

Abstract

The overall objective of this thesis is the development of amorphous elastic model-ionomers with self-healing properties. Ionomeric polymers that are only crosslinked by reversible bonds are recently shown to be of potential for intrinsic self-healing concepts of flexible polymeric materials. A fundamental understanding of the generic principles of their structure-property-correlations with focus on their self-healing behavior is necessary to control their properties for future applications.

The thesis focuses on three series of model ionomers with different counterions (Na^+ , Zn^{2+} and Co^{2+}) and a varying ionic content between 0.5-10 mol%. All synthesized polymers are structurally analyzed by NMR, FTIR and selected samples by SAXS. Their dynamic mechanical and thermal properties are characterized by rheology, tensile tests and DSC. The results indicate a good correspondence of the estimated cluster size and density with the calculated effective crosslink density of the ionomers. For ionic contents higher than 5 mol% a sharp increase of the ionic transition temperature can be observed. The self-healing process of the model ionomers are determined by using different set-ups and conditions. Ionomers with ~5 mol% ionic content showed good healing properties at 80°C after 30min. Additionally, the healing kinetics are studied for cobalt-ionomer-coatings (~6 mol%) and their relaxation times are connected to their self-healing ability. The supramolecular relaxation time is the limiting factor for the healing kinetic, which correlates with the scratch-healing ability. Coated materials with a supramolecular relaxation time in the range of $10\text{s} < \tau_B < 100\text{s}$ revealed good self-healing behavior and good mechanical properties.

A promising extension of the model system is validated in the form of magnetic composites based on ionomeric elastomers with thermoresponsive behavior. In a systematic study, the heat dissipation in an oscillating electromagnetic field (OEMF) of different magnetic composites is investigated. Selected composites were used to evaluate the self-healing ability of these materials by tensile tests. Very small filler fractions (~0.05 vol%) of cubic magnetite particles are needed to reach T_i (~70°C) of the used ionomers after 15min by treating the samples under OEMF. This activates and stimulates the self-healing process insight of the materials leading to a fast and effective restoration of the original mechanical properties.

The generic principle to employ ionomeric bonds for the realization of self-healing elastomers is investigated on the base of a well-defined model system, which can be extended by the incorporation of magnetic nanoparticles leading to a fast and effective self-healing behavior.

Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von amorphen, elastischen Modell-Ionomeren mit selbstheilenden Eigenschaften. Reversible ionische Bindungen besitzen Potential für intrinsische Selbstheilungskonzepte flexibler Polymermaterialien. Ein grundlegendes Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Ionomeren in Bezug auf ihre Selbstheilung ist daher nötig, um diese für zukünftige Anwendungen anpassen zu können.

Die Arbeit fokussiert sich auf drei Reihen der Modell-Ionomere mit unterschiedlichen Gegenionen (Na^+ , Zn^{2+} und Co^{2+}) und ionischen Anteilen zwischen 0,5-10 mol%. Alle hergestellten Polymere werden strukturell durch NMR, FTIR und ausgewählte Proben mit SAXS analysiert. Ihre dynamisch mechanischen und thermischen Eigenschaften werden mittels Rheologie, Zug-Dehnung und DSC charakterisiert. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung der berechneten Aggregatgrößen und Dichten mit den mittleren Molmassen zwischen zwei Vernetzungsstellen. Für Copolymere mit einem ionischen Anteil oberhalb von 5 mol% wird zudem ein steiler Anstieg der ionischen Übergangstemperatur beobachtet. Die Selbstheilungseigenschaften werden unter verschiedenen Heilungsbedingungen mit verschiedenen Setups ermittelt. Ionomere mit ~5 mol% Ionengehalt zeigen hierbei ein gutes Heilungsverhalten nach 30min bei 80°C. Zusätzlich wird die Heilungskinetik von cobalthaltigen Ionomeren (~6 mol%) in Beschichtungen analysiert und mit den Relaxationszeiten ihrer Selbstheilung verknüpft. Die supramolekulare Relaxationszeit ist dabei der limitierende Faktor und kann mit dem Selbstheilungsverhalten von Kratzern in Verbindung gebracht werden. Materialien mit einer Relaxationszeit zwischen $10\text{s} < \tau_B < 100\text{s}$, zeigen eine gute Heilung mit guten mechanischen Eigenschaften der Oberflächenbeschichtungen.

Eine aussichtsreiche Erweiterung stellt die Synthese und Charakterisierung von magnetischen Kompositen auf Basis von Zink-Ionomeren und magnetischen Nanopartikeln (MNPs) dar. In einer systematischen Studie werden die Heizleistungen im oszillierenden elektromagnetischen Feld (OEMF) verschiedener Komposite analysiert. Ausgewählte Komposite werden für die Ermittlung der selbstheilenden Eigenschaften verwendet. Sehr geringe Mengen (~0,05 vol%) von kubischen MNPs reichen aus um die ionische Übergangstemperatur T_i (~70°C) nach 15min zu übersteigen, was den Selbstheilungsprozess aktiviert und stimuliert.

Das Modell-System verdeutlicht die grundlegenden Prinzipien, ionische Bindungen für die Entwicklung selbstheilender Elastomere zu verwenden. Eine Erweiterung des Konzepts mit MNPs führt zu magnetischen Kompositen mit einer schnellen und effektiven Selbstheilung.