

# **Intrinsische Selbstheilung von Beschichtungssystemen**



## **KUMULATIVE DISSERTATION**

Zur Erlangung der Doktorwürde

Doktor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

---

Vorgelegt im Fachbereich 2 (Biologie/Chemie) der Universität Bremen bei  
Prof. Dr. A. Hartwig (1. Prüfer), Prof. Dr. D. Wöhrle (2. Prüfer), Prof. Dr. W. Bremser (3.  
Prüfer)

---

von

**Anastasia Urbaniak geb. Anastassija Wittmer**

Bremen 2018

"Dass ich erkenne, was die Welt // Im Innersten zusammenhält."

Faust I, Vers 382 f. / Faust

# **Gutachter der Dissertation**

1. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Hartwig, Universität Bremen & Fraunhofer IFAM
2. Gutachter: Prof. Dr. Dieter Wöhrle, Universität Bremen
3. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Bremser, Universität Paderborn

Tag der Disputation: 18.12.2018

# Eidesstattliche Erklärung<sup>1</sup>

Ich, Anastasia Urbaniak geb. Anastassija Wittmer, versichere an Eides statt durch meine Unterschrift, dass ich die vorstehende Arbeit selbstständig 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

---

<sup>1</sup> Entnommen aus der Promotionsordnung der Universität Bremen (Fachbereich 2 (Biologie/Chemie) vom 08.07.2015.

# Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Andreas Hartwig für sein Vertrauen in mich und meine Arbeit, die hervorragende Betreuung, die spannenden Diskussionen und für seine Unterstützung bei schwierigen Fragestellungen.

Ich bedanke mich ganz herzlich bei Prof. Dr. Wöhrle für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Meinem Abteilungsleiter Dr. Volkmar Stenzel und meinem Betreuer Andreas Brinkmann danke ich für die Überlassung dieses spannenden Themas und ihr Vertrauen in mich. Insbesondere die langen Diskussionen mit Andreas Brinkmann waren eine große Inspiration für mich.

Ganz besonders möchte ich mich noch bei Dr. Katharina Koschek für die spannenden und langen Diskussionen, für ihre außerordentliche Unterstützung und die hervorragende Zusammenarbeit bedanken.

Ein besonderer Dank gilt auch Prof. Dr. Kay Saalwächter für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis „*Solid-State NMR Spectroscopy*“ im Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und die Möglichkeit, TD-NMR-Messungen von meinen Proben anzufertigen. Die Diskussionen insbesondere bei der Auswertung der Messergebnisse haben große Freude bereitet und waren für mich sehr inspirierend.

Ich bedanke mich auch bei Anja Müller und der Arbeitsgruppe „*Life Sciences & Chemistry*“ von Prof. Dr. Nikolai Kuhnert im Fachbereich „*Health*“ der Jacobs University Bremen für die herzliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe und die Möglichkeit, LC/MS-Analysen anzufertigen.

Ganz besonders danke ich Dr. Michael Noeske für die langen und spannenden Diskussionen und Anregungen. Er war eine große Inspiration für mich.

Für die vielen Messungen, Tipps, Hilfestellungen und Anregungen bedanke ich mich noch ganz herzlich bei Iris Gottschalk, Katja Marnitz, Dr. Claus Schreiner, Dr. Thomas Kowalik, Dr. Kai Brune, Dr. Christoph Regula, Kerstin Eiben, Dr. Malte Kleemeier,

Tobias Urbaniak, Jonas Aniol, Christin Windler, Katharina Rusch, Jill Nieradzik, Dr. Klaus Rischka, Anja Brinkmann, Dr. Marc Soto, Prof. Dr. Renate Wellen, Dr. Karsten Thiel und Dr. Jana Kolbe.

Allen Mitarbeitern meiner Abteilung „Lacktechnik“, der Abteilung „Klebstoffe und Polymerchemie“ und der Abteilung „Chemie der Faserverbundkunststoffe“ am Fraunhofer IFAM danke ich für die tolle Zusammenarbeit und die schöne Zeit.

Abschließend möchte ich mich nochmal im Besonderen bei meiner Familie und bei meinen Freunden für ihre Unterstützung und ihre Geduld bedanken. Ganz besonders hervorheben möchte ich dabei meinen Mann Tobias Urbaniak.

# Publikationsliste

## Publikationen in *peer-reviewed* Journalen

- Arbeit 1**     A. Wittmer, A. Brinkmann, V. Stenzel, A. Hartwig, K. Koschek. *Moisture Mediated Intrinsic Self-Healing of Modified Polyurethane Urea Polymers*. J. Polym. Sci. Pol. Chem. 56 (2018) 537-548.
- Arbeit 2**     A. Wittmer, A. Brinkmann, V. Stenzel, K. Koschek. *Stimuli-responsive polyurethane-urea polymer for protective coatings and dampening material*. J. Coat. Technol. Res. (2018) 1-9.
- Arbeit 3**     A. Wittmer, R. Wellen, K. Saalwächter, K. Koschek. *Moisture-Mediated Self-Healing Kinetics and Molecular Dynamics in Modified Polyurethane Urea Polymers*. Polymer. 151 (2018) 125-135.



# Kennzeichnung der eigenen Leistungen

Alle im Rahmen dieser Dissertation bereits veröffentlichten Arbeiten (**Arbeit 1**, **Arbeit 2** und **Arbeit 3**) wurden eigenverantwortlich durchgeführt. Unterstützend wirkten hierbei insbesondere Dr. Katharina Koschek (Fraunhofer IFAM), Prof. Dr. Andreas Hartwig (Universität Bremen und Fraunhofer IFAM), Andreas Brinkmann, Dr. Volkmar Stenzel, Prof. Dr. Renate Wellen (Fraunhofer IFAM), Prof. Dr. Kay Saalwächter (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) und weitere Mitarbeiter des Fraunhofer IFAM mit.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Oligo- und Polymere wurden eigenständig von mir synthetisiert und entspringen meinen Ideen.

Die MDSC-, TGA- und DMA-Messungen wurden von Iris Gottschalk, Katharina Rusch und Katja Marnitz (Fraunhofer IFAM) durchgeführt und später von mir eigenständig ausgewertet. Die mikroskopischen Aufnahmen am REM wurden von Dr. Karsten Thiel angefertigt und die Konfokalmikroskopaufnahmen von Dr. Hauke Brüning (Fraunhofer IFAM).

Die Proben für die LC/MS-Analysen wurden von mir vorbereitet und gemeinsam mit Anja Müller aus der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Nikolai Kuhnert „*Life Sciences & Chemistry*“ an der *Jacobs University* Bremen gemessen. Die Ergebnisse wurden anschließend von mir ausgewertet.

Bei den Einstellungen der Messparameter und der Auswertung der *Time Domain*-NMR-Messungen wirkte Prof. Dr. Kay Saalwächter der Arbeitsgruppe „*Solid-State NMR Spectroscopy*“ im Fachbereich Physik der Martin Luther Universität Halle-Wittenberg unterstützend mit. Die Messungen wurden von mir durchgeführt.

Prof. Dr. Renate Wellen (Fraunhofer IFAM) wirkte bei der Auswertung der MDSC-Messungen mit.

Die Kennzeichnung der Einzelleistungen der Autoren an den zugrundeliegenden Teilarbeiten **Arbeit 1-Arbeit 3** wird in Abschnitt 6 jeweils den einzelnen Arbeiten vorangestellt.

# Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurden zwei neuartige Beschichtungen auf Polyurethan-Polyharnstoffbasis mit einer Vielzahl an reversiblen Wasserstoffbrückenbindungen (WBB) jeweils auf ihre intrinsisch selbstheilenden Eigenschaften erforscht und charakterisiert. Dabei wurde die chemische (kovalente Bindungen) und physikalische (WBB) Netzwerkdicke der Polymere über das Selbstheilungsreagenz 1-(2-Aminoethyl)imidazolidon (UDETA) variiert. Es wurden insgesamt zwei unterschiedliche Stimuli für eine erfolgreiche Selbstheilung identifiziert - erhöhte Luftfeuchtigkeit (23 °C, 22-90 % r.F.) und erhöhte Temperatur (80-130 °C).

Für eine Selbstheilung bei Raumtemperatur ist die Anwesenheit von reversiblen WBB, die nach Bindungsbruch eine höhere Moleküldynamik der Bindungspartner für einen Selbstheilungsvorgang bereitstellen können von zentraler Bedeutung. Dies konnte über die (Temperatur)-modulierte Dynamische Differenzkalorimetrie (MDSC) Messung bestätigt werden. Es wurde ein Weichmachereffekt des absorbierten und „stark“ an der Polymernetzwerk über WBB wechselwirkende Wassers im Polymer ermittelt. Messungen über die *Time Domain* Kernspinresonanzspektroskopie (TD-NMR) zeigten, dass mit Zunahme des UDETA-Anteils ein höherer mobiler Anteil im Polymer vorhanden ist und dieser durch die Einlagerung von Wasser noch vergrößert werden kann. Diese Steigerung der Moleküldynamik wirkt sich positiv auf die Selbstheilungseffizienz der Polymere aus.

Untersuchungen zur Bedeutung und der Verfügbarkeit der WBB-Arten im Polymer erfolgten über die Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) nach Sättigung mit D<sub>2</sub>O. Die selbstheilenden Polymere besitzen mit steigendem UDETA-Anteil eine steigende Anzahl an freien, nicht über WBB gebundenen Carbonylgruppen, die mit dem absorbierten Wasser unterschiedlich starke WBB eingehen können.

Mit dieser Arbeit konnte erfolgreich die Synthese von intrinsisch selbstheilenden Polyurethan-Polyharnstoffpolymeren demonstriert werden und grundlegende mechanistische Fragen zur Selbstheilung aufgeklärt werden. Die Untersuchungen unterstreichen das hohe Potenzial dieser untersuchten Beschichtung in einer potenziellen Anwendung.

## Abstract

In the present dissertation, two novel polyurethane-polyurea-based polymeric materials equipped with a high number of reversible hydrogen bonds (HBs) were examined in detail and characterized for their intrinsically self-healing properties. The chemical (covalent bonds) and physical (HB) network density of the polymers was varied by the self-healing reagent 1- (2-aminoethyl) imidazolidone (UDETA). Two different stimuli were identified for successful self-healing - increased relative humidity (23 °C, 22-90 % RH) and elevated temperature (80-130 °C).

For self-healing at room temperature the presence of reversible HBs which provide higher molecular dynamics of the binding partners for self-healing process after bond breakage is of central importance. This circumstance was experimentally confirmed by the (temperature)-modulated differential scanning calorimetry (MDSC) measurement. It was found that the polymer absorbed water which is "strongly" bonded via HB within the polymeric network. This water causes a plastification of the material. Time domain Nuclear Magnetic Resonance (TD-NMR) measurements showed that with increasing UDETA content, a higher mobile fraction is present in the polymer. The mobility of the polymeric chains can be increased by incorporation of water, achieving a positive effect on the self-healing efficiency of the polymers.

The importance and availability of different HB species in the polymer were examined in detail with Fourier Transformation Infrared (FT-IR) spectroscopy after equilibrating the samples with D<sub>2</sub>O. With increasing UDETA content the self-healing polymers show an increasing number of free carbonyl groups which were not bound via HB with varying strength.

This work has successfully demonstrated the synthesis of intrinsically self-healing polyurethane-polyurea polymers and elucidated fundamental mechanistic questions of self-healing. The investigations underline the high potential of this investigated coating in a potential application.



## Inhaltsverzeichnis

<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>14</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1. ZIELSETZUNG UND MOTIVATION.....	2
<b>2 THEORETISCHER HINTERGRUND .....</b>	<b>5</b>
2.1 ISOCYANATE .....	5
2.2 REAKTIONEN VON ISOCYANATEN.....	6
2.3 WASSERSTOFFBRÜCKENBINDUNGEN (WBB) .....	9
2.4 MOLEKULARE DYNAMIK VON GLASBILDNERN .....	13
2.5 KERNMAGNETRESONANZ IN DER ZEITDOMÄNE .....	14
2.5.1 <i>Magnetische Kernresonanz</i> .....	15
2.5.2 <i>T<sub>1</sub>-Relaxation</i> .....	17
2.5.3 <i>T<sub>2</sub>-Relaxation</i> .....	17
2.5.4 <i>TD-NMR-Experimente</i> .....	18
2.5.5 <i>Messsignal und Auswertung</i> .....	20
2.6 SELBSTTHEILENDE POLYMERE .....	21
<b>3 SYNOPSIS UND DISKUSSION DER TEILARBEITEN .....</b>	<b>25</b>
3.1 SYNTHESESTRATEGIE FÜR SELBSTTHEILENDE POLYMERE .....	25
3.1.1 <i>Verwendete selbstheilende Polymere in den Teilarbeiten</i> .....	27
3.1.2 <i>Darstellung eines selbstheilenden Polymers</i> .....	29
3.2 UNTERSUCHUNG DES EINFLUSSES VON LUFTFEUCHTIGKEIT IM SELBSTTHEILENDEN MATERIAL MITTELS THERMOANALYTISCHER METHODEN UND DER SHORE-HÄRTE .....	31
3.3 QUALITATIVE UND QUANTITATIVE ANALYSE DER SELBSTTHEILUNG ÜBER LUFTFEUCHTIGKEIT UND TEMPERATUR.....	33
3.4 FT-IR-EXPERIMENTE BEI UNTERSCHIEDLICHER LUFTFEUCHTIGKEIT .....	37
3.5 UNTERSUCHUNG DER MOLEKÜLDYNAMIK UND DER DYNAMISCHEN INHOMOGENITÄT IM POLYMER.....	40
3.5.1 <i>Moleküldynamik im Glasübergang</i> .....	44
<b>4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>46</b>
4.1 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	46
4.2 AUSBLICK .....	55
<b>5 LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>58</b>
<b>6 TEILARBEITEN DER DISSERTATION.....</b>	<b>68</b>
<b>7 ANHANG .....</b>	<b>75</b>

# Abkürzungsverzeichnis

$\mu$	Magnetisches Moment
$A_0$	Intensitätsvorfaktor
$a_1$ - $a_3$	Relative Kompartementfraktionen
$B_0$	Statisches Magnetfeld
$B_1$	Hochfrequenzpuls
$D_2O$	Deuteriumoxid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
FID	Freier Induktionszerfall ( <i>Free Induction Decay</i> )
FT	Fourier-Transformation
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum
$\hbar$	Reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
$H_{12}$ MDI	Diisocyanatodicyclohexylmethan
$H_2O$	Wasser
HDI	Hexamethylendiisocyanat
I	Kernspinquantenzahl
IPDI	Isophorondiisocyanat
$k_B$	Bolzmannkonstante
KBr	Kaliumbromid
LC-MS	Flüssigchromatografie mit Massenspektrometrie-Kopplung
KWW	Kohlrausch-William-Watts
M	Orientierungsquantenzahl
MDI	Diphenylmethandiisocyanat
MDSC	(Temperatur)-modulierte Dynamische Differenzkalorimetrie
MF	Mobile Fraktion
MRF	Mobilisierte rigide Fraktion
MRT	Magnetresonanztomografie
MSE	Magic Sandwich Echo
N	Energieniveau
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon

NMR	Kernspinresonanzspektroskopie ( <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )
$N_{\alpha}$	Besetzung im energiereichen Niveau
$N_{\beta}$	Besetzung im energiearmen Niveau
P	Drehimpuls
PE-LD	Polyethylen-Low Density
r. F.	relative Luftfeuchtigkeit
RF	Rigide Fraktion
S	Höhe des Maximums der Spin-Echos
T	Temperatur
$T_1$	Longitudinale Relaxationszeit
$t_1$ - $t_3$	$T_2$ -Relaxationszeiten
$T_2$	Transversale Relaxationszeit
TD	<i>Time Domain</i>
TDI	Toluylendiisocyanat
$T_g$	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMXDI	Tetramethylxylendiisocyanat
UDETA	1-(2-Aminoethyl)imidazolidon
WBB	Wasserstoffbrückenbindungen
$\beta$	Inhomogenitätsverteilung
$\gamma$	Gyromagnetischen Verhältnis
$\Delta c_p$	Änderung der spezifischen Wärmekapazität
$\tau$	Zeitintervall

# 1 Einleitung

Die ersten Nachweise für die Verwendung von Beschichtungsstoffen zum Schutz und für dekorative Zwecke auf Oberflächen wurden in China erbracht und sind auf über 7500 Jahre datiert. Die Industrialisierung der Lackherstellung begann dann zum Ende des 19. Jahrhunderts. Zunächst bestanden die ersten Formulierungen aus natürlichen Bindemitteln und Harzen, basierend auf tierischen (z. B. Schellack) oder pflanzlichen Rohstoffen (wie Ölen und Fetten). Diese wurden mit der Zeit durch synthetisch hergestellte Harze und mehrkomponentige Bindemittel- und Härtersysteme ersetzt. Dies geschah vor dem Hintergrund, dass die synthetischen Materialien eine reproduzierbarere Qualität und ein breiteres Eigenschaftsspektrums aufweisen.<sup>1</sup>

Alkydharze, Epoxidharze und Polyurethane gehören zu den wichtigsten Polymerklassen für Farben und Lacke. Nach erstmaliger Erwähnung organischer Isocyanate in der Literatur durch Heinrich Rinke im Jahr 1937 gelang Otto Bayer die Grundsteinlegung für die industrielle Nutzung von Polyurethanen durch die Beschreibung der Polyadditionsreaktion der Isocyanate mit einer Polyolkomponente.<sup>2-4</sup> Im Anschluss erlangten diese beispielsweise im Bereich der Beschichtungsstoffe aufgrund herausragender Verbesserungen in Bezug auf Haftfestigkeit, Elastizität, Glanz, Wasserfestigkeit und Wärmebeständigkeit<sup>1,4</sup> im Vergleich zu den damals marktbeherrschenden Alkydharzlacken ihren technischen Durchbruch.

Die Entwicklung und Erforschung neuartiger Formulierungsansätze wird proportional zu den steigenden Anforderungen an Werkstoffe und Beschichtungen im Hinblick auf ihre mechanische Beständigkeit forciert. Des Weiteren hat die Maximierung der Lebensdauer der Werkstoffe durch geeignete Schutzbeschichtungen angesichts der steigenden Bedeutung der Nachhaltigkeit zunehmend an Gewicht gewonnen. Eine Beschichtung soll den Werkstoff vor Beschädigungen medialer, thermischer oder mechanischer Art schützen, dekorativen Ansprüchen genügen und häufig noch zusätzliche Eigenschaften (z. B. Hydrophobie) auf der Oberfläche erzeugen. Im Laufe der Zeit stieg zudem mit der Erforschung und Entwicklung neuartiger Beschichtungsstoffe die Nachfrage nach weiteren Funktionen. Intelligente Beschichtungsstoffe verfügen über Eigenschaften wie Formgedächtnis (*shape-memory*), leichte Reinigungseigenschaften (*easy-to-clean*) oder Selbstheilungseigenschaften (*self-*



*healing*) und lassen sich unter den Oberbegriffen „*functional coatings*“ und „*stimuli-responsive materials*“ zusammenfassen.<sup>5</sup>

Polymere mit Selbstheilungseigenschaften sind in den letzten Jahren auf immer größer werdendes Interesse gestoßen. Durch lokale Überbeanspruchung entstehende Mikrorisse und makroskopische Beschädigungen in einem Beschichtungssystem können diese intelligenten Materialien autonom oder durch externe Stimuli wie Wärme<sup>6</sup> oder Druck<sup>7-9</sup> geheilt werden. Es wird dabei zwischen drei unterschiedlichen Konzepten unterschieden: dem *Reflow*-Effekt sowie der extrinsischen und der intrinsischen Selbstheilung. Der *Reflow*-Effekt benennt ein Selbstheilungskonzept von Polymeren, basierend auf thermischer viskoelastischer Verformung. Scharfe Kanten von Kratzern werden so abgerundet und erscheinen für das menschliche Auge weniger präsent.<sup>10,11</sup> Extrinsische Konzeptionen zur Selbstheilung umfassen die Einbettung von gefüllten Mikrokapseln<sup>12-20</sup> oder Hohlfasern<sup>21,22</sup> in ein Polymersystem. Nach einem Beschädigungsereignis tritt der flüssige Inhalt der Kapsel oder Hohlfaser aus, vernetzt beispielsweise oxidativ im Bereich der Beschädigung und schützt so den Untergrund vor weiteren Umwelteinflüssen. Das dritte Konzept, die intrinsische Selbstheilung, basiert auf einer speziellen Polymerarchitektur, bei der das Polymergerüst mit einer Vielzahl reversibler Bindungen ausgestattet wird. Diese können sowohl kovalenten<sup>23-26</sup> als auch nicht kovalenten Charakter<sup>27</sup> (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen (WBB)<sup>7,28-32</sup> oder  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung<sup>33,34</sup>) haben. Ein Polyurethan-System bietet über den gezielten Einbau unterschiedlicher Anteile an Polyharnstoffkomponenten, der für eine Vielzahl möglicher WBB-Plätze sorgt, einen erfolgversprechenden Ansatz für selbstheilende Netzwerkstrukturen. Dies bildet einen Ansatz für die folgende Arbeit und thematisiert damit die Synthese und die Charakterisierung intrinsisch selbstheilender Beschichtungssysteme über reversible WBB über die Stimuli Luftfeuchtigkeit und Temperatur.

### **1.1. Zielsetzung und Motivation**

Das Ziel dieser Arbeit umfasst die Erforschung und Charakterisierung eines intrinsisch selbstheilenden Beschichtungssystems auf Polyurethan-Polyharnstoffbasis mit reversiblen physikalischen Bindungen und die Untersuchung eines Selbstheilungsmechanismus unter der Verwendung von Luftfeuchtigkeit und Temperatur als Selbstheilungsstimuli. Als neues, in der Literatur bisher unberücksichtigtes Konzept der intrinsischen Selbstheilung, steht die

Betrachtung der Heilung unter Luftfeuchteinfluss bei Raumtemperatur im Fokus dieser Arbeit.

Vor dem Hintergrund literaturbekannter temperaturinduzierter selbstheilender Polymersysteme<sup>7,30</sup>, ausgehend von Epoxiden, die kovalent mit unterschiedlichen Aminen umgesetzt wurden, wozu das primäre Amin 1-(2-Aminoethyl)imidazolidon (UDETA) gehört, soll in dieser Arbeit unter anderem das UDETA in einem Polyurethan-Polyharnstoffpolymer kovalent gebunden werden.

Dafür soll zunächst eine Synthesestrategie entwickelt werden, anhand derer unterschiedliche Zusammensetzungen von Polyolen und Aminen mit Isocyanaten kovalent umgesetzt und die gebildeten Oligomere und Polymere auf ihr Selbstheilungspotenzial getestet werden. Der Selbstheilungsfortschritt der untersuchten Polymersysteme mit variierendem UDETA-Gehalt soll qualitativ mittels fotografischer Aufnahmen und quantitativ mittels Glanzmessungen, Laserkonfokalmikroskopieaufnahmen und Graustufenanalysen von Mikroskopieaufnahmen über die Zeit bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit oder Temperatur verfolgt und ausgewertet werden.

Die Änderung der Materialeigenschaften in Abhängigkeit von der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen und der chemischen und physikalischen Netzwerkichten der Polymere mit steigendem UDETA-Gehalt sollen feuchteabhängig über die (Temperatur)-modulierte Dynamische Differenzkalorimetrie (MDSC) und Shore-Härtemessungen betrachtet werden. Anschließend sollen diese Ergebnisse der experimentell ermittelten Selbstheilungseffizienz in Bezug gesetzt werden.

Die Wasseraufnahmefähigkeit in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Polymere soll über die Thermogravimetrische Analyse (TGA) analysiert und die Wasseraufnahme von schwerem Wasser (D<sub>2</sub>O) über Fourier-Transformations-Infrarot-(FT-IR)-Spektroskopie verfolgt werden. Der Stimulus Wasser aus der Luftfeuchtigkeit soll im Polymer zur Aufschlüsselung des Selbstheilungsmechanismus näher untersucht werden.

Auf Basis der gesamten gewonnenen Erkenntnisse soll ein Strukturmodell basierend auf der Quantifizierung mobiler und rigider Fraktionen im Polymersystem erarbeitet werden. Die Verteilung dieser Fraktionen soll bei wechselnden Luftfeuchtigkeitsgehalten und unterschiedlichen Polymerzusammensetzungen empirisch über die *Time Domain* Kernspinresonanzspektroskopie (TD-NMR) quantifiziert und mit den bereits gewonnenen Erkenntnissen zur Selbstheilung korreliert werden. Des Weiteren soll die spezifische

Wärmekapazität am Glasübergang für getrocknete und feucht äquilibrierte Proben mit den TD-NMR-Ergebnissen verglichen werden.

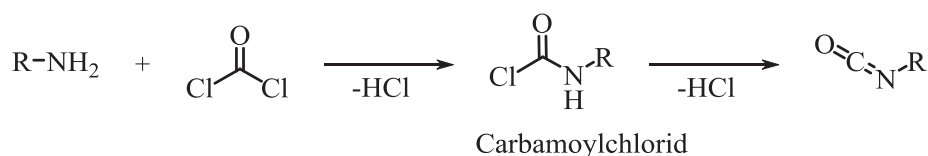
Auf Grundlage dieser Untersuchung soll in künftigen Machbarkeitsstudien im technologischen Maßstab die Entwicklung einer intrinsisch selbstheilenden Beschichtung mit verkürztem Zeitaufwand durch die erbrachten Untersuchungen und deren Ergebnisse gezielt vorangetrieben werden.

## 2 Theoretischer Hintergrund

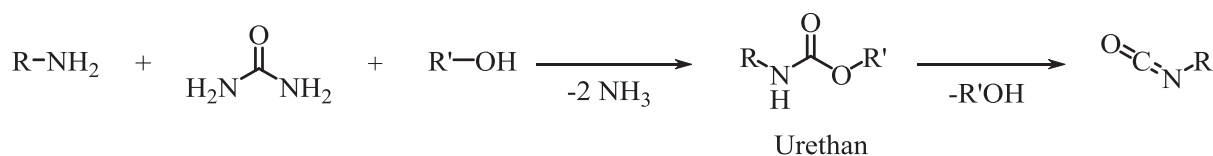
### 2.1 Isocyanate

Isocyanate werden durch die Phosgenierung von primären Aminen unter Bildung von Carbamoylchlorid als Zwischenprodukt großtechnisch hergestellt (Schema 1).<sup>35,36</sup> Eine ebenfalls großtechnisch genutzte Alternative dazu stellt die Harnstoffsyntheseroute dar. Dabei wird ein Amin mit Harnstoff und einem Alkohol zu einem Urethan umgesetzt. Die Urethangruppe kann anschließend durch ihren thermisch reversiblen Charakter zu einem Isocyanat und Alkohol gespalten werden.<sup>37-39</sup>

#### Phosgensyntheseroute

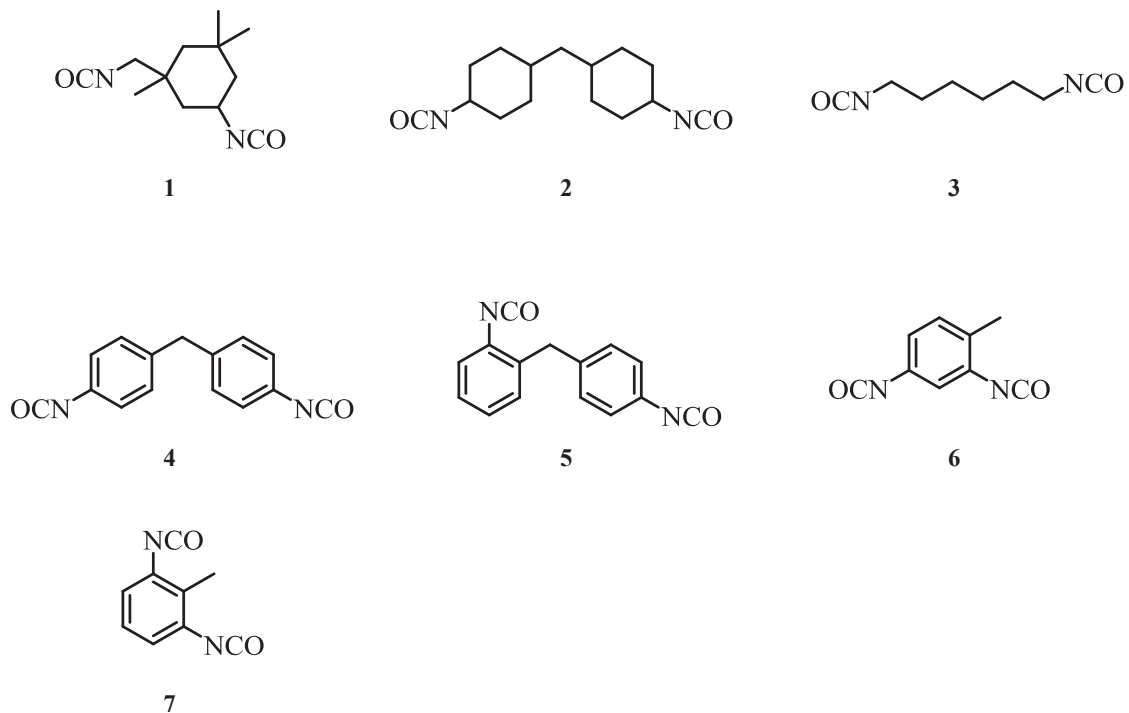


#### Harnstoffsyntheseroute



**Schema 1:** Syntheserouten von Isocyanaten, ausgehend von Phosgen oder Harnstoff.

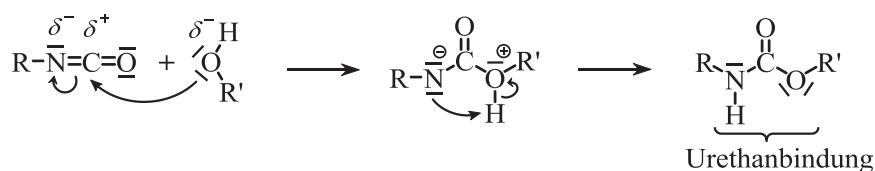
Alle großtechnisch relevanten oligomeren Isocyanate werden aus einer überschaubaren Anzahl cycloaliphatischer, aliphatischer und aromatischer Diisocyanate dargestellt. Die wichtigsten Vertreter der Diisocyanate sind in Abbildung 1 dargestellt. Dazu zählen Isophorondiisocyanat (IPDI) **1**, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (H<sub>12</sub>MDI) **2**, Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI) **3**, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI) **4**, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI) **5**, 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI) **6** und 2,6-Toluylendiisocyanat (2,6-TDI) **7**. Insbesondere die aliphatischen Isocyanate wie das oligomere Isocyanat des HDI haben eine besondere Relevanz im Bereich der Beschichtungsstoffe und zeichnen sich durch ihre gesteigerte Licht- und Wärmestabilität gegenüber aromatischen Isocyanaten aus. Aromatische Isocyanate führen dagegen durch ihre rigide Struktur zu verbesserten mechanischen Eigenschaften des Polymers.<sup>40,41</sup>



**Abbildung 1:** Strukturformeln der wichtigsten monomeren Isocyanate Isophorondiisocyanat (IPDI) **1**, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (H<sub>12</sub>MDI) **2**, Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI) **3**, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI) **4**, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI) **5**, 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI) **6** und 2,6-Toluylendiisocyanat (2,6-TDI) **7**.

