

Entwicklung formstabiler Phasenwechselmaterialien auf Basis von Styrolcopolymeren



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

Dissertation

Von

Ralf Rickert

Erstgutachter:

Prof. Dr. Matthias Rehahn

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Rudolf Pfaendner

Darmstadt 2023

Tag der Einreichung: 26. Oktober 2023

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2023

Rickert, Ralf: Entwicklung formstabiler Phasenwechselmaterialien auf Basis von Styrolcopolymeren
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2024

URN:nbn:de:tuda-tuprints-266979

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2023

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn und Herrn Dr. Frank Schönberger am Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit in Darmstadt vom 15.01.2018 bis zum 14.01.2021 durchgeführt

Danksagung:

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn für die Betreuung und Unterstützung bei der Anfertigung dieser Promotion bedanken.

Besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. Frank Schönberger für die hervorragende Betreuung in den letzten Jahren bedanken. Die fachlichen Diskussionen zusammen mit Herrn Dr. Roland Klein haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ebenso möchte ich mich bei Prof. Dr. Rudolf Pfaendner für die Möglichkeit, meine Promotion am Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit durchzuführen, bedanken.

Für die fachliche Unterstützung möchte ich mich ebenso bei den Herren Dr. Frank Malz, Dr. Matthias Wittemann und Dr. Bernd Steinhoff bedanken.

Ein großer Dank gilt Eleni Tzeiranidou und Tamer Aydin für die praktische Unterstützung.

Für die gute und kollegiale Zusammenarbeit möchte ich mich bei den Herren, Wilfried Kolodziej und Marzoogi Gholamreza bedanken.

Auch bei meinen Doktorandenkollegen am Fraunhofer Institut, Frau Kim Garth, Frau Daniela Goedderz, Herrn Lais Weber, Herrn David Kot, Herrn Nico Apel, und meinem Bürokollegen Herrn Jacob Sag möchte ich mich für die moralische und fachliche Unterstützung bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinem Bruder und besonders meinen Eltern, die immer an mich geglaubt haben und mich stets unterstützen. Ohne sie wäre ich im Leben nie so weit gekommen.

Teile dieser Arbeit sind schon veröffentlicht:

- [1] Ralf Rickert, Roland Klein and Frank Schönberger, *Form-Stable Phase Change Materials Based on SEBS and Paraffin: Influence of Molecular Parameters of Styrene-*b*-(Ethylene-co-Butylene)-*b*-Styrene on Shape Stability and Retention Behaviour*. Materials, 2020

Inhaltsverzeichnis:

Danksagung:	3
1 Einleitung	8
2 Stand der Technik	9
2.1 Thermische Energiespeicher	9
2.1.1 Thermische Energiespeicher auf Basis chemischer Reaktionen	9
2.1.2 Thermische Energiespeicher auf Basis sensibler Wärme	11
2.1.3 Thermische Energiespeicher auf Basis latenter Wärme	12
2.1.4 n-Alkane	14
2.1.5 Fettsäuren	16
2.1.6 Polyethylenglykol	17
2.1.7 Salzhydrate	18
2.2 n-Alkane und ihre Kristallstrukturen	19
2.3 Binäre und Trinäre n-Alkanlegierungen	23
2.4 Methoden zur Immobilisierung von Phasenwechselmaterialien	25
2.4.1 Verkapselung	25
2.4.2 Mikroverkapselung	26
2.4.3 Fest-Fest Phasenwechselmaterialien	26
2.4.4 Formstabilisierung	27
2.5 Fazit der theoretischen Grundlagen	35
3 Motivation und Zielsetzung	37
4 Ergebnisse und Diskussion	38
4.1 SEBS als Matrixmaterial	38
4.1.1 Chemische Struktur von SEBS	38
4.1.2 Thermische Stabilität und Enthalpie von SEBS/n-Hexadecan Compositen	39
4.1.3 Formstabilität verschiedener SEBS-Typen mit n-Hexadecan in Abhängigkeit der Temperatur	45
4.1.4 Formstabilität verschiedener n-Alkane und SEBS in Abhängigkeit der Temperatur	53
4.1.5 Langzeitstabilität von n-Hexadecan in SEBS	56
4.1.6 Zyklenstabilität von n-Hexadecan in SEBS	58
4.1.7 Gel-Sol-Analyse des SEBS/n-Hexadecan mittels ¹ H-NMR	59
4.1.8 Strukturanalyse der SEBS/n-Hexadecan Phasen mittels Kleinwinkel-Laserlichtstreuung	64
4.2 SEEPS als Matrixsystem	69
4.2.1 Chemische Struktur von MSEEPS im Vergleich zu SEEPS	69
4.2.2 Formstabilität von SEEPS und unvernetztem MSEEPS in n-Hexadecan	71
4.3 Vernetztes MSEEPS mit variiertem Initiatorgehalt	73
4.3.1 Einfluss der Initiatorkonzentration auf die Formstabilität von MSEEPS/n-Hexadecan	73
4.3.2 Thermische Stabilität und Enthalpie in Abhängigkeit der Initiatorkonzentration in MSEEPS/n-Hexadecan	75
4.3.3 Einfluss der Initiatorkonzentration auf Vernetzungsgrad	78
4.3.4 Einfluss der Initiatorkonzentration auf die Kristallisations- und Schmelzenthalpie	80
4.3.5 Einfluss der Initiatorkonzentration auf die Langzeitstabilität	82
4.3.6 Einfluss der Initiatorkonzentration auf die Zyklenstabilität	84
4.3.7 Analyse von Nebenreaktionen zwischen Initiator und n-Hexadecan mittels GC-MS Analysen	85

4.3.8	Analyse von Nebenreaktionen zwischen Initiator und n-Hexadecan mittels ^1H - und ^{13}C -NMR	90
5	Zusammenfassung und Ausblick	94
6	Experimentalteil	97
6.1	Materialien	97
6.2	Probenpräparation	98
6.2.1	SEBS/Paraffin Composite	98
6.2.2	SEEPS/Paraffin Composite	98
6.2.3	MSEEPS/Paraffin Composite	98
6.3	Analyseverfahren	99
6.3.1	Gelpermeationschromatographie	99
6.3.2	NMR-Spektroskopie	99
6.3.3	Dynamische Differenzkalorimetrie	100
6.3.4	Thermogravimetrische Analyse	100
6.3.5	Rheologie	100
6.3.6	Lichtstreuung	100
6.3.7	Extraktionstest	101
6.3.8	Retention	101
6.3.9	Statischer Retentionstest	102
6.3.10	Dynamischer Retentionstest	102
7	Abbildungsverzeichnis	103
8	Tabellenverzeichnis	106
9	Literatur	107

Abkürzungsverzeichnis

BCUP	Di-tert butyl cumyl peroxid
CA	Caprinsäure
CDA	Cellulose Diacetat
CDCl ₃	deutერიertes Chloroform
DBPH	2,5-Dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)-hexane
DMHD	2,5-dimethylhexane-2,5-diol
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DTBP	Di-tert butyl Peroxid
E/B	Ethylen-co-Butylen
E/P	Ethylen/Propylen
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien Kautschuk
FSPCM	Formstabilisiertes Phasenwechselmaterial
GC	Gaschromatographie
HDPE	Polyethylen hoher Dichte
LA	Laurinsäure
LALLS	low angle laserlight scattering
LDPE	Polyethylen niedriger Dichte
LLDPE	Lineares Polyethylen niedriger Dichte
MDI	4,4'-diphenylmethan diisocyanat
min	Minute
MS	Siehe Massenspektroskopie
MSEEPS	SEEPS mit Polymethylstyrol
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NPG	Neopentylglycol
PCM	Phasenwechselmaterial, Phasenwechselmaterial
PE	Pentaerythritol, Polyethylen
PETTBH	pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate)
PMMA	Polymethylmetacrylat
PMS	Polymethylstyrol
PP	Polypropylen
PPy	Polypyrol, Polypyrrrol
PU	Polyurethan
PVA	Polyvinylacetat
PVC	Polyvinylchlorid
RT	Raumtemperatur
SBS	Styrol-b-Butadien-b-Styrol
SEBS	Styrol-b-ethylen-co-butylen-b-styrol
SSPCM	solid-solid PCM
TAT	2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazine
TES	Thermische Energiespeicher
TGA	Thermogravimetrische Analyse
w.z.B.	wie zum Beispiel

1 Einleitung

Der fortlaufende Verbrauch fossiler Brennstoffe führt zu einem kontinuierlichen Anstieg der Treibhausgasemissionen, die als Hauptursache für die globale Erwärmung verantwortlich sind [1–3]. Energie muss nachhaltiger erzeugt werden, um den daraus resultierenden Klimawandel zu stoppen [4–6]. Daher ist die Entwicklung neuartiger und intelligenter Technologien und Lösungen zur Speicherung von Wärmeenergie mit dem Ziel, die vorhandene Energie effizienter zu nutzen, ein zentraler Bestandteil der heutigen Forschung [6].

Thermische Energiespeicher (TES) sind in der Lage, große Mengen an Wärmeenergie zu speichern und bei Bedarf wieder freizusetzen. Dadurch schließen Sie die Lücke zwischen Energiebedarf und -angebot [7, 8]. Phasenwechselmaterialien (PCM) sind dabei eine der vielversprechendsten Techniken zur Speicherung von Wärmeenergie und werden bereits unter anderem für die Klimatisierung von Gebäuden eingesetzt [9, 10].

Einer der Hauptgründe für die große Energiedichte von PCM ist die Eigenschaft, nicht nur sensible Wärmeenergie durch Temperaturerhöhung, sondern vor allem latente Wärmeenergie, meist durch Phasenänderung, speichern zu können [11, 12]. Die Phasenänderungen können in den Formen fest-fest, fest-flüssig, flüssig-gasförmig und fest-gasförmig auftreten [12]. Für eine Phasenänderung in den gasförmigen Aggregatzustand kann die größte spezifische Enthalpieänderung (Δh_v) erreicht werden. Aufgrund der großen Volumenänderung ist sie jedoch nicht effektiv nutzbar. Für eine optimale Energiedichte und einen effektiven Einsatz werden PCM mit einem fest-flüssig-Phasenübergang gewählt. Zur kontinuierlichen Nutzung wird die flüssige Phase immobilisiert [13]. Dies erfolgt durch die Verkapselung des PCM mit einer stabilen Hülle oder durch die Formstabilisierung mittels eines Matrixmaterials, welches das PCM auch im flüssigen Aggregatzustand in Form hält [14].

Weiterhin werden PCM in Automobilen angewendet. Dort sind vor allem Materialien mit geringer Dichte zu bevorzugen, um die zu bewegendende Gesamtmasse nicht unnötig zu erhöhen. Kunststoffe eignen sich aufgrund ihrer niedrigen Dichte im Verhältnis zu ihren guten mechanischen Eigenschaften sehr gut für den Einsatz in Automobilen [15, 16].

2 Stand der Technik

TES bestehen aus Systemen und Materialien die thermische Energie speichern und wieder freisetzen können [17]. Eingesetzt werden TES überwiegend für die Klimatisierung von Gebäuden und die Temperierung von Wasser.

2.1 Thermische Energiespeicher

Thermische Energiespeicher können in folgende drei Unterkategorien nach ihren Wirkmechanismen eingeteilt werden und basieren auf chemischen Reaktionen, sensibler Wärme und latenter Wärme [17, 18]. Beim Zuführen von Wärmeenergie erhöht sich bei sensiblen Wärmespeichern die Temperatur, wohingegen bei latenten Wärmespeichern und gleichbleibender Temperatur die Energie zu einem Phasenwechsel des Materials führt.

2.1.1 Thermische Energiespeicher auf Basis chemischer Reaktionen

Die chemischen Reaktionen können nochmals in reversible und nicht reversible chemische Energiespeicher unterteilt werden.

2.1.1.1 Chemisch irreversible Reaktionen

Als chemisch irreversible Reaktionen sind Reaktionen zu verstehen, die isoliert nicht umkehrbar sind, z. B. die Verbrennung bzw. Oxidation von fossilen Brennstoffen wie Wasserstoff, Methan, Heizöl, Kohle, Holz und Ethanol, siehe Tabelle 1 [19].

Tabelle 1 Allgemeine Brennstoffe und ihre spezifische Reaktionsenthalpie [19]

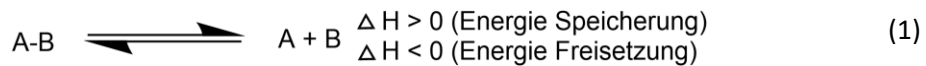
Brennstoff	Energiedichte (kJ/kg)
Wasserstoff	$125 \cdot 10^3$
Methan	$48 \cdot 10^3$
Heizöl	$39,6 \cdot 10^3$
Kohle	$29,9 \cdot 10^3$
Holz	$12,1 \cdot 10^3$
Ethanol	$21,6 \cdot 10^3$

Die hohe thermische Stabilität der oben genannten Reaktionsprodukte H_2O und CO_2 gegenüber den Edukten, Brennstoff und O_2 , macht den Verbrennungsprozess nahezu irreversibel. Die Verbrennungsprozesse laufen bei Temperaturen ab, die weit unter denen liegen, bei denen die

Produkte CO₂ und H₂O im thermodynamischen Gleichgewicht zu den Edukten wie Brennstoff und Sauerstoff stehen [19]. Eine Rückgewinnung ist daher nicht ohne weiteres realisierbar [19].

2.1.1.2 Thermische Energiespeicher auf Basis chemisch reversibler Reaktionen

Bei thermischen Energiespeichern durch reversible Reaktionen wird durch Zuführen von thermischer Energie aus dem Produkt (siehe Formel 1) wieder das Edukt zurückgewonnen.



Befindet sich das System im chemischen Gleichgewicht, so hängt die Verschiebung des Gleichgewichtes von der zugeführten oder entzogenen thermischen Energie ab [19]. Für eine chemische Reaktion im Gleichgewicht gilt:

$$\Delta H - T\Delta S = 0 \quad (2)$$

Daraus kann Formel 3 abgeleitet werden:

$$\Delta H = T \cdot \Delta S \quad (3)$$

Somit lässt sich erkennen, dass eine hohe Energiedichte nur durch eine hohe Reaktionsenthalpie (ΔH) bei hohen Temperaturen (T) oder mit großen Entropieänderungen (ΔS) stattfinden kann. Die Reaktionsenthalpie ist aufgrund der Einsatztemperatur limitiert [19, 20]. In Tabelle 2 sind einige Materialien für chemisch reversible thermische Energiespeicher mit den jeweiligen Reaktionstemperaturen und der entsprechenden Reaktionsenthalpie aufgeführt. Hierbei handelt es sich um die spezifische, auf Masse bezogene Reaktionsenthalpie Δh .

Tabelle 2 Reversible thermochemische Energiespeichersysteme [19]

Reaktionstyp	Beispiel	T (°C)	Δh (kJ/kg)
Dampfumwandlung von Methan	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	480-1195	6053
Dehydration	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	402-572	1415
	Zeolit/ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ Zeolit + H_2O	50-150	974-1370
Salz-Ammoniate	$\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$	32-100	745
Thermische Desoxygenierung	$4\text{KO}_2 \rightleftharpoons 2\text{K}_2\text{O} + 3\text{O}_2$	300-800	2148

Bei einer großen Entropieänderung geht meist eine der Komponenten in den gasförmigen Zustand über. Das führt zu einem erhöhten technischen Aufwand, um keine der Komponenten entweichen zu lassen.

2.1.2 Thermische Energiespeicher auf Basis sensibler Wärme

Neben der thermischen Energiespeicherung durch eine chemische Reaktion kann thermische Energie auch in Materialien gespeichert werden, ohne diese chemisch zu verändern, z. B. bei der sensiblen Wärme. Durch Zuführen von Wärmeenergie steigt bei sensiblen Wärmespeichern die Temperatur [21]. Die gespeicherte Energie kann in der Formel 4 ausgedrückt werden [7, 22, 23]:

$$Q = c_p \cdot m \cdot \Delta T \quad (4)$$

Dabei bezeichnet Q die Wärmeenergie, c_p die spezifische Wärmekapazität und ΔT die Temperaturänderung. Die spezifische Wärmekapazität (c_p) gibt an, wie viel Energie in einem kg des Materials bei einer Temperaturerhöhung um 1 °C gespeichert werden kann. Um eine maximale Wärmespeicherkapazität zu erreichen, müssen der Temperaturunterschied, die Masse des Speichermediums und die Wärmekapazität möglichst hoch sein. Da die Temperaturdifferenz und die Masse meist technisch begrenzt sind, ist die spezifische Wärmekapazität entscheidend [19, 24]. In Tabelle 3 sind die spezifische Wärmekapazitäten (c_p -Werte) unterschiedlicher Materialien aufgelistet [21].

Tabelle 3 Spezifische Wärmekapazitäten (c_p -Werte) von ausgewählten Materialien [19, 21, 24, 25]

Material	Spezifische Wärmekapazität (kJ/kgK)
Wasser	4,18
Aluminium	0,95
Kupfer	0,42
Eisen	0,47
Granit	0,89
Sandstein	0,71
Sand	0,8
Beton	0,75
Öl	2,1

Neben einer hohen Wärmekapazität müssen Materialien für den Einsatz von thermischer Energiespeicherung eine langlebige Zyklenstabilität aufweisen und kostengünstig sein [25]. Aus Tabelle 3 geht hervor, dass Wasser mit 4,2 kJ/kgK im Vergleich zu den anderen aufgeführten Materialien eine sehr hohe spezifische Wärmekapazität besitzt und sich daher für die thermische Energiespeicherung sehr gut eignet.

2.1.3 Thermische Energiespeicher auf Basis latenter Wärme

Neben der sensiblen Wärmespeicherung kann thermische Energie auch mittels latenter Wärme gespeichert werden [19, 26, 27]. Bei Energiezufuhr treten bei materialspezifischen Temperaturen Phasenübergänge auf, die zu einer Änderung der Enthalpie (ΔH), meist Schmelzenthalpie oder Verdampfungsenthalpie führen. Während der Phasenänderung bleibt die Temperatur trotz Energiezufuhr nahezu konstant [12]. So erfordert beispielsweise der Schmelzvorgang Schmelzenthalpie, die während des Kristallisierens wieder freigesetzt wird. Phasenübergänge in den gasförmigen Zustand besitzen höhere Enthalpieänderung als fest-fest oder fest-flüssig aufgrund der hohen Entropieänderung. Dies führt aber gleichzeitig zu enormen Volumen- oder Druckunterschieden [7; 29–32].

Im Vergleich von sensibler zu latenter Wärmespeicherung ist für die gravimetrische Energiedichte von 200 J/g eine Temperaturerhöhung um ca. 95 °C bei Öl und etwa 49 °C bei Wasser erforderlich. Wohingegen bei PCM mit einer spezifischen Schmelzenthalpie von 200 J/g die gleiche gravimetrische Energiedichte allein im Phasenwechsel von fest zu flüssig steckt. Die am häufigsten untersuchten PCMs sind fest-flüssig-PCMs, die in verschiedene Untergruppen, z. B. PEG, Fettsäuren, Paraffine, Salzhydrate und Zuckeralkohole unterteilt werden können und nachfolgend in Abbildung 1 und Tabelle

4 mit der entsprechenden spezifischen Schmelzenthalpie (Δh_{fus}) und Schmelztemperatur aufgeführt sind.

