppen des PCLs realisiert. Thermoresponsives Verhalten und Formgedächtniseigenschaften mit hohem Formfixierungs- und Formrückstellverhältnis konnten nur Proben mit einem hohen Anteil kovalent gebundenen PCLs vorweisen. Im Gegensatz dazu zeigten die Blend-artigen phasenseparierten Systeme aus Polybenzoxazin und Hydroxy-terminiertem PCL ein sehr sprödes, heterogenes Materialverhalten ohne thermoresponsive oder Formgedächtnis-Eigenschaften. Es konnte gezeigt werden, dass die Art der Einbindung und somit die Interaktion der Komponenten untereinander einen großen Einfluss auf die Struktur-Eigenschaftsbeziehung der entsprechenden Materialien hat.

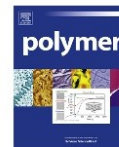
Darstellung der eigenen Leistung

Das Konzept dieser Teilarbeit sowie die Versuchsplanung für die der Publikation zugrunde liegenden Analysen wurde von mir eigenständig entwickelt. Die dargestellten Materialien wurden von mir polymerisiert und die dafür benötigte Polyesterkomponente funktionalisiert. Gel-Permeations-chromatographische Analysen wurden in der Arbeitsgruppe „Organische Funktionsmaterialien“ von Prof. Dr. Anne Staubitz (Universität Bremen) sowie Elementaranalysen vom Mikroanalytischen Labor Pascher (Remagen, Deutschland) durchgeführt. Messergebnisse wurden von mir evaluiert und in den wissenschaftlichen Kontext dieser Publikation gesetzt. Prof. Dr. Andreas Hartwig und Dr. Katharina Koschek standen mir bei dieser Teilarbeit beratend zur Seite und haben Korrekturen am Manuskript eingebracht.



Contents lists available at ScienceDirect

Polymer

journal homepage: www.elsevier.com/locate/polymer

The nature of bonding matters: Benzoxazine based shape memory polymers



Hannes Schäfer^{a, b}, Andreas Hartwig^{a, b}, Katharina Koschek^{a, *}

^a Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM, Wiener Strasse 12, Bremen, D-28359, Germany

^b University of Bremen, Chemical Department, Leobener Str., Bremen, D-28359, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 September 2017

Received in revised form

8 December 2017

Accepted 9 December 2017

Available online 11 December 2017

Keywords:

Shape memory polymers

Benzoxazines

Ring opening polymerization

PCL

Thermosets

Thermo-responsive polymers

ABSTRACT

A novel shape memory polymer is presented based on polybenzoxazine and poly(ϵ -caprolactone) (PCL). Polybenzoxazines with unbound and covalently incorporated PCL were prepared applying hydroxyl and tosyl terminated PCLs, respectively. Thermo-responsive and shape memory behavior with high shape fixity and recovery were demonstrated for samples containing a high ratio of covalently bonded PCL in a crosslinked benzoxazine structure. Samples with exclusively non-bonded PCL chains proved to be brittle, possessing a heterogeneous morphology and lacking shape memory properties. The type of bonding into benzoxazines network – covalent versus non-covalent bonding of PCL – strongly affects materials structure property relationship.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Shape memory polymers (SMP) represent a group of smart materials gaining more and more relevance in recent studies and applications [1–6]. Those polymers are able to memorize their original shape after being manipulated and fixed in a temporary shape after a specific external stimulus [7]. A broad variety of stimuli such as temperature [8–10], light [11], electrical fields [12], pH value [13,14], solvents [15,16] or ions [17] was reported.

SMPs exhibit great potential for applications ranging from hinges for solar arrays [18] and adaptive wing constructions [19] in the aerospace industry over seat assemblies and morphing vehicle structures in automotive productions [20,21] up to thermally-tightening sutures [22] and blood clot removal devices [23] for biomedical purposes.

One major group of thermoresponsive SMPs consists of hard and soft segments. The hard segment makes up a network and defines the permanent shape, whereas the soft segment enables a phase transition at a distinct temperature, e.g. T_g or T_m , allowing for modulation and fixation from the memorized to a temporary shape, respectively [1,24]. The most common scaffolds for SMPs are

polyurethanes and epoxy resins as hard segments reacting for instance with semi-crystalline polyesterpolyols such as poly(ϵ -caprolactone)s (PCL) and poly(lactide)s (PLA) as switchable soft segments [25–29]. Shape memory polymers based on poly(ϵ -caprolactone) were prepared for example by radiative crosslinking of neat PCL [30], by blending PCL with polymethylvinylsiloxane (PMVS) [31] as well as by polymerization of acrylate functionalized PCLs using benzoyl peroxide [32] or by photo curing [33,34].