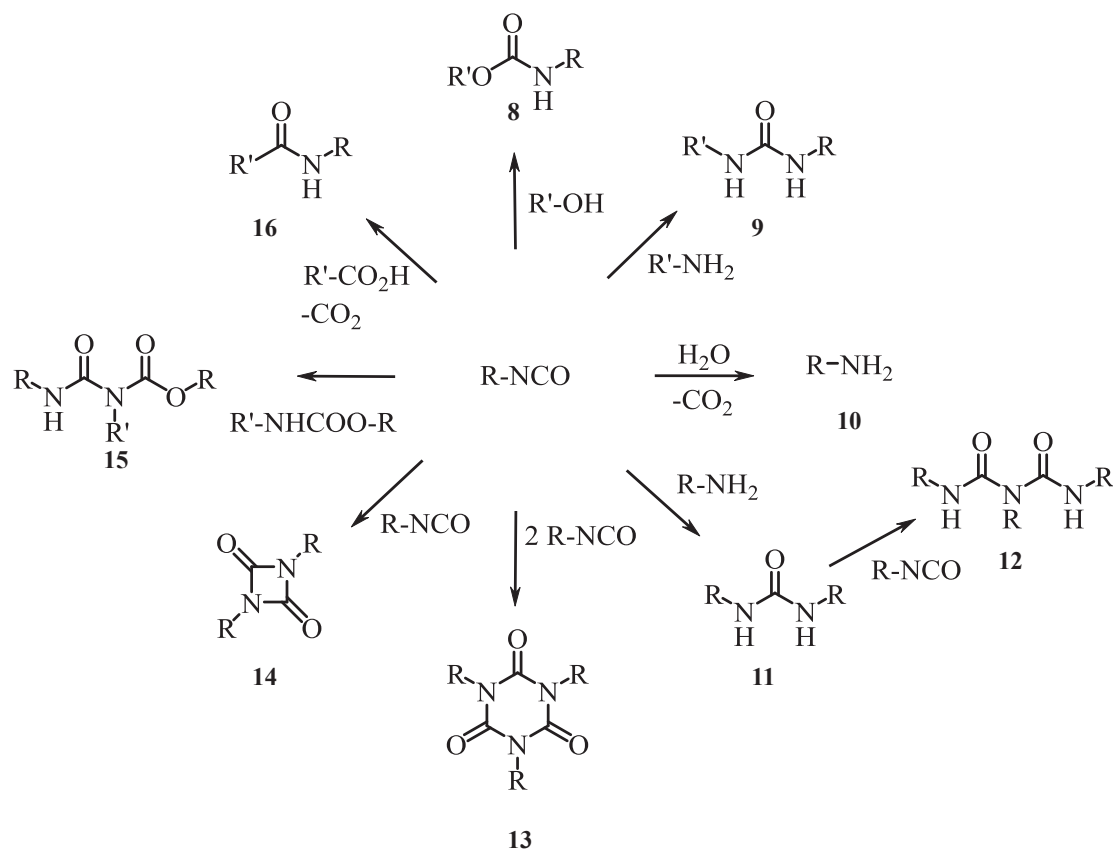
## 2.2 Reaktionen von Isocyanaten

Isocyanate können Additionsreaktionen mit Edukten (z. B. Aminen oder Alkoholen) eingehen, die Träger eines aktiven Wasserstoffatoms mit einem nukleophilen Zentrum sind. Bei der (Poly-)Addition reagieren mindestens zwei oder mehrere funktionelle Gruppen mit Umlagerung eines Wasserstoffatoms zu einem z. B. Urethan (Schema 2).<sup>42,43</sup>



**Schema 2:** Schematische Darstellung des Polyadditionsmechanismus mit einem Alkohol als Beispiel und der Urethanbildung.

Wichtige Polyaddukte der Polyaddition sind Polyurethane **8** und Polyharnstoffe **9, 11** und der Polykondensation Polyamide **16** (Schema 3). Mögliche Nebenreaktionsprodukte sind Allophanate **15** und Biuretverbindungen **12**, die bei großem Isocyanatüberschuss in Verbindung mit sterisch günstigen Voraussetzungen der Reaktionspartner zueinander gebildet werden können.



**Schema 3:** Auswahl möglicher Reaktionen von Isocyanaten.

Die Reaktionsgeschwindigkeit von Isocyanaten variiert stark. Diese steigt beispielsweise im Isocyanat bei Anwesenheit einer elektronenziehenden Gruppe (z. B. Sulfonyl-Gruppe) und sinkt, wenn elektronenschiebende Gruppen (-CH<sub>3</sub>) vorhanden sind. Elektronenziehende oder -schiebende Gruppen wurden zur Reaktivitätsbeeinflussung in dieser Arbeit nicht verwendet.

Aromatische Isocyanate sind, bedingt durch die Elektrophiliesteigerung am Kohlenstoff durch den zusätzlichen Resonanzstabilisierungseffekt des Aromaten, reaktiver als aliphatische.<sup>40,41</sup> Insbesondere die sterischen Voraussetzungen der Isocyanate und ihrer Reaktionspartner können jedoch einen großen Einfluss auf die Reaktivität und die Polymereigenschaften, wie beispielsweise die Ausbildung von kristallinen Bereichen, haben.<sup>44</sup> In dieser Arbeit wurde

vorwiegend das Diisocyanat IPDI **1** aus Abbildung 1 als 3:1 cis/trans-Gemisch verwendet. Jedes IPDI-Molekül besitzt zwei Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität. Dabei ist aufgrund sterischer Bevorzungen die aliphatische NCO-Gruppe 10 Mal reaktiver als die cycloaliphatische.<sup>45</sup> Durch den Einsatz eines cis/trans-Isomerengemisches soll zusätzlich die Ausbildung einer Fernordnung im Polymer und damit von kristallinen Bereichen bei Raumtemperatur unterbunden werden. Letztere könnten sich negativ auf die Selbstheilungseffizienz auswirken, da die Bewegung der Moleküle eingeschränkt wird. Zur Erhöhung der Molekülbeweglichkeit ist eine Zerstörung der kristallinen Bereiche durch einen externen Energieeintrag erforderlich, bevor es im nächsten Schritt zu einer Selbstheilung kommen kann.

Darüber hinaus gehören die Nukleophilie des Isocyanat-Reaktionspartners (z. B. Alkohol oder Amin), das gewählte Lösungsmittel, die Reaktionstemperatur, die verwendeten Katalysatoren und die Konzentration der Reaktionspartner in der Formulierung zu den wichtigen Faktoren, die die Reaktivität beeinflussen können.<sup>1</sup> Als Faustregel für die abnehmende Reaktivität der Reaktionspartner gegenüber Isocyanaten gilt folgende Reihenfolge: aliphatische Amine > aromatische Amine > primäre Alkohole > Wasser > sekundäre Alkohole > tertiäre Alkohole > Phenol > Carbonsäuren > Harnstoff > Amide > Urethane. In den vorliegenden Teilarbeiten wurden primäre polyether- und polyesterbasierte Polyole sowie primäre aliphatische Monoamine verwendet. In einer Zweischnittreaktion kann durch die höhere Reaktivität des primären Amins im Vergleich zum Polyol bei niedrigeren Temperaturen (0 °C) sichergestellt werden, dass zunächst das primäre Monoamin UDETA (Abbildung 9 in Abschnitt 3) eine Harnstoffgruppe mit dem Isocyanat bildet, bevor es im zweiten Reaktionsschritt zur Quervernetzung mit dem trimeren Polyol über Polyurethangruppen kommt.

Als Katalysatoren für die Polyadditionsreaktion zur Bildung von Polyurethanen werden häufig metallorganische Verbindungen des Zinns, Zinks oder Bismuts zur Erhöhung der Elektrophilie der NCO-Gruppe und/oder organische, tertiäre aminogruppenhaltige Verbindungen wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) zur Erhöhung der Nukleophilie der OH-Gruppen eingesetzt.<sup>1,46,47</sup> Unterschiedliche Katalysatoren generieren unterschiedliche Netzwerke. In der vorliegenden Arbeit wurde katalysatorfrei gearbeitet, um auszuschließen, dass der Katalysator die Ausbildung des supramolekularen Netzwerks vor der Vernetzung und die Ausbildung des Polymernetzwerks während der Vernetzung beeinflusst und damit die Selbstheilungseffizienz verändert. Die Polyadditionsreaktion wurde aus diesem Grund bei erhöhten Temperaturen (80 °C) durchgeführt.

Eine häufige Nebenreaktion von Isocyanaten bei Polyadditionen ist die Kondensationsreaktion mit Wasser, die zur Bildung von Carbamidsäuren führt. Diese Säuren sind instabil und zerfallen zu einem primären Amin **10** und CO<sub>2</sub>. Das primäre Amin kann anschließend mit einem freien Isocyanat zu (Poly-)Harnstoff **11** oder Biuret **12** weiterreagieren (Schema 3). Diese Reaktion ist für Polyurethanbeschichtungen eine ungewollte Nebenreaktion, wird jedoch kontrolliert bei der Herstellung von Schäumen durch die Freisetzung des Gases CO<sub>2</sub> genutzt. Diese Schäume werden vor allem als Wärmedämmmaterial, für Matratzen, Schuhsohlen oder im Fahrzeugbau verwendet.<sup>48-50</sup>

Isocyanate sind darüber hinaus in der Lage, untereinander Reaktionen zu di- oder trimeren Verbindungen (**13**, **14**) einzugehen. Das Trimer, ein Isocyanurat, kann bei Anwesenheit einer Base gebildet werden.<sup>51</sup> Diese Oligoisocyanate wie auch Biurete sind weniger giftig und höher funktionell als ihre Monomere und werden aus diesen Gründen häufig in der Lack- und Klebstoffindustrie eingesetzt. In den zugrunde liegenden Teilarbeiten wurden die Polymere aus einem Polyol, einem Amin und einem monomeren Isocyanat hergestellt. Ein monomeres Isocyanat wurde gewählt, da dieses höhere chemische (kovalente Bindungen) und physikalische (Wasserstoffbrückenbindungen (WBB)) Netzwerkdichten im Polymer generieren kann.

### 2.3 Wasserstoffbrückenbindungen (WBB)

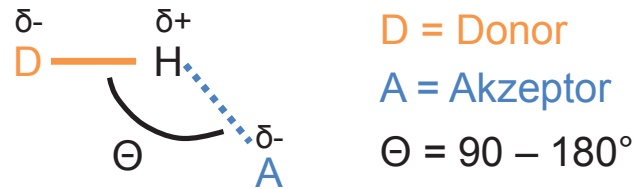
Wasserstoffbrückenbindungen liegen im Fokus der Betrachtung der intrinsischen selbstheilenden Systeme. Diese schwachen physikalischen Bindungen können durch verschiedene Stimuli wie Temperatur und im Polymer dispers eingelagertem Wasser aus der Luftfeuchtigkeit aufgebrochen und wieder neu gebildet werden. Durch diesen steuerbaren reversiblen Charakter dieser physikalischen Bindungen eignen sich solche Systeme für intrinsisch selbstheilende Polymere.

WBB können im Kollektiv einen großen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften eines z. B. aus niedermolekularen Molekülen aufgebauten Materials wie Wasser haben. Das Phänomen blieb lange Zeit unverstanden; erst 1931 führte Pauling das erste Mal den Begriff „*hydrogen bond*“ und das Prinzip dahinter ein.<sup>52</sup>

Eine WBB beschreibt im Bild der Valenzbindungstheorie eine attraktive Wechselwirkung zwischen einer Donorgruppe D-H (kovalent gebundenes Wasserstoffatom einer funktionellen



Gruppe oder eines Molekülfragments), bei dem D eine höhere Elektronegativität als Wasserstoff aufweisen muss, und einem freien Elektronenpaar einer Akzeptorgruppe A (Abbildung 2).<sup>53,54</sup>



**Abbildung 2:** Schematische Abbildung einer Wasserstoffbrückenbindung.<sup>55</sup>

WBB können vielfältige Formen und Bindungsstärken einnehmen. Schwache Bindungen haben van-der-Waals-ähnliche Bindungsenergien ( $\leq 20 \text{ kJmol}^{-1}$ ) und entstehen zwischen einem recht unpolaren Donor ( $D = \text{C, Si}$ ) oder  $\pi$ -Elektronensystemen als Akzeptor. Mittelstarke WBB mit  $20\text{-}60 \text{ kJmol}^{-1}$  kommen bei neutralen Verbindungen mit sehr elektronegativen Donor ( $D = \text{F, O, N}$ ) und einem Akzeptor, der über freie Elektronenpaare verfügt, vor. Starke WBB mit kovalentem Charakter finden sich bei WBB, bei dem der Donor und/oder der Akzeptor Ionen sind. Diese haben einen hohen Elektronenüberschuss bzw. -mangel und zeigen Bindungsenergien von  $60\text{-}170 \text{ kJmol}^{-1}$ . Ein prominentes Beispiel ist dabei das  $\text{HF}_2^-$ -Ion (4-Elektronen-3-Zentren-Bindung).<sup>56</sup>

Die Anzahl, die sterische Erreichbarkeit und die Art der mittelstarken WBB haben für die in dieser Arbeit untersuchten selbstheilenden Polymere eine wichtige Bedeutung. Eine hohe Anzahl an WBB-Plätzen erhöht die Hydrophilie des Polymers und damit die Affinität zu Wasser. Dies kann Einfluss auf Polymereigenschaften haben, wie beispielsweise auf die Glasübergangstemperatur  $T_g$  und die Härte.<sup>57</sup>

Das Wasser aus der Luftfeuchtigkeit kann von dem Polymernetzwerk absorbiert und dispers in dem Polymernetzwerk verteilt werden und weist gegenüber bulk-Wasser veränderte Eigenschaften auf.<sup>58-61</sup> Zwischenmolekular im Polymer gebundenes Wasser kann in drei unterschiedlichen Zuständen vorliegen:

- (i) „stark“ über Wasserstoffbrücken an das polymere Netzwerk gebunden und damit bis  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht gefrierbar,
- (ii) „schwach“ in zweiter Reihe über ein weiteres Wassermolekül physikalisch an das Polymernetzwerk gebunden (gefrierbar bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und

- (iii) frei, nicht physikalisch mit dem Polymernetzwerk interagierend und ist in z. B. Poren des Polymers lokalisiert (gefrierbar bei 0 °C, bei der Zusammenlagerung einer Vielzahl von Wassermolekülen).<sup>61–65</sup>

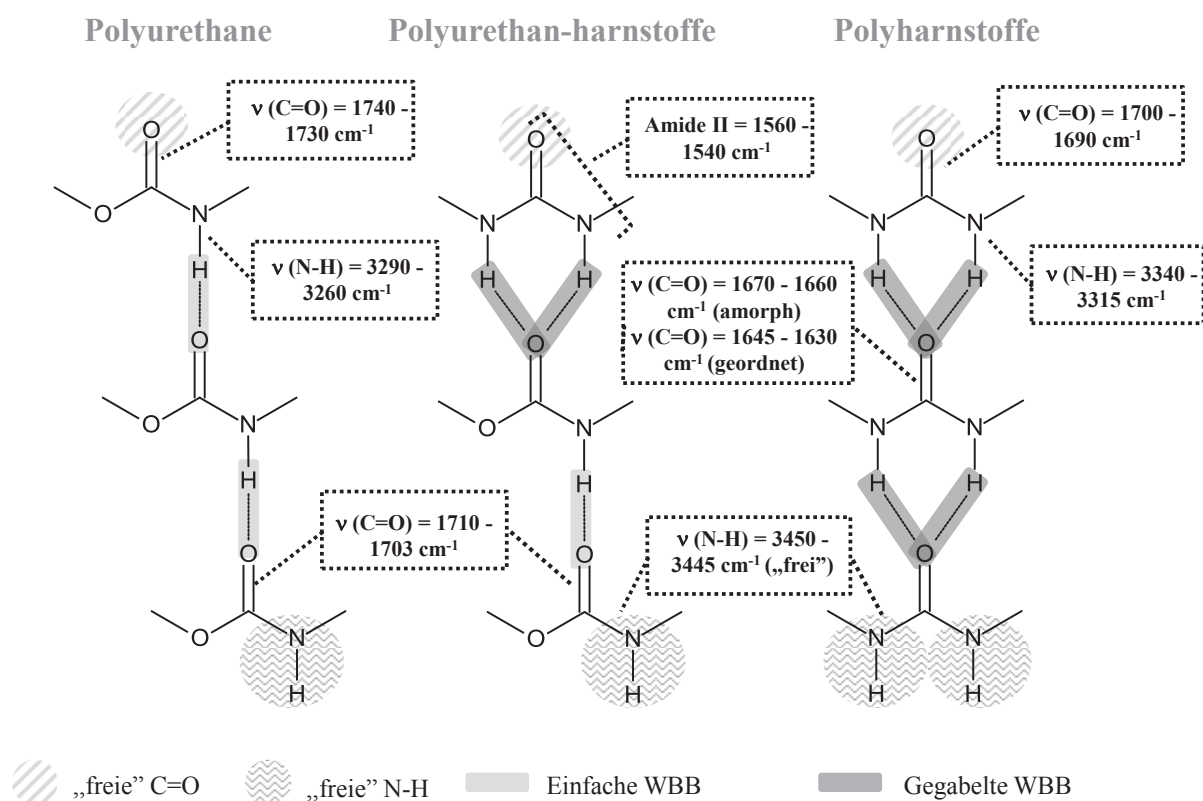
Wasser ist in der Lage, die physikalische Netzwerkdicke des Polymers durch Störung der intra- und intermolekularen WBB der Polymerketten herabzusetzen und wirkt damit als Weichmacher in dem Material. Des Weiteren erhöht dies die molekulare Beweglichkeit und beeinflusst damit die Glasübergangstemperatur des Materials.

Eine häufig verwendete Methode zur Untersuchung und Charakterisierung der WBB in Polymeren und Makromolekülen ist die temperaturabhängige Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (temperaturabhängige FT-IR-Spektroskopie). Dabei werden insbesondere die Lage und die Frequenzverschiebungen der freien und über Wasserstoffbrücken gebundenen Amid-(-N-H) und Carbonyl-(-C=O)-Schwingungen betrachtet.<sup>66–73</sup> Die Wasserstoffbrücken diverser Polyurethane<sup>72,74,75</sup> und Polyharnstoffe<sup>72,74</sup> wurden über diese Methode in Abhängigkeit von der Temperatur bereits untersucht. Die Dissoziation von WBB ist bei höheren Temperaturen bevorzugt und so kommt es bei Temperaturerhöhung zu einer Frequenzverschiebung zu steigenden Frequenzen (*blue shift*) der Amid- und Carbonylvalenzschwingungen. Sinkt die Temperatur wieder, kommt es aufgrund der Assoziation der Wasserstoffbrücken und des damit einhergehenden Bindungsverlängerungseffekts zu einem *red shift* der beiden Banden.<sup>67,70,74,76</sup>

In dieser Arbeit wurden die Dissoziation und Assoziation der WBB in den Polyurethan-Polyharnstoff-Polymeren bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit untersucht. FT-IR-spektroskopische Untersuchungen an getrockneten und mit H<sub>2</sub>O feucht äquilibrierten Materialien sind in der Literatur bekannt.<sup>77,78</sup> In dieser Arbeit wurden die Wasseraufnahme und die Effekte der WBB im Polymer nach der Wasseraufnahme während der Exposition mit Luftfeuchtigkeit aus Deuteriumoxid (D<sub>2</sub>O) untersucht. Die Valenzschwingung des D<sub>2</sub>O bei 2700-2300 cm<sup>-1</sup> befindet sich bei den untersuchten Polymeren in einem signalfreien Bereich und ermöglicht es damit, simultan die Absorption des schweren Wassers und die durch die Wassereinlagerung bedingte Dissoziation der inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken der Polymerketten beobachten zu können. Letztere Effekte können über die charakteristische Lage, Breite und Intensität der Carbonyl- und Amidvalenzschwingungen sowie der Amid-II-Bande in Abhängigkeit der Luftfeuchtigkeit untersucht werden.<sup>74</sup>

In Polyurethanen, Polyharnstoffen und Mischungen aus beiden existieren WBB unterschiedlicher Art und Stärke (Abbildung 3). Polyharnstoffe können aufgrund ihrer optimalen räumlichen Konstitution gegabelte, kettenähnliche WBB<sup>75</sup> mit Bindungsstärken von  $21.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ausbilden. Diese sind im Vergleich zu den linearen WBB ( $18.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) der Polyurethane um 16 % stärker.<sup>74</sup>

Eine Carbonylgruppe kann je nach chemischer Umgebung und dem Koordinationszustand ihrer freien Elektronenpaare (frei (C=O) oder über WBB (C=O...H-N-) gebunden) unterschiedliche charakteristische Valenzschwingungen aufweisen. In einem Polyurethan schwingt die freie Carbonylbande (C=O) am schnellsten und ist damit im Vergleich zu den über WBB gebundenen Carbonylgruppen die stärkere Carbonylbindung.<sup>74</sup> Die Ausbildung einer WBB zwischen C=O und z. B. H-N- führt in der Regel zu einer Schwächung der Carbonylbindung (Zunahme der Bindungslänge) und hat eine Bandenverschiebung der Carbonylvalenzschwingung zu niedrigeren Frequenzen (*red shift*) zur Folge.<sup>74,79</sup>



**Abbildung 3:** Zusammenstellung der möglichen WBB in Polyurethanen, Polyharnstoffen und Polymeren die beide Gruppen beinhalten, sowie deren charakteristischen Banden in FT-IR-Spektren.<sup>74</sup>

Ferner lassen sich die Carbonylgruppen in Polyharnstoffen in drei unterschiedliche Bindungszustände einordnen: ungebunden („freie“ Carbonylgruppen), amorph (ungeordnet)

über WBB gebunden und geordnet über WBB gebunden. Diese Differenzierungen ermöglichen es, Rückschlüsse zur Verfügbarkeit der WBB-Plätze im Polymer für das absorbierte Wasser zu ziehen. Es kann so herausgefunden werden, ob das absorbierte Wasser WBB-Donatoren („freie“ Carbonylgruppen) zur Ausbildung von WBB zur Verfügung hat oder ob es mit den bereits ausgebildeten WBB-Plätzen zwischen den Polymerketten konkurrieren muss.

Eine ähnlich geartete Aufteilung analog zur Carbonylbande ist bei der Amidvalenzschwingung theoretisch möglich, jedoch aufgrund von niedrigen Absorptionskoeffizienten mittels IR-Spektroskopie schwierig zu detektieren<sup>72</sup> und wurde damit in dieser Arbeit nicht praktisch umgesetzt.

## 2.4 Molekulare Dynamik von Glasbildnern

Ein zur Glasbildung befähigtes, amorphes und festes Polymer kann beim Überschreiten eines spezifischen Temperaturbereichs zu einer unterkühlten viskoelastischen Schmelze werden. Die genauen Vorgänge am Glasübergang sind bis heute Gegenstand der Forschung und noch nicht vollständig verstanden. Es ist bekannt, dass ein Polymer im Glaszustand keinem kinetisch bedingten stationären Zustand unterliegt (Inhomogenität)<sup>80</sup> und nicht im Gleichgewicht (Minimum der freien Energie) liegt. Dabei ist bei Substanzen mit unregelmäßiger Molekülstruktur die Ausbildung eines Glaszustandes gegenüber einer Kristallisation begünstigt.<sup>81</sup>

Bei der Dynamischen Differenzkalorimetrie DSC lassen sich thermische Eigenschaften von Materialien wie die Glasübergangstemperatur oder die Kristallinität messtechnisch erfassen und quantifizieren. Dabei werden die Probe und eine Referenz der gleichen linearen Heiz- bzw. Kühlgeschwindigkeit ausgesetzt. Bei der DSC können Temperaturunterschiede der Probe im Vergleich zur Referenz infolge von Unterschieden in ihren Wärmekapazitäten und Wärmeleitfähigkeiten oder reversiblen und irreversiblen Prozessen entstehen. Dazu zählen z. B. der Glasübergang, die Kristallisation und auch das Schmelzen. Ersterer wird über eine sprunghafte Änderung der Wärmekapazität beim Übergang vom Glas zu einem mobilen Material messbar. Innerhalb des Glasübergangs kann ein materialspezifischer Glasübergangsbereich identifiziert und eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  bestimmt werden.

Ein Nachteil der klassischen DSC ist, dass die reversiblen (z. B. Glasübergang) und nicht reversiblen (z. B. Relaxation) Vorgänge im Polymer zusammenfallen können und damit nicht mehr separiert werden können. Um dies zu umgehen, wurde in dieser Arbeit eine MDSC als Messmethode verwendet. Dabei wird nicht linear, sondern Temperatur-moduliert geheizt, in diesem Fall sinusoidal. Anschließend wird eine Summenkurve des Wärmestroms unter Berücksichtigung der Amplitude und der Periode der Heizgeschwindigkeit gegenüber der Zeit oder Temperatur grafisch aufgetragen. Über diese Methode lassen sich die durch die Wärmeübertragung aktivierten reversiblen und irreversiblen Prozesse trennen und separat auswerten.

Der Glasübergang ist insbesondere bei der Analyse molekularer Dynamiken in der Molekülphysik wichtig. Der Glasübergang erfolgt definitionsgemäß bei einer Viskosität von  $\text{ca. } \geq 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  und einer strukturellen Relaxationszeit von  $10 \mu\text{s}$ . Die Temperatur, bei der dieser Zustand eintritt, wird Glasübergangstemperatur  $T_g$  genannt.<sup>82</sup> Oberhalb von  $T_g$  finden unter anderem  $\alpha$ -Prozesse, die grob isotropen Rotationsdiffusionen der Segmente entsprechen, statt. Moleküldynamiken weit oberhalb  $T_g$  können experimentell über die Kernmagnetresonanz in der Zeitdomäne untersucht werden.

## 2.5 Kernmagnetresonanz in der Zeitdomäne

Die Kernspinresonanzspektroskopie wird im Englischen auch *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR) genannt und dient seit der Entdeckung des kernmagnetischen Resonanzeffektes durch Bloch<sup>83</sup> und Purcell<sup>84</sup> in der Chemie meist zur chemischen Strukturanalyse über Fourier-Transformations-NMR (FT-NMR). Adaptiv findet als bildgebende Diagnostik in der Medizin die Magnetresonanztomografie (MRT) Anwendung.

Etwas weniger bekannt ist die Kernmagnetresonanz in der Zeitdomäne oder auch *Time-Domain-NMR*-Analyse (TD-NMR). Diese basiert auf Relaxations- und Diffusionsexperimenten und benötigt – anders als die Fourier-transformierte-(FT)-NMR-Spektroskopie – kein stark homogenes Magnetfeld und keine hohen Feldstärken. Diese Methode zeichnet sich damit durch niedrigere Anschaffungs- und Betriebskosten aus, da keine permanente Kühlung der supraleitenden Magneten erforderlich ist.<sup>85</sup>

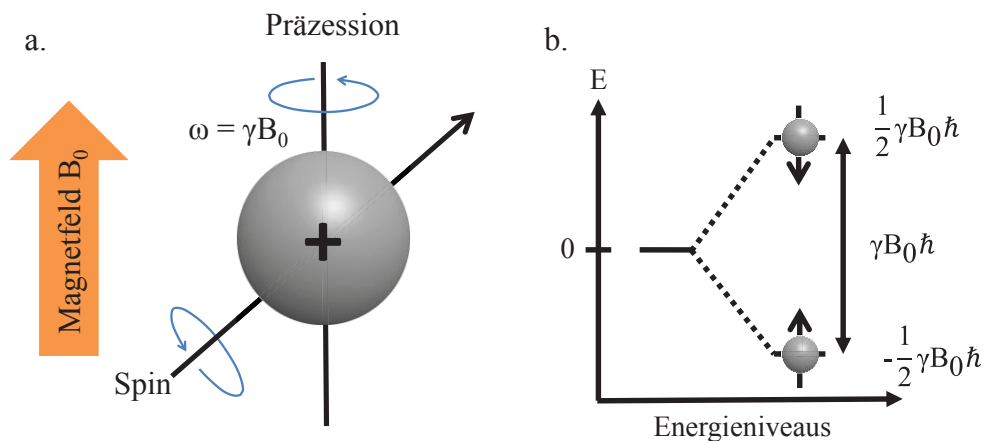
TD-NMR wird häufig in der Lebensmittelanalyse<sup>86</sup> verwendet, um das Verhältnis von Fest- zu Flüssigbestandteilen zu analysieren. Zunehmend findet diese Methode auch in der

Molekülphysik zur Untersuchung von Moleküldynamiken Verwendung.<sup>87-91</sup> Das Prinzip der TD-NMR gleicht jedoch weitgehend der FT-NMR-Spektroskopie und basiert auf der magnetischen Kernresonanz.

## 2.5.1 Magnetische Kernresonanz<sup>92</sup>

Bei der magnetischen Kernresonanz ist der Kernmagnetismus von Atomen die zentrale physikalische Grundlage des Experiments.

Einer vereinfachten Modelvorstellung folgend verhält sich das Wasserstoffatom  $^1\text{H}$  mit seinem einzigen Proton wie ein Kreisel mit einem festen Spindrehimpuls um die statistisch im Raum verteilten Ausrichtungen seiner Rotationsachse. Wird ein statisches äußeres Magnetfeld angelegt, so richten sich die Rotationsachsen der Kernspins bevorzugt entlang der Feldlinien des Magnetfelds mit der Feldstärke  $B_0$  aus (Abbildung 4a). Bei einer Magnetresonanzmessung können die Atomkerne in dem äußeren Magnetfeld, bedingt durch ihre unterschiedlichen Kernspins, verschiedene Energiezustände einnehmen (Zeeman-Effekt) (Abbildung 4b). Dabei besetzen die parallel zum Magnetfeld ausgerichteten Spins ein niedrigeres Energieniveau ( $-\frac{1}{2}\gamma B_0 \hbar$ ), als die antiparallelen ( $\frac{1}{2}\gamma B_0 \hbar$ ).