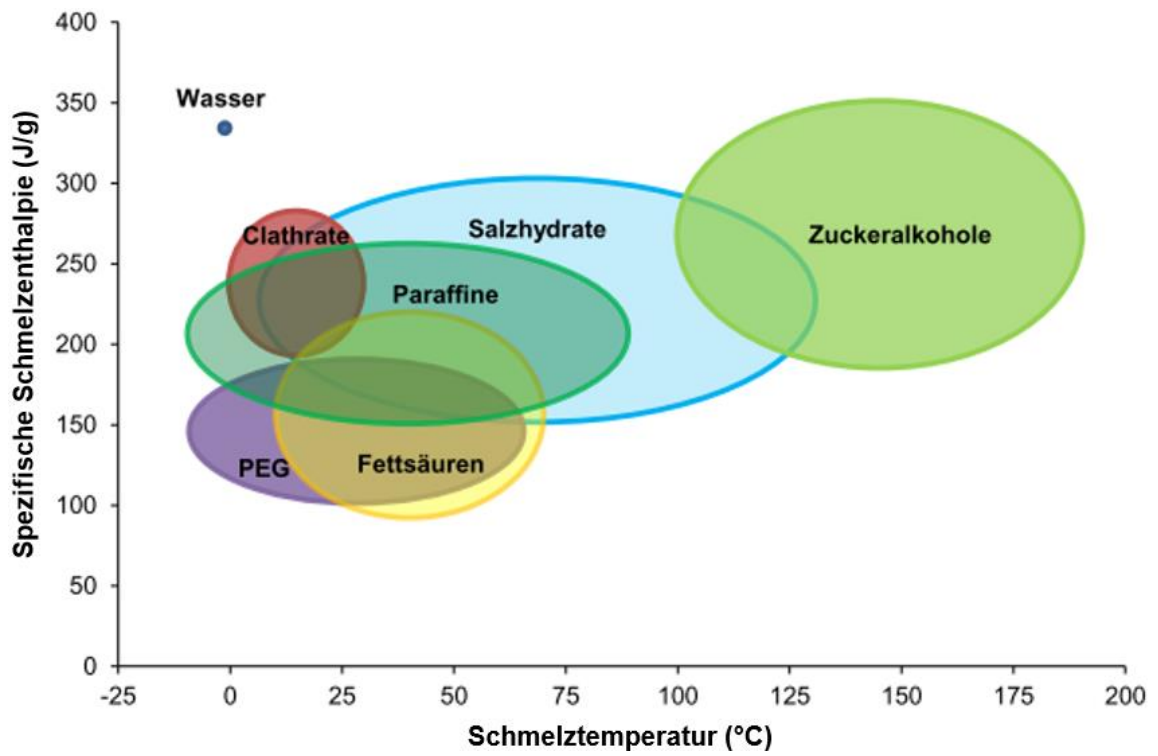


Abbildung 1 Einteilung der PCM-Gruppen in Abhängigkeit der Temperatur und spezifischen Schmelzenthalpie [33]

Tabelle 4 Übersicht typischer PCM-Materialien jeweiliger Schmelztemperaturen (T_s) und spezifischer Schmelzenthalpien (Δh_{fus})

PCM-Gruppe	Material	Schmelztemperatur (°C)	Spezifische Schmelzenthalpie (kJ/kg)	Quelle
Wasser	H ₂ O	0	330	[17, 34]
Paraffine	n-Tetradecan	6	230	[35]
	n-Pentadecan	10	205	[34]
	n-Hexadecan	16,7	237	[34]
	n-Octadecan	28	245	[36]
Fettsäure	Caprylsäure	16	148	[7, 37]
	Essigsäure	16,7	184	[38]
	Pentadecansäure	52,3	178	[34]
Polyethylenglycol	PEG2000	22	177	[30]
	PEG10000	62	191	[30]
	PEG20000	63	187	[30]
Salzhydrate	LiClO ₃ 3H ₂ O	8	253	[39]
	CaCl ₂ 6H ₂ O	29	191	[39]
	LiNO ₃ 3H ₂ O	30	296	[39]

Aus Tabelle 4 wird deutlich, dass H₂O im Vergleich zu anderen Materialien eine sehr hohe spezifische Schmelzenthalpie aufweist. Die Gruppe der Paraffine besitzt eine spezifische Schmelzenthalpie zwischen 205-245 kJ/kg bei einer Schmelztemperatur von -10 bis 80 °C. Fettsäuren und PEG zeigen dagegen eine spezifische Schmelzenthalpie von unter 200 kJ/kg. Salzhydrate weisen vereinzelt spezifische Schmelzenthalpien von knapp 300 kJ/kg auf. Die Paraffine, Fettsäuren und PEGs lassen sich zu den organischen, Salzhydrate, Salze und Metallen zu den anorganischen PCMs zusammenfassen [17, 25, 26, 37].

2.1.4 n-Alkane

n-Alkane sind gesättigte Kohlenwasserstoffe mit der allgemeinen Summenformel (C_nH_{2n+2}). Sie liegen von n = 5 bis n = 17 bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vor [40, 41], kurzkettige n-Alkane sind gasförmig und langkettige fest bzw. wachsartig [40]. n-Alkane weisen von Methan (n = 1, T_m = -182 °C) bis Eicosan (n = 20, T_m = 37 °C) einen breiten Bereich an unterschiedlichen Schmelztemperaturen auf [40]. Schmelz- und Verdampfungspunkt steigen mit der Anzahl an C-Atomen in der Kette [40]. Das resultiert aus intermolekularen Wechselwirkungen, den London-Kräften, die mit steigender

Kettenlänge zunehmen [42–44]. Paraffine, die bei Raumtemperatur gasförmig sind, sind in der Literatur nicht als PCM bekannt. Die Anwendung eines n-Alkans mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 37 °C (Körpertemperatur des Menschen) ist selten zu finden, da sie meist zur Klimatisierung von Gebäuden eingesetzt werden. Der Fokus liegt deshalb auf n-Alkanen mit 14 bis 20 C-Atomen. Die spezifische Schmelzenthalpien von n-Tetradecan und n-Eicosan liegen bei 227 bzw. 247 kJ/kg. Sie steigen ebenso wie die Schmelztemperatur mit zunehmenden Kettenlängen an. Ungeradzahlige Paraffine weisen dabei deutlich geringere Schmelzenthalpien als die jeweiligen geradzahligen Nachbarn auf [40, 45, 46]. Dieser Effekt liegt an einer Phasenumwandlung in der festen Phase und wird in Kapitel 2.3 näher beschrieben [36]. Paraffine sind aufgrund ihrer gesättigten Hauptkette sehr reaktionsträge und daher chemisch inert [28, 47]. Sie sind nicht korrosiv und geruchlos [47]. Eine Oxidation geht nur sehr langsam vonstatten. Auch nach mehreren tausend Zyklen behalten Paraffine ihre thermischen Eigenschaften ohne merklichen Verlust der Schmelzenthalpie und sind daher zyklenstabil [41]. Eine Entmischung wie bei Salzhydraten zeigt sich bei Paraffinen, welche homogene Stoffe sind, nicht [41]. Außerdem sind Paraffine kostengünstig und in großem Umfang verfügbar. Bei Betrachtung der spezifischen Schmelzenthalpie wird die geringe Dichte von Paraffinen von 0,77 g/cm³ im flüssigen und 0,88 g/cm³ im festen Aggregatzustand als Vorteil ausgelegt [18, 45]. Betrachtet man hingegen die volumenbezogene Enthalpie (Enthalpie/Volumen; kJ/m³) schneiden Paraffine im Vergleich zu anderen Stoffen, z. B. Salzhydrate schlechter ab [18, 37]. Ein signifikanter Nachteil von Paraffinen als PCM ist die geringe thermische Leitfähigkeit von etwa 0,2 W/mK, was zu Problemen bei hohen Wärmeübertragungsleistungen führt [41]. Sie kann jedoch durch Zugabe von thermisch leitfähigen Additiven wie expandiertem Graphit oder Metallen, z. B. Aluminium, Kupfer oder Eisen [48, 49] verbessert werden. Kristallisiert ein Material erst deutlich unterhalb des eigentlichen Schmelzpunktes, so spricht man von Unterkühlung. Dabei liegen Schmelzpunkt und Kristallisationspunkt weit auseinander. Paraffine neigen nicht zu Unterkühlung [18]. Liegen Schmelz- und Kristallisationspunkt bei Paraffinen nicht übereinander, so ist dies der geringen Wärmeleitfähigkeit zuzuschreiben [18, 47]. Die Zugabe von Nukleierungsmitteln ist daher nicht notwendig [41]. Außerdem kann das Paraffin auch von einem Metallschaum bzw. einer Metallmatrix oder einem anderen thermisch gut leitenden Material durchdrungen oder umschlossen werden, um eine höhere thermische Leitfähigkeit im PCM zu erreichen [40, 50, 51]. Der eingebrachte Füllstoff bzw. das Material zur Steigerung der thermischen Leitfähigkeit erhöht die Leistungsdichte, senkt aber gleichzeitig die Energiedichte. Ein weiterer Nachteil von Paraffinen ist die große Volumenänderung während des Phasenwechsels von flüssig (0,77 g/cm³) zu fest (0,88 g/cm³) um ca. 10 – 20 % [18, 35] je nach Paraffin. Paraffine besitzen einen niedrigen Verdampfungsdruck und sind daher flüchtig [18, 27]. Dies kann durch Verkapseln oder Einbetten in eine Matrix verhindert werden [18, 52–54]. Paraffine sind zudem leicht entzündlich [2, 18, 55–57].

Neben n-Alkanen gibt es auch verzweigte Alkane. Diese zeichnen sich durch eine geringere Oberfläche als unverzweigte Alkane mit der gleichen Anzahl an C-Atomen aus. Dadurch wirken geringere London-Kräfte, was zumeist zu geringeren Schmelzpunkten führt [42]. Daraus lässt sich ableiten, dass die verzweigten Isomere auch eine geringere Schmelzenthalpie aufweisen und für den Einsatz als PCMs ungeeignet sind.

2.1.5 Fettsäuren

Gesättigte Fettsäuren, die ebenfalls als PCM genutzt werden, liegen in Form von $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ vor [18, 26, 58]. Aufgrund ihrer biosynthetischen Herkunft bestehen sie überwiegend aus einer geradzahligen Kohlenstoffkette in der Form $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$ [18, 26, 34, 42]. Fettsäuren besitzen eine Schmelztemperatur von -5 bis 71 °C und eine latente Schmelzwärme von 45 – 210 kJ/kg. Dabei sind wichtige Vertreter in Tabelle 5 angeführt [36]:

Tabelle 5 Wichtige Vertreter der Fettsäuren mit Schmelztemperatur (T_s) und spezifischer Schmelzenthalpie (Δh_{fus}) [4, 26, 28, 59]

Name	T_s (°C)	Δh_{fus} (kJ/kg)
Decansäure (Caprinsäure)	32	163
Dodecansäure (Laurinsäure)	44	183
Hexadecansäure (Palmitinsäure)	63	212
Octadecansäure (Stearinsäure)	70	222

Im Vergleich zu ihrem jeweiligen Molekulargewicht besitzen Fettsäuren bzw. Carbonsäuren deutlich höhere Schmelz- und Siedetemperaturen als Paraffine bei gleicher Anzahl an Kohlenstoffatomen. Grund dafür sind die starken Wasserstoffbrücken. Carbonsäuren liegen als Dimere vor, siehe Abbildung 2 [42, 60]. Ähnlich wie bei Paraffinen steigt der Schmelzpunkt von Fettsäuren mit steigender Kettenlänge [7]. Dieser Effekt zeichnet sich bei Carbonsäuren ab 10 C-Atom (Caprinsäure) oder höher ab. Hingegen zeigen kurzkettige Carbonsäuren bis zur n-Pentansäure keinen klaren Anstieg des Schmelzpunktes mit zunehmender Kettenlänge [17, 41, 42, 47].

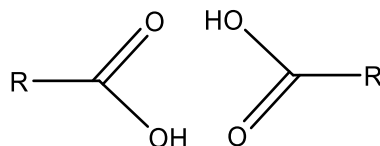


Abbildung 2 Dimerisierung von Carbonsäuren

Im Gegensatz zu Paraffinen besitzen Fettsäuren einen schärferen Phasenübergang und schmelzen in einem engeren Temperaturbereich [18]. Da Fettsäuren wie auch Paraffinen aus nur einer chemischen Komponente bestehen, tritt keine Phasenseparation auf [7]. Fettsäuren werden überwiegend aus

Pflanzen und Tieren gewonnen, weshalb sie biologisch abbaubar sind [42, 47, 59]. Sie neigen weiterhin nicht zu Unterkühlungen und sind chemisch sowie thermisch in weiten Bereichen stabil [18, 41, 47]. Ein zusätzlicher Vorteil ist die geringe Volumenänderung beim Phasenübergang [59, 61, 62]. Viele Fettsäuren zeigen eine hohe Zyklenstabilität [18, 37, 47]. In seltenen Fällen wird von einer Minderung der Schmelzenthalpie nach 700-900 Zyklen bei Stearinsäure und Laurinsäure berichtet [18, 37]. Auch bei der eutektischen Mischung aus Caprinsäure „*Capric acid*“ (CA) und Laurinsäure „*Lauric acid*“ (LA) ist eine Reduktion der Schmelzenthalpie um 20 % nach 5.000 Zyklen zu beobachten. Fettsäuren haben aufgrund der Carboxyl-Gruppe eine korrosive Wirkung, weshalb sie für eine Anwendung in Kombination mit korrosionsanfälligen Metallen nicht geeignet sind [18]. Fettsäuren besitzen mit 0,15 bis 0,17 W/mK eine noch geringere thermische Leitfähigkeit als Paraffine (0,2 W/mK) [26, 38, 41]. Fettsäuren bestehen ebenso wie Paraffine aus Kohlenwasserstoffen und sind somit brennbar. Ein wesentlicher Nachteil der Fettsäuren gegenüber Paraffinen ist der deutlich höhere Preis. Fettsäuren sind im Verhältnis zu Paraffinen 2–3-mal so teuer, was den kommerziellen Nutzen als PCM erschwert [18, 58].

2.1.6 Polyethylenglykol

Eine weitere wichtige Gruppe der organischen PCM sind Polyethylenglykole, die mit der Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ beschrieben werden. Sie besitzen ein Molekulargewicht von $10^3 - 10^4$ g/mol [7]. Die spezifische Schmelzenthalpie von PEG ist abhängig vom Molekulargewicht in Abbildung 3 zu sehen [30].

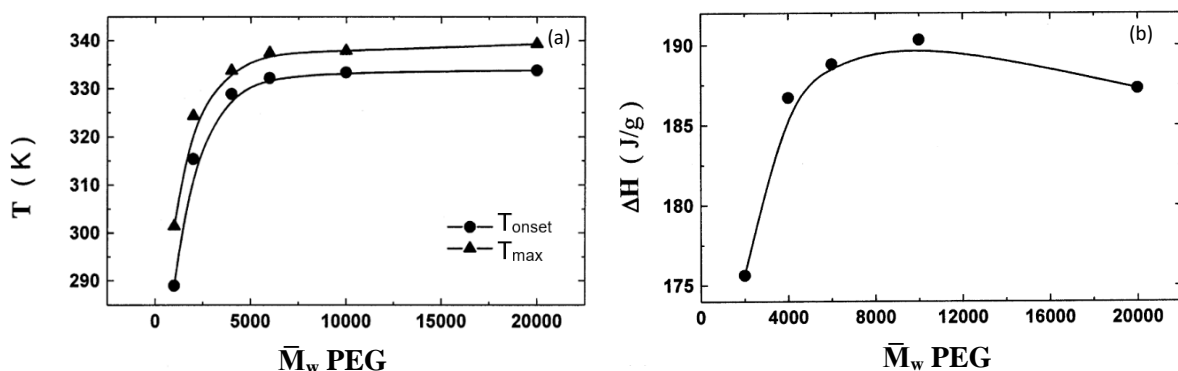


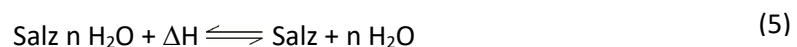
Abbildung 3 Schmelztemperatur und spezifische Schmelzenthalpie von PEG in Abhängigkeit des mittleren Molekulargewichts von PEG [30]

Die für PEG typischen Schmelztemperaturen liegen zwischen 30 und 65 °C, die spezifischen Schmelzenthalpien zwischen 170 und 190 kJ/kg [30]. Damit weisen PEG ähnliche Schmelztemperaturen und spezifischen Schmelzenthalpien wie Fettsäuren auf, aber geringere Werte für die spezifische Schmelzenthalpie als Paraffine. Die Schmelztemperatur steigt, wie es für Polymere

typisch ist, degressiv an [63–66]. PEG 600, d. h. ein PEG mit einem Molekulargewicht von 600 g/mol besitzt einen Schmelzbereich von 17 bis 22 °C. PEG mit höheren Molekulargewichten sind bei Raumtemperatur (RT) fest [7]. Die spezifische Schmelzenthalpie zeigt anfänglich ebenfalls einen Anstieg mit wachsendem Molekulargewicht, fällt aber nach einem Maximum von 190 kJ/kg bei einem Molekulargewicht von ca. 10.000 g/mol wieder leicht. Unterschreitet das Molekulargewicht einen Wert von ca. 10.000, so steigt der Anteil der Segmente in der Nähe der Endgruppen, die nicht kristallisieren können und die spezifische Schmelzenthalpie nimmt ab. Überschreitet das PEG das Molekulargewicht von 10.000 g/mol, so verknäulen sich die Ketten und können nicht mehr vollständig kristallisieren [25]. Außerdem unterscheiden sich die Kristallstrukturen bei einem Molekulargewicht über 10.000 von denen darunter, was ebenfalls zu einer sterischen Behinderung beim Kristallisieren und somit einer Reduzierung der Schmelzenthalpie führt [30, 67]. Ein großer Vorteil von PEG gegenüber anderen PCM ist die gezielte Einstellung der Phasenwechseltemperatur über den Polymerisationsgrad. Wird bei Paraffinen und Fettsäuren eine CH₂ Einheit hinzugefügt, so steigt die Schmelztemperatur um mehrere Kelvin. Bei PEG müssen deutlich mehr CH₂-CH₂-O Einheiten hinzugefügt werden, um eine merkliche Erhöhung der Schmelztemperatur zu erzielen und sind daher stufenlos anpassbar [7, 47]. PEG ist chemisch und thermisch stabil, zudem weder korrosiv noch toxisch [47]. Des Weiteren ist es kostengünstig in der Herstellung. Mittels chemischer Vernetzungen bzw. Verzweigungen, meist über funktionelle Isocyanatgruppen, wird der Phasenübergang von fest zu flüssig verhindert und PEG somit auch als fest-fest PCM (SSPCM) eingesetzt [29, 31, 68]. Dabei wird ein Aufschmelzen durch die chemischen Vernetzungspunkte verhindert, was Einbußen in der Enthalpie der Phasenumwandlung mit sich bringt [69, 70]. Ein signifikanter Nachteil von PEG ist die Neigung zu einer starken Unterkühlung, die bis zu 20 K zwischen Schmelz- und Kristallisationstemperatur betragen kann [47, 65, 68].

2.1.7 Salzhydrate

Neben den organischen PCM gibt es auch anorganische PCM. Die wichtigsten Vertreter der anorganischen PCM sind Salzhydrate und Metalle. Metalle grenzen sich durch eine oft sehr hohe Schmelztemperatur und ihre hohe Dichte von den bereits erwähnten PCM-Gruppen ab. Salzhydrate liegen in Form von AB n H₂O vor, wobei AB ein Salz und n H₂O das Kristallwasser darstellt [18]. Der Prozess kann wie folgt abgebildet werden [37]:



Die Schmelztemperatur von Salzhydraten liegt zwischen -33 und 120 °C mit spezifischen Schmelzenthalpien zwischen 86 und 328 kJ/kg [18]. Hierdurch decken sie einen großen Temperaturbereich für potenzielle Anwendungen ab und besitzen gleichzeitig eine größere Schmelzenthalpie als organische PCM. Ein weiterer Vorteil gegenüber den meisten organischen PCM ist die höhere thermische Leitfähigkeit von $0,5$ W/mK bis $0,7$ W/mK im flüssigen Zustand. Im festen Aggregatzustand sind die Leitfähigkeitswerte oftmals höher und betragen teilweise über 1 W/mK [17, 28, 37]. Salzhydrate sind nicht brennbar, was im Vergleich zu den meisten organischen PCM ein Vorteil ist [17, 71]. Ihre Beschaffung ist wenig kostenintensiv [17, 71, 72]. Durch die größere Dichte von Salzhydraten, meist zwischen $1,4$ - $2,2$ kg/dm³ gegenüber organischen PCM, steigt die thermische Energiedichte (spezifische Enthalpie) bei Salzhydraten deutlich an [26, 28, 71]. Nachteilig an Salzhydraten ist die Neigung zur Unterkühlung, die Korrosivität sowie die zu geringe Zyklusstabilität bei Phasenumwandlungen von flüssig zu fest [17, 22, 28, 71]. Diese resultiert aus folgenden Eigenschaften: Das Salzhydrat schmilzt ungleichmäßig, wodurch das Kristallwasser nicht das gesamte entstandene Salz lösen kann. Die feste Phase sinkt aufgrund des Dichteunterschieds nach unten. Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks in nicht geschlossenen Systemen verdunstet das Wasser und steht für einen reversiblen Prozess nicht mehr zur Verfügung [22, 26, 28, 34].

Aufgrund der oben erwähnten Vorteile gegenüber anderen PCM-Materialklassen werden Paraffine für den Einsatz als PCM nachfolgend genauer betrachtet.

2.2 n-Alkane und ihre Kristallstrukturen

Der Zusammenhang zwischen der Anzahl der C-Atome verschiedener n-Alkane mit Schmelz- und Siedetemperaturen sowie der spezifischen Schmelzenthalpie ist in Abbildung 4 dargestellt. Die horizontale Gerade bei 293 K kennzeichnet die Raumtemperatur. n-Alkane mit einem bis vier C-Atomen sind bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck gasförmig, bei 5 bis 17 C-Atomen flüssig und ab 18 Kohlenstoffatomen fest [17, 18, 34, 40]. Mit zunehmendem Molekulargewicht steigen die Siedetemperatur [42] und, außer bei Ethan und Propan, die Schmelztemperatur an. Die Anomalie der Schmelztemperatur von Propan geht auf seine Packungsdichte zurück: Die intermolekularen London-Kräfte haben nur eine sehr kurze Reichweite und sind umgekehrt proportional zur sechsten Potenz des Abstandes der Moleküle [42]. Aufgrund der höheren Packungsdichte von Ethan und n-Butan im Vergleich zu Propan wirken in den beiden Stoffen größere intermolekulare Kräfte, die zur Erhöhung der Schmelztemperatur führen [42, 73]. Die Schmelztemperatur zeigt einen degressiven Verlauf und nimmt mit steigender Kettenlänge ab. Beim Vergleich der spezifischen Schmelzenthalpie der n-Alkane von C_1 bis C_{23} ist ein systematischer Unterschied zwischen Paraffinen mit geradzahligem und ungeradzahligem Anzahl an C-Atomen zu erkennen.