Benzoxazines have a great potential to serve as hard segments in SMP as they exhibit outstanding thermal and mechanical properties combined with high char yields, near zero shrinkage and few condensation by-products upon polymerization [35–38]. Only a few studies have been recently reported dealing with polybenzoxazine based SMPs. Y. Liu et al. reported SMPs based on polyetheramine or tetramethyldisiloxane, which were end group-functionalized with benzoxazine moieties [39,40]. Furthermore, shape memory systems were described by linking hydroxyl groups of polybenzoxazines with isocyanate-polytetrahydrofuran or -polypropylenglycol prepolymers [41–43]. Epoxy based shape memory polymers with benzoxazines as curing agents were recently reported by S. Rimdusit et al. and T. Tanpitaksit et al. [44,45]. Beside SMPs, further smart materials based on benzoxazines were reported such as recyclable [46] and self-healing polybenzoxazines [47,48], self-assembling systems [49], low-surface-free-energy

* Corresponding author.

E-mail address: katharina.koschek@ifam.fraunhofer.de (K. Koschek).

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.12.029>

0032-3861/© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Publikation 2

“Influence of free PCL in PCL/PBA-a copolymers and blends on morphology, thermo-mechanical and shape memory properties”

Hannes Schäfer, Adrianna Kolberg, Michael Gockeln, Robert Kun, Bizan N. Balzer, Katharina Koschek

Journal: Polymer Testing (Elsevir), **2019**, 77, 105888.

Status: Akzeptiert am 05.05.2019

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.05.004>

Zusammenfassung

In dieser Teilarbeit wurde der Einfluss von ungebundenem PCL auf die Morphologie, Kristallinität sowie die mechanischen und Formgedächtniseigenschaften von Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) und Polybenzoxazin (PBA-a) basierten Blends, Copolymeren und Proben mit gemischtem Bindungszustand, welche sowohl kovalent integriertes als auch ungebundenes PCL enthalten, analysiert. Dazu wurde aus den PCL/PBA-a-Proben ungebundenes PCL entfernt und die Eigenschaften dieser Polymere mit denen ihrer unextrahierten Analoga verglichen. Morphologische Studien mittels Rasterkraft- und Rasterelektronen-Mikroskopie haben die Tendenz ungebundener PCL-Ketten zur Phasenseparation und zur Ausbildung heterogener Strukturen in Polybenzoxazin-Blends aufgezeigt. Der teilweise kovalente Einbau der Polyester-Komponente hatte hingegen eine Vermeidung der Phasenseparation zur Folge und resultierte in einer homogenen Morphologie. Röntgendiffraktometrie und kalorimetrische Analysen haben gezeigt, dass kovalent gebundenes PCL ebenfalls kristalline Phasen ausbilden kann, Proben mit ungebundenem PCL aber einen vergleichsweise höheren Kristallisationsgrad aufweisen. Verringerte Kristallinität aufgrund eines geringen Anteils ungebundenen PCLs sowie ein durch die Inkorporation erweitertes Polymernetzwerk haben zu einer Reduzierung der Steifigkeit der Materialien geführt. Die Untersuchungen ergaben weiterhin, dass sowohl Kristallinität als auch eine verringerte Netzwerkdicke wichtige Parameter für die Formgedächtniseigenschaften von PCL/PBA-a-Copolymeren darstellen. Polymersysteme mit gemischtem Bindungszustand erfüllen aufgrund des Zusammenspiels von eingebautem und freiem PCL diese Voraussetzungen und eignen sich daher für den Einsatz als Formgedächtnispolymere.

Darstellung der eigenen Leistung

Die Konzeptionierung dieser Teilarbeit habe ich eigenständig durchgeführt. Nach Funktionalisierung des Polyesters habe ich diesen mit der Benzoxazin-Komponente polymerisiert sowie die resultierenden Proben, zum Entfernen von ungebundenem PCL, extrahiert. Die darauf folgenden Experimente und Analysen wurden von mir konzeptioniert und ausgewertet.