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der Präzession eines Spins (a.) und Energieaufspaltung im statischen Magnetfeld  $B_0$  für ein  $^1\text{H}$ -Atomkern (b.).

Die Energiedifferenz dieser beiden Zustände entspricht einer charakteristischen Larmorfrequenz  $\omega_0$ :

$$\omega_0 = B_0 \cdot \gamma \quad (1)$$

Die Larmorfrequenz ist das Produkt aus der magnetischen Flussdichte des Magnetfelds  $B_0$  und dem stoffspezifischen gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma$ . Die Atomkerne präzedieren proportional zur Magnetfeldstärke mit dieser Frequenz um ihre Rotationsachse.

Die Besetzung der einzelnen Energieniveaus wird über eine Boltzmann-Statistik beschrieben. Die Anzahl der Energieniveaus  $N$  wird bestimmt durch die Kernspinzahl  $I$  über:

$$N = 2 \cdot I + 1 \quad (2)$$

Die Boltzmann-Statistik beschreibt das Verhältnis der Anzahl der Kerne mit Kernspin im energiereichen Niveau  $N_\alpha$  und der Anzahl im energiearmen Niveau  $N_\beta$  (Gleichung 3). Eine Exponentialfunktion aus thermischer und magnetischer Energie beschreibt die temperaturabhängige relative Besetzung der Niveaus  $\alpha$  und  $\beta$ .

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{\frac{E_{\text{Magnetisch}}}{E_{\text{Thermisch}}}} = e^{\frac{-\gamma h B_0}{2\pi k_B T}} \quad (3)$$

- $\gamma$  = gyromagnetisches Verhältnis
- $T$  = Temperatur
- $h$  = Plank'sches Wirkungsquantum
- $B_0$  = magnetische Flussdichte
- $k_B$  = Boltzmannkonstante

Nach der Anregung der Protonen durch ein magnetisches Wechselfeld  $B_1 \cos(\omega t)$  mit  $\omega = \omega_0$  absorbieren Dipole Energie und werden aus ihrer Gleichgewichtsverteilung gebracht. Nach dem Abschalten des  $B_1$ -Pulses wird bei den Relaxationsvorgängen Energie emittiert. Die Dipole beeinflussen sich dabei gegenseitig (transversale Relaxation ( $T_2$ )) oder treten in unmittelbarer Wechselwirkung zu ihrer Umgebung (longitudinale Relaxation ( $T_1$ )). Dadurch lassen sich zwei unterschiedliche Relaxationszeiten detektieren: die  $T_1$ - und die  $T_2$ -Relaxationszeiten mit  $T_1 \geq T_2$ . Die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet; stattdessen diente für die Wechselwirkung von Wassermolekülen ( $H_2O$ ) mit Nachbarmolekülen letztlich die Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$  als Grundlage für weitergehende Interpretationen.

Ein Kern (Proton) mit einem Drehimpuls  $P$  und einem magnetischen Moment  $\mu$  in einem statischen Magnetfeld  $B_0$  unterliegt einer Orientierungsabhängigkeit des Drehimpulses im Raum in Feldrichtung  $P_z$  als ganz- oder halbzähliges Vielfaches von  $\hbar$ :

$$P_z = m \cdot \hbar \quad (4)$$

Für die Orientierungsquantenzahl  $m$  gibt es  $2 \cdot I + 1$  verschiedene Werte. Die Richtungsquantelung ist dabei abhängig vom Kern. Protonen haben zwei  $m$ -Werte ( $I = +1/2$  und  $I = -1/2$ ).

### 2.5.2 $T_1$ -Relaxation

Die  $T_1$ -Relaxation basiert auf molekularen Bewegungsvorgängen, die die Spin-Gitter-Wechselwirkungen beeinflussen, und beschreibt die Zeitspanne, die benötigt wird, um nach der Auslenkung der Dipole aus dem thermodynamischen Gleichgewicht des unter Inversion des charakteristischen Besetzungszustandes durch einen Hochfrequenzpuls  $B_1$  über z. B.  $90^\circ$  Auslenkung von der  $y$ - in die  $z$ -Ebene längs der Magnetfeldlinien des statischen Magnetfeldes wieder in den ursprünglichen Gleichgewichtszustand zurückzukehren. Die Spin-Gitter-Relaxation wird durch eine Sättigungsfunktion beschrieben. Die Dauer der  $T_1$ -Relaxationszeit ist von der magnetischen Flussdichte  $B_0$ , der Temperatur und der Umgebung des relaxierenden Kerns abhängig.

Hochfrequente Bewegungen der Polymersegmente (d. h. der  $\alpha$ -Prozesse bei hohen Temperaturen) oder lokalisierte Seiten- und Endgruppenbewegungen z. B. im verglasten Zustand im MHz-Bereich lassen sich über die  $T_1$ -Relaxationszeit charakterisieren.

### 2.5.3 $T_2$ -Relaxation

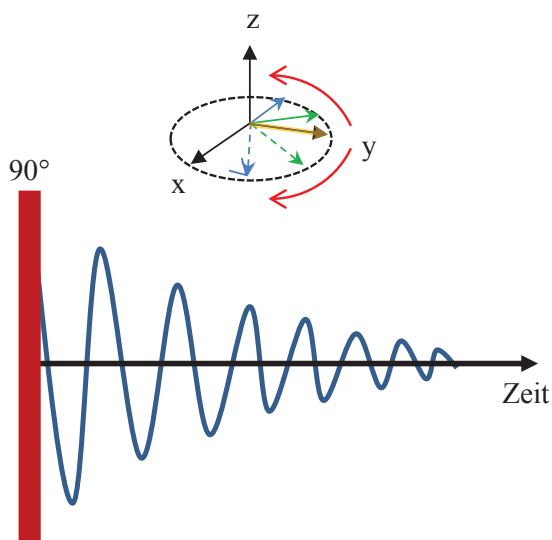
In dieser vorliegenden Arbeit ist die transversale Relaxation oder auch  $T_2$ -Relaxation (Spin-Spin-Relaxation) Grundlage der nachfolgenden Experimente. Langreichweitige Segmentbewegungen, v. a. anisotrope von Polymer- oder Oligomerketten, können über die  $T_2$ -Relaxation charakterisiert werden. Im Glaszustand sind diese Bewegungsvorgänge nahezu eingefroren; aus diesem Grund ist diese Methode nur weit oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  auf die Zeitskala der Bewegung empfindlich.



Die Präzessionsbewegung der Kernspins verläuft direkt nach der Anregung zunächst synchron zum anregenden Puls. Die magnetischen Momente der Kernspins werden zur Ebene der Quermagnetisierung ausgelenkt und summieren sich im Betrag zu einer messbaren Größe. Mit fortschreitender Messzeit nach dem Hochfrequenzimpuls kommen äußere und innere Magnetfeldinhomogenitäten zum Tragen. Letztere entstehen durch die unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Kernspins und elektrische Dipol-Wechselwirkungen. Mit der Zeit führt dies zu der Ausbildung geringfügig voneinander unterschiedlicher Larmorfrequenzen. Die Spins rotieren nun immer weiter auseinander (Dephasierung), bis sich die magnetischen Momente der Kernspins neutralisieren können. Eine Dephasierung quer zum Magnetfeld wird als transversale Relaxation ( $T_2$ -Relaxation) bezeichnet. Diese wird des Weiteren von der Temperatur und dem Druck bedingt. Aus der Signalintensität und der Relaxationszeit lassen sich Rückschlüsse auf bestimmte Materialeigenschaften ziehen. Nach Kalibrierung lassen sich darüber beispielsweise Aussagen über den Anteil an mobiler Phase in einem Polymer oder an absorbiertem Wasser formulieren.

### 2.5.4 TD-NMR-Experimente

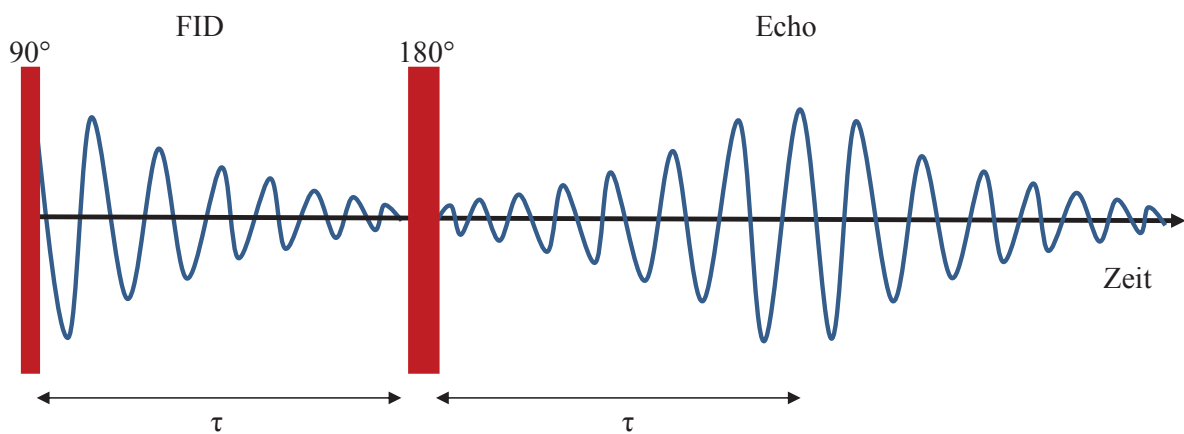
Die verwendeten Experimente in der *Time Domain-NMR* (TD-NMR) zur Bestimmung der  $T_2$ -Relaxation und daraus resultierende Parameter sind der Freie Induktionszerfall (*Free Induction Decay* FID), der *Magic Sandwich Echo*-FID (MSE-FID)<sup>89,93</sup> sowie das Hahn-Echo-Experiment<sup>94</sup>.



**Abbildung 5:** Der Induktionszerfall (FID) nach einem 90° Hochfrequenzpuls.

Beim FID werden ein  $90^\circ$ -Puls durch ein Hochfrequenzfeld in x-Richtung gesendet und das magnetische Moment um einen Winkel von  $90^\circ$  gedreht (Abbildung 5), sodass alle magnetischen Momente in x-y-Ebene gekippt werden.

Zur Erzeugung eines Spin-Echos, wie bei dem Hahn-Echo Experiment<sup>94</sup>, wird nach einem  $90^\circ$  Hochfrequenzimpuls und dem Induktionszerfall (FID) ein zusätzlicher  $180^\circ$  Impuls nach einem Zeitintervall  $\tau$  eingestrahlt (Abbildung 6).



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung einer Spin-Echo Erzeugung.

Die Spins, die nach dem  $90^\circ$  Impuls auseinanderlaufen und zu dephasieren begonnen haben, laufen nach dem  $180^\circ$  Puls aufeinander zu (Rephasierung), bis sie wieder in Phase sind. Die Spins stehen nach dem  $180^\circ$  Puls nun wieder senkrecht zum statischen Magnetfeld und präzedieren weiter. Anschließend laufen sie wieder auseinander. Es entsteht ein Spinecho. Die Rückkehrzeit der Spins, bis sie wieder in Phase sind, entspricht dem mit dem Puls aufgeprägtem Zeitintervall  $\tau$ . Die Höhe des Maximums des Spin-Echos  $S$  ist abhängig von der Protonendichte  $A$  und der transversalen Relaxationszeit  $T_2$  (Gleichung 5).

$$S = A \cdot e^{\frac{-2\tau}{T_2}} \quad (5)$$

Die  $T_2$ -Relaxationszeit lässt sich damit über die sukzessive Änderung der Pulsabstände  $\tau$  bestimmen.

Die Polymere in dieser Arbeit sind stark dipolgekoppelte Systeme, die über das MSE-FID im festen Bereich ein Echo produzieren und ein vollständig refokussiertes FID liefern. Des Weiteren liefert das MSE-FID ergänzende Messwerte innerhalb der langen Totzeit des FID

von 12  $\mu\text{s}$ . Dies ist insbesondere für die Untersuchung des rigiden Anteils wichtig. Bewegungen auf der Zeitskala der inversen durchschnittlichen dipolaren Inter-Protonen-Kopplungskonstanten (Segmentkorrelationen bei 10  $\mu\text{s}$ ) führen zu einem Intensitätsverlust im MSE-FID.<sup>88,95</sup> Dieser Umstand ist für die untersuchten Polymere besonders herausfordernd und wurde über eine neue Art der Datenanalyse gelöst. Für Details zur Auswertung wird auf die **Arbeit 3** verwiesen.

Für die Messung eines unverzerrten Langzeit- $T_2$ -Zerfalls, der unbeeinflusst von der starken  $B_0$ -Inhomogenität ist, wurden zeitaufgelöste Hahn-Echo-Experimente durchgeführt.

### 2.5.5 Messsignal und Auswertung

In diesen Experimenten präzedieren die Dipole in Abhängigkeit vom statischen Magnetfeld unterschiedlich schnell im Vergleich zum rotierenden Koordinatensystem. Die Gesamtheit der rotierenden Magnete erzeugt per Induktion eine Wechselspannung in der Spule. Die Abnahme der Wechselspannungsamplitude entspricht dem Messsignal und damit dem Quermagnetisierungsabfall.

Ein Großteil des TD-FID-Abfalls kann über eine einfache Gauß-Funktion beschrieben werden. Organische Substanzen, wie Polymere weit oberhalb ihrer  $T_g$  mit mobilen Anteilen führen zu der Ausbildung von langsam exponentiell abfallendem FID. Eine gute Konvergenz für homogene Polymere zeigt die ein- oder mehrkomponentige, gestreckte Exponentialfunktion nach Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) (Gleichung 6) mit  $T_2$ -Relaxationszeit (Abfall) und mit  $\beta$  zur Beschreibung der Inhomogenitätsverteilung im Material.

$$f(t) = e^{-\left(\frac{t}{T_2}\right)^\beta} \quad (6)$$

In der **Arbeit 3** wurde für die Auswertung der Messergebnisse der FID eine physikalisch und chemisch sinnvolle Zeitspanne, bei der die Inhomogenität des Magnetfelds eine vergleichsweise untergeordnete Rolle spielt, im Bereich 0,012 bis 0,05 ms verwendet und zur Erweiterung der Hahn-Echo-Messergebnisse um diesen Bereich genutzt. Eine kombinierte globale Fitfunktion zur Anpassung an das gemessene Intensitätssignal aus FID, MSE-FID und dem Hahn-Echo Abfall wurde über eine KWW-Funktion gebildet:

$$y = A_0 \cdot \left( (1 - a_2 - a_3) \cdot e^{-(t/t_1)^{\beta_1}} + a_2 \cdot e^{-(t/t_2)^{\beta_2}} + a_3 \cdot e^{-(t/t_3)^{\beta_3}} \right) \quad (7)$$

Der Intensitätsvorfaktor  $A_0$  und die relativen Kompartementfraktionen  $a_2$  und  $a_3$  konnten sich im FID/Hahn-Echo und MSE Abfall-Fit frei entwickeln. Die Relaxationszeiten  $T_2$  (hier repräsentiert durch  $t_1$  bis  $t_3$ ) vergrößerten sich in dieser Reihenfolge, um eine quantitative Beschreibung des relativen Anteils der angesichts ihrer Relaxationszeiten nachträglich so genannten rigiden, intermediären und mobilen Phase zu ermöglichen. Die einzelnen Phasen gehen kontinuierlich ineinander über.

Das berechnete Intensitätsvorfaktorverhältnis aus  $A_0^{\text{MSE}}/A_0^{\text{FID}}$  beschreibt den Signalverlust während des MSE-Experiments und erreicht erfahrungsgemäß ein Minimum, wenn die Segmentbeweglichkeit  $10 \mu\text{s}$  überschreitet. Dies passiert üblicherweise bei einer Temperatur, die oberhalb von  $T_g$  liegt (typisch  $T_g + 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ), und beschreibt damit den „NMR- $T_g$ “. <sup>88</sup> Über  $\beta$  kann die Inhomogenitätsverteilung im Polymer beschrieben werden. Ein Polymer mit hohem rigiden Anteil beschreibt einen Gauß-Abfall mit  $\beta = 2$ . Kleinere Werte erreicht  $\beta$ , wenn der mobile oder intermediäre Anteil im Polymer ansteigt. Die detaillierten Grundlagen dieser Messmethoden können der weiterführenden Literatur entnommen werden. <sup>96-99</sup>

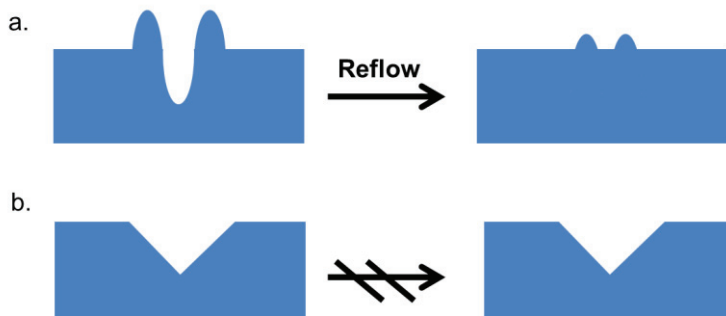
## 2.6 Selbstheilende Polymere

Wie einleitend in Abschnitt 1 bereits ausgeführt, kann die Konzeptionierung von selbstheilenden Polymeren grob in drei Wirkprinzipien unterteilt werden: in die intrinsische und die extrinsische Selbstheilung sowie den *Reflow*-Effekt. Letzterer zielt darauf ab, sehr feine Kratzer und Mikrorisse z. B. auf Autoklarlacken auszugleichen, die durch z. B. Sandkörner zwischen den Bürstenfasern einer Waschstraße hervorgerufen werden.

Dieser Effekt kann bei einphasigen oder mehrphasigen Systemen über die Steuerung bzw. Einstellung der  $T_g$  auf  $50\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$  erzielt werden. Beim Überschreiten der  $T_g$  durch thermische Energie, wie Sonneneinstrahlung, wird die Beweglichkeit des Polymernetzwerks erhöht, sodass das Polymer in einen viskoelastischen Zustand übergehen kann. Durch die Erweichung des Materials können kleine Deformationen und feine Kratzer verfließen (Abbildung 7). <sup>10,11</sup>

Nachteil dieses Konzeptes ist, dass nur sehr feine oberflächliche Deformationen ( $1\text{-}10 \mu\text{m}$ ) des Films ausgeglichen, jedoch nicht vollständig „geheilt“ werden können. Beschädigungen,

die in die Tiefe gehen und zu Materialabtrag führen, können durch den *Reflow*-Effekt nicht ausgeglichen werden.



**Abbildung 7:** a. Viskoelastisches Verfließen von kleinen plastischen Deformationen. b. Große Kratzer und/oder Materialabtrag lassen sich durch den *Reflow*-Effekt jedoch nicht verschließen.

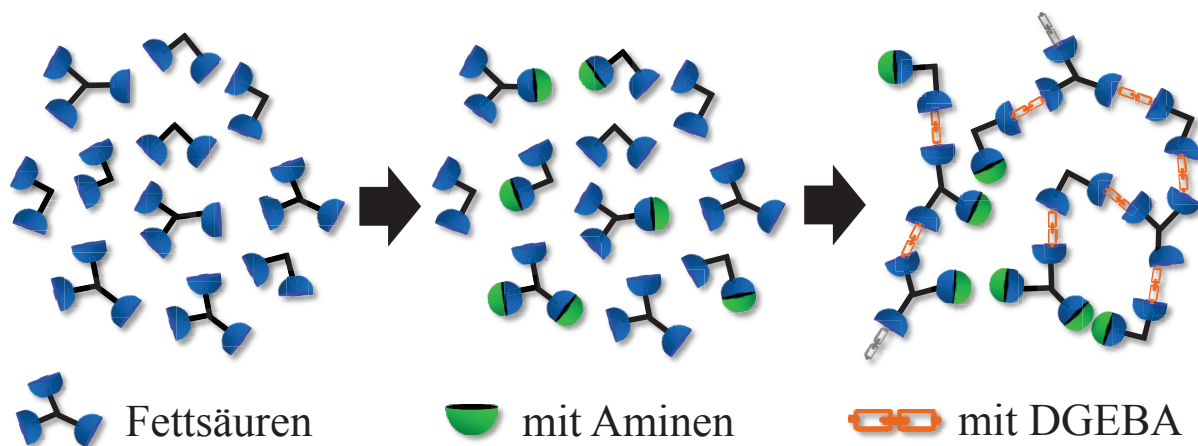
Die konzeptionelle Erweiterung einer Selbstheilungsstrategie gelang der Arbeitsgruppe um Scott R. White an der Universität Illinois mit der extrinsischen Selbstheilung von Polymeren.<sup>12,17,100</sup> Dabei wurden Mikrokapseln mit flüssigen Monomeren und Katalysatoren<sup>101–104</sup> gefüllt und in eine Polymermatrix eingebettet. Nach einer mechanischen Beschädigung der Oberfläche des Komposits brachen die Kapseln entlang des Risses auf und gaben den Inhalt frei. Das Monomer polymerisierte katalysiert und versiegelte so den Riss. Eine Einschränkung der extrinsischen Selbstheilung ist jedoch, dass bei wiederholter Beschädigung des Materials an der gleichen Stelle nur eine einmalige Heilung der Kratzer deutlich effektiver stattfinden kann als folgende Beschädigungen, da die Kapseln irreversibel zerstört und damit verbraucht werden. In der Zwischenzeit sind viele weitere Kapsel-<sup>12–20,105–107</sup> und Hohlfaser-<sup>21,22,108</sup> basierte Arbeiten Whites Beispiel gefolgt.

Die intrinsische Selbstheilung umfasst das dritte Selbstreparaturkonzept und beruht auf einer speziellen Polymerarchitektur, bei der das Polymer zur Ausbildung einer Vielzahl reversibler Bindungen befähigt wird. Dabei wird zwischen kovalenten<sup>23–26</sup> und physikalischen, supramolekularen<sup>27</sup> Netzwerk-Bindungen unterschieden. Mögliche reversibel kovalente Systeme sind dabei Diels-Alder<sup>23,23,25,63,109–116</sup>, Ringöffnungsreaktion von Benzoxazinen<sup>117–119</sup>, Hemiketalreaktion<sup>120</sup>, Vitrimere<sup>121–123</sup> und Disulfidbrückenbindungen<sup>124–127</sup>. Viele selbstheilende Polymersysteme, die auf reversiblen kovalenten Bindungen beruhen, benötigen für die Bindungsöffnung und Bindungsschlussreaktion eine Aktivierung durch einen externen Stimulus, wie Temperatur<sup>113,115,116</sup>, Licht<sup>128–130</sup>, pH-Änderung<sup>24</sup> oder Wasser<sup>120,131</sup>.

Das polymere oder supramolekular wechselwirkende Netzwerk bei intrinsisch selbstheilenden Systemen ist mit einer Vielzahl reversibler Bindungsplätze ausgestattet. Diese basieren auf schwach physikalischen und supramolekularen Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen (WBB)<sup>7,28–30,30,32,132–137</sup>,  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungen<sup>33,133</sup> oder metallkoordinierten Systemen<sup>138–141</sup> zum Aufbau von supramolekularen Netzwerken. Bei einer molekularen, mikro- oder makroskopischen Beschädigung werden die reversiblen Bindungen geöffnet und können sich anschließend autonom<sup>142</sup> oder beschleunigt über einen Stimulus<sup>6–9,134</sup> zu einem neuen Netzwerk zusammenlagern.

Intrinsisch selbstheilende und Stimuli-responsive Polymere mit Urethan- und Harnstoff-Gruppen, wie sie auch Gegenstand dieser Dissertation sind, sind in der Literatur bereits bekannt und aktuell Gegenstand der Forschung.<sup>7,66,77,143–147</sup>

Es konnte gezeigt werden, dass sich die effiziente Selbstheilungseigenschaft proportional zur Polymerkettenlänge und molekularen Masse verhält. Kürzere Ketten begünstigen den Selbstheilungsvorgang, bedingt durch eine gesteigerte Kettenmobilität und -diffusion im Netzwerk.<sup>143</sup> Andererseits wirkt sich eine abnehmende Polymerkettenlänge nachteilig auf beispielsweise die mechanische Stabilität oder Chemikalienbeständigkeit des Polymers aus.



**Abbildung 8:** Aufbau des thermoreversiblen Polymers. Primäre Amine werden an tri- und dimere Fettsäuren kovalent gebunden. Anschließend werden die Oligomere mit DGEBA vernetzt.<sup>142</sup>

Die Arbeitsgruppe um Ludwik Leibler in Paris entwickelte ein thermoreversibles Polymer mit niedriger  $T_g$ . Das Elastomer besteht aus Harnstoff- und Polyamideinheiten, die aus dimeren und trimeren Fettsäuren und verschiedenen Aminen aufgebaut wurden. Die Endgruppen der Fettsäuren wurden zur Netzwerkbildung in ein Epoxidnetzwerk aus Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA) kovalent verknüpft (Abbildung 8).

Für eine Selbstheilung bei Raumtemperatur wurde das System zusätzlich über die Zugabe von ungebundenem Dodecan aufgequollen und erweicht, sodass die  $T_g$  auf 8 °C herabgesenkt werden konnte. Dadurch wurde die Mobilität der Ketten erhöht um einen Selbstheilungsvorgang bei Raumtemperatur zu ermöglichen.<sup>7,142</sup>

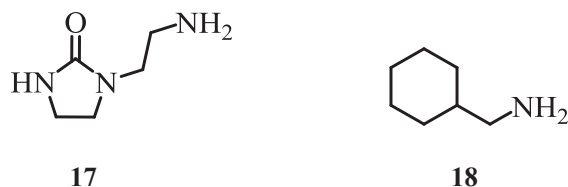
In der vorliegenden Arbeit wird die Selbstheilung der Polymere ebenfalls über einen Weichmacher – nämlich zumindest zeitweise ubiquitäres Wasser aus der Luftfeuchtigkeit – erzielt. Es sind bereits einige andere Systeme in der Literatur bekannt, die wassergesteuerte Selbstheilung zeigen.<sup>64,148–152</sup> Diese Selbstheilungssysteme aus der Literatur unterscheiden sich durch ihre chemischen Polymernetzwerke von den in dieser Arbeit vorgestellten selbstheilenden Polymeren und durch die Höhe der relativen Luftfeuchtigkeit die für eine Heilung benötigt wird. Die Materialien aus den Literaturbeispielen heilen bei Raumtemperatur ab 100 % r.F. oder nach Lagerung in Wasser. Das in dieser Arbeit vorgestellte selbstheilende Polymer erreicht eine Heilung in einem kürzeren Zeitraum bei einer Luftfeuchtigkeit von 50 % bei Raumtemperatur.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig ein über Luftfeuchtigkeit bei bereits 23 °C selbstheilendes Polyurethan-Harnstoff-Polymer hergestellt und untersucht. Wasser kann reversibel über das Polymernetzwerk absorbiert werden und die physikalischen Kettenwechselwirkungen beeinflussen. Dieser Trigger ist nicht giftig und kann in klimatisierten Räumen bzw. eingeschränkt durch natürliche Umweltbedingungen bereitgestellt werden. Nach einer Trocknung kann der Weichmacher (also das Wasser) reversibel wieder abgeführt werden. Eine gezielte Steuerung des Selbstheilungsprozesses über die Höhe der Luftfeuchtigkeit und die Dauer der Exposition wird so möglich. Dieser Umstand wird durch die kovalente Einbringung einer Vielzahl an WBB ermöglicht.

### 3 Synopsis und Diskussion der Teilarbeiten

#### 3.1 Synthesestrategie für selbstheilende Polymere

Zu Beginn der Arbeit wurde eine Synthesestrategie zur Herstellung selbstheilender Polymere und Oligomere verfolgt. Dafür wurde vorab das Selbstheilungspotenzial von supramolekular über WBB wechselwirkenden Filmen getestet. Diese Filme bestehen aus jeweils einem primären Amin und einem Diisocyanat. Dafür wurden zwei verschiedene Amine mit jeweils einer primären Aminogruppe verwendet – das 1-(2-Aminoethyl)imidazolidon (UDETA) **17** und das Cyclohexanmethylamin **18** (Abbildung 9). UDETA wurde verwendet, da dieses Molekül bereits in Epoxid-basierten Polymeren in Verbindung mit anderen Aminen einen temperaturgesteuerten und autonomen selbstheilenden Effekt zeigen konnte.<sup>7</sup> Das Cyclohexanmethylamin wurde verwendet, da es im Vergleich zum UDETA keinen Heterozyklus enthält. Dadurch soll die Bedeutung der Imidazolidon-Gruppe für die Selbstheilung untersucht werden. Auf die Ergebnisse wird später näher eingegangen.