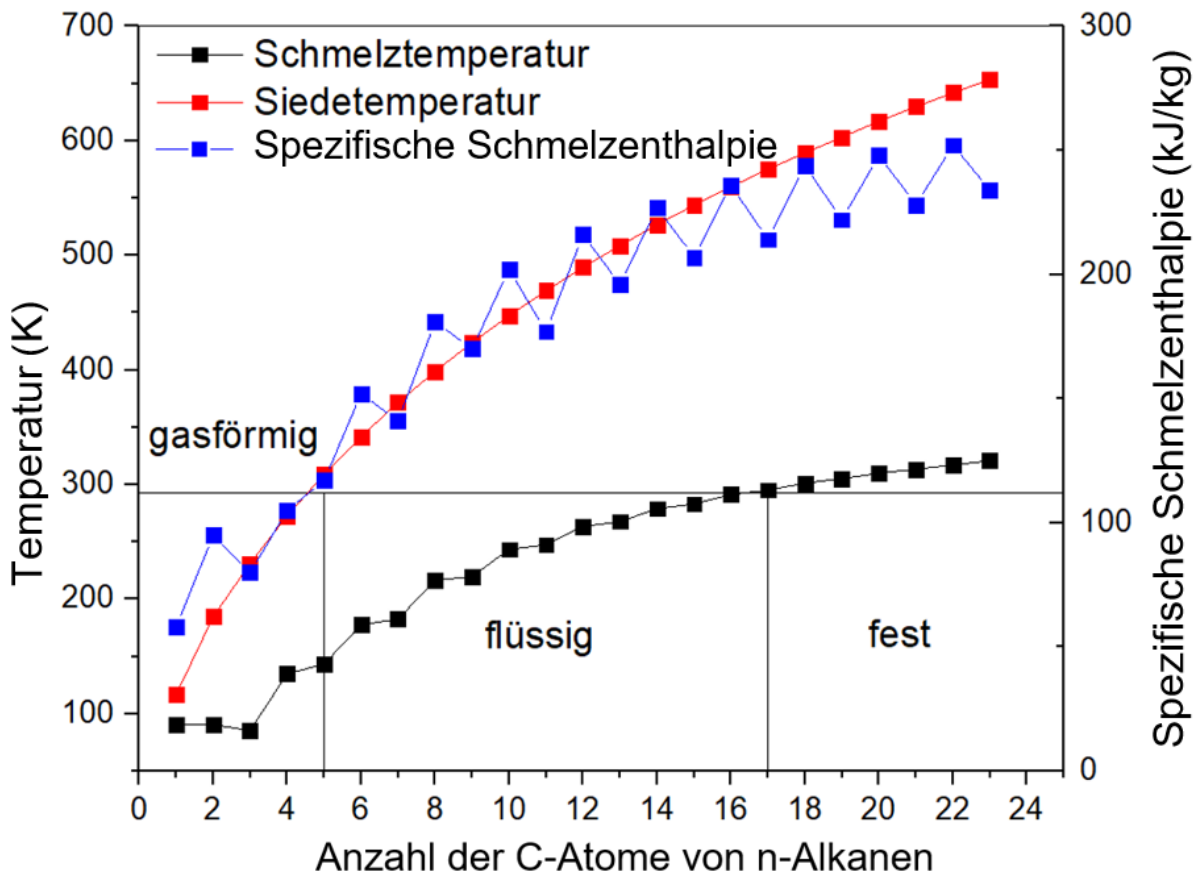


Abbildung 4 Schmelztemperatur und -enthalpie der n-Alkane von C₁ bis C₂₃ [40]

Die Differenz der Schmelztemperatur zweier Alkane, deren Kettenlänge sich um ein C-Atom unterscheidet, ist größer, wenn das kurzkettige Alkan eine ungerade Anzahl C-Atome aufweist. Die Schmelzenthalpie während des Phasenwechsels von fest zu flüssig ist für n-Alkane mit gerader Kohlenstoffanzahl sogar höher als die der beiden benachbarten Alkane mit einer ungeraden Anzahl an C-Atomen [40]. Alle Effekte lassen sich auf die Packungsdichte bzw. auf die Kristallstruktur zurückführen.

Die Geometrie des Kohlenstoffgerüsts von Molekülen mit gerader Anzahl C-Atome lässt sich in der Ebene als Parallelogramm darstellen. Bei ungerader Anzahl an C-Atomen ist es trapezförmig (Abbildung 5). Bei der Anordnung der Moleküle im Raum nehmen die einander gegenüberliegenden Methylgruppen eine versetzte Anordnung ein. Daher werden die Parallelogramme gegeneinander verschoben. Die Kollisionsstellen sind in Abbildung 6 rot dargestellt [55, 74]. In den trapezförmig angeordneten Molekülen mit gerader Anzahl an C-Atomen liegen die Methylgruppen ohnehin versetzt vor, sodass die Moleküle nicht gegeneinander verschoben werden

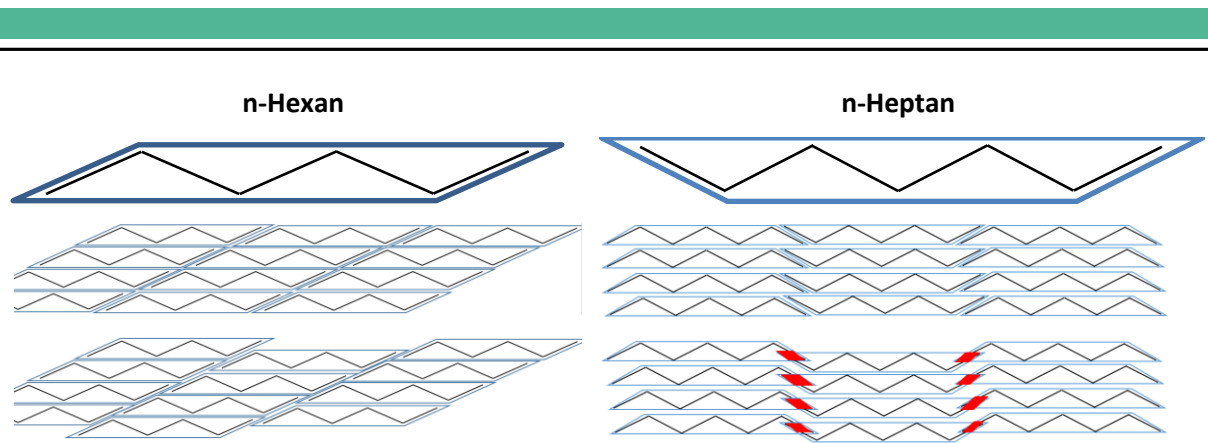
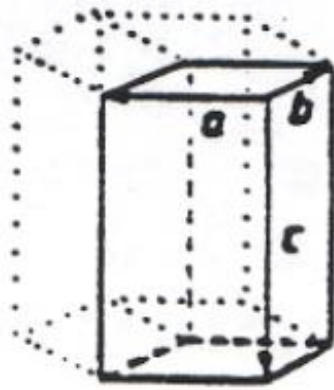


Abbildung 5 Schematische Darstellung der Packung von n-Hexan und n-Heptan beispielhaft für n-Alkane mit gerader und ungerader Anzahl an C-Atomen [74]

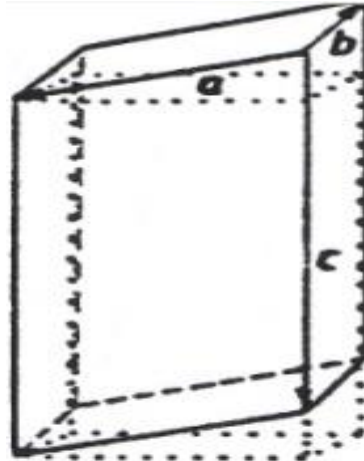
Die unterschiedlichen Anordnungen führen zu der alternierenden Schmelztemperatur von n-Alkanen. (Diese Anordnung zeigt sich für trikline geradzahlige n-Alkane [74, 75].) Paraffine können in vier unterschiedlichen Kristallstrukturen vorkommen, siehe Abbildung 6:



$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

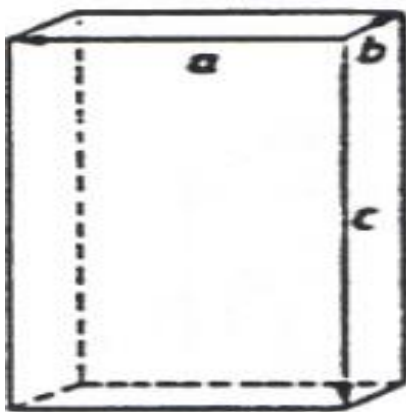
Hexagonal: Ketten stehen senkrecht zu der Methylendgruppenebene und können entlang der Kettenachse rotieren.



$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

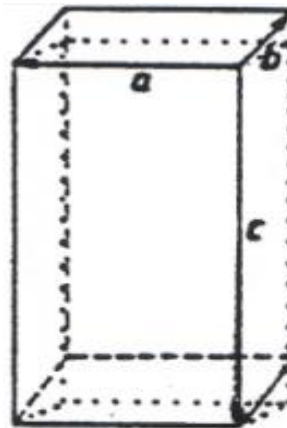
Triklines: Ketten bilden einen Winkel von ca. 73 ° mit der Methylendgruppen-ebene. Die Rotation ist stark eingeschränkt.



$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Orthorhombisch: Die Ketten stehen senkrecht zu der Methylgruppenebene. Die Rotation ist stark eingeschränkt.



$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$$

Monoklin: Die Ketten bilden einen Winkel von ca. 61° mit der Methylgruppenebene. Die Rotation ist stark eingeschränkt.

Abbildung 6 Kristallstrukturen der Paraffine: a) hexagonal b) triklin c) orthorhombisch und d) monoklin [44]

Kurzkettige n-Alkane von C₁ bis C₉ kristallisieren in einer triklinen Struktur. Unterschiedliche Kristallstrukturen in Abhängigkeit von der geraden oder ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen im

Paraffin treten erst ab n-Nonan auf. Ungerade Kohlenstoffketten mit $n > 9$ kristallisieren in der hexagonalen Kristallstruktur, die nur knapp unterhalb der Schmelztemperatur stabil ist und gehen anschließend in die orthorhombische Struktur über. Die hexagonale Kristallstruktur lässt sich recht einfach in die orthorhombische Struktur überführen, indem die Rotation der Ketten durch den Abkühlvorgang beendet wird. Die hexagonale Zwischenstruktur ist für die meisten n-Alkane nur bis 10 K unterhalb des Schmelzpunktes stabil, bevor sie in eine für tiefere Temperaturen stabilere orthorhombische Struktur übergehen [55, 74–80]. Diese Phasenumwandlung geschieht bereits in der festen Phase und kann daher als fest-fest Phasenübergang betrachtet werden. In der Literatur wird in manchen Fällen die dabei frei werdende Enthalpie zur Schmelzenthalpie gezählt [45]. Die n-Alkane mit geradzahigen Kohlenstoffketten kristallisieren weiterhin bis n-Eicosan in einer triklinen Kristallstruktur. n-Docosan und n-Tetracosan kristallisieren wie die ungeraden Paraffine mit mehr als 9 C-Atomen zunächst in der hexagonalen Kristallstruktur und gehen dann in die triklone Struktur über.

2.3 Binäre und Trinäre n-Alkanlegierungen

Bisher wurden nur reine n-Alkane beschrieben. Kombiniert man mehrere n-Alkane so entstehen binäre n-Alkanlegierung für zwei und trinäre n-Alkanlegierungen bei drei verschiedenen Alkanen. Bei der Mischung entstehen je nach Verhältnis neue physikalische Eigenschaften. In der Literatur sind überwiegend binäre Paraffinmischungen beschrieben. In Abbildung 7 ist ein binäres System am Beispiel von n-Tetradecan in Kombination mit n-Hexadecan dargestellt. Der Schmelzpunkt der jeweiligen Mischung folgt keiner linearen Abhängigkeit zwischen beiden Schmelzpunkten der Einzelkomponenten, sondern kann auch im Bereich des eutektischen Punktes darunter liegen. Aus n-Tetradecan (Schmelztemperatur 5 °C) und n-Hexadecan (Schmelztemperatur 18 °C) können je nach Mischungsverhältnis n-Alkanlegierungen mit Schmelztemperaturen zwischen 2 und 18 °C erzeugt werden. Die Schmelzenthalpien der jeweiligen Mischungen sind deutlich geringer als die der Einzelkomponenten (Abbildung 7, Tabelle 6) [81]. Die spezifische Schmelzenthalpie fällt in Abhängigkeit von dem n-Tetradecan-Anteil von ca. 220 kJ/kg bei 0 % (100 % n-Hexadecan) linear bis auf etwa 150 kJ/kg bei 40 % n-Tetradecan (60 % n-Hexadecan) ab. Zwischen 40 und 85 % n-Tetradecan bleibt die spezifische Schmelzenthalpiewert auf dem Niveau von 150 kJ/kg. Anschließend steigt diese wieder bis auf 215 kJ/kg bei reinem n-Tetradecan an. Inclusive der eutektischen Mischungen weisen die Reinkomponenten dementsprechend höhere spezifische Schmelzenthalpien als alle Mischungen auf.

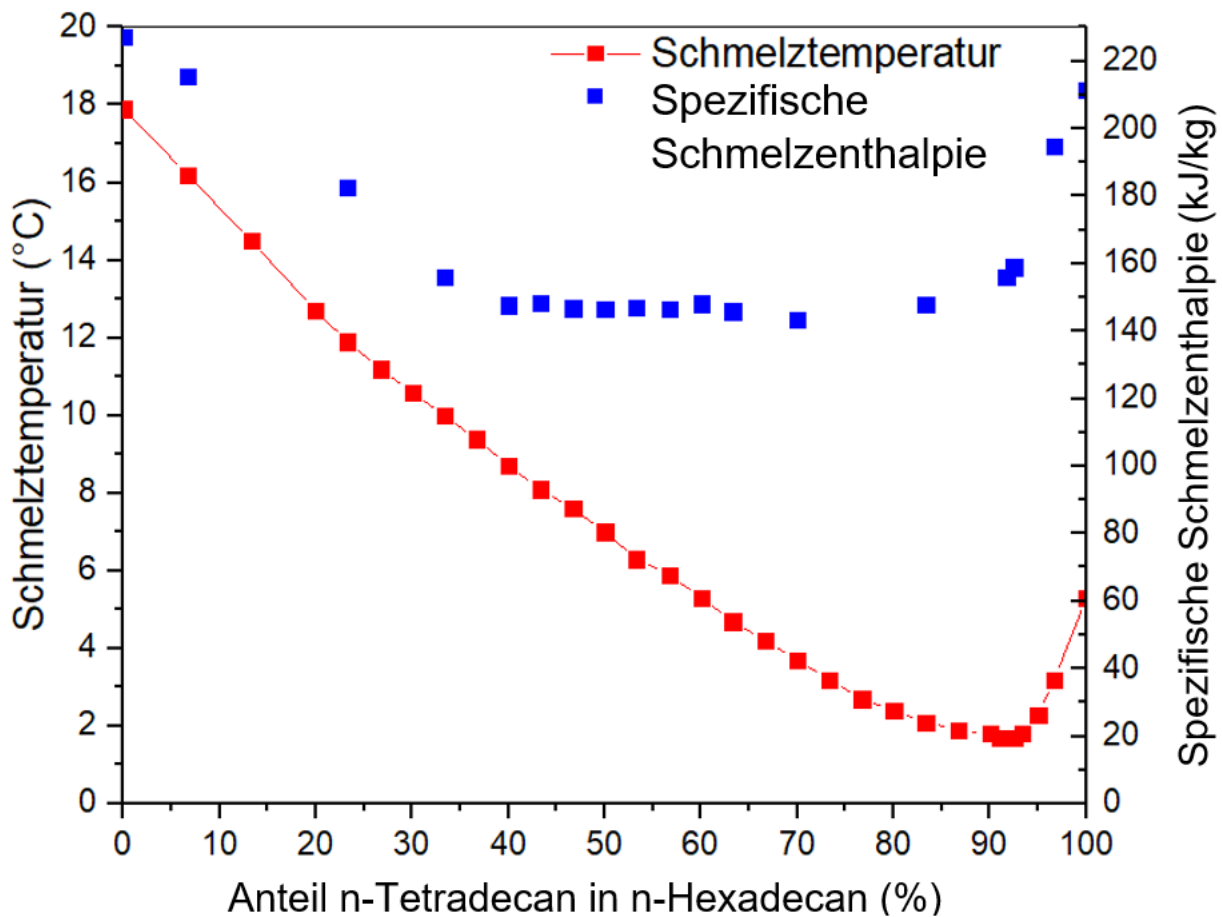


Abbildung 7 Paraffinmischung bestehend aus n-Tetradecan in n-Hexadecan [81]

Die Abnahme der Schmelzenthalpie ist auch für viele binäre und trinäre Paraffinmischungen in der Literatur beschrieben [45, 80, 82, 83]:

Tabelle 6 Schmelztemperatur und spezifische Schmelzenthalpie von n-Alkanen und ihren Mischungen

Mischungsverhältnisse	Schmelztemperatur (°C)	Spezifische Schmelzenthalpie (kJ/kg)	Quelle
(C ₁₀ -C ₁₂) (3-97%)	10,8 - 16,6	190	
(C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₃) (7-72-21%)	-18,5 bis -17,9	137	[83]
(C ₁₄ -C ₁₆) (92-8%)	1,7	159	[81]

n-Alkane besitzen höhere Schmelzenthalpien im Vergleich zu isomeren Alkanen bei gleichem mittlerem Molekulargewicht, was aus ihrer höheren Packungsdichte resultiert. Für den Einsatz als PCM sollten sie so rein wie möglich sein, da Mischungen immer zu einer Verringerung der Schmelzenthalpie führen. Geradzahlige n-Alkane sind ungeradzahligen aufgrund ihrer Anordnung vorzuziehen, siehe Abbildung 5 [42, 74, 77, 84].

2.4 Methoden zur Immobilisierung von Phasenwechselmaterialien

Die bisher behandelten PCM besitzen überwiegend einen fest-flüssig-Phasenübergang, in dem die latente Wärme gespeichert wird. Um im flüssigen Zustand ein Auslaufen oder Verdunsten von PCM zu verringern oder zu vermeiden, können diese immobilisiert werden. Für einen technischen Einsatz von TES sind gleichbleibende chemische und physikalische Eigenschaften des PCM sowie ein geringer Materialverlust über den gesamten Lebenszyklus ausschlaggebend [13, 85, 86]. Es gibt drei wesentliche Methoden, PCM zu immobilisieren: Bei der Verkapselung werden sie mit einer Schicht umhüllt, die vom PCM nicht durchdrungen werden kann [13, 87–89]. Eine weitere Möglichkeit ist, das PCM in einer Matrix einzubetten und durch Wechselwirkungen mit der Matrix eine Verflüchtigung zu verzögern oder zu minimieren [12, 13, 47, 87]. Die dritte Methode ist die Verwendung von SSPCM, bei denen keine flüssige Phase vorliegt [29, 31, 90].

2.4.1 Verkapselung

Eine Verkapselung des PCM erfolgt mithilfe eines beliebigen, für das PCM impermeablen Materials. Die Schale besitzt oftmals eine Kugelgeometrie (Abbildung 8), kann aber auch eine beliebige andere Geometrie annehmen [91].

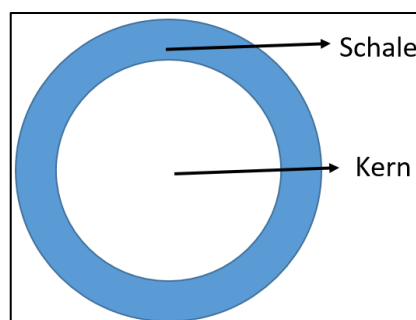


Abbildung 8 Kern- Schale Prinzip von verkapseltem PCM

Die am häufigsten in der Literatur beschriebenen Verkapselungsvarianten können in zwei Klassen eingeteilt werden. Bei der Makroverkapselung wird das PCM in (große) Behälter wie Container, Panels oder Kugelschalen gepackt, deren Durchmesser 1 mm meist deutlich überschreitet. Bei der Mikroverkapselung wird um das PCM häufig eine sphärische Polymerschicht in der Größenordnung unter 1 mm gelegt [92–97]. Während die Makroverkapselung in der Regel ökonomisch und kostengünstig realisierbar ist, ist die Mikroverkapselung der gleichen Menge PCM deutlich aufwendiger [92, 98, 99]. Außerdem ist das Verkapselungsverhältnis, d. h. der Massenquotient aus PCM und Schale, bei einer Makroverkapselung deutlich größer als bei der Mikroverkapselung [92]. Die spezifische Energiekapazität der Makroverkapselung übersteigt somit die der Mikroverkapselung. Der

entscheidende Nachteil von Makroverkapselungen ist die geringe Wärmeleistungsaufnahme aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit des PCM. Die große Menge an PCM isoliert thermisch das Innere des Materials und führt somit zu einer geringen Leistung. Zudem muss die Geometrie der Makroverkapselung auf die Anwendung abgestimmt werden, wohingegen die Mikroverkapselung in vorhandene Strukturen eingebracht werden kann [92, 98].