Röntgendiffraktionsexperimente wurden mit Hilfe von Michael Gockeln und Dr. Robert Kun ausgeführt und eigenständig evaluiert. Von mir begleitend wurden Rasterkraftmikroskopie-Untersuchungen an der Universität Freiburg von Adrianna Kohlberg und Dr. Bizan Balzer durchgeführt, welche auch bei der Auswertung dieser Daten sowie der Manuskriptkorrektur unterstützend zu Rate standen. Dr. Katharina Koschek hat über Diskussionen und Revision des Manuskriptes begleitend beigestanden.



Material Behaviour

Influence of free PCL in PCL/PBA-a copolymers and blends on morphology, thermo-mechanical and shape memory properties



Hannes Schäfer^{a,b}, Adrianna Kolberg^c, Michael Gockeln^d, Robert Kun^{a,d,e}, Bizan N. Balzer^c, Katharina Koschek^{a,e,*}

^a Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM, Wiener Str. 12, D-28359, Bremen, Germany

^b University of Bremen, Chemical Department, Leobener Str, D-28359, Bremen, Germany

^c University of Freiburg, Institute of Physical Chemistry, Albertstr. 23 a, D-79104, Freiburg, Germany

^d University of Bremen, Department of Production Engineering, Innovative Sensor and Functional Materials Research Group, Badgasteinerstr. 1, D-28359, Bremen, Germany

^e University of Bremen, MAPEX Center for Materials and Processes, D-28359, Bremen, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

Polybenzoxazine
Poly(ϵ -caprolactone)
Shape memory
Morphology
Thermo-mechanical properties

ABSTRACT

Poly(ϵ -caprolactone) (PCL) and bisphenol A based polybenzoxazine (PBA-a) blends and copolymers differing in the amount of PCL and bonding mode are reported aiming at studying the role of free PCL. Copolymers containing and lacking free PCL were used to understand the influence of PCLs bonding mode on morphology and mechanical properties. XRD and DSC studies revealed that free PCL in the samples increased the degree of crystallinity in contrast to samples containing similar but bound amounts of PCL. Free PCL tends to phase separate leading to discontinuous phases in the appropriate blends in contrast to smooth surfaces and homogeneous copolymer-like samples as confirmed by AFM and SEM micrographs. Reduced crystallinity due to the absence of free PCL results in a less stabilized network and thereby in a diminished material stiffness. In view of shape memory properties, this study revealed that both a widened network due to covalent PCL incorporation and the existence of free and motile PCL facilitating crystallization are important parameters for the occurrence of shape memory abilities in PCL/PBA-a copolymers.

1. Introduction

Shape memory polymers are a group of smart materials with the ability to regain their original shape after being brought into a temporary shape [1,2]. Many different external stimuli are known to trigger this self-acting motion, for example temperature [3–5], light [6,7], moisture [8–10], electricity [11,12], change in pH [13,14] or magnetic fields [15,16]. Even dual responsive shape memory polymers with more than one external trigger were described [17–20] as well as multi-shape memory polymers with more than two temporary shapes can be achieved [21–24]. Due to their self-morphing abilities, these smart materials are employed in a broad range of highly demanding fields as in aerospace, automotive and biomedical applications [25–30].

Basically, thermoresponsive shape memory polymers consist of a hard and a soft segment that can be switched by phase transfer events such as T_g or T_m . The hard phase establishes a rigid/stable material via chemical or physical crosslinks. The soft segment implements the thermoresponsive properties into the material for example by

introducing a thermoplastic component, which can undergo a phase transition (T_g , T_m). In this way the soft segment works as a switching segment, enabling the reshaping of the original form and furthermore, the fixation of the temporary shape [31–33]. Several polymers are known to work as hard segments for shape memory polymers. One dominating group are polyurethanes next to shape memory systems based on epoxides, polystyrene, polyimide or polybenzoxazines [34–42]. The latter one is a polymer mentioned firstly in 1944 by Holly and Cope [43]. Polymerization of benzoxazines has beneficial properties such as almost zero shrinkage [44] and no evolution of volatiles [45] and happens without the need for initiators [46]. Moreover, polybenzoxazines feature great thermal stability [47] combined with great mechanical strength [48]. Therefore, many reports have been published in the last years dealing with shape memory polybenzoxazines [41,42,49–61].

Schäfer et al. described a shape memory polymer using a bisphenol A based polybenzoxazine (PBA-a) as hard segment and the partially crystalline thermoplastic poly(ϵ -caprolactone) (PCL) as soft segment.