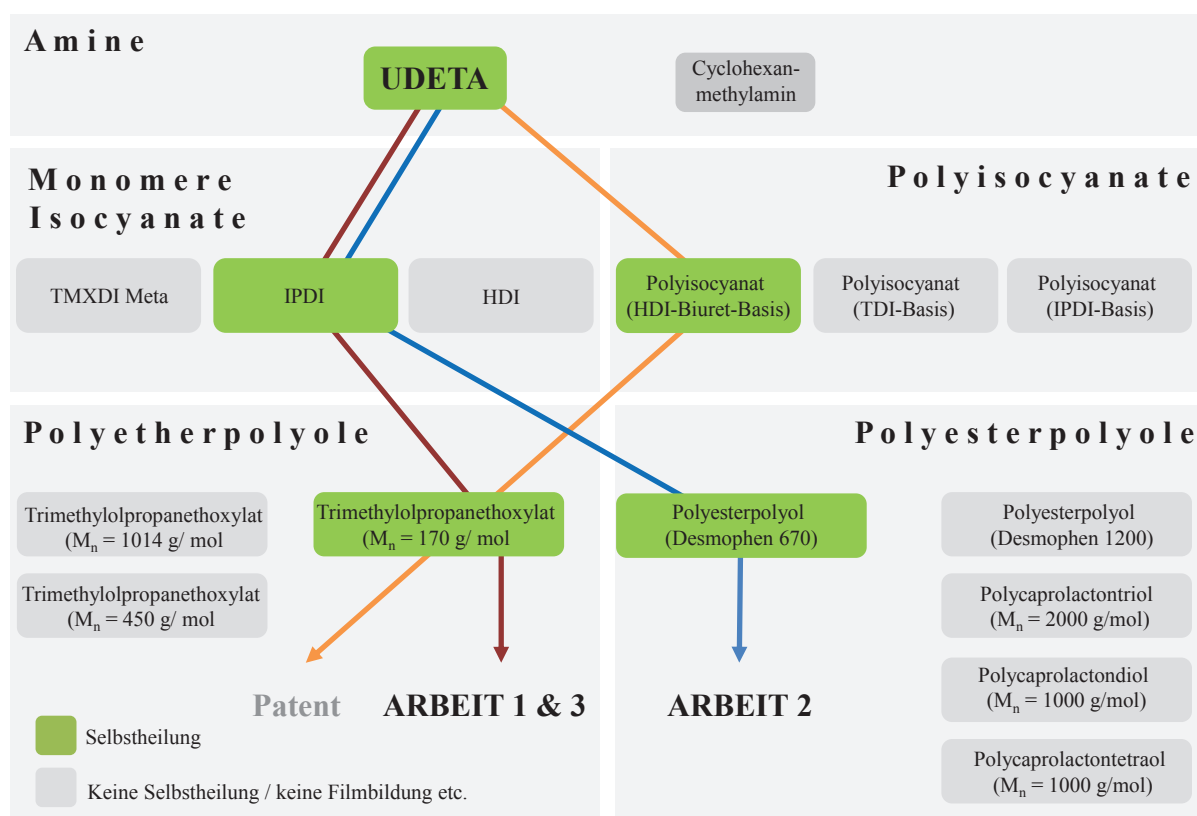
**Abbildung 9:** Strukturformeln des 1-(2-Aminoethyl)imidazolidons (UDETA) **17** und des Cyclohexanmethylamins **18**.

Zunächst wurden die Amine mit unterschiedlichen Isocyanaten äquimolar in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) bei 0 °C vollständig umgesetzt und bei 80 °C für 24 Stunden getrocknet. Die Selbstheilungseigenschaft des supramolekularen Films wurde über fotografische Aufnahmen nach der Beschädigung und nach Luftfeuchtigkeitsexposition (23 °C, 50 % relativer Luftfeuchtigkeit (r. F.)) nach 1-3 Tagen getestet und bewertet. Der vollständige Umsatz wurde mittels Infrarot-(IR)-Spektroskopie verifiziert.

UDETA wurde dafür mit einem der monomeren aliphatischen Isocyanate *meta*-Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI Meta von Allnex), IPDI (cis/trans-Gemisch 3:1) (Desmodur I von Covestro AG) und HDI von Sigma Aldrich, oder mit einem ungeblockten Polyisocyanat auf HDI-Biuret-Basis (Desmodur N3200 von Covestro AG) oder mit



geblockten Polyisocyanaten auf TDI und IPDI-Basis (Desmodur BL1100/1 und Desmodur VPLS20782 von Covestro AG) zu verschiedenen Harnstoffoligomeren umgesetzt (Abbildung 10). Eine Selbstheilung des supramolekularen Films nach Luftfeuchtigkeitsexposition konnte in zwei Fällen erreicht werden: bei UDETA in Verbindung mit IPDI (cis/trans-Gemisch 3:1) oder beim Polyisocyanat auf HDI-Biuret-Basis. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde das Cyclohexanmethylamin (**18**) in Verbindung mit IPDI (cis/trans-Gemisch 3:1) auf Selbstheilungseigenschaften getestet. Es konnte in diesem System kein Heilungspotenzial beobachtet werden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Imidazolidon-Gruppe im UDETA einen entscheidenden Beitrag zur Selbstheilung leistet. Die Imidazolidon-Gruppe bietet im Gegensatz zur Cyclohexan-Gruppe zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungsmöglichkeiten, die zur Selbstheilung beitragen.



**Abbildung 10:** Übersicht der Synthesestrategie für die selbstheilenden Oligomere und Polymere mit der Auflistung aller verwendeten Amine, Isocyanate und Polyole. Die grün markierten Bereiche repräsentieren die erfolgreichen Syntheserouten zu einem selbstheilenden Material und nehmen Bezug auf die Teilarbeiten dieser Dissertation (**Arbeit 1-3**).

TMXDI Meta zeigte aufgrund seiner symmetrischen Struktur und der Möglichkeit, neben WBB auch Wechselwirkungen über  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungen auszubilden, kristalline Bereiche bei Raumtemperatur. Diese schränken vermutlich die Molekülbeweglichkeit so weit ein, dass keine Selbstheilung bei 23 °C bei 50 bis 90 % r. F. beobachtet werden konnte. Das cis/trans-

Gemisch des IPDI dagegen inhibierte durch seine unsymmetrische Struktur und die unterschiedlichen räumlichen Konstitutionen das Auftreten von kristallinen Bereichen.

Nachdem die supramolekularen, nicht quervernetzten Filme eine Selbstheilungseigenschaft gezeigt hatten, wurden kovalent vernetzte Polyurethan-Polyharnstoff-Polymere auf dieser Basis hergestellt. Als gegenüber Isocyanaten reaktive Polyole wurden verschiedene Polyesterpolyole (Desmophen 1200, Desmophen 670 von Covestro AG, Polycaprolactone (Capa 2100, Capa 3201 und Capa 4101 von Perstorp AB) und Polyetherpolyole bestehend aus Trimethylolpropanethoxylaten von Sigma Aldrich, mit unterschiedlichen Molmassen ( $M_n = 170-1014 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) hinsichtlich ihrer Eignung getestet.

Alle getesteten Polyesterpolyole – mit Ausnahme des Desmophens 670 – zeigten bei niedrigem UDETA-Gehalt (bis 6 mol%) keine Selbstheilung und bei höherem UDETA-Gehalt als 6 mol% keine Filmbildung mehr. Die umgesetzten Reaktionsmischungen blieben hochviskos und klebrig und wurden aus diesem Grund nicht für Selbstheilungstests verwendet. Für das Polyetherpolyol Trimethylolpropanethoxylat mit einer mittleren molaren Masse von  $1014 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  gilt selbiges.

Mittels Trimethylolpropanethoxylat-basiertem Polyetherpolyol mit  $M_n = 450 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  hergestellte Polymerfilme zeigten ebenfalls keine Selbstheilung innerhalb von drei Tagen bei Luftfeuchtigkeitsexposition. Dabei konnten maximal 6-22 mol% UDETA verwendet werden, da höhere Konzentrationen durch die niedrigere chemische Netzwerkdichte zu einer Verflüssigung des Films bei hoher Luftfeuchtigkeit führten. Es konnte bei Konzentrationen von 6-22 mol% UDETA jedoch eine temperaturinduzierte Selbstheilung bei Temperaturen zwischen  $130-150 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Aufgrund der bekannten thermisch induzierten intrinsischen Reversibilität der kovalenten Polyurethanbindungen<sup>153</sup> wurden diese Selbstheilungssysteme mit Temperaturen  $> 130 \text{ }^\circ\text{C}$  als Trigger nicht weiter untersucht, da das Ziel der Arbeit die Untersuchung von Selbstheilungssystemen basierend auf reversiblen physikalischen Bindungen ist.

### 3.1.1 Verwendete selbstheilende Polymere in den Teilarbeiten

In den drei publizierten Teilarbeiten dieser Dissertation wurden zwei unterschiedliche Polymersysteme verwendet. In **Arbeit 1** und **Arbeit 3** wurde ein Polyurethan-Polyharnstoffsystem untersucht, bestehend aus unterschiedlich hohen Gehalten von UDETA

(6, 11, 22, 30, 34, 41, 67 mol%) mit IPDI (cis/trans-Gemisch 3:1) und dem Polyetherpolyol Trimethylolpropanethoxylat mit  $M_n = 170 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die Selbstheilungseigenschaften der Materialien wurden bis zu einem UDETA-Gehalt von 34 mol% bewertet, da mit höherem UDETA-Gehalt keine Filmbildung der Beschichtung bei Exposition an hoher Luftfeuchtigkeit beobachtet wurde. In **Arbeit 2** wurde ein System aus 18 mol% UDETA mit stöchiometrisch bemessenem IPDI (cis/trans-Gemisch 3:1) und dem Polyesterpolyol Desmophen 670 zur Herstellung des selbstheilenden Polymers verwendet. 18 mol% UDETA stellten in diesem System das Optimum, bezogen auf die Selbstheilungseigenschaft und die Filmbildung, dar. In allen Arbeiten wurde als Referenzsystem das Polyurethan, bestehend aus dem jeweiligen Polyol mit IPDI und ohne UDETA, verwendet.

Die unterschiedlichen Isomere des IPDI sollen in den selbstheilenden Beschichtungen die Ausbildung einer Fernordnung und damit von kristallinen Bereichen bei Raumtemperatur verhindern. Um eine Selbstheilung bei Raumtemperatur einzuleiten, müsste zunächst Energie in das System eingebracht werden, um die kristallinen Bereiche zu schmelzen. Dies könnte eine Heilung bei Raumtemperatur verhindern.

Das trimere Polyetherpolyol aus **Arbeit 1** und **Arbeit 3** hat eine niedrigere molare Masse und liefert einen höheren Verzweigungsgrad im Vergleich zu dem Polyesterpolyolgemisch aus Di- und Triolen aus **Arbeit 2**. So wurden spröde wie auch elastische selbstheilende Materialien erhalten.

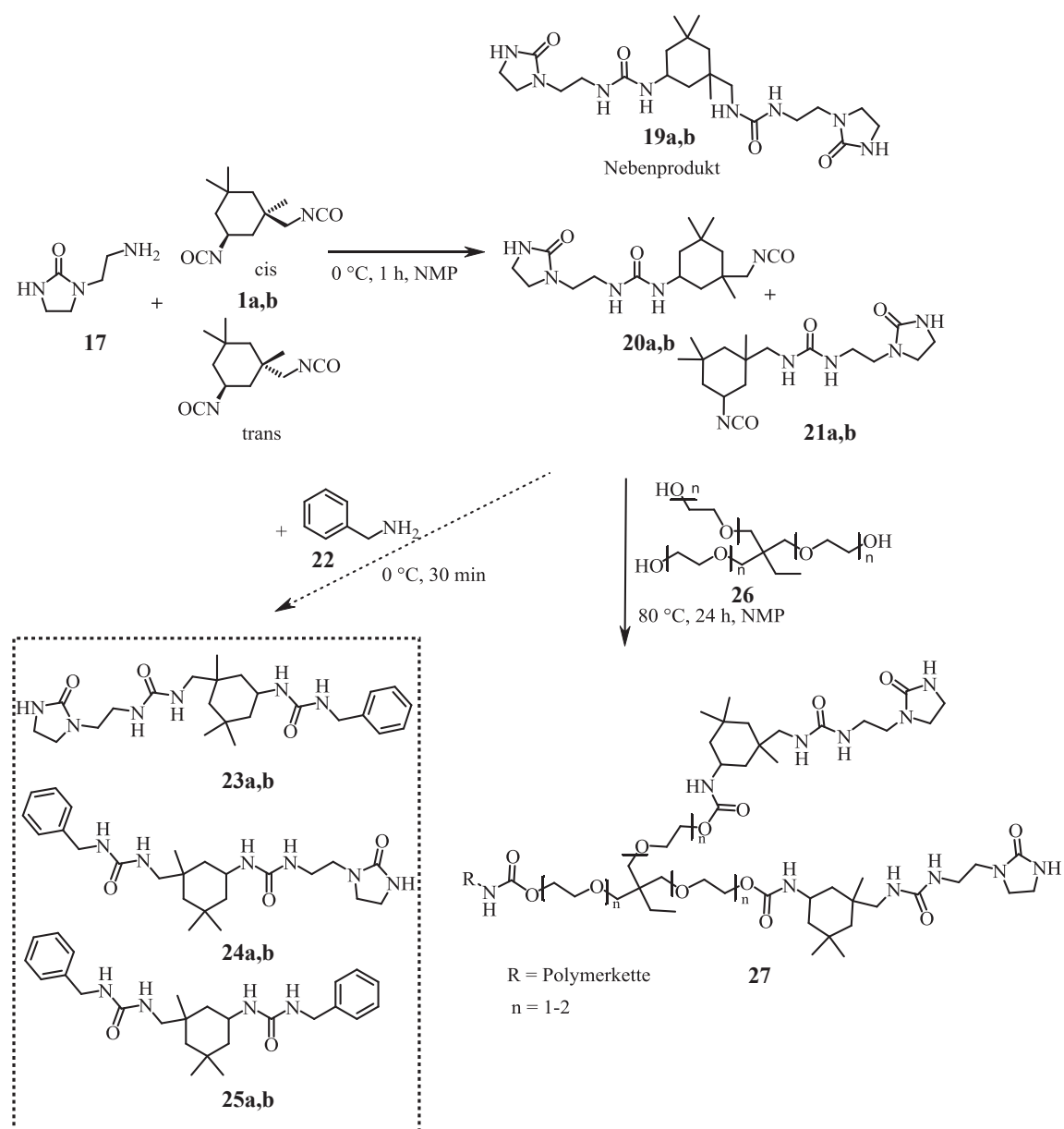
Die für die Synthese herangezogenen Edukte der selbstheilenden Polymere besitzen alle eine relativ niedrige molare Masse ( $129\text{-}670 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und liefern damit im Vergleich mit den anderen negativ in Bezug auf eine Selbstheilung getesteten Edukten im Polymer eine höhere Dichte möglicher Wasserstoffbrückenbindungen für eine physikalische Netzwerkbildung über WBB. Aus diesem Grund wird angenommen, dass in Kombination mit der Bereitstellung einer hohen Anzahl an WBB-Plätzen die molaren Massen der verwendeten Substanzen im Hinblick auf das Erreichen der Selbstheilungseigenschaften idealerweise niedrig gewählt sein müssen.

Des Weiteren wurde ein selbstheilendes Polymersystem bestehend aus UDETA, dem Polyisocyanat auf HDI-Biuret-Basis (Desmodur N3200) und dem Trimethylolpropanethoxylat mit  $M_n = 170 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  im Rahmen einer Patentschrift (Patent Referenz-Nr.:

2017102618421200DE, Oktober 2017) publiziert. Die Ergebnisse werden in dieser Arbeit nicht weiter diskutiert.

### 3.1.2 Darstellung eines selbstheilenden Polymers

Eine exemplarische Syntheseroute des Selbstheilungspolymers **27** aus **Arbeit 1** und **Arbeit 3** sowie die Charakterisierung der Reaktionszwischenprodukte **23a,b**, **24a,b** und **25a,b** und der Nebenprodukte **19a,b** sind in Schema 4 dargestellt.



**Schema 4:** Schematische Darstellung der Synthese des selbstheilenden Polymers **27** mit variierenden Verhältnissen von **17**, **1a,b** und **26** und Charakterisierungsstrategie der Reaktionsprodukte **19a,b-21a,b** mittels Derivatisierung mit **22**.

Die Unterteilung in „a“ und „b“ ist dem Vorhandensein einer Mischung aus cis- und trans-Isomeren von IPDI (**1**) geschuldet. Zur quantitativen Charakterisierung mittels Flüssigchromatografie mit Massenspektrometrie-Kopplung (LC-MS) der Reaktionszwischenprodukte nach der Reaktion von **17** mit **1a,b** wurden, um mögliche Reaktionen mit dem Elutionsmittel zu verhindern, nach dem ersten Reaktionsschritt alle freien Isocyanatgruppen mit Benzylamin **22** derivatisiert. Der Reaktionsansatz enthielt, wie in **Arbeit 1** ausgeführt, die Verbindungen **19a,b**, **23a,b**, **24a,b** und **25a,b**. Es stellte sich heraus, dass in dem Gemisch 50 % **25a,b**, 28 % **23a,b** und 13 % **24a,b** vorhanden waren. Die Nebenprodukte **19a,b** machten einen Anteil von 8 % in der Gesamtmischung aus.

Bei der Präparation des Polymers wurden die Reaktionsprodukte **20a,b** und **21a,b** mit dem Polyetherpolyol **26** unter Bildung des Polymers **27** umgesetzt. Des Weiteren wurde in **Arbeit 1** im Zuge der Charakterisierungsmaßnahmen der Gelanteil bei unterschiedlichen Analogon von **27** mit variierendem UDETA-Gehalt von 0-34 mol% bestimmt. Höhere UDETA-Anteile wurden in den Selbstheilungsexperimenten nicht betrachtet, da diese Proben nach Exposition bei erhöhten Luftfeuchtigkeiten keine Filme bildeten. Die Dichte des kovalent aufgebauten Netzwerks, indirekt repräsentiert durch den Gelgehalt, sinkt mit zunehmendem UDETA-Gehalt, da dieses Edukt durch seine einzige primäre Amin-Gruppe – anders als das verwendete trimere Polyetherpolyol – nicht als verzweigendes Quervernetzungszentrum im Polymer fungieren kann. Der Gelgehalt sinkt dabei von 96 % ohne UDETA-Gehalt auf 56 % bei einem UDETA-Gehalt von 34 mol%. Der Hauptanteil der extrahierten niedermolekularen Komponente konnte über <sup>1</sup>H-FT-NMR-Messungen dem zur Schichtapplikation verwendeten Lösungsmittel NMP zugeordnet werden. Nach Untersuchung unterschiedlich hoher Teile NMP während der Synthese und zur Polymerapplikation auf Polyethylensubstraten niedriger Dichte (PE-LD) konnte festgestellt werden, dass immer ein gleich hoher Anteil NMP aus dem Polymer extrahiert wurde. Dies lässt darauf schließen, dass das NMP intermolekulare Wechselwirkungen innerhalb des Polymers eingeht und aus diesem Grund bei der Filmtrocknung im Polymer retardiert. Darüber hinaus ist in den MSDC-Messungen kein endothermer Peak bei -24 °C identifiziert worden, der auf einen Schmelzvorgang von nicht molekular dispers verteiltem NMP hindeuten würde. Aufgrund mangelnder Löslichkeit der Zwischenprodukte **19a,b-21a,b** in anderen Lösungsmitteln wie z. B. Aceton, Chloroform und Dimethylsulfoxid (DMSO) ergab sich zum Einsatz des NMP keine praktikable Alternative.

Im Zentrum dieser Arbeit steht die Erforschung und Untersuchung von intrinsisch selbstheilenden Beschichtungssystemen auf Substraten wie Aluminium. Für weitergehende

Analysen wurden aus Gründen der einfacheren Handhabbarkeit auch freie Filme auf PE-LD-Substraten hergestellt, die von einer klassischen Filmdicke von ca. 100  $\mu\text{m}$  abweichen. Größere Probendicken von ca. 2 mm wurden für die thermoanalytischen Untersuchungen, Härtemessungen, quantitativen Selbstheilungsexperimente am Laserkonfokalmikroskop und die TD-NMR-Messungen verwendet. Für die FT-IR-spektroskopischen Messungen in Transmissionsgeometrie wurden Schichtdicken von  $\leq 10 \mu\text{m}$  auf Kaliumbromid (KBr)-Fenstern verwendet, da sich dadurch die Strahlungstransmission erhöht, wohingegen für die Selbstheilungsversuche im exemplarisch herangezogenen Automobilbereich üblich verwendete Schichtdicken von 60-100  $\mu\text{m}$  auf Aluminium oder als freier Film hergestellt wurden.

### **3.2 Untersuchung des Einflusses von Luftfeuchtigkeit im selbstheilenden Material mittels thermoanalytischer Methoden und der Shore-Härte**

Mit steigenden UDETA-Gehalten kommt es zu einer Hydrophilierung des Polymers und damit zu einem Anstieg der Wasseraufnahme- und Wechselwirkungsfähigkeit. Die maximale Wasseraufnahme der Proben mit UDETA-Gehalten von 0-34 mol% bei 90 % r. F. und 23 °C wurden nach Gewichtsäquibrierung über die Thermogravimetrische Analyse (TGA) bestimmt. Das Polymersystem unter Verwendung des Polyetherpolyols in **Arbeit 1** bzw. **Arbeit 3** zeigte eine Wasseraufnahme von 1,4 und 20,3 Gew% mit UDETA-Gehalten von 0-34 mol% und das polyesterbasierte Polymer mit 18 mol% UDETA aus **Arbeit 2** von 3,3 Gew%.

Das von den Proben absorbierte Wasser beeinflusst die  $T_g$  und die Härte der Polymere. In **Arbeit 1** wurden über die (Temperatur)-modulierte Dynamische Differenzkalorimetrie (MDSC) die Änderungen der  $T_g$  der Polymere und Oligomere mit steigendem UDETA-Gehalt von 0-67 mol% bei getrockneten (23 °C, 1-10 mbar) und feucht äquilibrierten Proben (23 °C, 50 % r. F.) untersucht. Die  $T_g$  sank bei getrockneten Filmen mit steigendem UDETA-Gehalt bzw. abnehmendem Vernetzungsgrad von 26 °C (0 mol% UDETA) auf -6 °C (67 mol% UDETA). Bei den feucht äquilibrierten Proben sank die  $T_g$  von 6 °C auf -38 °C mit dem UDETA-Gehalt.

Für eine erfolgreiche Selbstheilung bei erhöhter Luftfeuchtigkeit ist entscheidend, dass die  $T_g$  der Polymere weit unterhalb von Raumtemperatur liegt, damit gewährleistet werden kann, dass sich die Molekülsegmente bei 23 °C im entropieelastischen Bereich schnell genug für den Selbstheilungsprozess bewegen können. Die Lage der  $T_g$  im feuchten Zustand hängt von der Höhe des UDETA-Gehalts im Polymer bzw. bei Oligomer ab. Damit lässt sich die Affinität des Materials zu Wasser steigern und die Netzwerkdichte reduzieren. Die Materialien zeigen eine je nach UDETA-Gehalt unterschiedlich geartete, aber immer deutliche Abhängigkeit der  $T_g$  von der Luftfeuchtigkeit.

Der gleiche Trend konnte für Polyurethan-Polyharnstoff-Filme auch bei den Härtemessungen nach Shore D für Polymere mit 0-41 mol% UDETA in der **Arbeit 1** beobachtet werden. Dabei konnte die Härte der Materialien in Abhängigkeit vom UDETA-Gehalt und von der Luftfeuchtigkeit reversibel zwischen 82 und 6 eingestellt werden.

Wasser hat in den untersuchten Polyurethan-Polyharnstoffpolymeren einen großen Einfluss auf die makroskopischen Polymereigenschaften. Die bei 23 °C und 50 % r. F. äquilibrierten Polymere aus **Arbeit 1** und **Arbeit 2** weisen bei den MDSC-Messungen bei Temperaturerhöhung von -60 °C keinen endothermen Peak bei 0 °C auf, der auf einen Schmelzvorgang des im Polymer enthaltenen in Wassers hindeuten könnte. Nach den aus der Literatur<sup>65</sup> bekannten Annahmen über die unterschiedlichen Zustände, die Wasser in einem Polymer eingehen kann (siehe Abschnitt 2.4), wird auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse angenommen, dass das Wasser in dem Polymer ausschließlich „stark“ über Wasserstoffbrückenbindungen an das Polymernetzwerk gebunden und molekular dispers ist.

Des Weiteren wurde in **Arbeit 3** die Starttemperatur des Verdampfungsvorgangs des Wassers aus den feucht äquilibrierten Polymeren gleicher Schichtdicke mit unterschiedlichen UDETA-Gehalten (6-22 mol%) untersucht. Die Starttemperatur des Verdampfungsvorgangs während der MDSC-Messung sinkt von 175 auf 110 °C mit steigendem UDETA-Gehalt. Der UDETA-Gehalt reduziert die chemische Netzwerkdichte in Bezug auf die Anzahl kovalenter Bindungen im Polymer, liefert jedoch gleichzeitig eine Vielzahl möglicher WBB-Plätze für den Aufbau eines physikalischen Netzwerks. Die Einlagerung von Wasser über WBB im Polymer führt zu einer Aufweitung des Netzwerks und einer begünstigenden Diffusionsgeschwindigkeit. Um eine gefestigtere Aussage über dieses Phänomen machen zu können, sind jedoch weiterführende Untersuchungen notwendig.

### 3.3 Qualitative und quantitative Analyse der Selbstheilung über Luftfeuchtigkeit und Temperatur

Die Selbstheilungseigenschaft der beiden unterschiedlichen Polymersysteme aus **Arbeit 1** und **3** bzw. aus **Arbeit 2** wurde durch Beschädigungen von geträgerten und freien Polymerfilmen – verursacht durch eine kontrollierte Erichsen-Tiefung, Abrieb über ein Schleifvlies oder Skalpellsschnitte – qualitativ und quantitativ bewertet. Eine qualitative Analyse erfolgte über fotografische Dokumentationen über die Zeit und eine quantitative Untersuchung über Graustufenanalysen aus Mikroskopieaufnahmen, Profilanalysen über Laserkonfokalmessungen und Glanzmessungen über die Zeit.

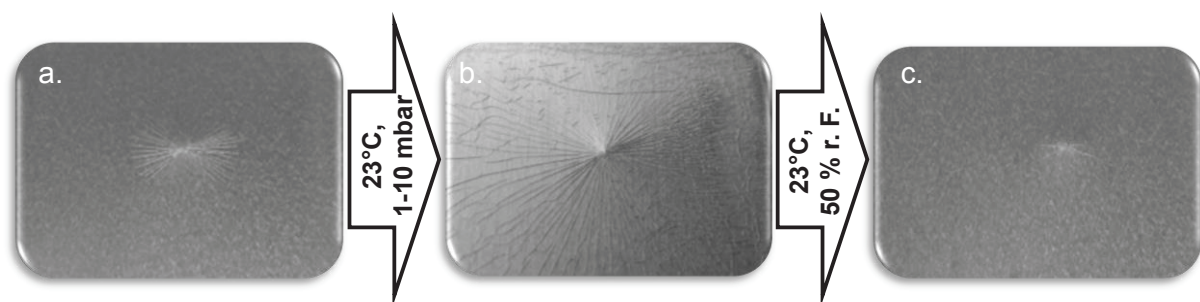
Es wurden Proben mit 0 bis 34 mol% UDETA hergestellt, da sich die Proben mit höherem UDETA-Gehalt (41–67 mol%) in feuchter Umgebung verflüssigen. Durch den hohen UDETA-Gehalt sinkt die chemische Netzwerkdicke so weit, dass ein rein physikalisch gebundenes Netzwerk aus Makromolekülen vorliegt.

Für die Untersuchung der Selbstheilung wurden Beschädigungen mit der Erichsen-Tiefung durchgeführt. Dabei drückt eine Metallkugel definiert die Unterseite des Substrats auf der unbeschichteten Seite um 1,7 cm nach oben. Dies verursacht eine mechanische Deformation des Aluminium-Blechs und hat ab einer bestimmten Eindringtiefe nach Überschreitung der Bruchdehnung das Aufreißen der Beschichtung an dieser Stelle zur Folge. Es können so große und reproduzierbare Rissbreiten von ca. 50-300  $\mu\text{m}$  realisiert werden. Nach qualitativer Auswertung fotografischer Aufnahmen dieser sternförmigen Beschädigungen von Proben mit 0-34 mol% UDETA über die Zeit in **Arbeit 1** konnte gezeigt werden, dass Proben mit einem Mindestanteil von 30 mol% UDETA im Polymer bei Exposition an 50 % r. F. bei 23 °C über einen Zeitraum von 14 Stunden Selbstheilung zeigen. Große Rissbreiten (50-300  $\mu\text{m}$ ) können bei hoher Luftfeuchtigkeitsexposition heilen – anders, als es bei einer Beschichtung mit Reflow-Effekt der Fall wäre.

Polymere mit 6-22 mol% UDETA benötigten zusätzlich eine thermische Aktivierung bei 100-150 °C für eine erfolgreiche Selbstheilung innerhalb des Beobachtungszeitraums von 14 Stunden. Die getestete Referenz mit 0 mol% UDETA zeigte sowohl bei Luftfeuchtigkeitsexposition als auch bei Temperaturen > 150 °C keine Heilung.



Um auszuschließen, dass es sich bei dem Selbstheilungsvorgang um autonomes viskoelastisches Verfließen des Films über die Zeit (*Reflow*) handelt, wurde eine zuvor trocken äquilibrierte und anschließend über die Erichsen-Tiefung beschädigte Probe mit 34 mol% UDETA bei 1-10 hPa und 23 °C gelagert (Abbildung 11a). Nach 24 Stunden zeigten sich eine Rissfortpflanzung und damit zusätzliche Risse im Polymerfilm und keine Heilung (Abbildung 11b). Somit kann ausgeschlossen werden, dass die Selbstheilung auf rein autonomem und luftfeuchtigkeitsunabhängigem Verfließen des Materials beruht. Nach einer erneuten Exposition bei 50 % r. F. und 23 °C zeigte sich nach 48 Stunden eine Heilung der Filmrisse (Abbildung 11c).



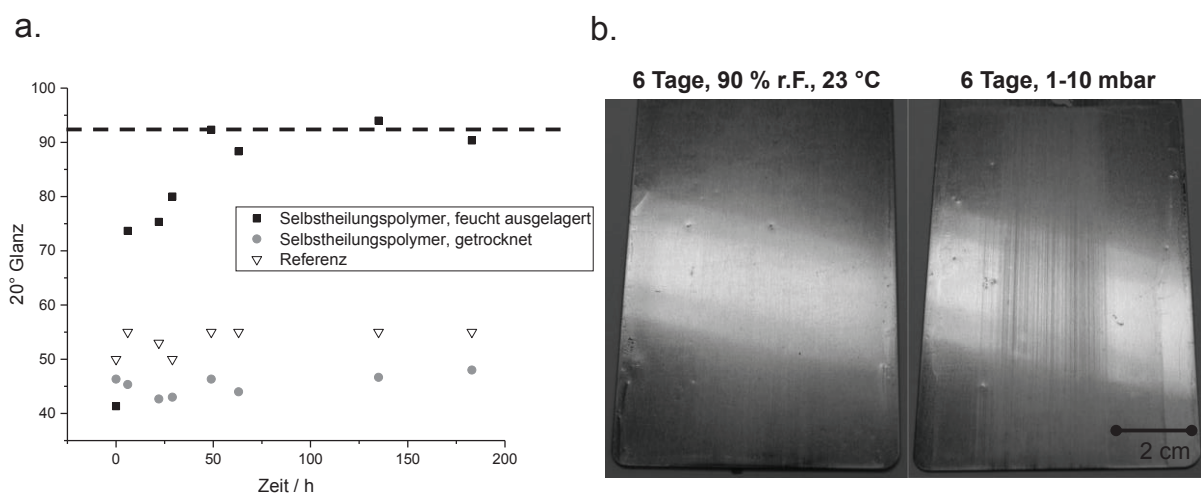
**Abbildung 11:** Der über die Erichsen-Tiefung beschädigte trocken äquilibrierte Polymerfilm mit 34 mol% UDETA (a.) wurde 24 Stunden im Vakuumofen bei 23 °C gelagert (b.). Es zeigten sich zusätzliche Risse im Film und keine Selbstheilung vorhandener Schädigungen. Erst nach einer Exposition bei 50 % r. F. und 23 °C konnten alle entstandenen Beschädigungen nach 48 Stunden geheilt werden.