2.4.2 Mikroverkapselung

Mikroverkapselungen können mit physikalischen, physikalisch-chemischen und chemischen Methoden erreicht bzw. durchgeführt werden [86]. Zu den physikalischen Methoden gehören die Pfannenbeschichtung, Luft-Suspensionsbeschichtung, die Zentrifugalextrusion, die Rütteldüse, das Sprühtrocknen und das Lösungsmittelverdampfungsverfahren [86]. Die physikalisch-chemischen Prozesse umfassen Ionengelierung, Coacervation und das Sol-Gel-Verfahren. Die Ionengelierung basiert auf der Fähigkeit der Polyelektrolyten, sich in der Gegenwart von mehrwertigen Gegenionen zu vernetzen und Hydrogele zu bilden [86, 100, 101]. Die In-situ-Polymerisation zählt zu den rein chemischen Verkapselungsverfahren und kann in drei Gruppen unterteilt werden: Grenzflächenpolymerisation, Suspensionspolymerisation und Emulsionspolymerisation [86]. Alle drei Verfahren basieren auf einer stabilen Öl-in-Wasser-Dispersion, wobei die disperse Phase mit einem Polymer umhüllt wird [86]. Bei der Mikroverkapselung werden Kern-Schale-Partikel in der Größenordnung von 50 nm bis wenigen Millimetern hergestellt. Dabei kann die Stabilität der Mikrokapselfn durch eine geeignete Kombination von Verkapselungsmethoden und Materialpaarung erreicht werden. Ausgehend von n-Tetradecan oder n-Hexadecan, besitzen die meisten Mikrokapselfn eine spezifische Schmelzenthalpie von etwa 80 bis 180 kJ/kg bei einem Verkapselungsverhältnis von 60-70 % [13, 103, 104]. In seltenen Fällen kann das Kern-Schale-Verhältnis mehr als 80 % betragen [13, 86].

2.4.3 Fest-Fest Phasenwechselmaterialien

Eine weitere Möglichkeit, PCMs zu stabilisieren, ist die Umwandlung in SSPCM, um den Phasenwechsel in einen flüssigen Zustand zu vermeiden [29–31]. Reines PEG besitzt eine maximale spezifische Schmelzenthalpie von 190 kJ/kg, welche als Ausgangsmaterial für die Betrachtung der nachfolgenden chemisch vernetzten Varianten herangezogen werden. In der Literatur werden überwiegend Reaktionen mit Isocyanaten beschrieben, die mit den endständigen OH-Gruppen im PEG reagieren. Mithilfe von Molekülen mit di-, tri- oder multifunktionelle Gruppen aus Isocyanaten und/oder OH-Gruppen können verzweigte, vernetzte oder gepfropfte Makromoleküle aufgebaut werden. Einer der am häufigsten beschriebenen Vertreter der Isocyanate ist 4,4'-Diphenylmethan-Diisocyanat (MDI) und

findet bei einer Vielzahl der Reaktionen von PEG zu SSPCM Anwendung. Durch Copolymerisation von PEG und MDI mit 1,4-Butandiol (BDO) zu einem Polyurethan-Blockcopolymer entstehen physikalische Vernetzungspunkte. Ein Schmelzen am Phasenübergang ist daher nicht mehr möglich [69]. Die spezifische Enthalpie während der Phasenumwandlung reduziert sich dabei auf etwa 139 kJ/kg. Anstelle einer Copolymerisation können mit PEG-Ketten auch Sternpolymere auf PU-Basis hergestellt werden. Diese hochverzweigten PEG-Sterne besitzen während der Phasenumwandlung eine spezifische Enthalpie von 138 kJ/kg [29]. PEG können auch auf ausgewählte Polymere gefropft werden, z. B. Cellulosediacetat (CDA). Mit 90 Gew. % PEG wird lediglich eine spezifische Enthalpie während des Phasenwechsels von 147 kJ/kg erreicht. Außerdem ist eine chemische Vernetzung von PEG mit MDI und mehrwertigen Alkoholen wie Pentaerythritol (PE) möglich. Das dabei entstehende Netzwerk reduziert die spezifische Phasenänderungsenthalpie auf etwa 153 kJ/kg [31]. Neben PEG-basierten SSPCM gibt es auch Compounds mit der Formel $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MCl}_4$ mit $n = 10, 12, 16$ oder 18 und $M = \text{Cu, Zn, Hg, Mn, Co, Ni, oder Fe}$. Die Enthalpie steckt überwiegend in der Umwandlung der geordneten in eine ungeordnete Struktur des 2D-Makroanionennetzwerkes. Die Temperatur der Umwandlung liegt je nach Materialpaarung bei etwa 30 bis 100°C und die spezifische Enthalpie während des Phasenwechsels bei 80 bis 120 kJ/kg [105, 106]. Ein weiteres SSPCM ist das Neopentylglycol (NPG), das bei 128 °C schmilzt und bei 42 °C einen fest-fest-Phasenübergang von einer monoclinen in eine kubische Struktur bei einer spezifischen Enthalpie von etwa 122 kJ/kg vollzieht [107]. Unter den vorgestellten SSPCM besitzen die auf PEG-Basis mit 153 J/g im Vergleich zu denen auf Basis von $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MCl}_4$ und NPG die größte spezifische Enthalpie während des Phasenwechsels. Die Typänderung des PEG von einem fest-flüssig-PCM zu einem SSPCM geht mit einer Reduktion der Phasenänderungsenthalpie von ca. 20 % einher.

2.4.4 Formstabilisierung

Zur Immobilisierung kann auch eine Formstabilisierung von PCMs (FSPCM) vorgenommen werden [13, 108, 109]. Das Matrixmaterial behält die Form und reduziert das Auslaufen des PC-Materials im flüssigen Zustand. Für organische PCMs werden häufig Polymere und für anorganische PCMs häufig poröse anorganische Stoffe als Matrixmaterial verwendet. In Abbildung 10 ist ein Beispiel einer porösen, mit PCM gefüllten Struktur abgebildet [13].

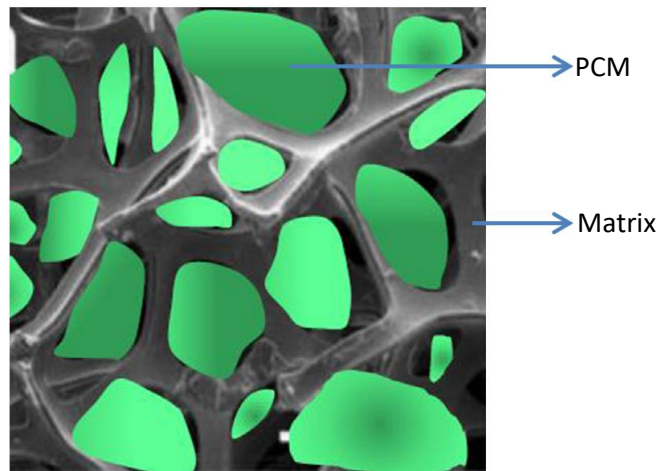


Abbildung 9 Beispiel einer porösen Struktur gefüllt mit PCM [13]

Typische Polymerwerkstoffe die als Matrixmaterial für organische PCMs eingesetzt werden, sind Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polymethylmetacrylat (PMMA), Polyurethan (PU), Polyvinylacetat (PVA), Polyvinylchlorid (PVC), Polypyrol (PPy) oder auch Bio-Polymere wie Cellulose, Chitosan oder Agarose [11–13, 90, 110–112]. Die Wahl der Polymermatrix richtet sich hauptsächlich nach dem zu stabilisierenden PCM. So sollten beide Materialien eine ähnlich chemische Struktur aufweisen [13]. Für unpolare n-Alkane eignen sich unpolare Matrixmaterialien wie high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LDPE), linear low density polyethylene (LLDPE), PP, ethylen-propylen-dien rubber (EPDM) oder auch Blockcopolymeren wie SBS, SEBS, und SEEPS [13, 113, 114]. Bei polaren PCMs wie Fettsäuren sind polare Polymere wie PMMA, Polypyrol (PPy), PVC oder PVA geeignet [108, 112, 115]. Es gibt eine Reihe verschiedener Herstellungsmethoden für FSPCM. Die drei am häufigsten verwendeten Methoden werden im Folgenden vorgestellt:

- **Schmelzmischen**

Beim Schmelzmischen werden PCM und Polymer jeweils über den Schmelzpunkt erhitzt und mechanisch miteinander vermengt. Dabei kommen Doppelschneckenextruder, Walzwerke, oder auch einfache Mischer mit Heizfunktion zum Einsatz [54, 112].

- **Lösemischen:**

Beim Lösungsmischen werden Polymer und PCM jeweils in einem Lösungsmittel vollständig aufgelöst. Die Mischungen/Lösungen werden zusammengeführt (und homogenisiert) und die Lösungsmittel [4, 116, 117] mittels Temperatur, Druck oder Ausfällen in einem Nichtlösungsmittel wie Methanol entfernt [118, 119].

- **In-Situ Polymerisation**

Dabei wird das PCM mit Monomeren vermischt, die anschließend, meist radikalisch, polymerisiert werden [108, 115]. Das PCM ist dabei gegenüber radikalischen Angriffen weitestgehend inert und wird nach der Polymerisation von einer Polymermatrix umgeben [108, 115].

Diverse Polymermatrizen können unterschiedliche Mengen an PCM stabilisieren. So kann Paraffin zu 70 Gew. % in PP, 77 Gew. % in PE, 80 Gew. % in SBS und 90 Gew. % in SEBS formstabilisiert werden. Fettsäuren bleiben mit bis zu 80 Gew. % in Kombination mit PMMA als Matrix stabil [2, 4, 53, 116, 120]. Aufgrund der o. g. Vorteile von Paraffinen gegenüber anderen PCMs liegt der Fokus im Folgenden nur auf Polymeren, die sich für deren Formstabilisierung eignen. In der Literatur wird PE aufgrund der chemischen Ähnlichkeit am häufigsten als Polymermatrix für formstabile Paraffine betrachtet [54, 121–124].

2.4.4.2 Formstabilisierte Phasenwechselmaterialien in Polyethylen

Die im Hinblick auf eine Formstabilisierung am meisten untersuchten Materialien sind HDPE, LDPE und LLDPE. Untersuchungen zeigen eine abnehmende Mischbarkeit von Paraffinen mit LLDPE, LDPE und HDPE [122, 124]. Abbildung 10 zeigt Atomkraftmikroskopieaufnahmen von a) HDPE, b) LDPE und c) LLDPE mit jeweils 30 Gew. % n-Octadecan. Die dunklen Bereiche können dem jeweiligen PE-Typ zugeordnet werden, die hellen Bereiche dem Paraffin, die Zwischenbereiche entsprechen den gemischten Phasen.

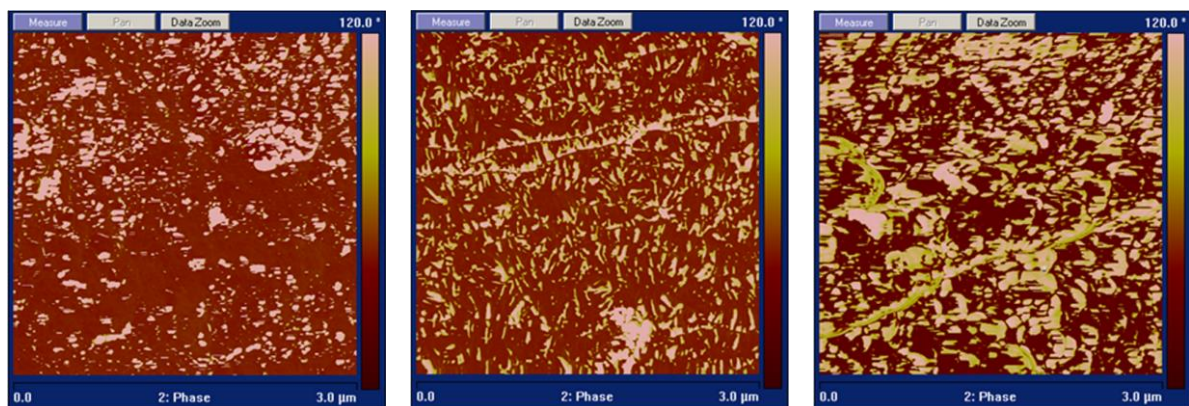


Abbildung 10 Atomkraftmikroskopieaufnahmen von a) HDPE, b) LDPE und c) LLDPE Blendsysteme mit jeweils 30 Gew. % Paraffin [122]

Das Paraffin liegt hauptsächlich in getrennten Domänen vor [122]. Der Effekt der abnehmenden Mischbarkeit ist auch während der Kristallisation zu erkennen. Während das Paraffin im HDPE überwiegend getrennt kristallisiert, nimmt eine Cokristallisation zwischen Paraffin und den LDPE und LLDPE in der oben genannten Reihenfolge zu. Danach hat HDPE den geringsten Einfluss auf die

Kristallisation des Paraffins [54]. Dies gilt jedoch nur bei niedrigem Verhältnis zwischen Paraffin und PE. Steigt der Paraffingehalt, nimmt die Cokristallinität zwischen LDPE und LLDPE deutlich ab und Paraffin kristallisiert überwiegend in den amorphen Bereichen, was zu einem überproportionalen Anstieg der Schmelzenthalpie führt [110, 122, 124]. Durch den geringen Einfluss auf die Cokristallinität hat die Mischung mit HDPE bei gleichem Paraffingehalt höhere Schmelzenthalpien [54, 122]. Neben dem Einfluss der Cokristallisation wurde auch der Einfluss auf das Langzeitstabilität untersucht. Dabei wird der Gewichtsverlust über die Zeit bei Lagerung bei einer bestimmten Temperatur untersucht. Diese Langzeitstabilität werden auch als Retentionsverhalten bezeichnet, da sie eine Aussage über die Rückhaltewirkung der Matrix gegenüber dem PCM geben. Bei erhöhter Temperatur von 60 °C (d.h. oberhalb des Schmelzpunktes des Paraffins) wurde der Masseverlust des Paraffins über die Lagerzeit aufgetragen (Abbildung 11). Es zeigt sich, dass LLDPE eine geringere Retention des Paraffins als HDPE, aber eine höhere als LDPE aufweist [54, 122]. HDPE zeigt daher die größte Retention aller getesteten PE-Typen.

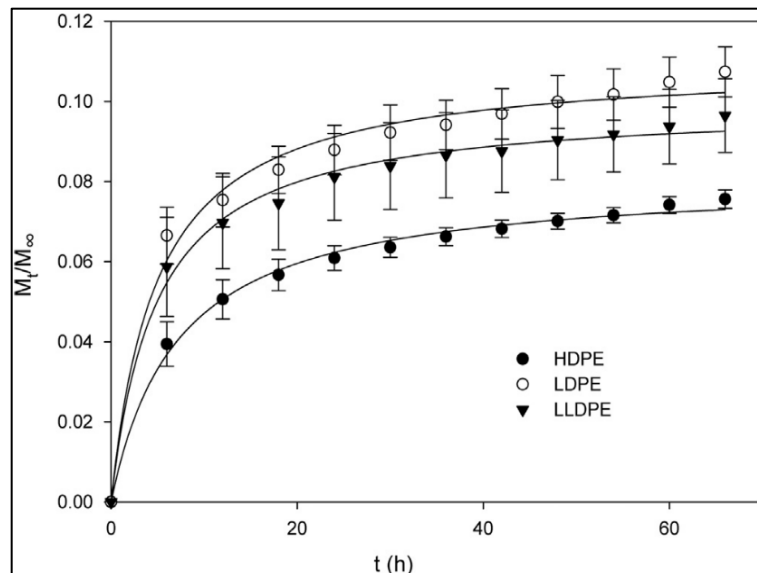


Abbildung 11 Der Einfluss von HDPE, LDPE und LLDPE auf das Leckageverhalten von FSPCM

Untersuchungen mit Paraffinen unterschiedlicher Kettenlänge zeigen, dass sich langkettige Paraffine deutlich besser mit PE mischen lassen als kurzkettige Paraffine [12, 53, 125]. Untersuchungen an Blendsystemen aus HDPE/Paraffin-FSPCM mit unterschiedlichen mittleren Molekulargewichten des PE haben ergeben, dass HDPE mit einem hohen mittleren Molekulargewicht die besseren Retentionseigenschaften besitzen. Dafür wurden zwei HDPE-Typen mit einem \bar{M}_w von 10^5 kg/mol und einem \bar{M}_w von $5,6 \cdot 10^4$ kg/mol miteinander verglichen. Der Unterschied beruht auf der unterschiedlichen Kristallstruktur der beiden HDPE-Typen. Während sich bei dem HDPE-Matrixmaterial mit hohem Molekulargewicht kleine, dichte Sphärolithe bilden, entstehen beim HDPE mit niedrigerem Molekulargewicht größere, weniger dichte Sphärolithe [126]. Dieser Unterschied in der Kristallstruktur führt zu verschiedenen Retentionsverhalten. Bei thermischer Zyklusbeanspruchung

zeigt PE mit hohem Molekulargewicht einen ca. achtfach größeren Masseverlust von Paraffin als bei PE mit geringerem Molekulargewicht [126]. Insgesamt führt die Verwendung von hochmolekularem HDPE als Matrixmaterial zur höchsten Formstabilität und spezifischen Schmelzenthalpie im Vergleich zu LDPE und LLDPE und kann bis zu 77 Gew. % Paraffin stabilisieren. Dadurch kann eine spezifische Schmelzenthalpie von knapp 180 J/g erreicht werden [8, 14].

2.4.4.3 Formstabilisierte PCMs in SEBS

Aus den bisherigen Untersuchungen geht hervor, dass Paraffin ab einer gewissen Konzentration phasensepariert im PE vorliegt und sich hauptsächlich in den amorphen Phasen aufhält [11, 124]. Polymere mit einem ähnlichen Rückgrat wie PE und einer größeren amorphen Phase sind daher noch besser als Matrix für die Formstabilisierung von PCMs geeignet. Die beiden wichtigsten Vertreter sind hierbei die zwei Dreiblock Copolymere SBS und das hydrierte SEBS zu nennen. Die beiden Polymere werden hauptsächlich per anionischer Polymerisation hergestellt [63, 64]. Die Strukturformeln von SBS und SEBS sind in Abbildung 12 a) und b) dargestellt [64]. Die unterschiedlichen Blöcke Ethylen-co-Butylen (E/B) und Styrol sind nicht mischbar und liegen daher phasensepariert vor. Die glasartigen Polystyrol-Domänen fungieren dabei als physikalische Vernetzungspunkte und E/B-Domänen als weiche Phase dazwischen.

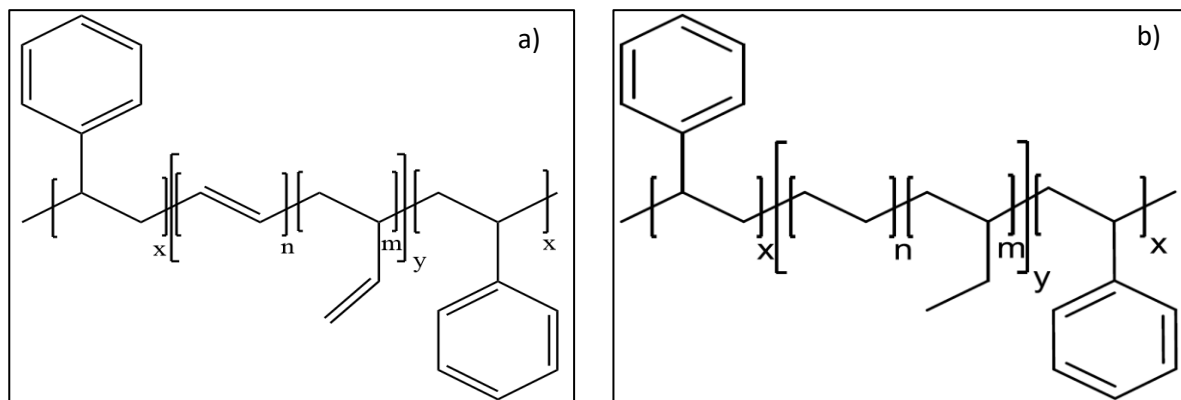


Abbildung 12 Strukturformel für a) SBS und b) SEBS [63]

Durch die hohe chemische Ähnlichkeit des Paraffins zum E/B-Block des SEBS, dringt das Paraffin selektiv in die E/B Phase ein und führt zu deren Quellung wie in Abbildung 13 zu erkennen ist [14;119]. Die TEM-Aufnahmen zeigen SEBS (G1654 von Kraton) mit a) 20 Gew. % und b) 50 Gew. % Weißöl (Paraffinöl). Die Proben wurden mit RuO_4 eingefärbt, somit lassen sich die PS-Domänen als dunkle und die Paraffine / Ethylen-co-Buthylen Domänen als helle Bereiche unterscheiden. Die PS-Domänen liegen dabei in zylindrischen und sphärischen Domänen vor [118]. Deutlich zu erkennen ist die Distanz der

dunklen PS-Domänen, die mit steigendem Paraffingehalt zunimmt [119]. Somit ist der Nachweis erbracht, dass Paraffin vorwiegend in die E/B-Domänen eindringt und diese quillt.