* Corresponding author. Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM, Wiener Str. 12, D-28359, Bremen, Germany.
E-mail address: katharina.koschek@ifam.fraunhofer.de (K. Koschek).

<https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2019.05.004>

Received 31 January 2019; Received in revised form 4 April 2019; Accepted 5 May 2019

Available online 09 May 2019

0142-9418/© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Publikation 3

“Effect of poly(ϵ -caprolactone) in polybenzoxazine blends and respective copolymers on morphology and mechanical properties”

Hannes Schäfer, Katharina Koschek

Journal: European Polymer Journal (Elsevier), **2018**, *108*, 582-590.

Status: Akzeptiert am 19.09.2018

DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.09.036

Zusammenfassung

In dieser Veröffentlichung wurde der Einfluss von Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) in Polybenzoxazin-Blends und -Copolymeren auf deren Morphologie und mechanischen Eigenschaften dargestellt sowie eine mögliche Zähelastifizierung untersucht.

Für das Blend-artige System konnte über Gelgehaltsbestimmungen und morphologische Studien ein Schwellenwert festgestellt werden, der bei einem Massenanteil zwischen 20 und 30 % ungebundenen PCLs liegt. Dieser führte zu einer partiellen Löslichkeit des PCLs im Polybenzoxazin bei PCL-Gehalten $w_{\text{PCL}} \leq 20\%$ und bei höheren Polyester-Anteilen zu einer Phasenseparation, welche sich durch eine heterogenere Morphologie und aufkommende Kristallinität verdeutlicht hat. Die Phasenseparation der Polyesterkomponente hat einen starken Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Proben und resultierte in spröden Materialien, wenn der Schwellenwert von $w_{\text{PCL}} = 20\%$ überschritten wurde. Tosyliertes PCL wurde aufgrund der eingeführten Modifizierung teilweise kovalent in das Benzoxazin-Netzwerk integriert, was zu homogenen Proben bei geringen PCL-Gehalten führte. Mit steigendem Polyesteranteil kam es aber auch hier zu einer nicht vollständigen Integration der modifizierten PCL-Spezies. Mechanische Zugprüfungen konnten für die Probe mit $w_{\text{PCL}} = 20\%$ modifiziertem PCL aufgrund der moderaten Aufweitung des Polymernetzwerks die höchste zähelastifizierende Wirkung auf das sonst spröde Benzoxazin-Netzwerk aufzeigen.

Darstellung der eigenen Leistung

Die verwendete Polyesterkomponente wurde von mir eigenständig modifiziert, mit dem entsprechenden Benzoxazin umgesetzt und die resultierenden Polymere charakterisiert. Die Konzeptionierung dieser Teilarbeit und Planung der Versuche sowie Auswerten und Interpretieren der resultierenden Ergebnisse habe ich selbstständig durchgeführt. Dr.

Katharina Koschek hat in dieser Teilarbeit thematisch beratend mitgearbeitet und mit Korrekturarbeit unterstützt.



Contents lists available at ScienceDirect

European Polymer Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/europolj

Effect of poly(ϵ -caprolactone) in polybenzoxazine blends and respective copolymers on morphology and mechanical properties

Hannes Schäfer^{a,b}, Katharina Koschek^{a,*}

^a Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM, Wiener Strasse 12, D-28359 Bremen, Germany

^b University of Bremen, Chemical Department, Leobener Str., D-28359 Bremen, Germany



ARTICLE INFO

Keywords:
Polybenzoxazine
Poly(ϵ -caprolactone)
Copolymer
Blend
Morphology
Toughening

ABSTRACT

Covalent and non-covalent incorporation of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) in a bisphenol A based benzoxazine (BA-a) yields copolymer and blend-type PCL/PBA-a polymers differing in their bonding state. Gel content and morphology studies revealed that in case of unbound PCL a threshold between 20 and 30 wt-% of PCL exist showing a partial miscibility below and phase separation above that critical value giving opaque and partially crystalline samples. Tosylated PCL binds to a certain extent covalently into PBA-a's network yielding a homogenous polymer at low PCL contents, but a mixed bonding mode of copolymer and blend like structures with increasing PCL content. The polymerization behavior, thermomechanical properties and resulting morphologies of copolymers were studied and compared to analogue PCL/polybenzoxazine blends. Tensile tests proved that 10 and 20 wt-% of covalently incorporated PCL entail toughening of the brittle benzoxazine increasing ultimate tensile strength by 43% and elongation at break by 130%, simultaneously.