Quantitative Analysen der Selbstheilung wurden nach Skalpellenschnitten über Profilanalysen durch Laserkonfokalmessungen nach Abriebsbeschädigungen mit einem Schleifvlies über 20°-Glanz-Messungen (**Arbeit 2**) oder durch Beschädigungen durch die Erichsen-Tiefung über Selbstheilungskinetikmessungen basierend auf Graustufenanalysen von Mikroskopieaufnahmen über die Zeit (**Arbeit 3**) unternommen.

Laserkonfokalmikroskopiemessungen und damit die Analyse von Risstiefen und Breiten sind auf große Rissbreiten von  $> 100 \mu\text{m}$  limitiert, da physikalisch bedingt nicht genug Licht in den mehrere Mikrometer tiefen Riss für eine Quantifizierung der Beschädigungsdimensionen eindringen kann. In **Arbeit 2** wurde die Heilung einer Skalpellbeschädigung von ca. 150  $\mu\text{m}$  Tiefe und 300  $\mu\text{m}$  Breite untersucht. Es wurde an dieser Stelle kein geträgerter Polymerfilm verwendet, sondern ein freier Film von 2 mm Schichtdicke, um bei diesen Rissdimensionen für die Heilung noch genug umgebendes Polymermaterial zur Verfügung zu haben. Eine vollständige Selbstheilung im Bereich der Beschädigung konnte bei 80 °C nach 24 Stunden

beobachtet werden. Eine hohe Luftfeuchtigkeit (50-90 % r. F.) bei 23 °C bewirkt bei dem Polymersystem aus **Arbeit 2** keine Selbstheilung bei diesen breiten und tiefen Rissdimensionen (150 x 300 µm). Auf diesen Aspekt wird später näher eingegangen. Feinere Beschädigungen können jedoch geheilt und der Heilungsfortschritt über Glanzmessungen quantifiziert werden.

Die 20°-Glanz-Messungen wurden mit dem Polymersystem aus **Arbeit 2** durchgeführt. Proben mit 18 mol% UDETA wurden mit einem Schleifvlies am Abrasionstester beschädigt und die Glanzmesswerte während der Exposition an hoher Luftfeuchtigkeit (23 °C und 90 % r. F.) und bei 23 °C und 1-10 mbar über die Zeit verfolgt. Es konnten dabei Rissbreiten von ≤20 µm auf den Proben erzeugt werden. Analog zu den polyetherbasierten Polymeren mit mindestens 30 mol% UDETA (**Arbeit 1**) zeigte sich ohne Luftfeuchtigkeitsexposition bei 1-10 mbar auch bei dem polyesterbasierten Polymersystem mit oder ohne UDETA keine Selbstheilung bzw. Regeneration der 20°-Glanzwerte innerhalb des Messzeitraums von sechs Tagen (Abbildung 12). Nur die Probe mit UDETA, die bei 90 % r. F. und 23 °C gelagert wurde, konnte den ursprünglichen Glanzwert einer unbeschädigten Probe von 92 (gestrichelte Linie) nach 49 Stunden erreichen.



**Abbildung 12:** Ergebnisse der Glanzwertmessungen von feucht gelagerten und getrockneten selbstheilenden Proben sowie der Referenz ohne UDETA (gestrichelte Linie: Ausgangsglanzwert) (a.) und die fotografischen Aufnahmen der selbstheilenden Proben nach feuchter Auslagerung und Trocknung über sechs Tage (b.).

Ein direkter Vergleich der Selbstheilungseffizienz der Polymersysteme aus **Arbeit 1** und **Arbeit 2** in Tabelle 1 zeigt, dass nur das polyetherpolyolbasierte selbstheilende Polymer aus **Arbeit 1** Beschädigungen von bis zu 300 µm Breite über erhöhte Luftfeuchtigkeit heilt.

**Tabelle 1:** Übersichtsdarstellung der Selbstheilungseffizienz der beiden Polymersysteme auf Polyetherpolyol- und Polyesterpolyol-Basis.

	23 °C, 90 % r. F.		80-130 °C	
	UDETA-Gehalt (23 °C und 90 % r. F.)	Geheilte Rissbreiten	UDETA-Gehalt (80-130 °C)	Geheilte Rissbreiten
<b>Arbeit 1 &amp; 3</b>	22-34 mol%	300 µm	6-34 mol%	300 µm
<b>Arbeit 2</b>	18 mol%	≤ 20 µm	18 mol%	300 µm

Das polyesterpolyolbasierte System aus **Arbeit 2** kann unter denselben Bedingungen Beschädigungen kleiner Dimensionen von ca. ≤ 20 µm Breite heilen. Bei höheren Temperaturen steigt die Heilungseffizienz an, und Rissbreiten von 300 µm können bei dem selbstheilenden Material aus **Arbeit 2** geheilt werden.

Der eingesetzte UDETA-Gehalt bei den Polymersystemen variiert stark. Bei dem selbstheilenden Material aus **Arbeit 1** und **3** kann bei Einsatz erhöhter Luftfeuchtigkeit bereits ab 6 mol% UDETA eine Selbstheilung bei 130 °C beobachtet werden. Beide Systeme gleichen sich in der Hinsicht, dass beide die maximal mögliche Menge UDETA beinhalten, ohne sich bei hoher Luftfeuchtigkeit zu verflüssigen.

Dieser Unterschied hängt maßgeblich von der verwendeten Polyolkomponente ab, denn die chemische Zusammensetzung der Polymere in den Teilarbeiten unterscheidet sich diesbezüglich. Die genaue Strukturformel und Zusammensetzung des Polyols aus **Arbeit 2** ist nicht bekannt, da es sich um ein kommerzielles Produkt handelt. Es wurde jedoch vermittelt, dass es aus einer Mischung aus dimeren und trimeren Polyesterpolyolen besteht und eine mittlere molekulare Masse von ca. 670 g·mol<sup>-1</sup> aufweist. Im Vergleich dazu besteht das Polyol aus den **Arbeiten 1** und **3** aus ausschließlich trimeren Alkoholen mit einer niedrigeren mittleren molekularen Masse von 170 g·mol<sup>-1</sup>.

Die gesteigerte Selbstheilungseffizienz des Polymers aus den **Arbeiten 1** und **3** könnte, basierend auf den mittleren molekularen Massen der Polyole, über eine höhere räumliche Nähe und Dichte potenziell verfügbarer Wasserstoffbrückenbindungsplätzen und die höhere Konzentration des UDETA erklärt werden. Dieser Umstand wird durch die Shore-D-Härtemessungen an trockenen Proben bestätigt. Des Weiteren ermöglicht der Einsatz des Polyetherpolyols die kovalente Anbindung einer höheren Konzentration UDETA mit gleichzeitiger ausreichender Bereitstellung freier Querverbindungscentren. Es resultieren in den **Arbeiten 1** und **3** in Verbindung mit IPDI und UDETA spröde Materialien mit Shore-D-

Härten ab ca. 80, wohingegen das Polyesterpolyol (Desmophen 670) weiche, elastische Polymere mit Shore-A-Härten ab ca. 80 liefert.

Die Selbstheilungskinetik bzw. die Quantifizierung des Selbstheilungsfortschritts der Polymersysteme aus **Arbeit 1** wurden in **Arbeit 3** weiterführend untersucht. Filme von Proben mit 22 und 34 mol% UDETA, die zuvor über die Erichsen-Tiefung beschädigt wurden, zeigten in Abhängigkeit von der umgebenden Luftfeuchtigkeit eine unterschiedliche Heilungseffizienz und -geschwindigkeit. Mit höherem UDETA-Gehalt konnte die Geschwindigkeit der Selbstheilung erhöht werden. Eine vollständige Selbstheilung von > 99 % wurde bei einer Probe mit 34 mol% UDETA bei 73 % r. F. nach ca. 210 min erreicht. Bei gleichem UDETA-Gehalt und einer Luftfeuchtigkeit von 36 % r. F. sank die prozentuale Selbstheilung der Beschädigungen auf 55 % nach 900 min. Bei einer Probe mit 22 mol% UDETA sank die prozentuale Heilung von 70 % (73 % r. F.) auf 36 % (36 % r. F.) nach derselben Zeit. Dies veranschaulicht den gegenseitigen Abhängigkeitscharakter zwischen der Selbstheilungseffizienz, der Luftfeuchtigkeit und dem UDETA-Gehalt.

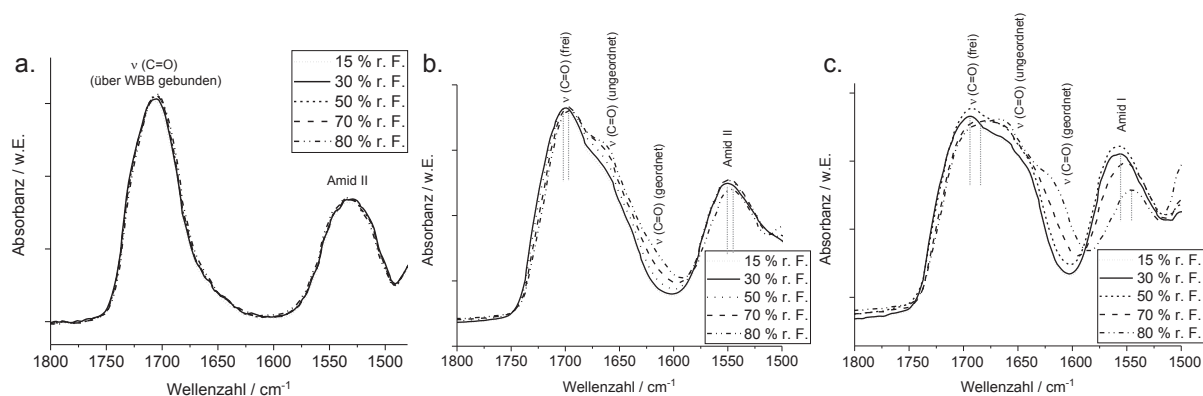
Absorbiertes Wasser scheint in der Lage zu sein, die physikalischen Netzwerkbindungen im Polymer zu stören, was, wie bereits gezeigt werden konnte, eine Reduzierung der  $T_g$  und der Härte (Abschnitt 3.2) zur Folge hat. Weiterführende Studien zur Untersuchung dieses Effektes wurden über FT-IR-Spektroskopiemessungen durchgeführt, und zwar mit dem Ziel der Verfolgung der Wasseraufnahme über die Zeit und die resultierende Folge der Wassereinlagerung auf die WBB im Polymer.

### **3.4 FT-IR-Experimente bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit**

Die FT-IR-Messungen an den selbstheilenden Beschichtungen aus **Arbeit 1** mit unterschiedlich hohen UDETA-Gehalten (0-34 mol%) wurden an KBr-geträgerten Proben mit einer Schichtdicke von > 10  $\mu\text{m}$  bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit (15-80 % r. F., 21 °C) durchgeführt. Die Luftfeuchtigkeit wurde aus Deuteriumoxid ( $\text{D}_2\text{O}$ ) generiert, da über den Masseneffekt des schwereren Isotops Deuterium die IR-Schwingungsbanden in einen signalfreien Spektralbereich verschoben werden konnten. Dieser Umstand ermöglicht eine simultane Untersuchung der Dissoziationsvorgänge der WBB im Polymer und der Absorption von  $\text{D}_2\text{O}$ . Dennoch sind die WBB von  $\text{D}_2\text{O}$  nicht mit denen von  $\text{H}_2\text{O}$  direkt zu vergleichen, da sich bedingt durch die niedrigere Nullpunktenergie (der sog. Ubbelohde-Effekt<sup>154</sup>) der

Sauerstoff schwerer vom Deuterium abstrahieren lässt. Damit sind die WBB des D<sub>2</sub>O schwächer im Vergleich zum H<sub>2</sub>O.<sup>155</sup> Der Unterschied der Nullpunktenergien liegt dabei pro substituiertes Proton mit einem Deuterium bei ca. 8 kJmol<sup>-1</sup>. Die Ursache der Frequenzverschiebung von D<sub>2</sub>O im Vergleich zu H<sub>2</sub>O ist vielmehr hauptsächlich aufgrund des dynamischen Isotopeneffekts der größeren molekularen Masse und Trägheit des Deuteriums geschuldet.<sup>156</sup>

Es wurde mit steigender Luftfeuchtigkeit aus schwerem Wasser ein Anstieg der D<sub>2</sub>O-Valenzschwingungsintensität und gleichzeitig ein Abfall der N-H-Valenzschwingung berechnet. Dieser Effekt ist mit zunehmendem UDETA-Gehalt stärker ausgeprägt. Die Ergebnisse bestätigen, dass das von dem Polymer absorbierte schwere Wasser in der Lage ist, die WBB im Bereich der Polymerketten zu zerstören.



**Abbildung 13:** FT-IR-Spektren im Bereich der Carbonyl-Valenzschwingung und Amid-II-Bande von Polymeren mit 0 mol% UDETA (a.), 22 mol% UDETA (b.) und 34 mol% UDETA (c.) bei unterschiedlicher r. F.

In **Arbeit 1** wurden darüber hinaus die Carbonyl-Valenzschwingung im Bereich 1705-1600 cm<sup>-1</sup> und die Amid-II-Bande bei 1560-1540 cm<sup>-1</sup> mit steigender r. F. weiterführend untersucht (Abbildung 13). Die Carbonyl- bzw. Amidgruppen bzw. im Gesamtensemble die Harnstoffgruppen können je nach chemischer Umgebung WBB unterschiedlicher Stärke und räumlicher Anordnung ausbilden (siehe Abschnitt 2.4 und Abbildung 3). Dies macht sich insbesondere bei der Carbonylvalenzschwingung im IR-Spektrum durch unterschiedlich stark ausgeprägte Schultern in der Bande und Bandenverschiebungen bemerkbar. Es kann zwischen freien (nicht über Wasserstoffbrücken gebundenen), ungeordnet über WBB gebundenen (amorphen) und geordnet über WBB gebundenen (kristallinen) Carbonylgruppen unterschieden werden. Das Polyurethan mit 0 mol% UDETA zeigte nach Wasseraufnahme keine Änderungen der Banden im Bereich 1800-1450 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 13a). Anhand der Lage

der Bande bei  $1705\text{ cm}^{-1}$  wird ersichtlich, dass das Polyurethan unabhängig von der r. F. ausschließlich über Wasserstoffbrücken gebundene Carbonylgruppen (Urethan-Urethan) enthält. Es sind damit keine freien Carbonylgruppen für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit Wasser vorhanden. Das Wasser steht damit nach der Absorption in ständiger Konkurrenz zu den energetisch bevorzugten inter- und intramolekularen WBB der Urethaneinheiten.

Bei den Polymeren mit 22 mol% (Abbildung 13b) und 34 mol% UDETA (Abbildung 13c) können dagegen lineare Urethan-Urethan-, Urethan-Harnstoff- und gegabelte Harnstoff-Harnstoff-WBB ausgebildet werden. So sind bei  $1700$  und  $1694\text{ cm}^{-1}$  freie, nicht über WBB gebundene Carbonylbanden identifiziert worden. Die mit der Luftfeuchtigkeit steigenden rotverschobenen Schulter bei  $1640\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$  und  $1640\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  weisen auf die Existenz von ungeordnet über WBB gebundenen respektive geordnet über WBB gebundenen Carbonylgruppen hin. Des Weiteren ist eine Rotverschiebung der Carbonyl- und Amid-II-Banden zu sehen. Dieser Umstand kann über die Assoziation neuer Wasserstoffbrücken von absorbiertem Wasser mit dem Polymer und den damit einhergehenden Bindungsverlängerungseffekten<sup>67,70,74,76</sup> als Folge erklärt werden.

In **Arbeit 1** wurde darüber hinaus das Verhältnis der  $\text{D}_2\text{O}$ - zu N-H-Valenzschwingungsbanden berechnet. Es konnte gezeigt werden, dass das  $\text{D}_2\text{O}/\text{NH}$ -Verhältnis bei 50 % r. F. und  $23\text{ °C}$  bei einer Probe mit 34 mol% UDETA im Vergleich zur Referenz um das Zehnfache und bei einer Probe mit 22 mol% UDETA um das Vierfache höher war. Bei einer Luftfeuchtigkeit von 80 % stieg das  $\text{D}_2\text{O}/\text{NH}$ -Verhältnis der Probe mit 22 mol% UDETA auf das 13-Fache an. Die Probe mit 22 mol% UDETA zeigt bei 73% r. F. bei den Selbstheilungskinetikmessungen eine prozentuale Heilung der Risse von 70 %. Ein  $\text{D}_2\text{O}/\text{NH}$ -Verhältnis ab ca. 10 wird für eine Selbstheilung benötigt. Dies lässt darauf schließen, dass die Polymere durch den Weichmachereffekt des Wassers bei höherer Luftfeuchtigkeit in Bezug auf die Polymerdynamik Vorteile für den Selbstheilungsvorgang aufweisen.

Die Bewegung von Polymerkettenenden und -segmenten, zusammengefasst in der Polymerdynamik der untersuchten Materialien bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen bzw. r. F., hat für den Selbstheilungsvorgang eine zentrale Bedeutung. Durch das Vorhandensein dynamischer Inhomogenität, d. h. Polymerbereiche mit reversibel veränderbaren Anteilen härterer und weicherer Segmente, werden die Polymere flexibel

befähigt, ihre mechanischen und physikalischen Eigenschaften nach Wassereinlagerung zu verändern. Dieser Umstand wird im nächsten Kapitel beschrieben und diskutiert.

### 3.5 Untersuchung der Moleküldynamik und der dynamischen Inhomogenität im Polymer

Zur Untersuchung der Moleküldynamik und der dynamischen Inhomogenität in den selbstheilenden Polymeren basierend auf Polyetherpolyolen wurden *Time Domain* (TD)-NMR-Messungen an dem Polymersystem aus **Arbeit 1** an getrockneten (23 °C bei 1-10 mbar) und feucht äquilibrierten (18-73 % r. F.) Proben mit 0-34 mol% UDETA durchgeführt und in **Arbeit 3** diskutiert. Zur Konservierung des jeweiligen Mikroklimas wurden die äquilibrierten Proben in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen für die TD-NMR-Messungen gelagert. Die Einzelheiten zur Probenpräparation und zur Auswertung können der **Arbeit 3** und dem Abschnitt 2.5.5 der vorliegenden Arbeit entnommen werden.

Die Spin-Spin-Relaxation von organischen Feststoffen zeigt im Bereich der kalorimetrischen  $T_g$  keine Änderungen; erst bei einer Temperatur, bei der die Segmentbeweglichkeit eine typische Korrelationszeit von 10  $\mu$ s erreicht, ist eine signifikante Änderung zu registrieren. Bei dieser definierten Korrelationszeit liegt die NMR- $T_g$ .<sup>88,95,157</sup> Die NMR- $T_g$  liegt dabei typischerweise 40 °C über der kalorimetrischen  $T_g$ .<sup>88</sup>

In **Arbeit 3** wurde die NMR- $T_g$  über das Verhältnis der Intensitätsvorfaktoren  $A_0^{\text{MSE}}/A_0^{\text{FID}}$  aus der KWW-Fitfunktion aus der Formel (3) bestimmt. Der Intensitätsverlust im MSE im Vergleich zum extrapolierten FID kommt intrinsisch durch Imperfektionen im Polymer (max. 10-20 %) und aufgrund von Molekülrotationen um  $\mu$ s-ms-Bereich (intermediäre Bewegungen) zustande. Das MSE-FID refokussiert das FID und liefert damit wertvolle Messpunkte innerhalb der Totzeit des FID bei 12  $\mu$ s zur Charakterisierung des rigiden Anteils des Polymers.

Die NMR- $T_g$  einer Probe mit 0 mol% UDETA konnte bei einer Messtemperatur von 75 °C und 60 % r. F. bestimmt werden, da dort die Segmentbeweglichkeit die definitionsgemäßen 10  $\mu$ s erreicht hat. Die  $T_g$  der Proben mit UDETA liegen bei dieser Temperatur über ihrem NMR- $T_g$ . Bei einer Messtemperatur von 40 °C wurde die NMR- $T_g$  der Proben mit 11 und 22 mol% bei 40 % respektive 32 % r. F. bestimmt. Bei einer Probe mit 34 mol% UDETA

wird der NMR- $T_g$  bei ca. 23 °C erwartet. Die ermittelten NMR- $T_g$  nach Abzug eines Korrekturfaktors von ca. 40 °C stimmen mit den kalorimetrisch bestimmten Glasübergangstemperaturen überein.

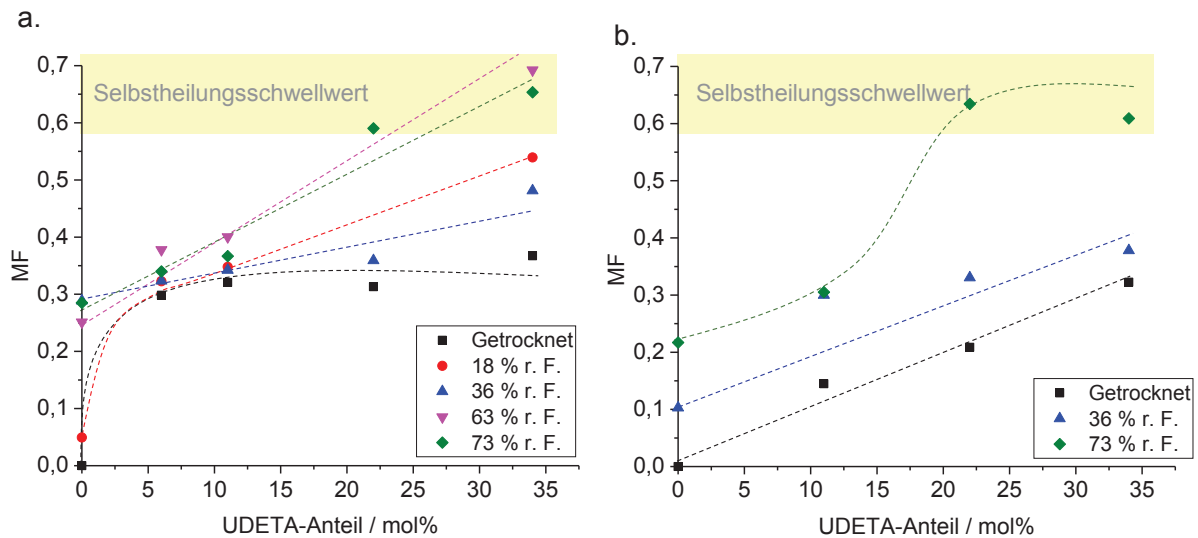
Des Weiteren wurde in der **Arbeit 3** die Relaxationszeit  $t_1$  mit dem unterschiedlichen UDETA-Gehalt bei variierender Luftfeuchtigkeit korreliert. Die Länge der Relaxationszeit gibt Auskunft über den Anteil der mobilen Fraktion (MF) im Polymer. Auf Grundlage der Ergebnisse aus den Selbstheilungskinetikmessungen sowie den Härte- und kalorimetrischen  $T_g$ -Analysen wurde definiert, dass Relaxationszeiten zwischen  $0,018 \text{ ms} \leq t_1 \leq 0,1 \text{ ms}$  der rigiden Fraktion (RF) und  $0,1 \text{ ms} \leq t_1 \leq 4 \text{ ms}$  der MF zugeordnet und damit die MF als von der RF im Hinblick auf die NMR-Signale separiert betrachtet werden können. Die Probe mit 34 mol% UDETA kann aufgrund der hohen Relaxationszeit von 0,119 ms bei 73 % r. F. als „mobil“ bezeichnet werden.

Alle Proben – mit Ausnahme der Probe ohne UDETA – haben bereits bei 40 °C eine mobile Fraktion. Diese Proben sind damit eher inhomogen – vermutlich aufgrund partieller Aggregation der UDETA-Gruppen bereits vor der Polyadditionsreaktion. Es konnte gezeigt werden, dass mit steigendem UDETA- und Luftfeuchtigkeitsgehalt die Relaxationszeit zunimmt. Bei 73 % r. F. steigt  $t_1$  von 0,049 ms (0 mol% UDETA) auf 3,12 ms (34 mol% UDETA). Bei den Proben mit 22 und 34 mol% UDETA wurden bei 36 % r. F. große Relaxationszeitunterschiede von 0,020 und 0,059 ms gemessen. Dies lässt darauf schließen, dass ein Unterschied bei den prozentualen Anteilen MF vorhanden ist. Dabei heilte die 22-mol%-Probe aufgrund ihres geringeren mobilen Anteils nur zu 30 % und die 34-mol%-Probe dagegen zu 55 % mit einer flacheren Heilungskurve nach ca. 900 min während der Selbstheilungskinetikmessungen.

Der Formparameter  $\beta_1$  der Fitfunktionen wurde bei unterschiedlichen UDETA- und Luftfeuchtigkeitsanteilen betrachtet. Polymere mit einer hohen RF zeigen einen Gauß'schen Verlauf der Fitfunktion mit  $\beta_1 = 2$  und Polymere mit einer hohen MF eine gestreckte Exponentialfunktion mit  $\beta_1 = 0,8-1$ . Die Ergebnisse für  $\beta_1$  stimmen mit den Ergebnissen der Relaxationszeit  $t_1$  gut überein. Mit steigendem UDETA- und Luftfeuchtigkeitsanteil sinkt  $\beta_1$  von 2 auf 0,8 und weist somit auf eine konsistente Abnahme des rigiden Anteils der Proben hin. Die Proben, die nach den Grenzen der Relaxationszeiten als „mobil“ bezeichnet werden können, haben  $\beta_1$ -Werte von 0,8 bis 1.



Das zentrale Ergebnis der TD-NMR-Analysen in **Arbeit 3** war die Quantifizierung der MF bei steigendem UDETA- und Feuchteanteil und dem daraus definierten Schwellwert der MF für eine erfolgreiche Selbstheilung (Abbildung 14). Die MF steigt von 0,28 auf 0,65 mit einem Anstieg des UDETA-Gehalts bzw. der r. F. Die Probe ohne UDETA zeigt einen Anstieg der MF von 0 auf 0,29 bei 0 bis 73 % r. F.

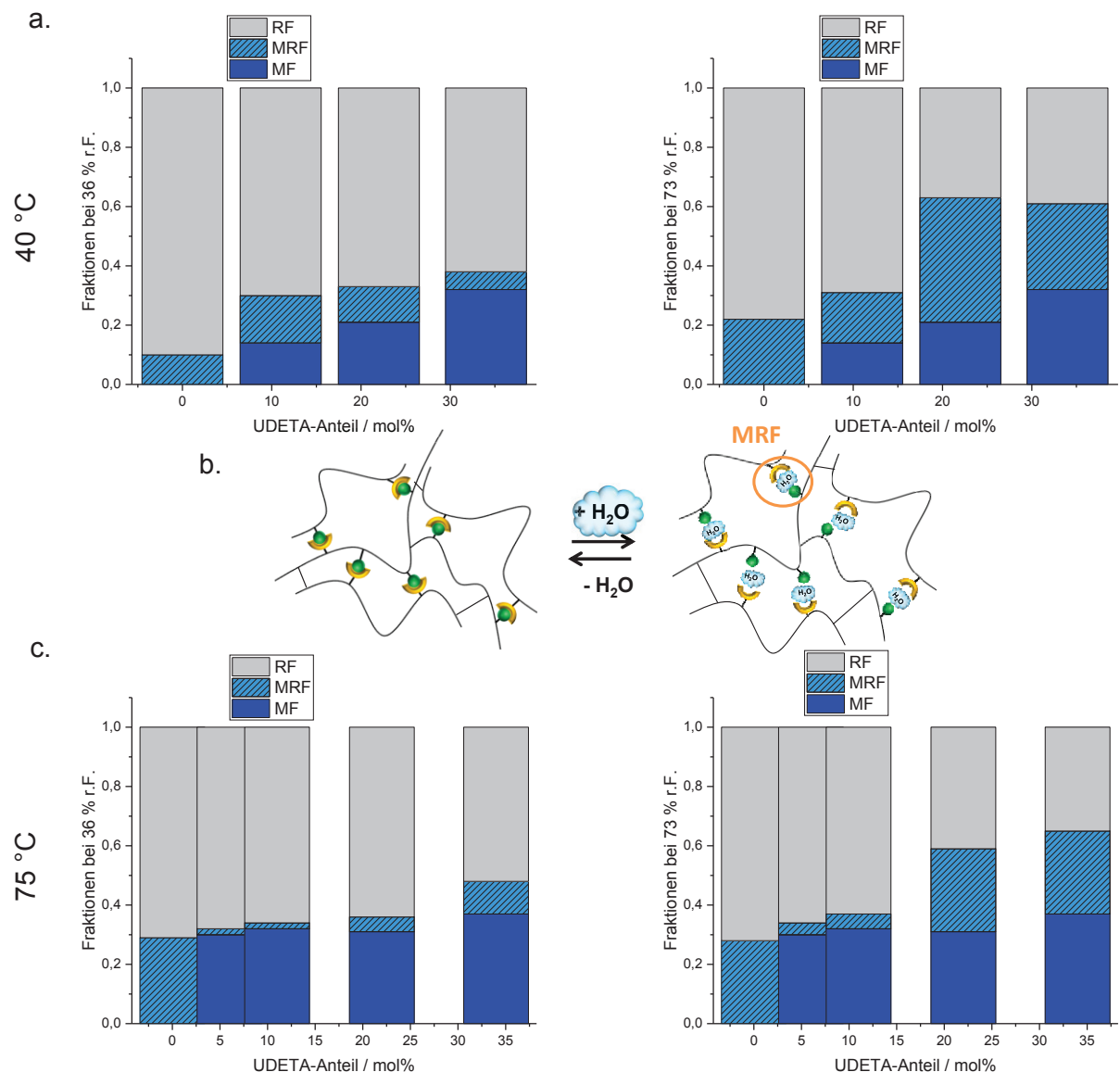


**Abbildung 14:** Grafische Darstellung der mobilen Fraktion (MF) der Proben mit 0-34 mol% UDETA bei 0-73 % r. F. bei einer Messtemperatur von 75 °C (a.) und 40 °C (b.). Ein Selbstheilungsschwellwert (gelbe Markierung) von 0,59 bis 0,68 wurde auf Grundlage der Selbstheilungskinetikmessungen ermittelt.