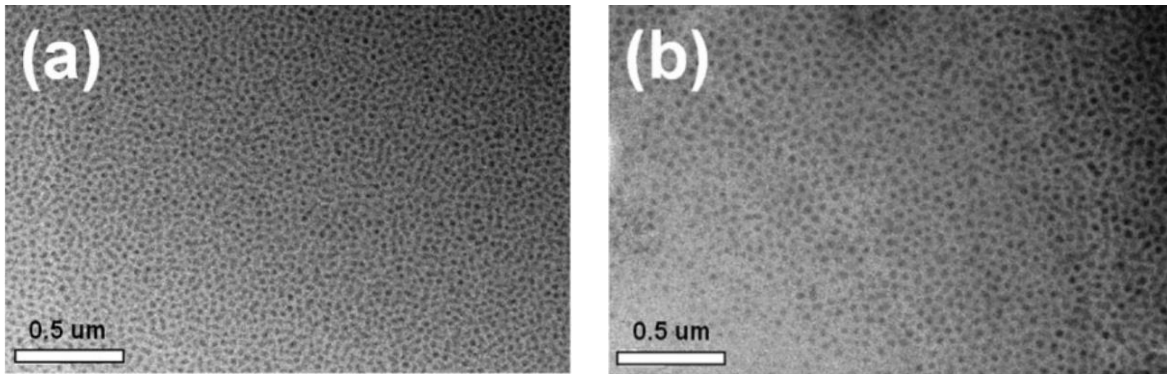


Abbildung 13 TEM-Aufnahmen von SEBS G1654 mit a) 20 Gew. % Paraffin und b) 50 Gew. % Paraffin [119]

Bei einem typischen Polystyrolgehalt kommerzieller SEBS-Typen von meist 10 - 40 Gew. % besitzen diese eine deutlich größere amorphe Phase als HDPE in dem das Paraffin phasensepariert zum PS vorliegen kann [118, 119, 127–129]. Zhang, et al. haben Paraffin mit einem Schmelzpunkt von 52 - 54 °C mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen an SEBS kombiniert [2]. Die unterschiedlichen Phasen sind in Abbildung 14 dargestellt: Bei Raumtemperatur ist das Paraffin fest, bei 90 °C entsteht ein hartes Gel, bei 120 °C ein weiches Gel und bei 150 °C wird es flüssig.



Abbildung 14 Die vier Phasen von Paraffin/SEBS Composite bei unterschiedlichen Temperaturen a) bei RT fest, b) bei 80 °C hartes Gel, c) bei 120 °C weiches Gel und d) flüssig

Unterhalb des Schmelzpunktes ist das SEBS/Paraffin Gel fest, siehe Abbildung 14a). Oberhalb einer bestimmten Temperatur, abhängig vom Paraffin/SEBS Verhältnis, durchläuft das Gel den sogenannten Gel-Sol-Übergang, wobei das SEBS/Paraffin Composite vom gelartigen in den viskosen Zustand übergeht, siehe Abbildung 15 [2]. Zwischen den Aggregatzuständen fest und flüssig, durchlaufen die SEBS/Paraffin Composite wie in Abbildung 15 zwei weitere Phasenwechsel mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften. Diese Phasenwechsel lassen sich mittels Rheologiemessungen eindeutig

charakterisieren. Bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur von Paraffin geht es in einen gelartigen Zustand über, der als hartes Gel bezeichnet wird und eine gummiähnliche Festkörpereigenschaft bis etwa 90 °C aufweist. Bei weiterer Temperaturerhöhung zwischen 90 °C und 150 °C beginnt eine zusätzliche Erweichung, die weiches Gel genannt wird, bevor es schließlich in den flüssigen Zustand übergeht. In Abbildung 20 wird das Phasendiagramm der SEBS/Paraffin Composite in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Temperatur gezeigt.

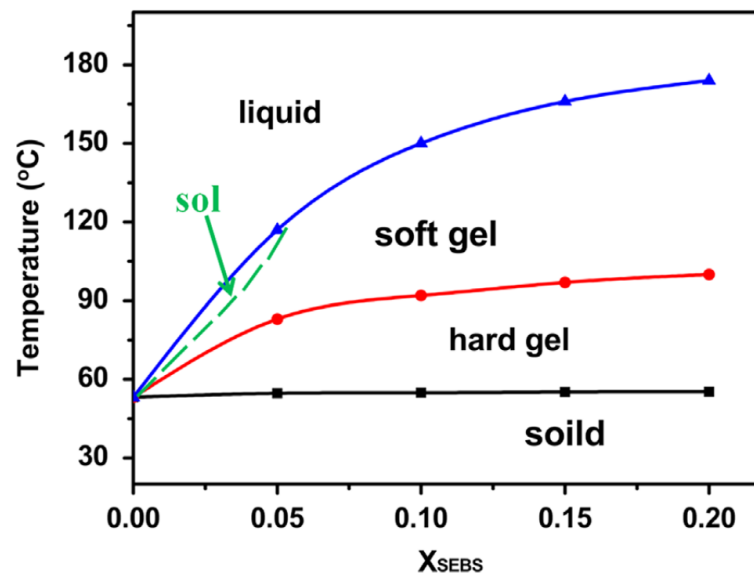


Abbildung 15 Phasendiagramm von SEBS/Paraffin in Abhängigkeit der Menge an SEBS

Zhang, et al. charakterisierte ein SEBS in Kombination mit einem Paraffin und erhielten ein formstabiles PCM mit einem maximalen Paraffingehalt von 90 Gew. % [2]. Diese Formstabilität ist nur innerhalb bzw. unterhalb des harten Gels gegeben, bei Temperaturen darüber tritt Paraffin aus [2]. Bei einer spezifischen Schmelzenthalpie von 176,6 J/g für reines Paraffin und 158,5 J/g mit 90 Gew. % Paraffin, besitzt das SEBS/Paraffin Composite theoretisch eine mögliche Enthalpie von 158,9 J/g. Somit ist der Einfluss der SEBS-Matrix auf die Schmelzenthalpie sehr gering. Durch die Formstabilisierung gehen nur etwa 0,3 % der möglichen Enthalpie verloren [2]. Mit SEBS als Matrix für FSPCM können bis zu 90 Gew. % Paraffin bei gleichzeitig geringer Beeinträchtigung der Enthalpie formstabilisiert werden.

2.4.4.4 Vernetzte Polymere als formstabilisierende Matrix

Die bisher gezeigten Polymere können Paraffin nur bis ca. 100 °C für PE und 120 °C für SEBS stabilisieren [2, 122]. Zur Steigerung der thermomechanischen Stabilität können Polymere zusätzlich vernetzt werden [121]. Dies kann auch für Polymere genutzt werden, die als Matrixmaterialien zur Formstabilisierung von PCM eingesetzt werden. Die Thermoplaste werden dabei überwiegend durch Radikale oder durch Strahlung vernetzt [121, 130]. Triblock-Copolymere wie SEBS können nicht wie PE

durch Radikale ohne weiteres vernetzt werden. [131- 133]. Der Vernetzungsgrad wird meist über den Gel-Anteil bestimmt, wobei das Polymer in einem Lösungsmittel gelagert wird und die nicht vernetzten Bestandteile herausgelöst werden. Das Verhältnis zwischen extrahiertem unvernetztem Polymer und verbleibendem vernetztem Rest wird anschließend als Vernetzungsgrad in Prozent angegeben. Vernetzte formstabilisierte Polymere für PCM erreichen im Vergleich zu unvernetzten eine deutlich höhere thermische Stabilität [130, 134, 135]. Allerdings reduziert sich auch die Schmelzenthalpie des PCM durch die Vernetzung [121, 130, 136]. Dies gilt für PE wie auch für EPDM-Systeme [114, 137, 138]. Zusätzliche Vernetzungsmittel wie Peroxide etc. müssen zwar in das System eingemischt werden können aber schon in geringen Mengen einen hohen Vernetzungsgrad erzielen, siehe Abbildung 16 [143; 144].

Eine Vernetzung von SEEPS kann erreicht werden, indem Methylstyrol in die PS-Phase mit polymerisiert wird. Die Methylgruppen lassen sich schließlich durch Radikale vernetzen. Dabei können diese durch Zerfall eines Initiators oder durch Strahlung erzeugt werden. Diese Radikale erzeugen durch eine homolytische H-Abstraktion ein Radikal in der methyl-Gruppe, das über Vernetzungsmittel oder durch Rekombination vernetzt [139–142]. SEEPS mit Methylstyrol wird nachfolgend MSEEPS genannt.

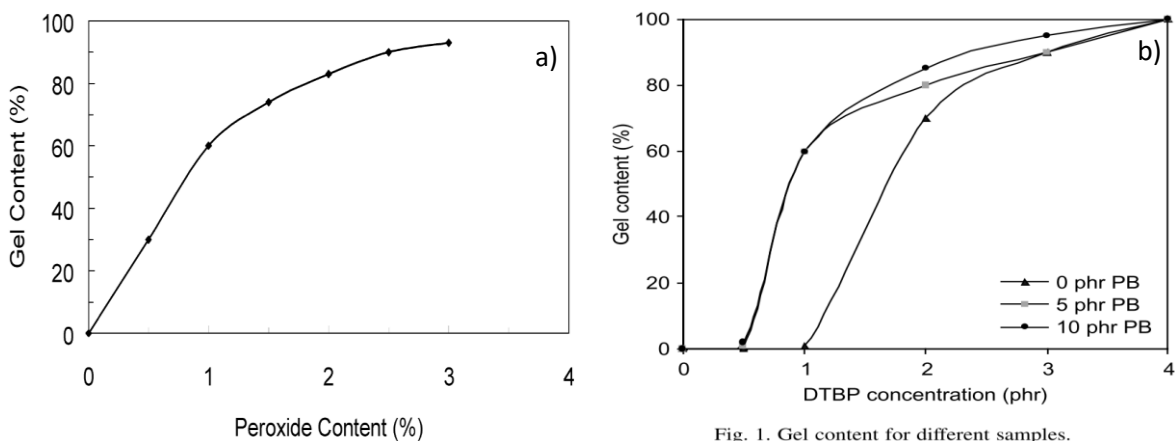


Fig. 1. Gel content for different samples.

Abbildung 16 a) Gel Anteil von PE mit Di-Tert Butyl Cumyl Peroxid (BCUP) b) Gel Anteil von PE mit Di-Tert Butyl Peroxid (DTBP) und Butadien [143, 144]

In Abbildung 16 a) und b) sind jeweils die Gel-Anteile eines PE und PE/EPDM-Blends in Abhängigkeit der verwendeten Peroxidkonzentration dargestellt. Bereits geringe Mengen, weniger als 5 Gew. % Peroxid reichen aus, um einen Gelanteil von über 90 % zu erzielen. Außerdem steigert die Zugabe von Vernetzungshilfsmitteln, z.B. Polybutadien, den Gel-Anteil bzw. Vernetzungsgrad [143, 144]. Die radikalische Vernetzung von PE lässt vermuten, dass auch das zu PE chemisch ähnliche Paraffin eine Reaktion mit den vorliegenden Radikalen eingehen kann. Untersuchungen mit einem Paraffinwachs und Dicumyl Peroxid haben allerdings gezeigt, dass erst sehr hohe Konzentrationen von Radikalen (über 50 Gew. %) zu einer unlöslichen und unschmelzbaren Formmasse reagieren [145].

2.4.4.5 EPDM als formstabilisierende Matrix

Ein chemisch ähnliches Polymer zu SEBS oder SEEPS ist EPDM. Der Kautschuk besitzt keine Polystyrol-Domänen, die zu einer physikalischen Vernetzung führen. Daher besteht das EPDM bis zu 95 % aus Ethylen/Propylen (E/P), während in den typischen SEBS und SEEPS Materialien meist nur 70-80 % E/B bzw. E/P vorkommen, in denen sich das Paraffin bevorzugt aufhält [118, 128, 129, 131, 132]. PE und SEBS besitzen aufgrund ihrer Struktur bereits Festkörpereigenschaften, wohingegen unvernetztes EPDM-Eigenschaften einer hochviskosen Flüssigkeit aufweist. Eine chemische Vernetzung des EPDMs ist daher notwendig, um auch bei hohen Temperaturen eine Formstabilisierung zu erreichen [114, 137, 146, 147]. EPDM kann mit rotem Phosphor, Schwefel oder Radikalen chemisch vernetzt werden. Kautschukmischungen aus EPDM bestehen meist noch aus anderen Chemikalien, die (u.a.) als Beschleuniger oder Stabilisatoren dienen [114, 137, 146]. Mit 60 Gew. % Paraffin in EPDM-Kautschukmischungen liegt der Wert deutlich unter denen von PE mit bis zu 77 Gew. % und SEBS mit bis zu 90 Gew. % [114, 138, 146, 147].

2.5 Fazit der theoretischen Grundlagen

TES können mittels chemischer Reaktionen, sensibler oder latenter Wärme realisiert werden. Chemische Reaktionen sind in der Lage, große Mengen an Energie zu speichern. Dies erfordert jedoch hohe Temperaturen und große Änderungen in Druck oder Volumen, was den technischen Gebrauch einschränkt. Während zum Speichern einer Energie von 200 kJ/kg die Temperatur von Wasser um ca. 48 K und die von Thermoöl um etwa 95 K erhöht werden muss, kann die gleiche Energiedichte beim Phasenwechsel von PCM bei nahezu gleichbleibender Temperatur erreicht werden.

Es werden organische und anorganische Phasenwechselmaterialien unterschieden. Zu den anorganischen PCMs zählen Metalle, Salze und Salzhydrate. Metalle und Salze besitzen meist hohe Schmelzpunkte, während Salzhydrate auch bei niedrigeren Temperaturen zwischen 0 und 100 °C ihren Phasenwechsel durchlaufen. Zu den organischen PCMs zählen Paraffine, Fettsäuren, Polyethylenglykol und Zuckeralkohole. Zuckeralkohole haben für den technischen Gebrauch zu hohe Schmelztemperaturen, daher liegt der Fokus auf den restlichen drei Gruppen. Vergleicht man diese mit den Salzhydraten und bezieht neben dem Schmelzpunkt auch die spezifische Schmelzenthalpie mit ein, so zeigen Paraffine die höchsten Werte. Aufgrund der Anordnung der Kristallstruktur sind hauptsächlich geradzahlige n-Alkane mit deutlich höheren Werten der Schmelzenthalpie für den Einsatz als PCM geeignet. Auch Mischungen von Paraffinen haben gezeigt, dass für alle Mischungsverhältnisse die Schmelzenthalpie geringer als die der Einzelkomponenten ist. Reine, geradzahlige n-Alkane sind daher für den Einsatz als PCM sehr gut geeignet.

Für die Immobilisierung von PCM kommen drei Lösungen infrage: eine Verkapselung der Materialien; der Einsatz von SSPCM, die lediglich einen fest-fest Phasenübergang durchlaufen und die Formstabilisierung durch eine Polymermatrix. Die Verkapselung ist kostenintensiver als die anderen Methoden. Zudem wird ein Kern-Schale-Verhältnis von über 70 % nur unter hohem Aufwand erreicht. Paraffine mit 90 Gew. % können dagegen heute schon in einer Polymermatrix formstabilisiert werden. Die Enthalpie von SSPCMs liegt unter der von formstabilisiertem Paraffin. Paraffin kann in einer Vielzahl von Polymermatrizen wie HDPE, LDPE, LLDPE, PP, SBS, SEBS, SEEPS, EPDM etc. stabilisiert werden. Unter den genannten teilkristallinen Polymeren stellte sich das HDPE wegen der hohen Kristallinität als am geeignetsten heraus. Da das Paraffin hauptsächlich in den amorphen Bereichen von Polymeren vorliegt, eignen sich Triblock Copolymere wie SBS, SEBS und SEEPS aufgrund des höheren Anteils an amorphen E/P- und E/B-Bereichen deutlich besser als Matrixmaterial im Gegensatz zu teilkristallinem Polyolefinen wie PE und PP. Das SEBS-Material kann bis zu 90 Gew. % Paraffin aufnehmen. Andere Kombinationen sind bisher nicht bekannt. Unter den erwähnten TES sind die latenten Wärmespeicher mit hoher spezifischer Schmelzenthalpie bei niedrigen Temperaturen, geringen Volumenänderungen und geringer Wärmeänderung während des Phasenwechsels den chemischen und sensiblen Wärmespeichern überlegen. Unter den vielen organischen PCM-Gruppen besitzen die reinen n-Alkane mit hohen Schmelzenthalpien die besten Voraussetzungen, als PCM-Material weiter untersucht zu werden. Anorganische PCM zeigen zwar ebenfalls hohe Werte der Schmelzenthalpie, weisen allerdings entweder hohe Schmelztemperaturen wie die Gruppe der Metalle oder eine geringe Zyklenstabilität wie die Salzhydrate auf.

In der bisherigen Literatur wurde bereits eine Vielzahl unterschiedlicher Möglichkeiten aufgezeigt, Paraffine zu immobilisieren. Makroverkapselungen müssen für die jeweilige Anwendung ausgelegt werden und sind daher unflexibel. Mikroverkapselungen sind deutlich flexibler, reduzieren aber die spezifische Schmelzenthalpie durch ein Kern-/Schale Verhältnis von meist 60 - 70%. Formstabilisierende Polymere wie PE wurden in Kombination mit Paraffin schon häufig untersucht und konnten bis zu 77 Gew. % PCM bei einer Temperatur von ca. 100°C stabilisieren. SEBS-Materialien kommen auf 90 Gew. % Paraffin ohne, dass Paraffin im flüssigen Zustand ausläuft. Daher sind SEBS-Systeme zur Stabilisierung von Paraffinen als FSPCM für aufbauende Untersuchungen von großem Interesse. Um die Langzeit- und die thermische Stabilität von SEBS auch über 120 °C zu erhöhen, ist eine zusätzliche Vernetzung zu untersuchen. Polymere wie SEEPS sind denen von SEBS sehr ähnlich. Wird SEEPS chemisch leicht verändert (MSEEPS) so lässt es sich mittels Radikalen vernetzen. Daher wird nachfolgend die Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnis von SEBS als auf SEEPS als Matrixmaterial in Kombination mit n-Alkanen untersucht. Anschließend wird der Einfluss der Initiatorkonzentration auf die zu speichernde Energiemenge, die thermische Stabilität und die Langzeitstabilität bestimmt.

3 Motivation und Zielsetzung

Die Nutzung von nachhaltigen thermischen Energiespeichern hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Unter den innovativen Ansätzen zur effizienteren Energienutzung sind PCM von zentraler Bedeutung. Für den praktischen Einsatz müssen PCM immobilisiert werden. Unter einer Vielzahl unterschiedlicher Materialklassen stechen Paraffine als PCM mit hoher Energiedichte und Verfügbarkeit hervor. Sie können in unterschiedliche Polymere Matrixsysteme eingebettet werden, wobei sich mit Styrolcopolymeren wie SEBS oder SEEPS die größte Menge an Paraffin (bis zu 90 Gew.%) stabilisieren lässt. Die Herausforderung neuer Anwendungsfelder für FSPCM ist die Optimierung der Eigenschaften wie Energiedichte, thermische Stabilität sowie Langzeit- oder Zyklenstabilität.

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung neuer formstabiler Phasenwechselmaterialien auf Basis von Styrolcopolymeren. Ihre Eigenschaften werden anhand der zu speichernden Energiemenge, der thermischen Stabilität und der Langzeitstabilität im Detail untersucht. Weiterhin wird der Zusammenhang zwischen dem molekularen Aufbau der Styrolcopolymeren auf die oben genannten Eigenschaften hin analysiert.

Die chemische Struktur von SEBS und SEEPS kann mit drei molekularen Parametern charakterisiert werden: dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts (\bar{M}_w), dem Styrolgehalt und dem Ethylengehalt in der E/B Phase. Diese Parameter werden an ausgewählten und kommerziell erhältlichen SEBS- und SEEPS-Typen mittels Größenausschlusschromatographie (GPC) und NMR-Spektroskopie bestimmt. In die Polymermatrix wird 90 Gew.% Paraffin eingebettet und das FSPCM anschließend mittels verschiedener analytischer Methoden umfassend charakterisiert. DSC-Analysen geben Aufschluss über das Schmelz- und Kristallisationsverhalten der formstabilen Phasenwechselmaterialien. Mittels TGA- und temperaturabhängigen Rheologiemessungen wird die thermomechanische Stabilität analysiert. Langzeitstabilität und Zyklenfestigkeit werden über den zeitlichen Gewichtsverlust bei Lagerung bei erhöhter Temperatur bestimmt. Untersuchungen einzelner FSPCM bestehend aus SEBS und Paraffin sind in der Literatur bereits beschrieben, aber ein systematischer Zusammenhang zwischen dem molekularen Aufbau von SEBS oder SEEPS auf die Eigenschaften als TES wurde bisher kaum untersucht.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen erhält man ein tiefergehendes Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der FSPCM auf Basis von SEBS- und SEEPS-Typen. Auf Basis der Ergebnisse aus dieser Arbeit lassen sich in Zukunft anwendungsspezifische Styrolcopolymeren herstellen, die für den Einsatz in FSPCM optimiert sind.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 SEBS als Matrixmaterial

Aus der Literatur geht hervor, dass sich in SEBS die größte Menge (bis zu 90 Gew. %) Paraffin, im Vergleich zu anderen Matrixmaterialien (wie PE und PP mit), stabilisieren lässt. Um TES auf Basis von SEBS/Paraffin Compositen weiter zu optimieren, gilt es zu verstehen, wie der molekulare Aufbau von SEBS Einfluss auf das FSPCM nimmt. Dabei werden die Eigenschaften wie Energiespeicherkapazität, thermische Stabilität und Langzeit- bzw. Zyklenstabilität als Zielgrößen herangezogen. Nachfolgend wird der molekulare Aufbau SEBS untersucht.