1. Introduction

Polybenzoxazines are promising phenolic resins firstly mentioned in 1944 by F. Holly and A. Cope [1]. The crosslinked polymers consist of Mannich bridged phenolic structures that form during a thermally induced ring-opening reaction of benzoxazine monomers [2,3]. Their potential for high-end applications is reasoned by their excellent thermal and mechanical properties, good flame resistance as well as near zero shrinkage and no need of initiators for polymerization [4–7]. However, the industrial demand for benzoxazines is moderate, due to drawbacks such as high curing temperatures and polybenzoxazines brittleness [8].

Many researches addressed the first challenge by adding initiators, catalysts or applying more reactive benzoxazine monomers in order to lower the polymerization temperature [9–15]. With respect to benzoxazines brittleness as the second challenge, several approaches have been reported. One toughening strategy for benzoxazines is the incorporation of particles such as silica nanoparticles [16], core shell particles with inorganic [17] or rubber [18] based core materials surrounded by an organic layer, amine- or carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile rubber (ATBN and CTBN) [19], especially in combination with hydroxyphenylmaleimide (HPMI) [20], or epoxy terminated liquid rubber (ETBN) [21]. Furthermore, copolymerization of diamines with benzoxazines [22] or the introduction of flexible chains into the

benzoxazine moieties such as alkyl side chains in cardanol-based benzoxazine monomers [23], or main-chain linear benzoxazine prepolymers containing polyether building blocks [24] enhance materials toughness.

The use of polyurethane systems is already known for decades as toughening agent for epoxies [25–27] and was also successfully applied to benzoxazine networks [28–31]. Aside polyurethanes, Takeichi et al. could show positive effects of alloying benzoxazines with polyimides [32], poly(imide-siloxane) [33] or bismaleimides [34].

Hyperbranched polyether or polyester proved to toughen benzoxazines and benzoxazine/epoxy systems [35,36]. This was also accomplished by blending benzoxazine with the thermoplastic poly(ϵ -caprolactone) (PCL) [37,38]. Accordingly, the miscibility and crystallization processes while blending have a strong influence on the morphology and thereby on the samples final properties [39,40]. Increasing amounts of PCL lead to a polymerization induced phase separation of the thermoplastic due to diminished interactions between the two components [37,40]. The upcoming two-phase morphology promotes crystallinity of the segregated thermoplastic, affecting the blends thermal and mechanical properties [39–41]. In contrast to blending, covalent incorporation of soft segments in crosslinked benzoxazine could be beneficial for a more controlled morphology [42]. For epoxy based systems, e.g. covalent incorporation of small amounts of thermoplastics into the epoxy network, proved to cause toughening

* Corresponding author.

E-mail address: katharina.koschek@ifam.fraunhofer.de (K. Koschek).

<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.09.036>

Received 4 May 2018; Received in revised form 13 August 2018; Accepted 19 September 2018

Available online 20 September 2018

0014-3057/© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

7 Anhang

Konferenzbeiträge/ Poster

J. Werner, H. Schäfer, F. J. Faßbender, K. Koschek, Formulation and Manufacturing of Polybenzoxazine Composites, *21. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*, 05.-07. Juli 2017, Bremen, Deutschland.

H. Schäfer, K. Koschek, Well connected – Benzoxazine based Shape Memory Polymers, *47th IUPAC World Polymer Congress MACRO 2018*, 01.-05. Juli 2018, Cairns, Australien.

H. Schäfer, J. Werner, K. Haag, K. Koschek, Carbon fiber reinforced benzoxazine featuring shape memory behavior for temperature-dependent self-deploying spacecraft structures, *69th International Astronautical Congress*, 01.-05. Oktober 2018, Bremen, Deutschland.

Weitere Veröffentlichungen

H. Schäfer, A. Arnebold, J. Stelten, J. Marquet, R. María Sebastián, A. Hartwig, K. Koschek, Bifunctional Benzoxazines: Synthesis and Polymerization of Resorcinol Based Single Isomers, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2015**, *54*, 1243-1251.

J. Werner, H. Schäfer, F. J. Faßbender, K. Koschek, Formulation and Manufacturing of Polybenzoxazine Composites, *Key Engineering Materials* **2017**, *742*, 46-53.