In Verbindung mit den Selbstheilungskinetikmessungen, bei denen die Selbstheilung bei unterschiedlichen Luftfechtigkeiten quantitativ mit der Zeit verfolgt wurde, ergibt sich für eine erfolgreiche Selbstheilung ein Selbstheilungsschwellwert für die MF von 0,59-0,68. Eine Heilung kann ab einem Mindestanteil von 0,59 MF ab 22 mol% UDETA bei 73 % r. F. beobachtet werden. In Korrelation zu den Selbstheilungsexperimenten kann davon ausgegangen werden, dass eine niedrige MF für eine Selbstheilung nicht ausreicht.

In Bezug auf die luftfeuchtigkeitsgesteuerte Selbstheilung ist eine Quantifizierung des Anteils der RF interessant, die nach Absorption von Wasser mobilisiert wird. Dieser Anteil wird im Folgenden als mobilisierte rigide Fraktion (MRF) bezeichnet. Als Berechnungsgrundlage wurden die Ergebnisse bei 36 und 73 % r. F. den Messwerten der getrockneten Proben gegenübergestellt und der MRF davon subtrahiert (Abbildung 15). Die in der Abbildung angegebenen MF beziehen sich auf die vom Wasser unbeeinflussten MF im getrockneten Zustand der Proben.

Die bei 23 °C und 1-10 mbar getrocknete Probe ohne UDETA zeigt bei beiden Messtemperaturen (40 und 75 °C) keine MF. Mit steigendem UDETA-Gehalt steigt die MF bei den getrockneten Proben von 0,14 auf 0,32 (40 °C), und ein leichter Anstieg ist bei der Messung bei 75 °C von 0,30 auf 0,37 festgestellt worden. Die Proben mit 22 bzw. 34 mol% UDETA zeigten den höchsten Anstieg der MRF bei beiden Messtemperaturen bei Erhöhung der Luftfeuchtigkeit von 36 % r. F. auf 73 % r. F. Diese beiden Systeme reagieren am empfindlichsten auf Veränderungen der Luftfeuchtigkeit in Bezug auf die Ausbildung der MF und können damit eine Selbstheilung ermöglichen.



**Abbildung 15:** Prozentuale Anteile MF (getrockneter Zustand), MRF und RF von der Referenz (Polyurethan) und den Polyurethan-Polyharnstoffpolymeren mit UDETA bei 36 % r. F. (links) und 73 % r. F. (rechts) bei einer Messtemperatur von 40 °C (a.) und 75 °C (c.). (b.): Schematische Darstellung des gebildeten MRF durch die Wassereinlagerung und die Störung der WBB und Neuausbildung von WBB durch Wasser.

Ein Vergleich der MF bei den beiden unterschiedlichen Messtemperaturen zeigt, dass die MF für die tiefere Messtemperatur von 40 °C ein niedrigeres Niveau aufweist als bei einer Messtemperatur von 75 °C. Dies kann mit der Erweichung des Materials und dem damit verbundenen Anstieg der MF erklärt werden.

Aus bereits diskutierten Messergebnissen über MDSC- und FT-IR-Messungen konnte gezeigt werden, dass das absorbierte Wasser über WBB an das Polymernetzwerk (Abbildung 15b) physikalisch bindet. Die TD-NMR-Messungen ergänzen diese Ergebnisse und zeigen, dass mit steigender Luftfeuchtigkeit und mit dem Anstieg des UDETA-Gehalts Polymeranteile mobilisiert werden können. Diese Inhomogenitäten im Polymer können weitergehend über die Änderung der spezifischen Wärmekapazität  $\Delta c_p$  am  $T_g$  untersucht werden.

### 3.5.1 Moleküldynamik im Glasübergang

Neben der bislang betrachteten Inhomogenität des Polymers durch das Vorhandensein unterschiedlich mobiler und rigider Fraktionen im Polymer ist die Änderung der spezifischen Wärmekapazität  $\Delta c_p$  am  $T_g$  interessant. Diese Messgröße wurde über MDSC-Messungen in **Arbeit 3** bestimmt.

Die Molekülbewegungen sind im energieelastischen Zustand auf ein Minimum reduziert, und es finden dort nur Seiten- und Endgruppenbewegungen statt. Die Änderung der spezifischen Wärmekapazität  $\Delta c_p$  ist mit der Erhöhung der Freiheitsgrade der Moleküle vor allem nach Überschreitung der  $T_g$  verbunden. Bei einem homogenen System mit ortsunabhängig gleichbleibender chemischer Zusammensetzung sollten sich diese Größen daher nicht ortsabhängig unterschiedlich ändern. In der **Arbeit 3** wurde systematisch der Anteil an UDETA von 0 bis auf 34 mol% variiert. Aus den bereits beschriebenen TD-NMR-Messungen ist bekannt, dass einige Proben bereits unterhalb des NMR- $T_g$  einen mobilen Anteil aufweisen. Dieser mobile Anteil partizipiert vermutlich nicht am betrachteten Glasübergang. Die spezifische Wärmekapazität der Polymere steigt mit höherem UDETA-Gehalt von 0,35 auf 0,61 Jg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> am Glasübergang. Bei den feuchten Proben ist diese Differenz stärker ausgeprägt. Diese Ergebnisse könnten darauf hindeuten, dass im entropieelastischen Bereich eine im Vergleich zum energieelastischen Zustand mobilere Struktur mit steigendem UDETA-Gehalt und zunehmender Luftfeuchtigkeit existiert. Die so gewonnenen Ergebnisse lassen einerseits die Aussage zu, dass bei den Polymernetzwerken eine starke Inhomogenität existiert und aus diesem Grund kein konsistenter Trend in Bezug auf die TD-NMR-Messungen bestimmt

wurde. Die Ergebnisse deuten andererseits darauf hin, dass die Morphologie der Polymere und eine perkolierte mobile Substruktur für den Selbstheilungsvorgang relevant sein können. Die Vorgänge am Glasübergang sind aktuell noch nicht allgemeingültig beschrieben bzw. akzeptiert, sodass weiterführende Grundlagenforschungsanstrengungen auf diesem Gebiet benötigt werden, um die beobachteten Phänomene interpretieren zu können.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die vorliegende Dissertation umfasst die Erforschung und Charakterisierung einer neuartigen intrinsisch selbstheilenden Beschichtung auf Polyurethan-Polyharnstoffbasis, deren Polymernetzwerk mit einer Vielzahl an potenziellen Wasserstoffbrückenbindungen (WBB) ausgestattet wurde. Ein zentraler Punkt für die Selbstheilung ist die Anwesenheit reversibler Wasserstoffbrückenbindungen, die nach Bindungsbruch höhere Freiheitsgrade und damit eine größere Moleküldynamik der Bindungspartner für den Selbstheilungsvorgang bereitstellen können. Eine systematische Variation der Polyol- und Isocyanatkomponenten bei Verwendung des Kettenabbruchreagenz 1-(2-Aminoethyl)imidazolidon (UDETA) wurde den Teilarbeiten vorangestellt, um eine geeignete Kombination und eine Grundvoraussetzung für ein intrinsisch selbstheilendes Polymer zu schaffen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auf Grundlage der gewählten Polyole unterschiedlicher mittlerer molarer Massen spröde (**Arbeit 1 und 3**) oder elastische (**Arbeit 2**) selbstheilende Polymere hergestellt und systematisch auf ihre Eigenschaften untersucht (**Arbeit 1 bis 3**). Ferner wurden die Reaktionszwischenprodukte charakterisiert (**Arbeit 1**).

Bei der Wahl der Polyol-Komponente hat sich eine niedrige mittlere molare Masse (170-670 g·mol<sup>-1</sup>) zusammen mit einer hohen Funktionalisierung der Polyole (Mischung aus Di- und Triolen oder nur Triole) für die Selbstheilung des Polymers als vorteilhaft erwiesen. Dies gewährleistet im Polymer eine räumliche Nähe der potenziellen WBB-Partner und erleichtert damit die Ausbildung neuer WBB bei moderaten Moleküldynamiken. Des Weiteren erhöht sich durch den Einsatz niedriger mittlerer molarer Massen die Dichte der WBB.

Das monomere Isophorondiisocyanat IPDI (cis/trans-Isomerengemisch 3:1) liefert in Verbindung mit den anderen Edukten ein selbstheilendes Polymer. Die cis/trans-Isomerie des Isocyanats neigt weniger dazu, kristalline Bereiche in dem Polymer zu generieren als isomerenreines IPDI.

In den drei zugrunde liegenden Teilarbeiten dieser Dissertation wurden zwei unterschiedliche Polymersysteme auf ihre Material- und Selbstheilungseigenschaften untersucht. In **Arbeit 1**

und **Arbeit 2** wurde ein Polymer aus den Edukten IPDI und dem Polyetherpolyol Trimethylolpropanethoxylat ( $M_n = 170 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mit variierenden Anteilen von UDETA (6-67 mol%) hergestellt. In **Arbeit 2** wurde die Polyolkomponente durch das Polyesterpolyol Desmophen 670 ersetzt. Der UDETA-Anteil des selbstheilenden Polymers lag dabei bei 18 mol% und wurde nicht weiter variiert. Als Referenzsysteme wurde in allen Teilarbeiten das jeweilige Polyurethan ohne die UDETA-Komponente verwendet. Die Reaktionsstöchiometrie wurde so gewählt, dass es immer zu einem vollständigen Umsatz aller funktionellen Gruppen kam. Der vollständige Reaktionsumsatz wurde mit der Fourier-Transformations-Infrarot-(FT-IR)-Spektroskopie überprüft.

Eine systematische Erhöhung des UDETA-Gehalts bei der Synthese der Polymere hat Einfluss auf die physikalische und chemische Netzwerkdicke des Materials. Der Anstieg führt zu einer Reduzierung der chemischen Netzwerkdicke, repräsentiert durch einen sinkenden Gelanteil des Polymers. Aus den Polymeren wurde das während der Polymersynthese verwendete Lösungsmittel *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) extrahiert. Der Anteil des Lösungsmittels im gehärteten Polymer verändert sich dabei nicht, wenn unterschiedliche Volumina während der Synthese verwendet werden. Dies deutet darauf hin, dass das Lösungsmittel NMP über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden in dem Netzwerk vorliegt und als Folge nicht während der Vernetzung des Polymers bei 80 °C verdampft. Dies wird ebenso über die (Temperatur)-modulierte Dynamische Differenzkalorimetrie (MDSC) gezeigt, da kein endothermer Peak bei -24 °C sichtbar wurde, der auf das Schmelzen von NMP hindeuten würde. Das NMP fungiert als physikalisch gebundener Weichmacher in dem System. (**Arbeit 1**)

Die getrockneten Polymere zeigen alle bei vollständiger Ausbildung physikalischer Netzwerkbindungen zwischen den Polymerketten höhere Shore-Härten und Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) im Vergleich zu den Proben, die bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit (r. F.) bis zur Gewichtskonstanz gelagert wurden. Die Differenz der  $T_g$  vergrößerte sich in Abhängigkeit von der r. F. und des UDETA-Gehalts (**Arbeit 1** und **2**). Ein höherer Anteil reversibler physikalischer Bindungen im Netzwerk begünstigt bei kompetitiv wirkender Ausbildung von WBB entweder zwischen den Polymerketten oder zwischen dispersem Wasser und den Polymerketten die Selbstheilung, da mehr potenzielle physikalische Bindungsbruchstellen für die Heilung vorhanden sind. Des Weiteren muss ein Gleichgewicht zwischen der Anzahl der physikalischen und chemischen Bindungen herrschen, da bei Überschreitung eines bestimmten Grenzwertes ab einem UDETA-Gehalt

von > 34 mol% ein rein physikalisch gebundenes Netzwerk aus Makromolekülen vorliegt und das Material sich bei Exposition bei 23 °C und 50 % r. F. verflüssigt.

Ein konsistenter Anstieg der Wasseraufnahme der selbstheilenden Polymere wurde über thermogravimetrische Analysen (TGA) quantifiziert, ausgehend von mindestens 1,4 Gew% Wasseraufnahme bei 0 mol% UDETA bis hin zu maximal 20,3 Gew% Wasseraufnahme bei 34 mol% UDETA (**Arbeit 1 und 2**).

Das absorbierte Wasser im Polymer zeigte des Weiteren eine Gefrierunfähigkeit bis mindestens -60 °C in den MDSC-Messungen und ist aus diesem Grund ausschließlich molekular dispers und damit intermolekular „stark“ über WBB an die Polymerketten gebunden (**Arbeit 1 und 2**). Dieser Umstand ist ein Hinweis darauf, dass innerhalb der Polymerketten genug freie und sterisch zugängliche WBB-Plätze für eine Wechselwirkung des dispersen Wassers vorhanden sind bzw. dass durch die voranschreitende zwischenmolekulare Wassereinlagerung die Verfügbarkeit freier WBB-Plätze nach Aufbrechen physikalischer intra- und intramolekularer Polymerketten-WBB ansteigt.

Die Einlagerung des Wassers zwischen den Polymerketten hat die Aufweitung des Netzwerks zur Folge und führt zu einer Erhöhung der Verdampfungstemperatur des Wassers in der MDSC im Vergleich zu bulk-Wasser. Dies ist auf die starke Bindung des Wassers über WBB im Polymernetzwerk zurückzuführen. Mit steigendem UDETA-Gehalt im Polymer und der damit einhergehenden Senkung der chemischen Polymernetzwerkdichte ist eine Erniedrigung der Verdampfungstemperatur des ubiquitären Wassers zu beobachten. Im Hinblick auf die reduzierte chemische Netzwerkdichte könnte eine damit einhergehenden begünstigten Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers im Polymer der Grund dafür sein (**Arbeit 3**).

Nach qualitativer Evaluation fotografischer Aufnahmen von Beschädigungen, verursacht durch die Erichsen-Tiefung von Aluminium geträgerten Polymerfilmen mit Schichtdicken zwischen 60 und 100 µm der polyetherbasierten Systeme über die Zeit bis zur Regeneration wurde festgestellt, dass für eine luftfeuchtigkeitsgesteuerte Selbstheilung der Polymere bei 50 % r. F. und 23 °C nach 14 Stunden ein Mindestanteil von 30 mol% UDETA benötigt wird (**Arbeit 1**). Graustufenanalysen der mikroskopischen Aufnahmen der gleichen Beschädigungen und Filme während der Selbstheilung bei unterschiedlichen r. F. und die Betrachtung der Selbstheilungskinetik bestätigten quantitativ die vorangegangenen fotografisch dokumentierten Selbstheilungsexperimente und zeigten für eine Probe mit

34 mol% UDETA eine vollständige Selbstheilung (> 99 %) nach 210 min bei 73 % r. F. und 23 °C. Es konnten Rissbreiten von 50-300 µm geheilt werden. Bei einer niedrigeren Luftfeuchtigkeit von 36 % sank der Selbstheilungsfortschritt der Beschädigungen auf 55 %. Aus der Auswertung ist nicht zu erwarten, dass sich der Selbstheilungsgrad nach längerer Exposition noch ändert (selbst nicht nach 900 min) (**Arbeit 3**). Dies lässt den Rückschluss zu, dass die Moleküldynamik der Polymere bei niedriger Luftfeuchtigkeit so weit absinkt, dass innerhalb des untersuchten Zeitfensters von 900 min keine vollständige Heilung stattfinden kann.

Nach Lagerung der selbstheilenden Polymere im Vakuumofen bei 23 °C und 1-10 mbar und bei niedriger Luftfeuchtigkeit (bis 36 % r. F.) bleibt die Selbstheilung aus. Dies bestätigt, dass es sich bei diesem Selbstheilungsmechanismus nicht um einen *Reflow*-Effekt handelt, da andernfalls ein Verfließen der Beschädigungen zu beobachten wäre. Nach erneuter Auslagerung bei 50 % r. F. und 23 °C heilten die Beschädigungen wieder vollständig aus (**Arbeit 1**).

Die Effizienz der Selbstheilung der untersuchten Polymersysteme unterscheidet sich stark. Beim polyetherpolyolbasierten System aus den **Arbeiten 1** und **3** heilen Beschädigungen von 300 µm Breite vollständig, wohingegen das polyesterbasierte System nur Beschädigungsbreiten von ≤ 20 µm zu heilen vermag. Größere Beschädigungen von 300 µm Breite können nur unter zusätzlicher Zugabe von thermischer Energie bei 80 °C geheilt werden (**Arbeit 2**). Dieser Umstand kann über die mittleren molekularen Massen und die Anzahl funktioneller Gruppen der gewählten Polyole begründet werden. Die niedrigere mittlere molare Masse wirkt sich positiv auf die Selbstheilung aus, da das modifizierte Netzwerk mehr reversible WBB-Plätze in räumlicher Nähe zueinander besitzt, die nach einem Beschädigungsereignis gegenüber kovalenten Bindungen bevorzugt aufbrechen und sich bei erneuter Annäherung wieder ausbilden können. Eine höhere Funktionalität liefert Quervernetzungscentren und ermöglicht die Integration vieler UDETA-Gruppen mit einem hohen chemischen Vernetzungsgrad.

Die Bedeutung der unterschiedlichen WBB-Arten und deren Verfügbarkeit konnten anhand von FT-IR-Messungen bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit, generiert aus Deuteriumoxid (D<sub>2</sub>O), gezeigt werden (**Arbeit 1** und **2**). Der Einsatz von D<sub>2</sub>O erlaubt über den Masseneffekt des schwereren Isotops Deuterium gegenüber atomarem Wasserstoff eine simultane Untersuchung der IR-Banden für die Wasserabsorption und die Änderungen der WBB des



Polymers. Die WBB im D<sub>2</sub>O sind bedingt durch den Ubbelohde-Effekt schwächer im Vergleich zum Wasser (H<sub>2</sub>O). Ein direkter Vergleich mit den vorangegangenen Selbstheilungsexperimenten ist aus diesem Grund nur qualitativ möglich.

Während der FT-IR-Messungen wurde die Wasserabsorption mit dem Anstieg der Intensität der D<sub>2</sub>O-Valenzschwingung in Kombination mit einem Abfall der NH-Valenzschwingung beobachtet. Mit steigender Affinität zu Wasser mit höherem UDETA-Gehalt vergrößerten sich das Integral und die Intensität der Banden. Wasser stört die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen der Polymerketten und lagert sich dazwischen ein, sodass zugunsten der Wassereinlagerung insbesondere auch vom UDETA ausgehende WBB zwischen den Polymerketten gespalten werden können. Dieser Umstand begünstigt dann wieder die Dynamik der Moleküle im Netzwerk und konnte durch den sinkenden Trend der Härtemessungen und der  $T_g$  mit steigender r. F. und steigendem UDETA-Gehalt gezeigt werden. (**Arbeit 1** und **2**)

In den selbstheilenden Polymeren mit UDETA können im Unterschied zu dem reinen Polyurethan (Referenz) unterschiedlich geartete Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Es können lineare WBB zwischen zwei Polyurethangruppen sowie zwischen Polyurethan- und Polyharnstoffgruppen gebildet werden. Des Weiteren können gegabelte WBB zwischen zwei Polyharnstoffgruppen entstehen. Disperses Wasser ist ebenfalls in der Lage, mit z. B. den Carbonylgruppen des Polymers lineare und gegabelte WBB auszubilden. Dieser Umstand der unterschiedlich gearteten WBB macht sich insbesondere bei der Betrachtung der Carbonylvalenzschwingungsbanden während FT-IR-Messungen bemerkbar. Dort sind bei den Polyurethan-Polyharnstoff-Polymeren aufgrund der unterschiedlichen WBB-Arten und -Stärken variierender Ausprägung mehrere Schultern der Carbonylbande vorhanden. Aufgrund der Assoziation von neuen WBB mit steigender Absorption von Wasser und den damit einhergehenden Bindungsverlängerungseffekten der beteiligten Molekülgruppierungen ist mit steigender Luftfeuchtigkeit ein *red shift* (zu kleiner werdenden Wellenzahlen) der Carbonylbande zu beobachten. Des Weiteren fördert die Wassereinlagerung die Ausbildung von geordneten und ungeordneten WBB zur Carbonylgruppe.

Die Referenz ist ein reines Polyurethan und besitzt ausschließlich solche Carbonylgruppen, die unabhängig von der Umgebungsfeuchte bereits alle über lineare WBB im Polymernetzwerk gebunden sind. Dies könnte in Kombination mit der eingeschränkten

Molekülbeweglichkeit bei der Messtemperatur von 21 °C und mangelnden WBB-Plätzen das Ausbleiben der Selbstheilung bei der Referenz erklären. Da keine Carbonylbandenänderungen sichtbar sind, kann davon ausgegangen werden, dass das Wasser in direkter Konkurrenz zu den intra- und intermolekularen WBB im Polymer steht und es nicht zu einer neuen WBB-Ausbildung zwischen dem Wasser und einer Carbonylgruppe kommt. Eine geringe Wasserabsorption unter Exposition bei hoher Luftfeuchtigkeit ist nachweisbar. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse ist davon auszugehen, dass das D<sub>2</sub>O über die Protonen der Amid-Gruppen wechselwirkt und eine geringe Anzahl freier WBB-Plätzen vorhanden sein muss.

Im Gegensatz zu der Referenz sind in den Polymeren mit UDETA genug freie WBB-Plätze vorhanden, sodass das Wasser mit den inter- und intramolekularen WBB der Polymerketten nicht konkurrieren muss (**Arbeit 1**).

In diesem Zusammenhang soll nun die Bedeutung der Moleküldynamik in Kombination mit der Verfügbarkeit der WBB noch einmal aufgegriffen werden. Die Moleküldynamik und die dynamischen Inhomogenitäten der Polymere, die in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit reversible Änderungen zeigen, wurden in **Arbeit 3** über die *Time Domain*-Kernspinresonanzspektroskopie (TD-NMR) näher untersucht. Diese Messmethode ist auf einen Energiebereich (bzw. eine bestimmte Messtemperatur) limitiert, bei dem eine messtechnisch zugängliche Segmentbeweglichkeit von > 10 µs gewährleistet werden kann. Diese Energie entspricht der kalorimetrischen Glasübergangstemperatur + 40 °C und wird NMR- $T_g$  genannt. Die Proben mit unterschiedlichen UDETA-Gehalten (0-34 mol%) wurden bei unterschiedlichen r. F. gelagert (0-73 % r. F.) und zeigten mit den kalorimetrischen  $T_g$ -40°C übereinstimmende Werte für den NMR- $T_g$  bei Messtemperaturen von 40 und 75 °C.

Aus den TD-NMR-Messungen wurden Ergebnisse des *Free Induction Decay* (FID), *Magic Sandwich Echo* MSE-FID und Hahn-Echos global über eine zwei- oder dreikomponentige Kohlrausch-Williams-Watts-(KWW)-Funktion (Gleichung 7) gefittet, und die Fitparameter wurden für weiterführende Interpretationen verwendet (siehe auch Abschnitt 3.5). Die transversale Relaxationszeit ( $T_2$ ) (hier  $t_1$ -Fitparameter genannt) steigt mit dem UDETA-Gehalt und mit der r. F. konsistent an. Ein Anstieg der Relaxationszeit deutet auf eine Erhöhung der mobilen Fraktion (MF) im Polymer hin. Es wurden Relaxationszeitgrenzen auf Basis der Selbstheilungskinetikmessungen für die rigide Fraktion (RF) und die MF definiert.

Der Kurvenverlauf der Messergebnisse wird über den Formparameter  $\beta_1$  beschrieben und ändert sich mit der Zusammensetzung des Polymers in Bezug auf die MF und die RF. Somit kann über den Kurvenverlauf geschlossen werden, ob es sich um ein eher rigides Polymersystem mit  $\beta_1 = 2$  oder um ein mobiles Polymersystem mit  $\beta_1 = 0,8-1$  handelt. Die Ergebnisse des Formparameters  $\beta_1$  der Fitfunktion bestätigen die Relaxationszeitbefunde: Mit steigendem UDETA-Gehalt und zunehmender Luftfeuchtigkeit verändert sich der Kurvenverlauf von einer Gauß'schen Kurve hin zu einer gestreckten Exponentialkurve ( $\beta_1 = 2$  wird zu  $\beta_1 = 0,8-1$ ).

Mit dieser Messmethode konnte auch die Verteilung mobiler und rigider Fraktionen im Polymer quantitativ bestimmt werden. Die MF steigt mit zunehmendem UDETA- und Luftfeuchtigkeitsgehalt an. Durch Korrelationen mit den Selbstheilungskinetikmessungen kann ein Selbstheilungsschwellwert von 59 bis 68 % für den messtechnisch mobilen Anteil in dem Polymer definiert werden, bei dem noch eine erfolgreiche Selbstheilung gewährleistet werden kann. Eine Heilung ist demnach bis 22 mol% UDETA bei mindestens 73 % r. F. bei 23 °C möglich.

Bei der Angabe der mobilen Fraktion wurde nicht quantitativ berücksichtigt, wie hoch der Beitrag der RF ist, der durch Luftfeuchtigkeit mobilisiert wird (MRF). Unterschiede bei der MRF sind insbesondere bei den unterschiedlichen Messtemperaturen von 40 und 75 °C bestimmt worden, da das Material thermisch erweicht wurde und aus diesem Grund eine höhere MF bereits im getrockneten Zustand zeigt. Bei 40 °C steigt die MRF mit steigendem UDETA-Gehalt an und ist insbesondere bei 73 % r. F. für 22 und 34 mol% UDETA am höchsten. Die entsprechenden Polymere zeigten bei den Selbstheilungskinetikmessungen auch eine luftfeuchtigkeitsgesteuerte Selbstheilung bei diesen r. F. (**Arbeit 3**).

Für das Polyurethan (Referenz) wurde im getrockneten Zustand keine MF nachgewiesen. Nach feuchter Auslagerung wird bei der Referenz eine im Vergleich zu den Polyurethan-Polyharnstoffen mit UDETA geringere MRF ausgebildet. Durch dieses Ergebnis kann gefolgert werden, dass bei der Referenz aufgrund der niedrigen MF und der MRF keine Selbstheilung stattfinden kann. Dies bestätigen ebenfalls die fotografischen Aufnahmen der Selbstheilungsexperimente und die FT-IR-spektroskopischen Ergebnisse aus **Arbeit 1**.

Ein Versuch zur erweiterten Beschreibung der Inhomogenitäten im Polymer in **Arbeit 3** wurde über die Änderung der spezifischen Wärmekapazitäten  $\Delta c_p$  am  $T_g$  unternommen und

mit den TD-NMR-Messungen in Bezug gesetzt. Eine Erhöhung des UDETA-Gehalts resultiert in der Steigerung der bereits gezeigten Freiheitsgrade, und dies kann über die  $\Delta c_p$  messtechnisch zugänglich gemacht werden. Die spezifische Wärmekapazität zeigt mit steigendem UDETA-Gehalt und zunehmender Luftfeuchtigkeit einen Anstieg. Das Vorhandensein der Inhomogenität derjenigen Polymere, die bereits bei den TD-NMR-Messungen zu sehen waren, können bestätigt werden. Jedoch scheint die Inhomogenität in dem Polymer so hoch und komplex zu sein, dass keine überzeugende homogene Beschreibung des Effekts bei der Änderung der spezifischen Wärmekapazitäten  $\Delta c_p$  am  $T_g$  auf Basis der NMR-Messergebnisse möglich ist. Nach gegenwärtigem Forschungsstand ist bislang noch keine vollständig allgemeingültige Beschreibung der Vorgänge am Glasübergang akzeptiert.

Zur Erweiterung für künftige Untersuchungen sind wichtige Grundsteine zum Verständnis des Mechanismus der Selbstheilung gelegt worden. Der Stimulus Luftfeuchtigkeit und die Wechselwirkungen des Wassers in dem Polymer sind verstanden. Die selbstheilende Beschichtung zeigt im Hinblick auf die Anwendung des Materials im Vergleich zu kommerziellen Klarlackbeschichtungen vergleichbare Glanzwerte. Nach einer Beschädigung durch ein Schleifvlies heilen diese Verletzungen innerhalb weniger Stunden bei 23 °C und 90 % r. F. aus. Auch die Korrosionsschutzeigenschaften wurden mit der Referenz verglichen, und ein Salzsprühtest zeigt, dass die selbstheilende Beschichtung in der Lage ist, den Untergrund nach Skalpellschädigungen von 100 µm Tiefe und nach erfolgter Heilung vor Korrosion zu schützen. Auch das Auslaugen salzwasserlöslicher Schichtbestandteile wurde nicht beobachtet. (**Arbeit 2**)

Die selbstheilenden Beschichtungen sind in der Lage, gleiche Attribute eines kommerziellen Lacksystems, wie die Gewährleistung eines guten äußeren Erscheinungsbildes (Glanz) und den Schutz des Untergrunds vor äußeren Einflüssen (Korrosion), nach einer Beschädigung im gleichen Maße zu erfüllen. Diese Reparaturfähigkeit unterscheidet dieses neuartige Beschichtungssystem von den kommerziell verfügbaren Beschichtungen jedoch grundlegend.

Abseits der Heilung makroskopischer Beschädigungen in Beschichtungen ist auch die gezielte Steuerung bzw. Aktivierung von Freiheitsgraden der Polymerketten auf molekularer Ebene von großer Bedeutung, wie etwa die Luftfeuchtigkeit zur Steuerung einer Dämpfungsintensität für eine Anwendung als Dämpfungsmaterial interessant ist. Eine reversible Bereitstellung von molekularen Freiheitsgraden über die Einlagerung von

molekular dispersem Wasser könnte die Dämpfungseigenschaften auf Abruf erhöhen. Die übertragene Vibrationsenergie kann durch die höhere Beweglichkeit der Polymere besser dissipiert werden, wie auch Mikrorisse durch Materialermüdungserscheinungen ausgeglichen werden. In **Arbeit 2** wurden die Dämpfungseigenschaften der Beschichtung mit denjenigen kommerziellen Produkte in einem Frequenzbereich von 10-1000 Hz verglichen, die typischerweise im Automobilinnenraum zu finden sind. Die Messergebnisse zeigten vergleichbare Messwerte und somit das große Potenzial der untersuchten Polyharnstoff-Polyurethan-Beschichtung.