4.1.1 Chemische Struktur von SEBS

Der chemische Aufbau von SEBS kann über die drei molekularen Parameter, das mittlere Molekulargewicht \bar{M}_w des gesamten Moleküls, der Styrolgehalt und das Ethylen Verhältnis im E/B Block eindeutig charakterisiert werden. Um den Einfluss jedes Parameters getrennt voneinander untersuchen zu können, werden ausgewählte SEBS-Typen nach den oben genannten Parametern geclustert. In jedem Cluster unterscheiden sich die kommerziell erhältlichen SEBS-Typen in einem Parameter, während die anderen beiden identisch sind. Wie in Tabelle 7 zu sehen ist, werden SEBS-Typen mit einem mittleren Molekulargewicht von 65 kg/mol bis 345 kg/mol untersucht, wobei der Styrolgehalt zwischen 28 und 31 % und das Ethylen / Butylen Verhältnis im E/B-Block zwischen 64-67 % als identisch angesehen werden kann. Analog dazu wird in Tabelle 8 der Styrolgehalt und in Tabelle 9 das E/B-Verhältnis variiert. Die Bezeichnung der SEBS setzt sich aus dem mittleren Molekulargewicht, dem Styrolgehalt und E/B Verhältnis zusammen. Im SEBS/Paraffin Composite wird der Name um die ersten drei Buchstaben des eingesetzten n-Alkans erweitert:

Tabelle 7 SEBS-Typen mit unterschiedlichem Molekulargewicht

Polymer	Bezeichnung	\bar{M}_w (kg/mol)	Styrol- gehalt (%)	Ethylen/ Butylen (%)	\bar{M}_w PS-Block (kg/mol)
G1633	SEBS-345-28-64	345	28	64	48,3
G1651	SEBS-194-31-65	194	31	65	30,1
G1654	SEBS-138-31-65	138	31	65	21,4
G1650	SEBS-080-29-66	80	29	66	11,7
G1652	SEBS-065-30-67	65	30	67	9,7

Tabelle 8 SEBS-Typen mit unterschiedlichem Styrolgehalt

Polymer	Bezeichnung	\bar{M}_w	Styrol-	Ethylen/	\bar{M}_w PS-Block
		(kg/mol)	gehalt (%)	Butylen (%)	(kg/mol)
G1650	SEBS-080-29-66	80	29	66	11,7
H1062	SEBS-085-18-52	85	18	52	7,7
H1051	SEBS-065-41-66	65	41	66	13,3
G1652	SEBS-065-30-67	65	30	64	9,7

Tabelle 9 SEBS-Typen mit unterschiedlichem E/B Verhältnis

Polymer	Bezeichnung	\bar{M}_w	Styrol-	Ethylen/	\bar{M}_w PS-Block
		(kg/mol)	gehalt (%)	Butylen (%)	(kg/mol)
H1521	SEBS-087-18-27	87	18	27	7,8
H1062	SEBS-085-18-52	85	18	52	7,7

Insofern nicht explizit erwähnt, werden im Folgenden grundsätzlich Formulierungen mit 90 Gew. % Paraffin betrachtet, Abweichungen werden gesondert angegeben.

4.1.2 Thermische Stabilität und Enthalpie von SEBS/n-Hexadecan Compositen

4.1.2.1 Thermische Stabilität von SEBS/n-Hexadecan Compositen

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse aus der TGA von verschiedenen SEBS-Typen mit jeweils 90 % n-Hexadecan aufgelistet. Zusätzlich ist die TGA von reinem n-Hexadecan in Abbildung 17 aufgeführt. Wie zu erwarten, verliert reines n-Hexadecan die gesamte Masse in einer Stufe, wohingegen alle Composites aus SEBS und Paraffin die vollständige Masse in zwei klar voneinander getrennten Stufen verlieren, wie in Abbildung 17 offensichtlich ist. Betrachtet man die erste Stufe im Detail, siehe Abbildung 18, so erkennt man, dass alle Composites einen relativen Masseverlust von ca. 90 Gew. % zeigen. Dieser Masseverlust kann eindeutig dem Paraffin zugeschrieben werden, das zu 90 Gew. % eingearbeitet ist und bei einer Temperatur bis 230 °C vollständig aus der Matrix verdampft. Die Ergebnisse zeigen auch, dass während des gesamten Herstellprozesses (Verarbeitung im Reaktor bei erhöhter Temperatur und anschließendem Pressen der Probekörper) keine signifikante Menge an n-Hexadecan verloren geht. Bei dem Vergleich der SEBS/n-Hexadecan Proben untereinander stechen die Proben SEBS-345-28-64-hex mit einer Temperatur von 226 °C und die Probe SEBS-194-31-64-hex mit

einer Temperatur von 221 °C nach dem Masseverlust von 90 % hervor. Beide Materialien haben ein größeres mittleres Molekulargewicht, verglichen mit den anderen Proben. Bei steigendem mittlerem Molekulargewicht verschiebt sich die Temperatur, ab der das Paraffin vollständig aus der SEBS-Matrix verdampft ist, zu höheren Werten hin. Dieser Trend ist bei allen Materialien mit einem $\bar{M}_w < 194$ kg/mol nicht mehr erkennbar. Die Endtemperatur der ersten Stufe ist bei den restlichen Proben zwischen 217 – 216 °C konstant anzusehen (siehe Abbildung 18). Einen Einfluss des Molekulargewichts der SEBS-Matrix auf den Masseverlust des Paraffins ist daher nicht signifikant. Vergleicht man die Materialien aus Tabelle 9 mit den Werten aus der TGA, ist offensichtlich, dass der Styrolgehalt ebenfalls keinen Einfluss auf das Entweichen des Paraffins hat. Eine Variation des E/B Verhältnisses, siehe Tabelle 10, hat ebenfalls keinen signifikanten Einfluss auf den Masseverlust und somit das Verdampfen des Paraffins.

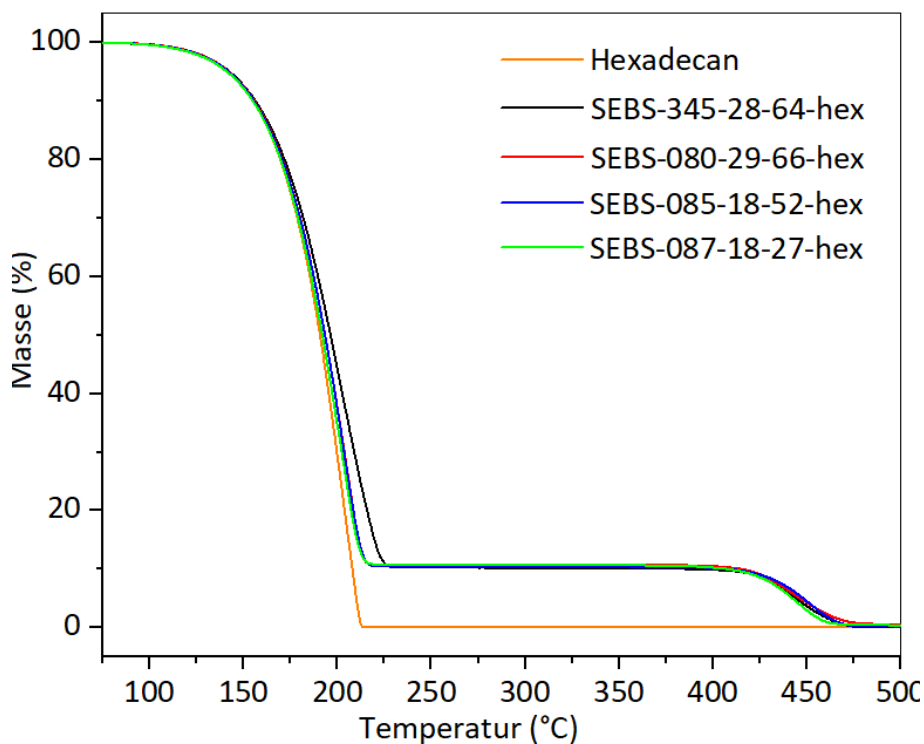


Abbildung 17 TGA-Auswertung beider Stufen diverser SEBS-Typen mit jeweils 90 Gew. % Hexadecan

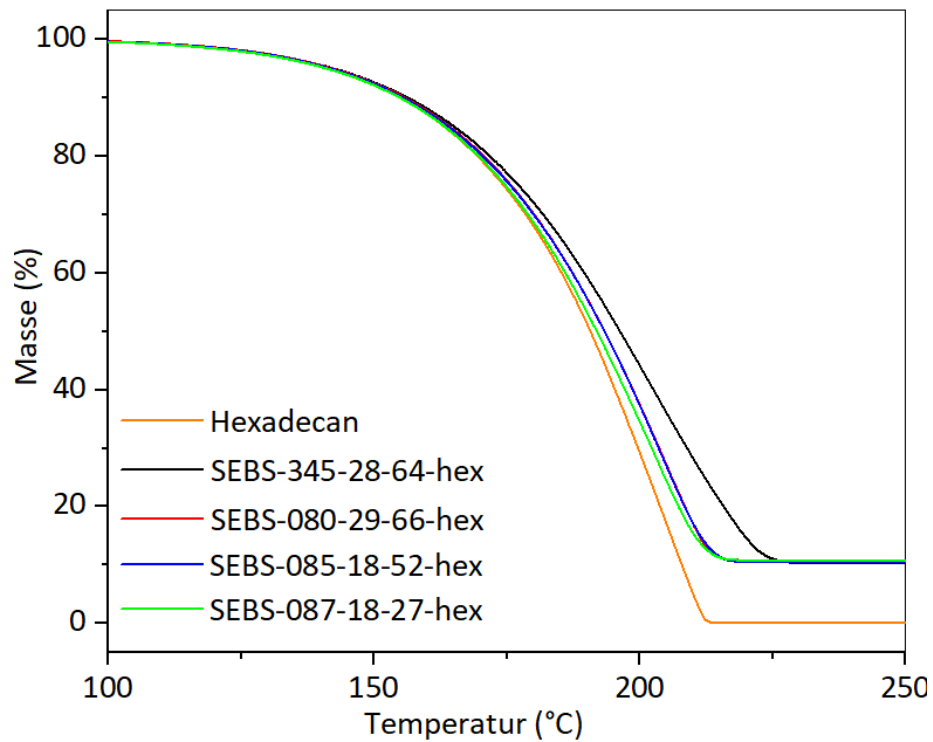


Abbildung 18 TGA-Auswertung der ersten Stufen diverser SEBS-Typen mit jeweils 90 Gew. % Hexadecan

Nach Stufe 2 verbleibt keine Masse im Tiegel. Bei Temperaturen über 480 °C zersetzt sich das verbleibende SEBS rückstandslos unter Stickstoffatmosphäre [148, 149]. Der Masseverlust von Stufe 2 entspricht etwa 10 Gew. %. Einen Einfluss des mittleren Molekulargewichts, des Styrolgehaltes oder des Ethylen/Butylen Verhältnisses auf den Masseverlust in Stufe 2 ist ebenfalls nicht erkennbar. Im Temperaturbereich von 113-117 °C ist bei allen Materialien noch 99 % der Masse vorhanden. Daraus resultiert ein thermisch stabiles Material bis 113 °C. Eine signifikante Abhängigkeit der drei hier untersuchten Parameter auf die thermische Stabilität ist nach der Auswertung der TGA-Analyse nicht ersichtlich.

Tabelle 10 TGA-Ergebnisse von verschiedenen SEBS-Typen mit jeweils 90% n-Hexadecan

Bezeichnung	1. Stufe		2. Stufe		
	Masse-	Temperatur	Masse-	Temperatur	Temperatur
	verlust	(°C)	verlust	(°C)	bei 99 %
	(%)		(%)	(°C)	Masse (°C)
n-Hexadecan	100	213	-	-	115
SEBS-345-28-64-hex	89	226	11	472	115
SEBS-194-31-64-hex	89	221	11	470	115
SEBS-138-31-65-hex	89	216	11	474	117
SEBS-080-29-66-hex	90	217	10	473	116
SEBS-065-30-67-hex	89	217	11	470	116
SEBS-065-41-66-hex	89	216	11	471	115
SEBS-087-18-27-hex	89	216	11	461	114
SEBS-085-18-52-hex	89	217	11	470	113
SEBS-118-12-26-hex	89	217	11	464	115

Über die Schmelz- und Kristallisationsenthalpien geben die Ergebnisse der DSC-Analyse Aufschluss (siehe Abbildung 19, Abbildung 20 und Tabelle 11). Reines n-Hexadecan schmilzt und kristallisiert in einem kleinen Temperaturbereich von ca. 4 °C mit einer spezifischen Schmelzenthalpie von 235 J/g (siehe Tabelle 5). Die gemessene spezifische Schmelzenthalpie der SEBS/Paraffin Composite schwankt in einem Bereich von 190 ± 3 J/g und erreichen somit lediglich etwa 90% des theoretisch maximal erreichbaren Wertes von 212 J/g. Offensichtlich beeinflusst das Matrixmaterial die Kristallisation des Paraffins. Dieser Einfluss ist aber unabhängig vom Molekulargewicht \bar{M}_w , dem Styrolgehalt oder dem Ethylenverhältnis. Allerdings ist ein Zusammenhang zwischen der Breite der Kristallisations- bzw. Schmelzebereich und dem Molekulargewicht der eingesetzten SEBS-Typen feststellbar. Mit steigendem Molekulargewicht verbreitert sich auch der Schmelze- bzw. Kristallisationsbereich. Der Beginn der Kristallisation liegt bei allen Proben nahezu im gleichen Bereich bei ca. 15 °C endet aber je nach SEBS-Typ bei 4,5 – 10,1 °C. Es ist deutlich zu sehen, dass Proben mit einem höheren Molekulargewicht in einem deutlich breiteren Temperaturbereich kristallisieren als mit niedrigerem Molekulargewicht. Der zugrundeliegende Effekt ist in der thermischen Stabilität der Probe und der maximalen Temperatur während der DSC-Messung zu finden. Bei einer maximalen Messtemperatur von 50 °C verlieren die niedermolekularen SEBS/Paraffin Composite ihre Festkörpereigenschaften wie nachfolgend noch näher beschrieben und erweichen. Der Prüfkörper verändert dadurch sein Oberflächen-Volumen Verhältnis. Somit kann der Wärmeeintrag über den Boden in kürzerer Zeit erfolgen. Die Reduzierung der Höhe der Probe verstärkt diesen Effekt, sodass die Probe schneller

Wärme aufnehmen und wieder abgeben kann. Dieser Effekt konnte sowohl bei thermisch stabileren Proben durch Erhöhung als auch bei weniger thermisch stabileren Proben durch die Reduktion der maximalen Messtemperatur gezielt herbeigeführt und vermieden werden.

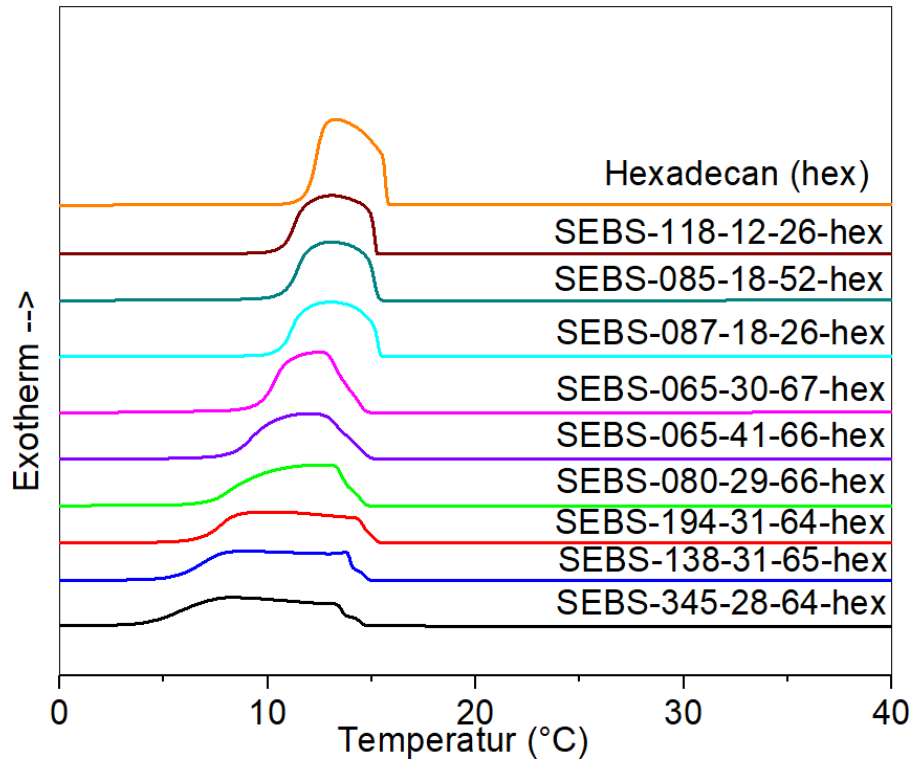


Abbildung 19 DSC-Kurven der Kristallisation

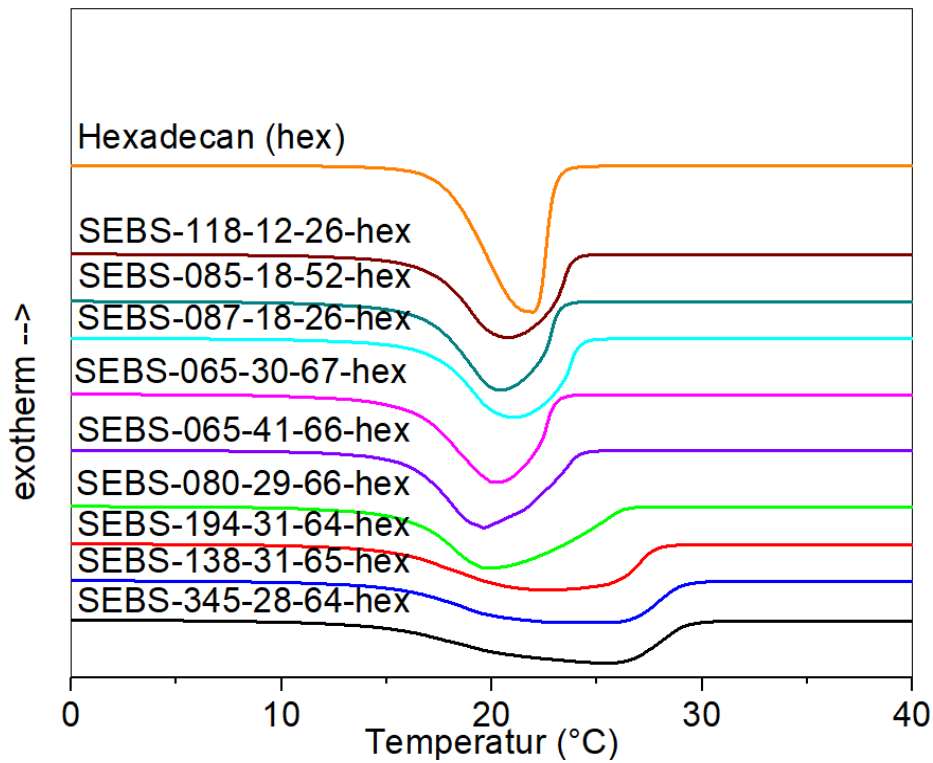


Abbildung 20 DSC-Kurven des Aufschmelzens

Tabelle 11 Ergebnisse aus der DSC-Auswertung

Bezeichnung	Abkühlzyklus		Theoretische Schmelzenthalpie (%)
	ΔT_k (K)	Δh_k (J/g)	
Hexadecan	3,9	235	100
SEBS-345-28-64-hex	10,1	191	90
SEBS-194-31-64-hex	8,4	191	90
SEBS-138-31-65-hex	8,6	194	92
SEBS-080-29-66-hex	6,5	187	88
SEBS-065-30-67-hex	7,4	192	91
SEBS-065-41-66-hex	4,8	192	91
SEBS-087-18-27-hex	4,8	189	89
SEBS-085-18-52-hex	4,5	190	90
SEBS-118-12-26-hex	4,5	193	91

Die Auswertung aller DSC-Analysen zeigt, dass das SEBS generell zu einer Reduktion der spezifischen Schmelzenthalpie um ca. 90% führt, diese aber nicht vom molekularen Aufbau (\bar{M}_w , Styrolgehalt, oder E/B-Verhältnis) abhängig ist.