## 4.2 Ausblick

Die vorliegende Dissertation umfasst die Synthese intrinsisch selbstheilender Polyurethan-Polyharnstoff-Beschichtungen und untersucht systematisch deren Eigenschafts- und Netzwerkänderungen in Abhängigkeit vom Anteil an dem sogenannten „Selbstheilungsmolekül“ (UDETA) und an der Verfügbarkeit der Stimuli Luftfeuchtigkeit und Temperatur.

Es konnte gezeigt werden, dass sich insbesondere eine niedrige mittlere molare Masse des Polyols und des Isocyanats positiv auf die Selbstheilungseigenschaften der Strukturen nach mechanischer Beschädigung auswirkt. Dieser Effekt kann in weiterführenden Arbeiten mit breiterer Variation der mittleren molaren Masse der Polyolkomponente untersucht werden.

Des Weiteren wurden für die Arbeit zwei unterschiedliche Amine untersucht: Cyclohexanmethylamin und UDETA. Eine erfolgreiche Selbstheilung konnte nur bei Polymeren mit UDETA gezeigt werden. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass der am UDETA befindliche Heterozyklus, das Imidazolidon, wichtig für die Selbstheilung sein könnte. Um diesen Aspekt näher zu untersuchen, könnten weitere primäre Amine mit unterschiedlichen Heterozyklen wie Imidazolidin, Hydantoin oder Heterocyclen, die zur Ausbildung von trimeren Wasserstoffbrücken befähigt sind, für zukünftige Untersuchungen verwendet werden. Der Aspekt der WBB-Stärke im Zusammenhang mit der intrinsischen Selbstheilung kann hierbei untersucht werden.

In Anlehnung an die in den FT-IR-Messungen charakterisierten unterschiedlichen WBB der Urethan- und Harnstoffgruppen wäre interessant zu testen, ob der Einsatz eines primären Alkohols als Kettenabbruchreagenz zu ähnlichen Ergebnissen führen würde. Darüber könnte abgeleitet werden, wie wichtig die stärkeren gegabelten WBB der Polyharnstoffe im Vergleich zu den schwächeren einfachen WBB der Polyurethane für den Selbstheilungseffekt sind.

Mithilfe der TD-NMR-Untersuchungen in Korrelation mit den Selbstheilungskinetikmessungen konnte für das selbstheilende Polymersystem aus **Arbeit 3** ein Selbstheilungsschwellwert definiert werden, ab dem eine erfolgreiche Selbstheilung mit einem bestimmten UDETA-Gehalt in Kombination mit einer definierten Luftfeuchtigkeit bei 23 °C gewährleistet werden kann. Nun wäre eine Übertragung oder Erweiterung dieses

Schwellwerts auf andere Selbstheilungssysteme intrinsischer Art interessant. Es ließe sich darüber eine Art kritische MF definieren, unter der aufgrund mangelnder Moleküldynamik keine Selbstheilung stattfinden kann. Dies könnte eine Potenzialabschätzung anderer selbstheilender Systeme ermöglichen.

Die Messungen der Änderungen der spezifischen Wärmekapazität  $\Delta c_p$  am Glasübergang lieferten zwar einen Trend, ließen sich aber nicht eindeutig mit den Ergebnissen der NMR-Untersuchung korrelieren. Die Anstrengungen, zu verstehen, was genau mit diesem Material am  $T_g$  passiert, können ausgeweitet werden. Dafür muss jedoch weiter Grundlagenforschung in diesem Bereich betrieben werden, um die Effekte darstellen zu können.

Als weiterer Ausblick sollte die Übertragbarkeit des selbstheilenden Polymersystems auf ein Lacksystem überprüft werden. Dafür ist – je nach Anwendungsgebiet und Voraussetzung – der Einsatz unterschiedlicher Additive erforderlich, wie oberflächenaktive Verlaufsadditive, Katalysatoren, Lichtschutzmittel, Rheologiemittel oder der Einsatz von Füllstoffen oder Pigmenten. Viele Additive können Einfluss auf die supramolekulare Aggregation des physikalischen Netzwerks nehmen und sich positiv oder negativ auf die Selbstheilungseigenschaft auswirken. Es ist nur eingeschränkt möglich, störende Wechselwirkungen in Bezug auf die Selbstheilungseigenschaften über die vielseitigen Additivklassen vorherzusagen. Einige Additivklassen sind grenzflächenaktiv und nicht kovalent an das Netzwerk gebunden. Beispielsweise besitzen harnstoffbasierte Rheologieadditive Funktionalitäten, die ebenfalls WBB mit den Edukten ausbilden könnten und die physikalische und chemische Netzwerkbildung und -struktur stören. Eine isolierte Untersuchung ausgewählter Additive in Abstimmung mit dem favorisierten Anwendungsspektrum könnte neue Erkenntnisse generieren, inwieweit und mit welchem Aufwand sich das selbstheilende Polymersystem in einer industriellen Anwendung etablieren könnte.

Des Weiteren kann das für die Synthesen verwendete Lösungsmittel *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) im Hinblick auf eine potenzielle industrielle Anwendung ausgetauscht werden. Dies ist wesentlich, da der Einsatz von gesundheitsschädlichem NMP in Lacken nur mit starken Einschränkungen erlaubt ist bzw. voraussichtlich künftig verboten wird. Ein potenzieller Kandidat dafür ist Methyl-5-(dimethylamino)-2-methyl-5-oxopentanoat, denn in ersten gezielten Vorversuchen hat sich dieses Lösungsmittel bereits bewährt. Die Optimierung in diesem Bereich im Hinblick auf bestimmte Anwendungsgebiete (z. B. Automobil oder Luft-

und Raumfahrt) kann eine zentrale Aufgabenstellung für weiterführende Studien sein. Funktionale und/oder *stimuli-responsive* Polymersysteme werden Beschichtungssysteme künftig vorantreiben und prägen.



## 5 Literaturverzeichnis

- (1) U. Meier-Westhues. *Polyurethanes: Coatings, Adhesives and Sealants*; Vincentz Network: Hannover, **2007**.
- (2) Erf. O. Bayer, H. Rinke, W. Siefken, L. Orthner, H. Schild (I.G. Farbenindustrie A.-G.). *D. R. P. 728981*, **1937**.
- (3) Bayer, O. Otto Bayer 1902–1982. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, XXI–XXXV.
- (4) Dieterich, D. Polyurethane - nach 50 Jahren immer noch jung. *Chemie unserer Zeit* **1990**, *24*, 135–142.
- (5) V. Stenzel; N. Rehfeld. *Functional Coatings*; Vincentz Network: Hannover, **2011**.
- (6) Kashif, M.; Chang, Y.-W. Preparation of supramolecular thermally repairable elastomer by crosslinking of maleated polyethylene-octene elastomer with 3-amino-1,2,4-triazole. *Polym. Int.* **2014**, *63*, 1936–1943.
- (7) Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulie-Ziakovic, C.; Leibler, L. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature* **2008**, *451*, 977–980.
- (8) Chen, Y.; Guan, Z. Multivalent hydrogen bonding block copolymers self-assemble into strong and tough self-healing materials. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10868–10870.
- (9) Xing, X.; Li, L.; Wang, T.; Ding, Y.; Liu, G.; Zhang, G. A self-healing polymeric material: From gel to plastic. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11049.
- (10) Mechtel, M. Glänzende Aussichten für 2-K-Polyurethan-Klarlacke. *JOT* **2005**, 54–58.
- (11) Bayer Research. Autolack mit Selbstheilung. *Bayer Research* **2004**, 54–55.
- (12) White, S. R.; Sottos, N. R.; Geubelle, P. H.; Moore, J. S.; Kessler, M. R.; Sriram, S. R.; Brown, E. N.; Viswanathan, S. Autonomic healing of polymer composites. *Nature* **2001**, *409*, 794–797.
- (13) Wilson, G. O.; Moore, J. S.; White, S. R.; Sottos, N. R.; Andersson, H. M. Autonomic healing of epoxy vinylesters via ring opening metathesis polymerization. *Ad. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 44–52.
- (14) Yin, T.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Yang, G. C. Self-healing epoxy composites – Preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 201–212.
- (15) Yuan, Y. C.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Chen, J.; Yang, G. C.; Li, X. M. Self-healing polymeric materials using epoxy/mercaptan as the healant. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5197–5202.
- (16) Cho, S. H.; White, S. R.; Braun, P. V. Self-healing polymer coatings. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 645–649.

- (17) Blaiszik, B. J.; Caruso, M. M.; McIlroy, D. A.; Moore, J. S.; White, S. R.; Sottos, N. R. Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials. *Polymer* **2009**, *50*, 990–997.
- (18) Xiao, D. S.; Yuan, Y. C.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Self-healing epoxy based on cationic chain polymerization. *Polymer* **2009**, *50*, 2967–2975.
- (19) Mehta, N. K.; Bogere, M. N. Environmental studies of smart/self-healing coating system for steel. *Prog. Org. Coat.* **2009**, *64*, 419–428.
- (20) Gupta, S.; Zhang, Q.; Emrick, T.; Balazs, A. C.; Russell, T. P. Entropy-driven segregation of nanoparticles to cracks in multilayered composite polymer structures. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 229–233.
- (21) Trask, R. S.; Williams, G. J.; Bond, I. P. Bioinspired self-healing of advanced composite structures using hollow glass fibres. *J. R. Soc. Interface* **2007**, *4*, 363–371.
- (22) Williams, G.; Trask, R.; Bond, I. A self-healing carbon fibre reinforced polymer for aerospace applications. *Composites Part A* **2007**, *38*, 1525–1532.
- (23) Chen, X.; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H.; Nutt, S. R.; Sheran, K.; Wudl, F. A thermally re-mendable cross-linked polymeric material. *Science* **2002**, *295*, 1698–1702.
- (24) Deng, G.; Tang, C.; Li, F.; Jiang, H.; Chen, Y. Covalent cross-linked polymer gels with reversible sol–gel transition and self-healing Properties. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1191–1194.
- (25) Murphy, E. B.; Bolanos, E.; Schaffner-Hamann, C.; Wudl, F.; Nutt, S. R.; Auad, M. L. Synthesis and characterization of a single-component thermally remendable polymer Network: Staudinger and Stille Revisited. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5203–5209.
- (26) Bergman, S. D.; Wudl, F. Mendable polymers. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 41–62.
- (27) Herbst, F.; Dohler, D.; Michael, P.; Binder, W. H. Self-healing polymers via supramolecular forces. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 203–220.
- (28) Wietor, J.-L.; Sijbesma, R. P. A self-healing elastomer. *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 8161–8163.
- (29) Sijbesma RP; Beijer FH; . Brunsveld L; Folmer BJB; Hirschberg JHKK; Lange RFM; Lowe JKL; Meijer EW. Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding. *Science* **1997**, *278*, 1601–1604.
- (30) Montarnal, D.; Cordier, P.; Soulié-Ziakovic, C.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Synthesis of self-healing supramolecular rubbers from fatty acid derivatives, diethylene triamine, and urea. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7925–7936.
- (31) Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Hidalgo, M.; Couturier, J.-L.; Leibler, L. Versatile one-pot synthesis of supramolecular plastics and self-healing rubbers. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7966–7967.
- (32) Wang, Q.; Mynar, J. L.; Yoshida, M.; Lee, E.; Lee, M.; Okuro, K.; Kinbara, K.; Aida, T. High-water-content mouldable hydrogels by mixing clay and a dendritic molecular binder. *Nature* **2010**, *463*, 339–343.

- (33) Burattini, S.; Colquhoun, H. M.; Greenland, B. W.; Hayes, W. A novel self-healing supramolecular polymer system. *Faraday Discuss.* **2009**, *143*, 251.
- (34) Burattini, S.; Colquhoun, H. M.; Fox, J. D.; Friedmann, D.; Greenland, B. W.; Harris, P. J. F.; Hayes, W.; Mackay, M. E.; Rowan, S. J. A self-repairing, supramolecular polymer system: healability as a consequence of donor-acceptor pi-pi stacking interactions. *Chem. Commun.* **2009**, 6717–6719.
- (35) C. Six; F. Richter. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Chapter 4: Organic Isocyanates*; Wiley-VCH: Weinheim, **2002**.
- (36) Bayer AG. EP 289 840.
- (37) Hüls AG. DE 4 231 417.
- (38) Bayer AG. DE 4 413 580.
- (39) BASF AG. WO 97/17 323.
- (40) Woods, G. *The ICI Polyurethanes Book*, 2nd ed.; ICI Polyurethanes: Chichester, op. **1990**.
- (41) Woods, G. *The Polyurethanes Book*; John Wiley & Sons, Inc: Niederlande, **1987**.
- (42) Oertel, G. (E.). *Polyurethane Handbook*; Hanser Publishers: München, **1985**.
- (43) Wicks, Z. J.; Jones, F. N.; Papas, S. P. *Organic Coatings: Science and Technology*; Wiley: New York, **1992**.
- (44) H. J. Laas; R. Halpaap, J. P. *Farbe und Lack* **1994**, 300.
- (45) Walker, R. F.; Pinches, M. A. Spectrophotometric determination of aliphatic isocyanates in the occupational atmosphere. Part 1. Determination of total isocyanate concentration. *Analyst* **1979**, *104*, 928.
- (46) Bell, Q. *Raw Materials and their usage in: Solvent-borne urethane resin: Surface Coatings*, Vol. 1; Chapman and Hall: New York, **1993**.
- (47) Müller, B.; Poth, U. *Lackformulierung und Lackrezeptur*; Vincentz Network: Hannover, **2005**.
- (48) D. Symietz; J. Leon; J-M. Pinel. *Innovative Sprayable Vibration-Damping Coatings*, 5th ed.; AutoTechnology, **2002**.
- (49) Verdejo, R.; Stämpfli, R.; Alvarez-Lainez, M.; Mourad, S.; Rodriguez-Perez, M. A.; Brühwiler, P. A.; Shaffer, M. Enhanced acoustic damping in flexible polyurethane foams filled with carbon nanotubes. *Composites Science and Technology* **2009**, *69*, 1564–1569.
- (50) Brückner, K.; Odenwald, S.; Schwanitz, S.; Heidenfelder, J.; Milani, T. Polyurethane-foam midsoles in running shoes - impact energy and damping. *Procedia Engineering* **2010**, *2*, 2789–2793.
- (51) David, D. J. and Staley, H. B. *Analytical Chemistry of the Polyurethanes*; Wiley: New York, **1969**.

- (52) Pauling, L. The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal of the American Chemical Society* **1931**, *53*, 1367–1400.
- (53) Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P. *et al.* Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 110.
- (54) Pimentel G. C.; McClellan A. L. *The Hydrogen Bond*; Freeman: San Francisco, **1960**.
- (55) Steiner, T. Die Wasserstoffbrücke im Festkörper. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80.
- (56) Jeffrey, G. A. *An introduction to hydrogen bonding*; Topics in physical chemistry; Oxford Univ. Press: New York NY u.a., **1997**.
- (57) Batzer, H.; Kreibich, U. T. Influence of water on thermal transitions in natural polymers and synthetic polyamides. *Polym. Bull.* **1981**, *5*, DOI: 10.1007/BF00255296.
- (58) Hoeve, C. A. J.; Tata, A. S. The structure of water absorbed in collagen. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1660–1663.
- (59) Carles, J. E.; Scallan, A. M. The determination of the amount of bound water within cellulosic gels by NMR spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* **1973**, *17*, 1855–1865.
- (60) Ahmad, M. B.; Huglin, M. B. DSC studies on states of water in crosslinked poly(methyl methacrylate-co-n-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogels. *Polym. Int.* **1994**, *33*, 273–277.
- (61) Rodehed, C.; Rånby, B. Characterization of sorbed water in saponified starch-polyacrylonitrile with differential scanning calorimetry. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *32*, 3309–3315.
- (62) Guan, L.; Xu, H.; Huang, D. The investigation on states of water in different hydrophilic polymers by DSC and FTIR. *J. Polym. Res.* **2011**, *18*, 681–689.
- (63) Yue, H.-B.; Fernandez-Blazquez, J. P.; Shuttleworth, P. S.; Cui, Y.-D.; Ellis, G. Thermomechanical relaxation and different water states in cottonseed protein derived bioplastics. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 32320–32326.
- (64) Jiang, Z.-C.; Xiao, Y.-Y.; Kang, Y.; Li, B.-J.; Zhang, S. Semi-IPNs with Moisture-Triggered Shape Memory and Self-Healing Properties. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, DOI: 10.1002/marc.201700149.
- (65) Ping, Z.H.; Nguyen, Q.T.; Chen, S.M.; Zhou, J.Q.; Ding, Y.D. States of water in different hydrophilic polymers — DSC and FTIR studies. *Polymer* **2001**, *42*, 8461–8467.
- (66) Zhang, K.; Chen, M.; Drummey, K. J.; Talley, S. J.; Anderson, L. J.; Moore, R. B.; Long, T. E. Ureido cytosine and cytosine-containing acrylic copolymers. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 6671–6681.
- (67) Zhang, K.; Nelson, A. M.; Talley, S. J.; Chen, M.; Margareta, E.; Hudson, A. G.; Moore, R. B.; Long, T. E. Non-isocyanate poly(amide-hydroxyurethane)s from sustainable resources. *Green Chem.* **2016**, *18*, 4667–4681.
- (68) Tamami, M.; Zhang, K.; Dixit, N.; Moore, R. B.; Long, T. E. Association of Nucleobase-Containing Ammonium Ionenes. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 2337–2344.

- (69) Mattia, J.; Painter, P. A Comparison of Hydrogen Bonding and Order in a Polyurethane and Poly(urethane–urea) and Their Blends with Poly(ethylene glycol). *Macromolecules* **2007**, *40*, 1546–1554.
- (70) Zhang, K.; Aiba, M.; Fahs, G. B.; Hudson, A. G.; Chiang, W. D.; Moore, R. B.; Ueda, M.; Long, T. E. Nucleobase-functionalized acrylic ABA triblock copolymers and supramolecular blends. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 2434–2444.
- (71) Coleman, M. M.; Skrovanek, D. J.; Hu, J.; Painter, P. C. Hydrogen bonding in polymer blends. 1. FTIR studies of urethane-ether blends. *Macromolecules* **1988**, *21*, 59–65.
- (72) Coleman, M. M.; Sobkowiak, M.; Pehlert, G. J.; Painter, P. C.; Iqbal, T. Infrared temperature studies of a simple polyurea. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 117–136.
- (73) Skrovanek, D. J.; Howe, S. E.; Painter, P. C.; Coleman, M. M. Hydrogen bonding in polymers: Infrared temperature studies of an amorphous polyamide. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1676–1683.
- (74) E. Yilgör; E. Burgaz; E. Yurtsever; I. Yilgör. Comparison of hydrogen bonding in polydimethylsiloxane and polyether based urethane and urea copolymers. *Polymer* **2000**, 849–857.
- (75) Coleman, M. M.; Lee, K. H.; Skrovanek, D. J.; Painter, P. C. Hydrogen bonding in polymers. 4. Infrared temperature studies of a simple polyurethane. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2149–2157.
- (76) Joseph, J.; Jemmis, E. D. Red-, blue-, or no-shift in hydrogen bonds: a unified explanation. *JACS* **2007**, *129*, 4620–4632.
- (77) Zhang, R.; Yan, T.; Lechner, B.-D.; Schröter, K.; Liang, Y.; Li, B.; Furtado, F.; Sun, P.; Saalwächter, K. Heterogeneity, segmental and hydrogen bond dynamics, and aging of supramolecular self-healing rubber. *Macromolecules* **2013**, *46*, 1841–1850.
- (78) Taylor, L. S.; Langkilde, F. W.; Zografí, G. Fourier transform Raman spectroscopic study of the interaction of water vapor with amorphous polymers. *J. Pharm. Sci.* **2001**, *90*, 888–901.
- (79) Ichikawa, M. The effect of hydrogen bonding on the bond lengths and angles in the carboxyl group. *Journal of Crystal and Molecular Structure* **1979**, *9*, 87–105.
- (80) Lindenmeyer, P. H. The inhomogeneous structure of glass. *Polym. Eng. Sci.* **1981**, *21*, 958–964.
- (81) Weyer S. Beschreibung des Einfrierens und der komplexen Wärmekapazität am Glasübergang mit einem erweiterten TNM-Modell. Dissertation, Universität Rostock, Rostock, **2002**.
- (82) Böhmer, R.; Ngai, K. L.; Angell, C. A.; Plazek, D. J. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *99*, 4201–4209.
- (83) Bloch, F. Nuclear Induction. *Phys. Rev.* **1946**, *70*, 460–474.
- (84) Purcell, E. M.; Torrey, H. C.; Pound, R. V. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Phys. Rev.* **1946**, *69*, 37–38.

- (85) TODT, H.; GUTHAUSEN, G.; BURK, W.; SCHMALBEIN, D.; KAMLOWSKI, A. Water/moisture and fat analysis by time-domain NMR. *Food Chem.* **2006**, *96*, 436–440.
- (86) American Oil Chemist Society. *AOCS Official Method Cd 16b – Solid fat content (SFC) by low resolution magnetic resonance.*, **1993**.
- (87) Saalwächter, K.; Heuer, A. Chain Dynamics in Elastomers As Investigated by Proton Multiple-Quantum NMR. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3291–3303.
- (88) Papon, A.; Saalwächter, K.; Schäler, K.; Guy, L.; Lequeux, F.; Montes, H. Low-Field NMR Investigations of Nanocomposites: Polymer Dynamics and Network Effects. *Macromolecules* **2011**, *44*, 913–922.
- (89) Mauri, M.; Thomann, Y.; Schneider, H.; Saalwächter, K. Spin-diffusion NMR at low field for the study of multiphase solids. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2008**, *34*, 125–141.
- (90) Naumova, A.; Tschierske, C.; Saalwächter, K. Orientation-dependent proton double-quantum NMR build-up function for soft materials with anisotropic mobility. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2017**, *82-83*, 22–28.
- (91) Mordvinkin, A.; Saalwächter, K. Microscopic observation of the segmental orientation autocorrelation function for entangled and constrained polymer chains. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 94902.
- (92) Friebolin, H. *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung*; Wiley, **2013**.
- (93) Maus, A.; Hertlein, C.; Saalwächter, K. A Robust Proton NMR Method to Investigate Hard/Soft Ratios, Crystallinity, and Component Mobility in Polymers. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1150–1158.
- (94) Hahn, E. L. Spin Echoes. *Phys. Rev.* **1950**, *80*, 580–594.
- (95) Bärenwald, R.; Champouret, Y.; Saalwächter, K.; Schäler, K. Determination of chain flip rates in poly(ethylene) crystallites by solid-state low-field <sup>1</sup>H NMR for two different sample morphologies. *The journal of physical chemistry. B* **2012**, *116*, 13089–13097.
- (96) Abragam, A. *Principles of Nuclear Magnetism (International Series of Monographs on Physics)*; Oxford Science Publications University Press, **1983**.
- (97) Cowan, B. *Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, **1997**.
- (98) Bovey, F. A.; Mirau, P. A.; Gutowsky, H. S. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2nd ed.; Academic Press Inc.: USA, **1988**.
- (99) Wolter, B.; Hartwig, A. Zerstörungsfreie Charakterisierung von Klebverbindungen und Materialkompositen durch den Einsatz von NMR-Techniken: AiF-Nr.: 12057 N. Abschlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben, Saarbrücken / Bremen, **1999-2001**.
- (100) Brown, E. N.; Kessler, M. R.; Sottos, N. R.; White, S. R. In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. *J. Microencapsul.* **2003**, *20*, 719–730.

- (101) Li, H.; Wang, Z.; Wang, Y.; He, B. Ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene catalyzed by a polymer-supported tungsten catalyst. *React. Funct. Polym.* **1997**, *33*, 193–200.
- (102) Dias, E. L.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. Well-Defined Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts: Mechanism and Activity. *JACS* **1997**, *119*, 3887–3897.
- (103) Breslow, D. S. Metathesis polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 1141–1195.
- (104) Aldridge, M.; Shankar, C.; Zhen, C.; Sui, L.; Kieffer, J.; Caruso, M.; Moore, J. Combined Experimental and Simulation Study of the Cure Kinetics of DCPD. *J. Compos. Mater.* **2010**, *44*, 2605–2618.
- (105) Shahabudin, N.; Yahya, R.; Gan, S. N. Microcapsules of Poly(urea-formaldehyde) (PUF) Containing alkyd from Palm Oil. *Mater. Today* **2016**, *3*, S88-S95.
- (106) Cosco, S.; Ambrogi, V.; Musto, P.; Carfagna, C. Properties of poly(urea-formaldehyde) microcapsules containing an epoxy resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 1400–1411.
- (107) Liu, X.; Sheng, X.; Lee, J. K.; Kessler, M. R. Synthesis and Characterization of Melamine-Urea-Formaldehyde Microcapsules Containing ENB-Based Self-Healing Agents. *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, *294*, 389–395.
- (108) Hansen, C. J.; Wu, W.; Toohey, K. S.; Sottos, N. R.; White, S. R.; Lewis, J. A. Self-Healing Materials with Interpenetrating Microvascular Networks. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4143–4147.
- (109) Chujo, Y.; Sada, K.; Saegusa, T. Reversible gelation of polyoxazoline by means of Diels-Alder reaction. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2636–2641.
- (110) Chen, X.; Wudl, F.; Mal, A. K.; Shen, H.; Nutt, S. R. New Thermally Remendable Highly Cross-Linked Polymeric Materials. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1802–1807.
- (111) Chen, X. Novel polymers with thermally controlled covalent cross-linking. PhD Thesis, **2003**.
- (112) Plaisted, T.A., Nemat-Nasser, S. Quantitative evaluation of fracture, healing and re-healing of a reversibly cross-linked polymer. *Acta. Mater.* **2007**, 5684.
- (113) Ax, J.; Wenz, G. Thermoreversible Networks by Diels-Alder Reaction of Cellulose Furoates With Bismaleimides. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 182–186.
- (114) Zhang, J.; Niu, Y.; Huang, C.; Xiao, L.; Chen, Z.; Yang, K.; Wang, Y. Self-healable and recyclable triple-shape PPDO–PTMEG co-network constructed through thermoreversible Diels–Alder reaction. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1390.
- (115) Peterson, A. M.; Jensen, R. E.; Palmese, G. R. Reversibly cross-linked polymer gels as healing agents for epoxy-amine thermosets. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 992–995.
- (116) Toncelli, C.; Reus, D. C. de; Picchioni, F.; Broekhuis, A. A. Properties of Reversible Diels-Alder Furan/Maleimide Polymer Networks as Function of Crosslink Density. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 157–165.
- (117) Arslan, M.; Kiskan, B.; Yagci, Y. Benzoxazine-Based Thermosets with Autonomous Self-Healing Ability. *Macromolecules* **2015**, *48*, 1329–1334.

- (118) Kawaguchi, A. W.; Sudo, A.; Endo, T. Polymerization–Depolymerization System Based on Reversible Addition-Dissociation Reaction of 1,3-Benzoxazine with Thiol. *ACS Macro Lett.* **2012**, *2*, 1–4.
- (119) Urbaniak, T.; Soto, M.; Liebeke, M.; Koschek, K. Insight into the Mechanism of Reversible Ring-Opening of 1,3-Benzoxazine with Thiols. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 4050–4055.
- (120) Yuki, T.; Yonekawa, M.; Matsumoto, K.; Tomita, I.; Endo, T. Construction of reversible crosslinking–decrosslinking system consisting of a polymer bearing vicinal tricarbonyl structure and poly(ethylene glycol). *Polym. Bull.* **2016**, *73*, 345–356.
- (121) Capelot, M.; Unterlass, M. M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Catalytic Control of the Vitrimers Glass Transition. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 789–792.
- (122) Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science* **2011**, *334*, 965–968.
- (123) Denissen, W.; Rivero, G.; Nicolaÿ, R.; Leibler, L.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Vinylogous Urethane Vitrimers. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2451–2457.
- (124) Otsuka, H.; Nagano, S.; Kobashi, Y.; Maeda, T.; Takahara, A. A dynamic covalent polymer driven by disulfide metathesis under photoirradiation. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1150–1152.
- (125) Canadell, J.; Goossens, H.; Klumperman, B. Self-Healing Materials Based on Disulfide Links. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2536–2541.
- (126) Yoon, J. A.; Kamada, J.; Koynov, K.; Mohin, J.; Nicolaÿ, R.; Zhang, Y.; Balazs, A. C.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. Self-Healing Polymer Films Based on Thiol–Disulfide Exchange Reactions and Self-Healing Kinetics Measured Using Atomic Force Microscopy. *Macromolecules* **2011**, *45*, 142–149.
- (127) Amamoto, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A.; Matyjaszewski, K. Self-healing of covalently cross-linked polymers by reshuffling thiuram disulfide moieties in air under visible light. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3975–3980.
- (128) Chung, C.-M.; Roh, Y.-S.; Cho, S.-Y.; Kim, J.-G. Crack Healing in Polymeric Materials via Photochemical [2+2] Cycloaddition. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3982–3984.
- (129) Ghosh, B.; Urban, M. W. Self-repairing oxetane-substituted chitosan polyurethane networks. *Science* **2009**, *323*, 1458–1460.
- (130) Froimowicz, P.; Frey, H.; Landfester, K. Towards the generation of self-healing materials by means of a reversible photo-induced approach. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 468–473.
- (131) Zhang, Z.; Hu, Y.; Liu, Z.; Guo, T. Synthesis and evaluation of a moisture-promoted healing copolymer. *Polymer* **2012**, *53*, 2979–2990.
- (132) Oya, N.; Ikezaki, T.; Yoshie, N. A crystalline supramolecular polymer with self-healing capability at room temperature. *Polym. J.* **2013**, *45*, 955–961.



- (133) Burattini, S.; Greenland, B. W.; Merino, D. H.; Weng, W.; Seppala, J.; Colquhoun, H. M.; Hayes, W.; Mackay, M. E.; Hamley, I. W.; Rowan, S. J. A healable supramolecular polymer blend based on aromatic pi-pi stacking and hydrogen-bonding interactions. *JACS* **2010**, *132*, 12051–12058.
- (134) Sijbesma, R. P.; Beijer, F. H.; Brunsveld, L.; Folmer, B. J.; Hirschberg, J. H.; Lange, R. F.; Lowe, J. K.; Meijer, E. W. Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding. *Science* **1997**, *278*, 1601–1604.
- (135) Kersey, F. R.; Loveless, D. M.; Craig, S. L. A hybrid polymer gel with controlled rates of cross-link rupture and self-repair. *J. Royal Soc. Interface* **2007**, *4*, 373–380.
- (136) Cao, J.; Lu, C.; Zhuang, J.; Liu, M.; Zhang, X.; Yu, Y.; Tao, Q. Multiple Hydrogen Bonding Enables the Self-Healing of Sensors for Human-Machine Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8795–8800.
- (137) Zhang, X.; He, J. Hydrogen-bonding-supported self-healing antifogging thin films. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9227.
- (138) Fiore, G. L.; Rowan, S. J.; Weder, C. Light-Activated Healing of Metallosupramolecular Polymers. *CHIMIA* **2011**, *65*, 745.
- (139) Kumpfer, J. R.; Jin, J.; Rowan, S. J. Stimuli-responsive europium-containing metallo-supramolecular polymers. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 145–151.
- (140) Burnworth, M.; Tang, L.; Kumpfer, J. R.; Duncan, A. J.; Beyer, F. L.; Fiore, G. L.; Rowan, S. J.; Weder, C. Optically healable supramolecular polymers. *Nature* **2011**, *472*, 334–337.
- (141) Bode, S.; Bose, R. K.; Matthes, S.; Ehrhardt, M.; Seifert, A.; Schacher, F. H.; Paulus, R. M.; Stumpf, S.; Sandmann, B.; Vitz, J. *et al.* Self-healing metallopolymers based on cadmium bis(terpyridine) complex containing polymer networks. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4966.
- (142) Montarnal, D. Use of reversible covalent and non-covalent bonds in new recyclable and reprocessable polymer materials. Dissertation, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Paris, **2012**.
- (143) Kim, Y. J.; Huh, P. H.; Kim, B. K. Synthesis of self-healing polyurethane urea-based supramolecular materials. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2015**, *53*, 468–474.
- (144) Ying, H.; Zhang, Y.; Cheng, J. Dynamic urea bond for the design of reversible and self-healing polymers. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3218.
- (145) Guo, M.; Pitet, L. M.; Wyss, H. M.; Vos, M.; Dankers, P. Y. W.; Meijer, E. W. Tough stimuli-responsive supramolecular hydrogels with hydrogen-bonding network junctions. *JACS* **2014**, *136*, 6969–6977.
- (146) Gao, F.; Zhang, Y.; Li, Y.; Xu, B.; Cao, Z.; Liu, W. Sea Cucumber-Inspired Autolytic Hydrogels Exhibiting Tunable High Mechanical Performances, Repairability, and Reusability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 8956–8966.

- (147) Deflorian, F.; Rossi, S.; Scrinzi, E. Self-healing supramolecular polyurethane coatings: Preliminary study of the corrosion protective properties. *Corros. Eng. Sci. Techn.* **2013**, *48*, 147–154.
- (148) Wang, X.; Liu, F.; Zheng, X.; Sun, J. Water-enabled self-healing of polyelectrolyte multilayer coatings. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11378–11381.
- (149) Merindol, R.; Diabang, S.; Felix, O.; Roland, T.; Gauthier, C.; Decher, G. Bio-inspired multiproperty materials: Strong, self-healing, and transparent artificial wood nanostructures. *ACS nano* **2015**, *9*, 1127–1136.
- (150) Wang, Y.; Liu, X.; Li, S.; Li, T.; Song, Y.; Li, Z.; Zhang, W.; Sun, J. Transparent, Healable Elastomers with High Mechanical Strength and Elasticity Derived from Hydrogen-Bonded Polymer Complexes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 29120–29129.
- (151) Xiang, Z.; Zhang, L.; Yuan, T.; Li, Y.; Sun, J. Healability Demonstrates Enhanced Shape-Recovery of Graphene-Oxide-Reinforced Shape-Memory Polymeric Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 2897–2906.
- (152) Ahn, B. K.; Lee, D. W.; Israelachvili, J. N.; Waite, J. H. Surface-initiated self-healing of polymers in aqueous media. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 867–872.
- (153) Delebecq, E.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. On the versatility of urethane/urea bonds: Reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 80–118.
- (154) Ubbelohde, A. R.; Gallagher, K. J. Acid-base effects in hydrogen bonds in crystals. *Acta Cryst* **1955**, *8*, 71–83.
- (155) Ichikawa, M. Hydrogen-bond geometry and its isotope effect in crystals with OHO bonds—revisited. *Journal of Molecular Structure* **2000**, *552*, 63–70.
- (156) Scheiner, S.; Čuma, M. Relative Stability of Hydrogen and Deuterium Bonds. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 1511–1521.
- (157) Filgueiras, J. G.; da Silva, U. B.; Paro, G.; d'Eurydice, M. N.; Cobo, M. F.; deAzevedo, E. R. Dipolar filtered magic-sandwich-echoes as a tool for probing molecular motions using time domain NMR. *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)* **2017**, *285*, 47–54.

## **6 Teilarbeiten der Dissertation**

In diesem Kapitel werden die eingereichten Teilarbeiten der Dissertation chronologisch vorgestellt. Jeder bereits veröffentlichten Arbeit wird eine Zusammenfassung auf Deutsch vorangestellt. Des Weiteren wird der Beitrag jedes Autors der jeweiligen Arbeiten deklariert.

# Arbeit 1

## „Moisture-Mediated Intrinsic Self-Healing of Modified Polyurethane Urea Polymers“

Anastassija Wittmer, Andreas Brinkmann, Volkmar Stenzel, Andreas Hartwig, Katharina Koschek

Journal: Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry (Wiley-Verlag)

Status: Akzeptiert am 19.11.2017

DOI: 10.1002/pola.28925

### Zusammenfassung

Die Synthese und Charakterisierung eines selbstheilenden Polyurethan-Harnstoff-Polymers mit unterschiedlichem Gehalt an 1-(2-Aminoethyl)imidazolidon (UDETA) wurde vorgestellt. Die Struktur-Eigenschaftsbeziehung der Polymere kann durch den UDETA-Gehalt und die relative Luftfeuchtigkeit beeinflusst werden. Die reversible Änderung der Materialeigenschaften, hervorgerufen über zwischenmolekulare Einlagerung von dispersem Wasser, konnte über Härtemessungen und Messungen der Glasübergangstemperatur gezeigt werden. Fourier-transformierte-Infrarot-(FT-IR)-Analysen zeigten, dass das Wasser als Weichmacher in dem Polymer fungiert und in der Lage ist, intermolekulare, unterschiedlich geartete Wasserstoffbrückenbindungen mit den Polymerketten auszubilden.

**Darstellung der Eigenleistung:** Alle intrinsisch selbstheilenden Polymere wurden von mir hergestellt und charakterisiert. Bei dieser Teilarbeit meiner Dissertation habe ich die Konzeptionierung der Versuche eigenständig durchgeführt, die Grundideen und deren Ausgestaltung beigesteuert und umgesetzt. Andreas Brinkmann, Dr. Volkmar Stenzel, Prof. Dr. Andreas Hartwig und Dr. Katharina Koschek haben bei dieser Teilarbeit beratend mitgewirkt und Korrekturarbeiten durchgeführt. Prof. Dr. Andreas Hartwig hat mich bei der Auswertung der FT-IR-Messungen beratend unterstützt.

## Moisture-Mediated Intrinsic Self-Healing of Modified Polyurethane Urea Polymers

Anastassija Wittmer,<sup>1,2</sup> Andreas Brinkmann,<sup>1</sup> Volkmar Stenzel,<sup>1</sup> Andreas Hartwig,<sup>1,2</sup>  
Katharina Koschek <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials, IFAM, Wiener Straße 12, Bremen 28359, Germany

<sup>2</sup>Chemical Department, University of Bremen, Leobener Str, Bremen D-28359, Germany

Correspondence to: K. Koschek (E-mail: Katharina.koschek@ifam.fraunhofer.de)

Received 25 August 2017; accepted 19 November 2017; published online 7 December 2017

DOI: 10.1002/pola.28925

**ABSTRACT:** Functional materials having the ability to self-heal cracks or scratches after damage are of great interest for a huge scope of applications. Herein, we report a self-healing polyurethane urea-based material with implemented 1-(2-aminoethyl) imidazolidone (UETA) as a chain terminating molecule and for hydrogen bond network formation. Both, UETA content and moisture affected the self-healing process. The reversible change in the materials properties was proven by detailed analyses of hardness and thermomechanical behavior in dependence of the water uptake of the samples. FT-IR

analysis revealed that water is able to act as a plasticizer interrupting hydrogen bonding interactions within the polymer network and thus, influencing glass transition temperature and hardness of the samples. © 2017 Wiley Periodicals, Inc. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2018**, *56*, 537–548

**KEYWORDS:** hydrogen bonds; intrinsic healing; materials chemistry; moisture; polymers; polyurethane-urea; stimuli-sensitive polymers; supramolecular chemistry

**INTRODUCTION** Aging processes and mechanical stress on polymers lead to the formation of microcracks, which end up in premature material failures, additional replacement costs, and safety risks. In recent years, extensive research was carried out for materials that can self-heal after crack formation to prolong service-life of the polymeric devices.

Two concepts exist—extrinsic and intrinsic self-healing. In the extrinsic healing system, healing agents embedded in, for example, microcapsules<sup>1–9</sup> or hollow-fibres<sup>10,11</sup> are released after crack formation. This self-healing process is limited to only one healing event. The intrinsic self-healing is based on reversible covalent<sup>12–15</sup> or noncovalent supramolecular interactions<sup>16</sup> such as  $\pi$ - $\pi$ -interactions<sup>17,18</sup> or hydrogen bonding<sup>19–24</sup> and takes place autonomously or with an external trigger like heat<sup>25</sup> or pressure.<sup>20,26,27</sup>

Polymers with urethane and urea units are well known as materials with stimuli responsive and self-healing properties.<sup>28–34</sup> The self-healing efficiency based on supramolecular interactions depends strongly on the urea group density, the molecular weight of the polyurethane urea, and the crosslinking density. Best self-healing performance in a supramolecular polyurethane system was observed for short polymer chain as

a sufficient diffusion and chain mobility are advantageous.<sup>28</sup> Leibler and coworkers pursued a similar approach dealing with a supramolecular polymeric system consisting of urea moieties enabling hydrogen bonding.<sup>20</sup> To realize autonomous self-healing due to the permeation of polymeric chains and entanglements at room temperature, a dodecane plasticizer was added to increase the polymer chain mobility. However, plasticizers have an impact on the properties of the material such as crystallinity and glass transition temperature ( $T_g$ ).<sup>35</sup> Against this background, the presence of a plasticizer solely during a self-healing process would be preferable. This could be accomplished with water molecules acting as plasticizer in polymers and being introduced when required. Water absorbed in polymeric matrixes shows different thermodynamic properties compared with molecular bulk water<sup>36–39</sup> and can be present in three different states: (i) bound to the polymeric chain (non-freezable below  $-100$  °C); (ii) weakly bound water (freezable); (iii) free water (bulk, freezable).<sup>39–41</sup> In polymeric networks based on supramolecular interactions, water lowers the network density causing a plasticization effect by increasing molecular dynamics of hydrogen bonding processes.

The application of moisture as a plasticizer in self-healing systems based on supramolecular forces has been described

Additional Supporting Information may be found in the online version of this article.

© 2017 Wiley Periodicals, Inc.

## Arbeit 2

### „Stimuli-responsive polyurethane-urea polymer for protective coatings and dampening material“

Anastassija Wittmer, Andreas Brinkmann, Volkmar Stenzel, Katharina Koschek

Journal: Journal of Coatings Technology and Research (Springer-Verlag)

Status: Akzeptiert am 10.08.2018

DOI: 10.1007/s11998-018-0114-z

### Zusammenfassung

Die Synthese eines selbstheilenden Polyurethan-Polyharnstoff-Polymers mit 1-(2-Aminoethyl)imidazolidon UDETA wurde vorgestellt. Der Selbstheilungsvorgang kann über erhöhte Luftfeuchtigkeit (23 °C, 90 % r. F.) und Temperatur (80-200 °C) initiiert werden. Kalorimetrische und Fourier-transformierte-Infrarot-spektroskopische-Analysen (FT-IR) wurden zur Untersuchung des Selbstheilungsmechanismus durchgeführt. Das durch die Luftfeuchtigkeit absorbierte Wasser ist in der Lage, die zwischenmolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zu stören, und dies führt zu einer Absenkung der physikalischen Netzwerkdicke und zu einer sinkenden Glasübergangstemperatur. Es konnte gezeigt werden, dass bei erhöhter Temperatur größere Beschädigungen geheilt werden können. Die selbstheilende Beschichtung konnte des Weiteren ihre schützenden Eigenschaften bei einem Salzsprühtest zeigen. Neben der Selbstheilung konnten dämpfende Eigenschaften des Materials über (Temperatur)-modulierte dynamisch mechanische Analysen (MDSC) nachgewiesen werden.

**Darstellung der Eigenleistung:** Alle intrinsisch selbstheilenden Polymere als Schutzbeschichtung oder Dämpfungsmaterial wurden von mir hergestellt und charakterisiert. Bei dieser Teilarbeit habe ich die Konzeptionierung der Versuche eigenständig durchgeführt, die Grundideen und deren Ausgestaltung beigesteuert und umgesetzt. Andreas Brinkmann, Dr. Volkmar Stenzel und Dr. Katharina Koschek haben bei dieser Teilarbeit beratend mitgewirkt und Korrekturarbeiten durchgeführt.

## Stimuli-responsive polyurethane-urea polymer for protective coatings and dampening material

Anastassija Wittmer, Andreas Brinkmann, Volkmar Stenzel, Katharina Koschek 

© American Coatings Association 2018

**Abstract** Intrinsic self-healing coatings have been drawing more and more attention over recent years. A self-healing coating that is able to maintain its original appearance and performance after damage is attractive for a huge scope of applications. This article reports the synthesis of a polyurethane-urea coating with 1-(2-aminoethyl)-imidazolidin-2-one (UDETA) units showing temperature- and moisture-triggered self-healing. Calorimetric and spectroscopic analyses give insight into the self-healing mechanism showing that the absorbed water is able to disturb inter- and intramolecular hydrogen bonds of the polymer chains and decrease the glass transition temperature of the polymer. Temperature-mediated self-healing can be performed from 80 up to 200°C. Aside from self-healing, the molecular dynamics in the polyurethane-urea polymer prove to be beneficial for damping applications as confirmed by dynamic mechanical analysis. Thus, the polymer system features properties that are useful for two different applications, namely in coatings with self-healing and corrosion protective properties and in dampening materials.

**Keywords** Self-healing, Stimuli-responsive, Coatings, Corrosion, Damping, Smart material

---

A. Wittmer, A. Brinkmann, V. Stenzel,  
K. Koschek (✉)  
Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and  
Advanced Materials IFAM, Wiener Straße 12, 28359  
Bremen, Germany  
e-mail: [katharina.koschek@ifam.fraunhofer.de](mailto:katharina.koschek@ifam.fraunhofer.de)

V. Stenzel  
e-mail: [volkmar.stenzel@ifam.fraunhofer.de](mailto:volkmar.stenzel@ifam.fraunhofer.de)

A. Wittmer  
Chemical Department, University of Bremen, Leobener  
Str., 28359 Bremen, Germany

### Introduction

Coatings are extensively used for a huge scope of applications in order to maintain aesthetic appearance and to preserve the function and the value of a coated substrate. Mechanical stress and thermal fatigue cause microcrack formation in the polymer film disabling the protection of the substrate from environmental exposure. This leads to a reduction in the service life of the coated component. Self-healing materials could overcome this problem providing longer durability of coatings. In view of the above circumstances, the interest for self-healing materials is growing as they would be suitable for a huge scope of application, e.g., in automotive, aerospace or electronics.

Novel self-healing coatings are also important with respect to corrosion protection, which is vitally important for a huge scope of applications, e.g., marine vessels and offshore installations, onshore and offshore pipelines, heavy corrosion protection and automotive.<sup>1</sup> NACE International initiated the study “International Measures of Prevention, Application and Economics of Corrosion Technology (IMPACT)” and estimated the global costs caused by corrosion to be US\$2.5 trillion. This corresponds to 3.4% of the global Gross Domestic Product (GDP) (2013).<sup>2</sup>

Basically, self-healing is accompanied by flexible macroscopic and molecular rearrangements within the material which facilitate the dissipation of noise and stress. Thus, the implementation as damping material in aircraft, automobile, workboats or yachts represents another attractive application for self-healing polymers. Besides the reduction in noise, the damping material should entail low weight and elongation of service life.<sup>3</sup> Therefore, the combination of damping with self-healing is desirable as vibrations do not only generate sound but also microcracks within the material that can be responsible for fatigue and mechanical failure.<sup>4</sup> An appropriate self-healing polymer would

## Arbeit 3

### „Moisture-Mediated Self-Healing Kinetics and Molecular Dynamics in Modified Polyurethane Urea Polymers“

Anastassija Wittmer, Renate Wellen, Kay Saalwächter, Katharina Koschek

Journal: Polymer (Elsevier)  
Status: Akzeptiert am 22.07.2018  
DOI: 10.1016/j.polymer.2018.07.059

### Zusammenfassung

Das in **Arbeit 1** bereits charakterisierte Polyurethan-Polyharnstoff-Polymer wurde verwendet und weiterführend untersucht. Eine Selbstheilung konnte nach kovalentem Einbau von 1-(2-Aminoethyl)imidazolidon (UDETA) in das Polymernetzwerk beobachtet werden. Unterschiedliche Anteile an dem Kettenabbruchreagenz UDETA bestimmen die Netzwerkdichte und die Affinität des Polymers zu dispers im Polymer verteiltem und über Wasserstoffbrücken mit den Polymerketten gebundenem Wasser. Dieses Wasser ist in der Lage, die Mikrostruktur und die Homogenität im Polymer zu beeinflussen, sodass es luftfeuchtigkeitsabhängig zu einer Änderung der mobilen und rigiden Fraktionen im Polymer kommt. Dieser Sachverhalt wurde mittels *Time Domain*-Kernresonanzspektroskopie (TD-NMR) näher untersucht. Für den mobilen Anteil des Polymers konnte in Verbindung mit Selbstheilungskinetikmessungen ein Selbstheilungsschwellwert definiert werden, bei dem eine Selbstheilung bei diesem Polymersystem erwartet werden kann. (Temperatur)-modulierte Dynamische Differenzkalorimetrie-Untersuchungen (MDSC) der Polymere bestätigten das Vorhandensein einer dynamischen Inhomogenität innerhalb der Polymere.

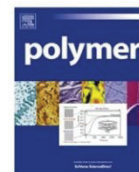
**Darstellung der Eigenleistung:** Alle intrinsisch selbstheilenden Polymere wurden von mir hergestellt und charakterisiert. Bei dieser Teilarbeit habe ich die Konzeptionierung der Versuche eigenständig durchgeführt, die Grundideen und deren Ausgestaltung beigesteuert und umgesetzt. Prof. Dr. Kay Saalwächter hat mir das TD-NMR-Messgerät zur Verfügung gestellt und mich bei der Auswertung der Messergebnisse unterstützt. Prof. Dr. Renate Wellen hat bei der Auswertung der MDSC-Messungen beratend mitgewirkt. Dr. Katharina Koschek und Prof. Dr. Kay Saalwächter haben bei dieser Teilarbeit Korrekturarbeiten durchgeführt.





Contents lists available at ScienceDirect

Polymer

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/polymer](http://www.elsevier.com/locate/polymer)

## Moisture-mediated self-healing kinetics and molecular dynamics in modified polyurethane urea polymers



Anastassija Wittmer<sup>a, b</sup>, Renate Wellen<sup>a</sup>, Kay Saalwächter<sup>c, \*</sup>, Katharina Koschek<sup>a, \*\*</sup>

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

<sup>b</sup> University of Bremen, Chemical Department, Leobener Str., D-28359, Bremen, Germany

<sup>c</sup> Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, Institut für Physik - NMR, Betty-Heimann-Str. 7, D-06120, Halle (Saale), Germany

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 24 May 2018

Received in revised form

18 July 2018

Accepted 22 July 2018

Available online 23 July 2018

#### Keywords:

Intrinsic self-healing

Hydrogen bonds

Self-healing kinetics

### ABSTRACT

Self-healing materials offer the ability to repair cracks within a polymeric material of molecular, micro- and macroscopic scale. The previously reported polyurethane urea (PUU) polymer with a high number of associative hydrogen bonding moieties was prepared containing 1-(2-aminoethyl) imidazolidone (UDETA). This chain terminating molecule defines the network density of the polymer and the affinity to water. Self-healing was observed if samples were exposed to moisture at room temperature. The reversible changes of the glass transition temperature  $T_g$  caused by variations in moisture, as well as the healing kinetics based upon visual crack disappearance and image grey scale analysis at different relative humidities, were examined in detail. Water is able to change the polymers microstructure and morphology leading to an increase of a mobile fraction (MF) within the polymer network structure. Self-healing kinetic studies proved that exposure to high relative humidity (23 °C, 73% RH) combined with a UDETA amount of 34 mol% facilitated higher molecular dynamics for a complete healing process. Combining the self-healing kinetic studies and dedicated time-domain NMR measurements, a MF threshold for efficient self-healing was defined. In addition, NMR results reported on the softening associated with  $T_g$ . MDSC experiments confirmed substantial dynamic inhomogeneities within the samples.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Stimuli responsive materials in the field of self-healing polymers experience exploding research interest within the last decades. Most conceptual developments include extrinsic and intrinsic healing strategies. Extrinsic healing materials contain liquid-fluid filled capsules [1–9] or hollow fibers [10–12] embedded in a polymer matrix. Intermittent stress loads or cutting of the material destroys the capsule or fiber material, leading to a release of the ingredients and resulting in crack closing by polymerization of the capsule/fiber content. Intrinsic self-healing strategies incorporate a supramolecular or polymeric network structure with a high amount of reversible covalent [13–22] and non-covalent linkages compromising  $\pi$ - $\pi$ -stacking [23], transition metal complexation

[24–27] and hydrogen bonding [28–39].

Leibler et al. developed an autonomous self-healing supramolecular rubber based on an oligomer bearing a high number of associative hydrogen bonds forming moieties [21]. One amine component in Leiblers work, namely 1-(2-aminoethyl) imidazolidone (UDETA), was also used in this work.

We have recently reported the synthesis and characterization of a self-healing polyurethane-urea (PUU) polymer containing different amounts of covalently fixed UDETA within the polymer network structure proving that moisture is crucial for the self-healing event [40]. The level of humidity and UDETA amount in the polymeric network has a reversible effect on the glass transition temperature and Shore D hardness of the material. Water is able to disturb inter- and intramolecular chain-chain hydrogen bonds within the polymer network, leading to a time dependent decrease in network density. The timescale of the self-healing event is dependent on the UDETA amount and the relative humidity. However, for a fundamental understanding of the healing mechanisms, self-healing kinetic and quantification studies are needed [41]. Regarding self-healing kinetics, experiments reported in the

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [kay.saalwaechter@physik.uni-halle.de](mailto:kay.saalwaechter@physik.uni-halle.de) (K. Saalwächter), [katharina.koschek@ifam.fraunhofer.de](mailto:katharina.koschek@ifam.fraunhofer.de) (K. Koschek).

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.07.059>

0032-3861/© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 7 Anhang

### Konferenzvorträge

A. Wittmer, A. Brinkmann, C. Schreiner, V. Stenzel, A. Hartwig (2015). Intrinsische Selbstheilung von Lacken. Gesellschaft Deutscher Chemiker GDCh-Lacktagung, Schwerin, Deutschland (16.09.-18.09.2015)

A. Wittmer, A. Brinkmann, C. Schreiner, V. Stenzel, A. Hartwig (2015). Intrinsische Selbstheilung von Lacken. Doktorandenseminar, Bremen, Deutschland (12.11.2015)

A. Wittmer, A. Brinkmann, C. Schreiner, V. Stenzel, A. Hartwig (2015). Intrinsische Selbstheilung von Lacken. DFO-Fachausschusssitzung, Herdecke, Deutschland (19.11.2015)

A. Wittmer, A. Brinkmann, C. Schreiner, V. Stenzel, A. Hartwig (2016). Intrinsic Self-Healing Coatings. European Technical Coatings Congress (ETCC), Birmingham, United Kingdom (25.05.-26.05.2016)

A. Wittmer, A. Brinkmann, C. Schreiner, V. Stenzel, A. Hartwig (2017). Intrinsic Self-Healing Coatings. Verband der Ingenieure des Lack- und Farbenfaches (VILF) NORD-Regionalversammlung, Achim, Deutschland (23.03.2017)

A. Wittmer, A. Brinkmann, C. Schreiner, V. Stenzel, A. Hartwig (2017). Intrinsic Self-Healing Coatings. European Coatings Congress (ECC), Nürnberg, Deutschland (02.04.-05.04.2017)

A. Wittmer, A. Brinkmann, C. Schreiner, V. Stenzel, A. Hartwig (2017). Intrinsische Selbstheilung von Lacken. Bremer Klebtage, Bremen, Deutschland (21.06.-22.06.2017 und 22.11.-23.11.2017)

A. Wittmer, A. Brinkmann, C. Schreiner, V. Stenzel, A. Hartwig (2017). Modified Polyurethane-Urea Materials with Moisture or Temperature Induced Self-Healing Properties. International Conference of Self-Healing Materials (ICSHM2017), Ludwigshafen, Deutschland (26.06.-28.06.2017)

## Posterpräsentation

A. Wittmer, T. Urbaniak, A. Hartwig, K. Koschek (2018). Better to Bend than to Break - Water as Driving Force for Self-Healing and Mouldability of Thermosetting Materials. Makromolekulares Kolloquium, Freiburg, Deutschland (21.02.-23.02.2018)

## Patente

A. Wittmer, C. Regula, V. Stenzel, R. Wilken, M. Gröninger (2017). Elektronische und elektrotechnische Baugruppe bzw. Bauteil mit selbstheilender Beschichtung mit elektrischer Isolationswirkung. Dokumenten Referenz-Nr.: 2017102618375700DE, eingereicht am 26.10.2017

A. Wittmer, V. Stenzel, C. Schreiner, A. Brinkmann (2017). Modifizierte Härterkomponente für ein Polymer mit selbstheilenden Eigenschaften. Dokumenten Referenz-Nr.: 2017102618421200DE, eingereicht am 26.10.2017

## Weitere Veröffentlichungen

V. Stenzel, C. Schreiner, A. Wittmer (2018). Self-repairing coatings – a realistic perspective? Hansa-Online (<https://www.hansa-online.de/2018/03/schiffstechnik/94755/>) (01.03.2018)

R. Hoer (2015), Lack soll künftig Kratzer selbst heilen - Chemiker tagen in Schwerin, dpa (<http://dpaq.de/H7oLj>) (16.09.2015)

I. Leithold, P. Hanuschke (2015), Bremer Lack-Erfindung lässt Kratzer verschwinden, Tageszeitung Weser Kurier, Bremen/Schwerin, Deutschland, S. 14 (17.09.2015)

Dpa (2015), Lack soll Kratzer selbst heilen, Ostsee-Zeitung, Schwerin/Bremen, Deutschland (17.09.2015) <http://www.ostsee-zeitung.de/Nachrichten/Wirtschaft/Lack-soll-Kratzer-selbst-heilen>

Dpa (2015), Lack soll künftig Kratzer selbst heilen, Tageszeitung Schweriner-Volkszeitung, Schwerin/Bremen, Deutschland, S. 15 (17.09.2015)



Anastasia  
Urbaniak

PERSÖNLICHE DATEN

Geboren: 10.08.1989 in  
Kamen an der Ob (Russland)  
Staatsangehörigkeit: Deutsch

0176 / 34 68 08 60  
anastasia.wittmer@  
gmail.com



BERUFLICHER WERDEGANG

- Seit 06/2018 **Mankiewicz Gebr. & Co**  
Trainee
- Seit 11/2014 **Fraunhofer-Institut für  
Fertigungstechnik und Angewandte  
Materialforschung (IFAM), Bremen**  
Anfertigung der Doktorarbeit
- 04/2014-09/2014 **BASF Coatings GmbH, Münster**  
Masterarbeit im Bereich neuartiger  
Lacksysteme für die Automobilserien-  
lackierung (Note: 1,27)
- 11/2013-03/2014 **BASF Coatings, Oldenburg**  
Forschungsarbeit mit dem Schwerpunkt:  
Wasserrfänger in Polyurethansystemen  
als Schaumbildungshemmer (Note: 1,0)
- 02/2013-05/2013 **A.N.Nesmeyanov Institute of  
Organoelement Compounds Russian  
Academy of Sciences (INEOS RAS),  
Moskau**  
Forschungspraktikum (Note: 1,0)
- 02/2011-10/2013 **Fraunhofer-Institut für  
Fertigungstechnik und Angewandte  
Materialforschung (IFAM), Bremen**  
Wissenschaftliche Hilfskraft



AUSBILDUNG

- Seit 11/2014 **Doktorandin**  
Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik  
und Angewandte Materialforschung  
(IFAM), Bremen
- 10/2012-11/2014 **Master of Science in Chemie  
(Note: 1,1)**  
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
- 10/2009-08/2012 **Bachelor of Science in Chemie (Note:  
2,1)**  
Universität Bremen
- 08/2007-07/2009 **Abitur**  
Otto Hahn Gymnasium Geesthacht



AUSZEICHNUNGEN & ZERTIFIKATE

Anastasia Urbaniak

- 2018 **Posterpreis**  
Makromolekulares Kolloquium 2018,  
Freiburg
- 2016 **Geprüfte Projektmanagerin**  
**Wirtschaftschemie GDCh**
- 2016 **FATIPEC Award for a young scientist**  
European Technical Coatings Congress  
2016, Birmingham, UK
- 2015 **GDCh-Lacktagungspreis**  
79. Tagung der Gesellschaft Deutscher  
Chemiker, Schwerin
- 2014 **Fraunhofer Talenta start**  
Promotionsstipendium
- 2013 **Stipendium DAAD**  
Stipendium für ein Auslandsforschungs-  
praktikum in Moskau



**INTERESSEN & HOBBYS**

- Sprachen
- Deutsch:
  - Russisch:
  - Englisch:
  - Französisch:
- Hobbies
- Volleyball, Backen, Lesen, Fotografie