4.1.3 Formstabilität verschiedener SEBS-Typen mit n-Hexadecan in Abhängigkeit der Temperatur

Die maximale Einsatztemperatur ist für den Gebrauch von FSPCM als TES von entscheidender Bedeutung. Deshalb wird mittels rheologischer Messungen der Einfluss der drei molekularen Parameter (mittleres Molekulargewicht \bar{M}_w , Styrolgehalt und E/B Verhältnis von SEBS) als Matrix auf die Temperaturstabilität untersucht. Dabei wird der Speichermodul (G') und Verlustmodul (G'') temperaturabhängig mittels Platte-Platte Rheometer analysiert. Während der Speichermodul ein Maß für die Festigkeit und den Widerstand des FSPCM unter mechanischer Belastung ist, beschreibt der Verlustmodul das Fließverhalten des Materials unter Belastung. In einem Feder-Dämpfer-Modell entspricht der Speichermodul einer reversiblen Verformung ähnlicher der Rückstellkraft einer Feder und der Verlustmodul äquivalent dazu einer irreversiblen Verformung ähnlich einem Dämpfer. Die SEBS/Paraffin Gele durchlaufen mit zunehmender Temperatur verschiedenen Phasen die am Beispiel von SEBS-138-31-35-hex näher beschrieben werden. G' und G'' beschreiben typischerweise vier thermomechanische Zustände des Gels: Festkörper, hartes Gel, weiches Gel und viskoses Gel [2]. Unterhalb der Schmelztemperatur des PCM liegt dieses kristallin im SEBS vor und das Composite besitzt klare Festkörpereigenschaften. Dabei liegt G' jeweils über G'' bei konstant hohen Werten. Überschreitet die Temperatur den Schmelzpunkt (T_s) des Paraffins, so schmilzt dieses und geht in den sogenannten „Hartgel“-Zustand über. Dabei fällt G' und G'' auf ein deutlich niedrigeres Niveau als im zuvor aber G' liegt weiterhin über G'' . Daher besitzt das SEBS/Paraffin Composite immer noch Eigenschaften eines Festkörpers, ist aber flexibel (gummiartig). Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bleibt G' konstant während G'' zunimmt. Die Temperatur am lokalen Maximum von G'' wird T_1 genannt. An T_1 beginnt G' an zu fallen und signalisiert den Beginn der Weichgel-Phase. Das Gel wird zunehmend plastischer und verliert seine innere Rückstellkraft gegen äußere Einwirkungen. Mit zunehmender Temperatur fällt G' , stärker als G'' und zeigt oberhalb der Gel-Sol Temperatur T_2 (Schnittpunktes beider Kurven), ein viskoses Verhalten. An der Gel-Sol Temperatur reduziert sich der Phasenkontraste der PS-Domänen so stark, dass diese thermodynamisch im Paraffin aufgelöst werden.

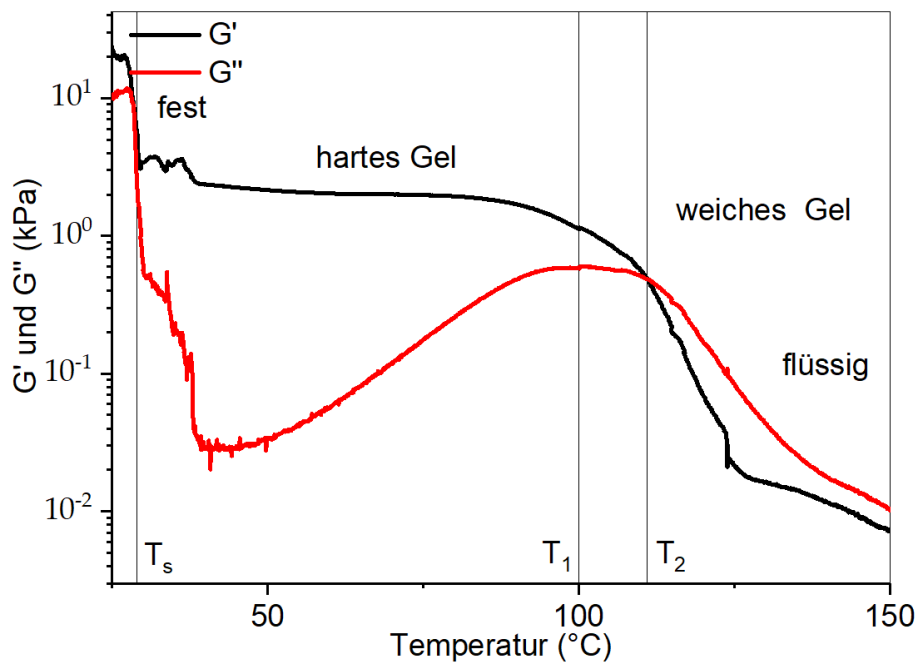


Abbildung 21 Typischer temperaturabhängiger Verlauf von Speicher- und Verlustmodul am Beispiel von SEBS-138-31-65-hex

Die Temperaturen der Phasenübergänge bei T_1 und T_2 wurden, mit Ausnahme von SEBS-345-8-64-hex, bei einem Temperaturgradienten von 2 K/Minute (min.) ermittelt und sind in Tabelle 12 dargestellt. Die hohe Gel-Sol Temperatur der Probe SEBS-345-8-64-hex ist mit einem Temperaturgradienten von 2 K/min nicht messbar, da das Paraffin während der Messung aus der Probe verdampft und mit dem geringen Paraffin zu PS-Verhältnis kein Auflösen der PS-Domänen mehr stattfindet. Eine Änderung des Temperaturgradienten der Rheologiemessung von 2 auf 5 K/min hat eine Verschiebung von T_1 und T_2 um ca. 6 °C zur Folge, was wiederholt an verschiedenen SEBS/Paraffin Compositen untersucht wurde. Für die Proben SEBS-087-18-27-hex und SEBS-085-18-52-hex sind keine Phasenübergänge zu harten Gelen detektierbar. G' nahm nach dem Schmelzpunkt des Paraffins kontinuierlich ab, ohne ein Plateau zu durchlaufen. Die Probe SEBS-118-12-26-hex war direkt nach dem Schmelzpunkt von n-Hexadecan viskos und zeigte keine hart- zu weich-Gel Umwandlung.

Tabelle 12 Übergangstemperaturen T_1 und T_2 in Abhängigkeit der SEBS-Moleküle bei 2 K/min

Bezeichnung	Molekulargewicht des Polystyrolblocks (kg/mol)	Phasenumwandlungs- temperatur		T_g von reinem PS (°C)
		T_1 (°C)	T_2 (°C)	
SEBS-345-28-64-hex	48,3	161*	179*	104
SEBS-194-31-64-hex	30,1	126	142	102
SEBS-138-31-65-hex	21,4	100	111	99
SEBS-080-29-66-hex	13,3	65	67	94
SEBS-065-30-67-hex	11,7	70	73	92
SEBS-065-41-66-hex	9,7	51	52	89
SEBS-087-18-27-hex	7,8	-	42	85
SEBS-085-18-52-hex	7,7	-	43	85
SEBS-118-12-26-hex	7,1	-	-	83

* mit einem Temperaturgradienten von 5 K/min gemessen

Im Folgenden wird der Einfluss des Molekulargewichtes, des Styrolgehaltes und des E/B-Verhältnisses von SEBS als Matrixmaterial auf die thermomechanischen Eigenschaften hin untersucht. Die Proben aus Tabelle 12 haben nahezu einen gleichen Styrolgehalt von ca. 30% und ein ähnliches E/B-Verhältnis. Sie zeigen den Einfluss des Molekulargewichtes auf die Übergangstemperaturen T_1 und T_2 , wie in Abbildung 22 zu sehen.

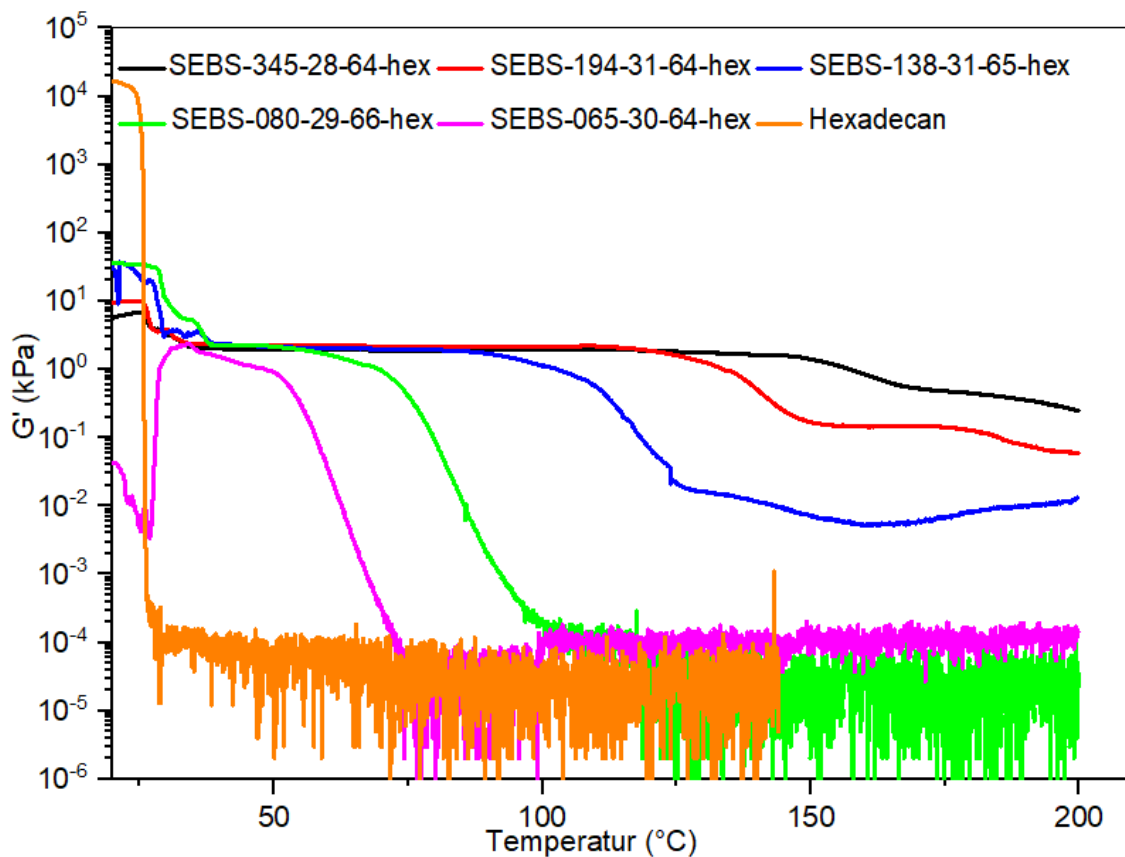


Abbildung 22 Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls von SEBS/Hexadecan in Abhängigkeit des Molekulargewichtes

Nach dem Schmelzen des n-Hexadecans fällt der Speichermodul G' auf einen nahezu identischen Wert von ca. 2 kPa für alle Proben. Der Wert bleibt über den größten Teil des hart-Gel Bereiches konstant und beginnt erst kurz vor Erreichen von T_1 zu sinken. Es ist eine signifikante Abhängigkeit der Übergangstemperatur T_1 (Übergang von hartem zu weichem Gel) mit steigendem Molekulargewicht zu erkennen.[150, 151]. Stellt man die T_1 Werte über \bar{M}_w dar und ergänzt die T_2 Werte, so erhält man ein Phasendiagramm der SEBS/Paraffin Composite, wie in Abbildung 23 zu sehen ist.

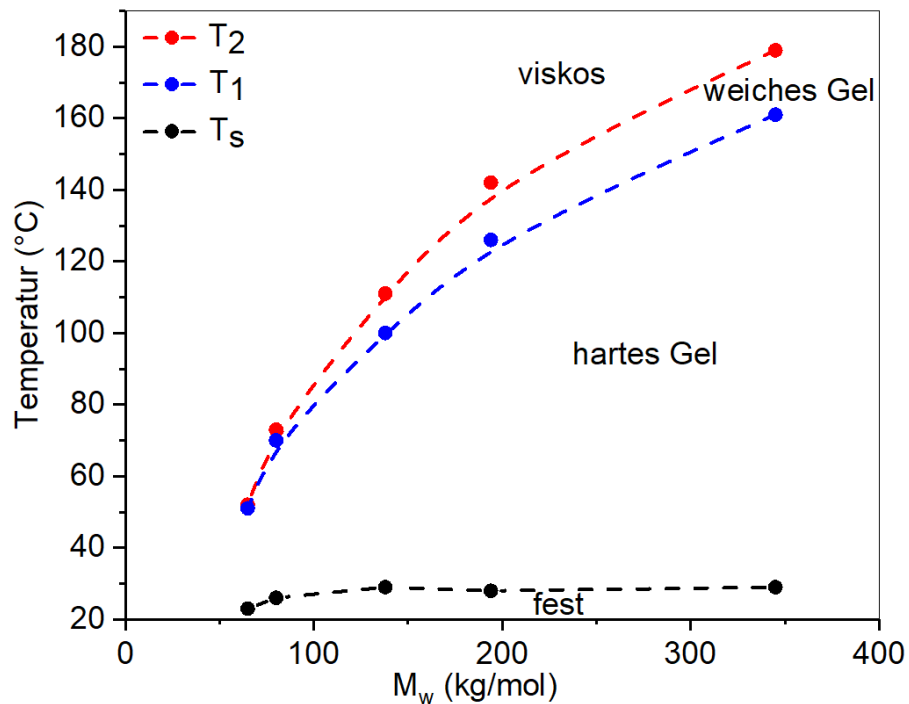


Abbildung 23 Phasendiagramm von FSPCMs mit unterschiedlichem Molekulargewicht bei vergleichbarem Styrolgehalt und E/B Verhältnis

Das Material SEBS-345-28-64-hex, mit dem höchsten Molekulargewicht von 345 kg/mol, erreicht auch die höchste Temperaturstabilität von 154 °C für T_1 und 172 °C für T_2 . Im Kontrast dazu erreicht das Material SEBS-065-30-67-hex mit einem Molekulargewicht von 65 kg/mol Phasenübergangstemperaturen von 51 °C und 52 °C für T_1 und T_2 . Für die Proben dazwischen ist eine degressive Abhängigkeit von \bar{M}_w bezogen auf die T_1 und T_2 zu erkennen. Die Differenz zwischen T_1 und T_2 steigt von 1 °C bei Probe SEBS-065-30-67-hex bis auf 16 °C bei Probe SEBS-345-28-64-hex an, was auf eine stärkere physikalische Vernetzung mit zunehmendem Molekulargewicht hinweist. Im Nachfolgenden wird der Einfluss der anderen beiden molekularen Parameter, der Styrolgehalt und das E/B Verhältnis, auf die Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen T_1 und T_2 untersucht. SEBS-065-30-67-hex und SEBS-065-42-66-hex besitzen sowohl vergleichbare Molekulargewichte wie auch E/B Verhältnisse und werden im Hinblick auf die Abhängigkeit des Styrolgehaltes verglichen, siehe Abbildung 24 und 25. Die Gel-Sol Temperatur erhöht sich von 51 °C bei 30 % Styrol auf 65 °C bei 42 %. Ebenfalls erhöht sich die Umwandlungstemperaturen von SEBS-080-29-64-hex und SEBS-085-18-52-hex mit steigendem Styrolgehalt bei ähnlichem Molekulargewicht. Bei zwei SEBS-Typen mit gleichem Molekulargewicht und E/B Verhältnis kann der signifikante Einfluss des Styrolgehaltes auf die thermomechanischen Eigenschaften somit bewiesen werden. Der höhere Styrolgehalt führt zu größeren Polystyrol-Domänen und einem größeren PS zu Paraffin-Verhältnis, wodurch ein thermodynamisches zu höheren Temperaturen verschoben wird. Die thermische Stabilität steigt dadurch.

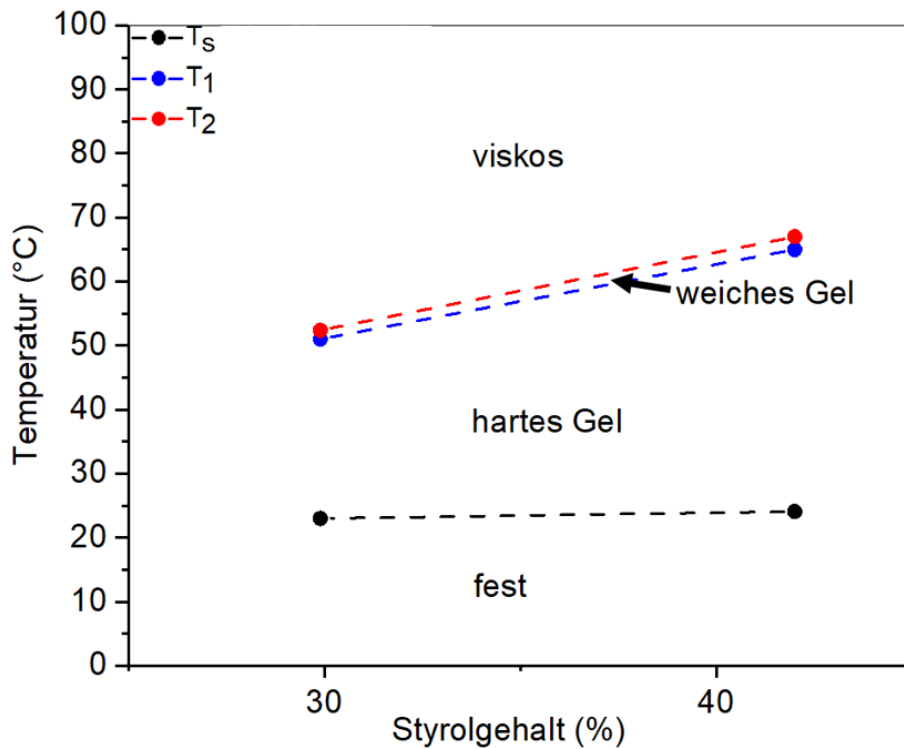


Abbildung 24 Phasendiagramm von FSPCMs mit unterschiedlichem Styrolgehalt bei vergleichbarem \bar{M}_w (ca. 65 kg/mol) und E/B Verhältnis

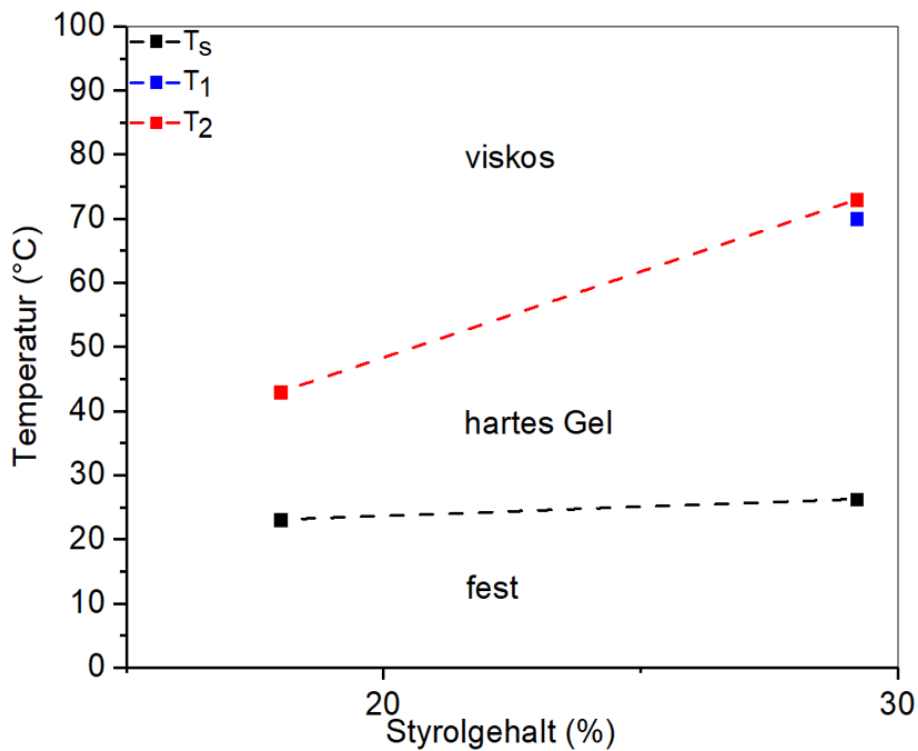


Abbildung 25 Phasendiagramm von FSPCMs mit unterschiedlichem Styrolgehalt bei vergleichbarem \bar{M}_w (ca. 80-85 kg/mol) und E/B Verhältnis

Der Einfluss des E/B Verhältnis ist in Abbildung 26 dargestellt. SEBS mit 27 % Ethylenanteil in der E/B Phase (SEBS-087-18-27-hex) wird mit 52 % Ethylenanteil von Probe SEBS-085-18-52-hex verglichen. Beide Proben kommen nach Erreichen von T_s direkt in den Weichgel Bereich ohne einen Hartgel

Bereich durchlaufen zu haben. Ihre Gel-Sol Temperatur liegt bei 42 °C bzw. 43 °C. Daher hat das Ethylenverhältnis in der E/B Phase bei einem Unterschied von 25 % und einer resultierenden Temperaturerhöhung von 1 °C keinen signifikanten Einfluss auf T_1 bzw. T_2 bei niedrigem Molekulargewicht.

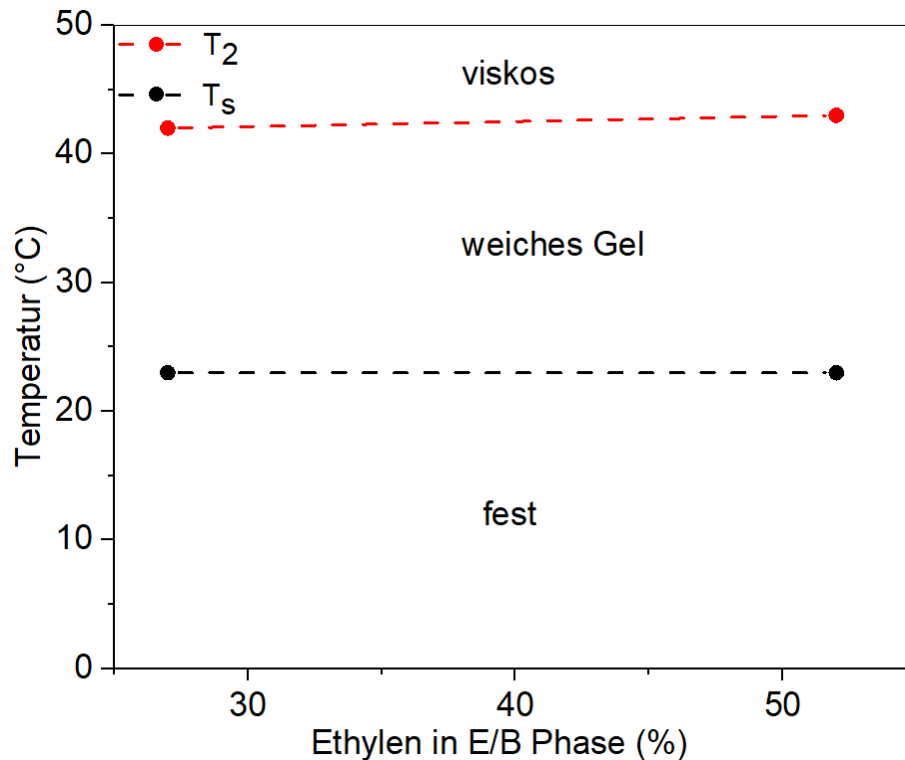


Abbildung 26 Phasendiagramm von FSPCMs mit unterschiedlichem E/B Verhältnis bei gleichem Molekulargewicht und Styrolgehalt

Zusammenfassend lässt sich aus der Untersuchung der Abhängigkeit der drei analysierten molekularen Parameter ableiten, dass das Molekulargewicht und der Styrolgehalt Einfluss auf die Phasenübergangstemperaturen haben. Das E/B Verhältnisses zeigt keinen signifikanten Einfluss auf T_1 und T_2 . Das mittlere Molekulargewicht und der Styrolgehalt haben einen direkten Einfluss auf die Größe der Polystyrol-Domänen sowie auf das Paraffin zu PS Verhältnis im Composite. Deshalb können die signifikanten Einflussgrößen, \bar{M}_w und Styrolgehalt mit der unten genannten Formel zu einem neuen Parameter, dem mittleren Molekulargewicht des Styrolblocks ($\bar{M}_w \text{ Polystyrol}$), siehe Formel 7 kombiniert werden. Um das mittlere Molekulargewicht der einzelnen Polystyrol-Domänen zu bestimmen, wird das gesamte mittlere Molekulargewicht des SEBS mit dem Styrolanteil (m_{Styrol}) multipliziert, dabei ergibt sich folgender Zusammenhang siehe Abbildung 27:

$$\bar{M}_w (\text{Styrolblock}) = \frac{\bar{M}_w (\text{SEBS}) \cdot m_{\text{Styrol}}}{2} \quad (7)$$

Alle SEBS/n-Hexadecan Composite zeigen die gleiche Abhängigkeit: Mit steigendem mittleren Molekulargewicht des Polystyrolblockes erhöhen sich die Übergangstemperaturen T_1 und T_2 , während die berechnete Glasübergangstemperatur oberhalb des mittleren Molekulargewichtes von 15 kg/mol nahezu konstant bleiben. Mit abnehmender Kettenlänge des Polystyrolblocks reduziert sich der Weich-Gel Bereich (Temperaturdifferenz zwischen T_2 und T_1), bis er bei einem Molekulargewicht des Polystyrolblocks von 9,7 bis 7,8 kg/mol ganz verschwindet. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die für die thermische Stabilität verantwortlichen physikalischen Vernetzungspunkte, das mittlere Molekulargewicht der Polystyrol-Domänen maßgeblich sind. Zhang [2] stellte die Vermutung auf, dass die Übergangstemperaturen T_1 und T_2 von SEBS/Paraffin Compositen sich an dem Glasübergangspunkt von Polystyrol orientieren. Die Erweichung an T_1 resultierte nach seinen Untersuchungen durch ein Erweichen des Polymers oberhalb des Glasübergangspunktes. Die Glasübergangstemperatur gibt die Temperatur an, bei der amorphe Bereiche vom festen bzw. glasartigen Zustand in einen weichen verformbaren Bereich übergehen. Um die Korrelation zwischen T_1 und T_2 zu T_g in die Auswertung mit einzubeziehen werden die jeweiligen Glasübergangspunkte der PS-Endblöcke in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades X , nach Formel 8, berechnet [151, 152]. Die Berechneten T_g Werte in Abbildung 27 beruhen auf dem entsprechenden Molekulargewicht des Styrolblocks der unterschiedlichen SEBS-Typen.

$$Tg(X) = \frac{Tg(\infty)}{1 + 2,4 \times \left(\frac{1}{X}\right)} \quad (8)$$

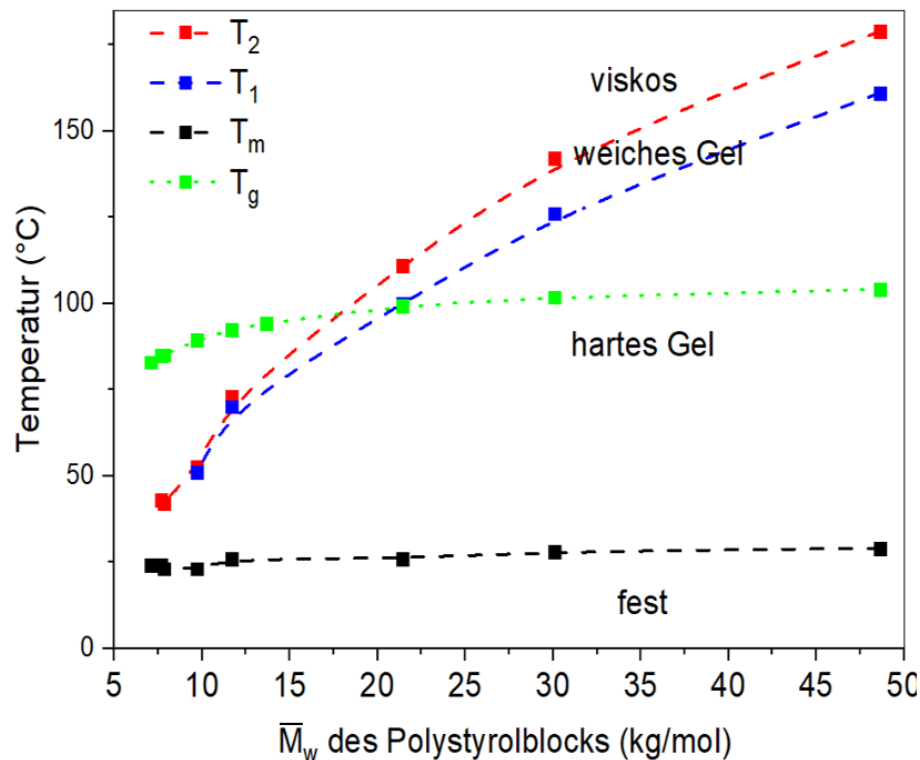


Abbildung 27 Phasendiagramm von FSPCM mit unterschiedlichem Molekulargewicht des Styrolblocks

Es ist offensichtlich, dass T_1 der Probe SEBS-345-28-64-hex mit 161 °C deutlich über dem errechneten Glasübergangspunkt von 104 °C und Probe SEBS-065-30-67 mit 51 °C deutlich unter dem T_g von 89 °C eines Polystyrols mit vergleichbarem Polymerisationsgrad liegt. Daher kann der Gel-Sol Übergang nicht auf das Erweichen der PS-Endblöcke auf Temperaturen oberhalb von T_g zurückgeführt werden wie Zhang vermutete [2]. Zhang untersuchte das SEBS-138-31-65, welches auch bei den hier gezeigten Versuchen als einziges Material identische Werte für T_1 und T_g annimmt [151–153]. Somit ist eine Abhängigkeit der Gel-Sol Temperatur vom T_g widerlegt und gezeigt, dass die thermische Stabilität vom mittleren Molekulargewichtes des Styrolblocks abhängt.

4.1.4 Formstabilität verschiedener n-Alkane und SEBS in Abhängigkeit der Temperatur

Orientiert sich T_1 und T_2 nicht an T_g , wie bereits gezeigt, sondern vielmehr an einem Lösungsprozess nach dem Flory-Huggins Modell [154, 155], muss auch das Lösungsmittel, in diesem Fall das Paraffin einen Einfluss auf die Übergangstemperaturen der Composite haben. Daher wird im Folgenden der Einfluss des Paraffins auf die Phasenübergangstemperaturen in zwei ausgewählten SEBS-Typen untersucht. Anhand von SEBS-138-31-65 und SEBS-065-30-64 werden die Temperaturen T_1 und T_2 in Abhängigkeit des Paraffins analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 28 und Abbildung 29 graphisch dargestellt. Mit steigender Kettenlänge erhöht sich die Schmelztemperatur der Paraffine, was auf die stärkeren intramolekularen Wechselwirkungen, den van der Waals Kräften, zurückzuführen ist [42, 156].

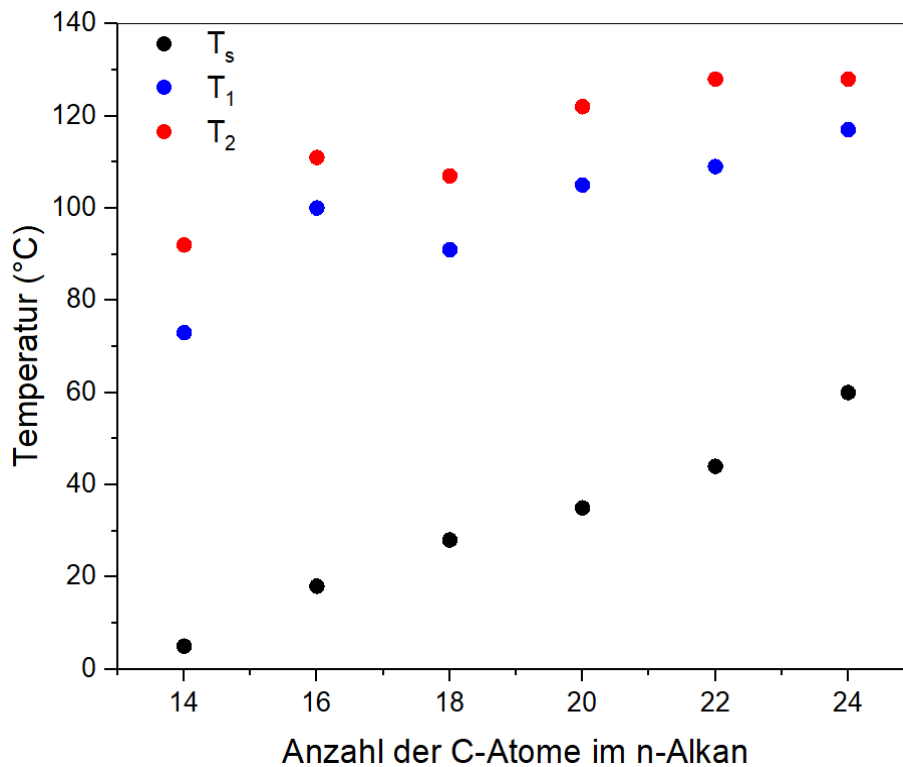


Abbildung 28 SEBS-138-31-65 mit ausgewählten geradzahligen Paraffinen

Der Einfluss der Kettenlänge von geradzahligen n-Alkan in Bezug auf T_s ist linear. Der gleiche proportionale Einfluss der Kettenlänge zeigt sich auch in Bezug auf T_1 und T_2 . n-Hexadecan ist hierbei die Ausnahme, da sowohl bei dem Material SEBS-138-31-65 und SEBS-065-30-64 T_1 und T_2 höhere Werte annehmen, als die proportionale Abhängigkeit erwarten lässt. Die n-Alkan Kettenlänge zeigt bei SEBS-138-31-65 hingegen keinen signifikanten Einfluss auf die Größe des Soft-Gel Bereiches ($T_2 - T_1$).

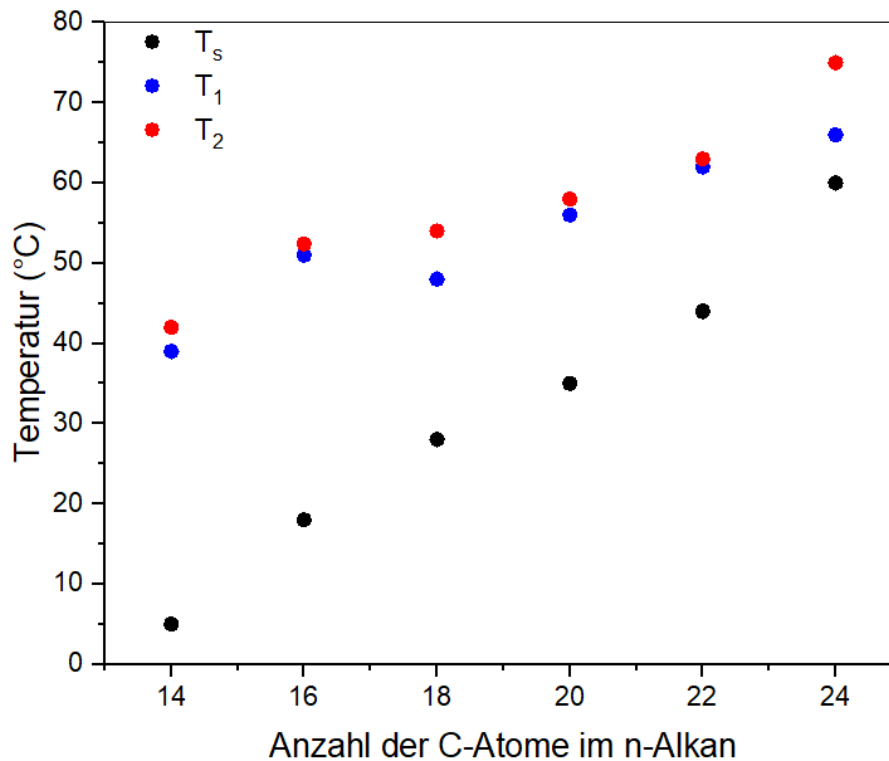


Abbildung 29 SEBS-065-30-64 mit ausgewählten geradzahigen Paraffinen

Beim Vergleich der Ergebnisse zwischen SEBS-138-31-65 und SEBS-065-30-64, zeigt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen Kettenlänge der Paraffine und den Temperaturen T_s , T_1 und T_2 [155]. Vergleicht man die T_2 Werte beider Materialien, so ist die Differenz in etwa 54 °C. Die Ergebnisse dieser Versuche bestätigen die These, dass T_1 und T_2 unabhängig von T_g des entsprechenden PS-Blockes sind. Die errechnete Glasübergangstemperatur T_g ist für die Versuchsreihen SEBS-138-31-65 mit $T_g = 98$ °C und SEBS-065-30-64 mit $T_g = 89$ °C konstant. Mit Änderung des Paraffins ändert sich T_1 und T_2 signifikant.

Die Analyse des Einflusses unterschiedlicher n-Alkane auf die thermischen Eigenschaften zeigt, dass mit steigender Anzahl der Kettenlänge die thermische Auflösung der PS-Phase zu höheren Temperaturen verschoben wird. Was sich zum einen aus der Flory-Huggins-Gleichung vermuten lässt und mit Ergebnissen aus der Literatur deckt, die SEBS mit niedrigeren n-Alkanen (n-Pentan – n-Octan) untersuchten [155]. Die thermische Stabilität eines FSPCMs mit SEBS als Matrix und Paraffin als Phasenwechselmaterial ist zusammenfassend abhängig vom mittleren Molekulargewicht des Styrolblock (\bar{M}_w Polystyrol), der Kettenlänge des Paraffins und dem Verhältnis von Paraffin zu PS.

4.1.5 Langzeitstabilität von n-Hexadecan in SEBS

Die Langzeitstabilität des SEBS/Paraffin Composites wird über den relativen Masseverlust über einen bestimmten Zeitraum bestimmt. Um die Diffusionseffekte zu erhöhen, werden die Versuche bei einer Temperatur von 60 °C durchgeführt. Der zeitliche Verlauf des Masseverlustes bei 60 °C ist in Abbildung 30 linear und Abbildung 31 doppellogarithmisch dargestellt.

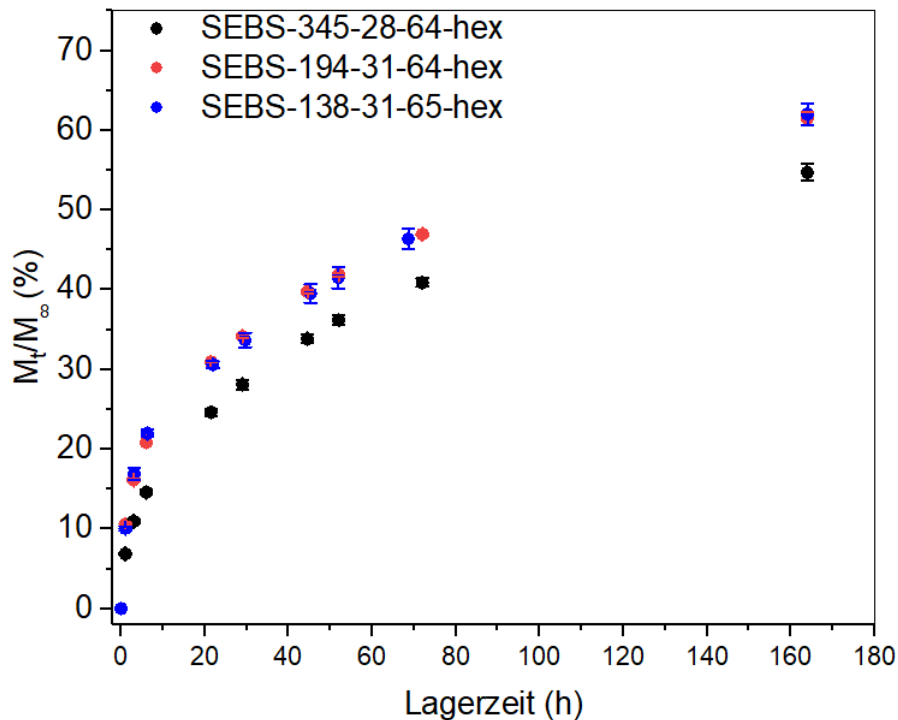


Abbildung 30 Masseverlust bei 60 °C von Paraffin über die Lagerzeit

Der Masseverlust von Paraffin über die Lagerzeit zeichnet sich bei allen drei Kurven durch einen degressiven Verlauf aus, der mittels Korsmeyer-Peppas-Gleichung, ein Sonderfall der Higuchi Gleichung, beschrieben werden kann und die Diffusion von kleinen Molekülen durch ein Polymer abbildet [157–159].

$$\frac{M_t t}{M_0} = kt^n \quad (9)$$

M_t ist die Masse an PCM, die zum Zeitpunkt t verloren ist. M_0 ist die Menge an PCM, die zum Zeitpunkt $t = 0$ in der Probe formstabilisiert ist. Die beiden Parameter k und n beschreiben den zeitabhängigen Masseverlust wie folgt: Der kinetische Freisetzungskoeffizient k ist ein Ausdruck für die strukturelle und geometrische Eigenschaft des Trägermaterials. Der Exponent n gibt Auskunft über den Diffusionsmechanismus und stellt den Transportmechanismus des n-Hexadecans durch die

Polymermatrix dar. Die Korsmeyer-Peppas-Gleichung ist bis zu einem Wert von $M_t/M_0 > 0,6$ gültig. Somit ist eine Lagerzeit länger als 168 h, nicht sinnvoll.

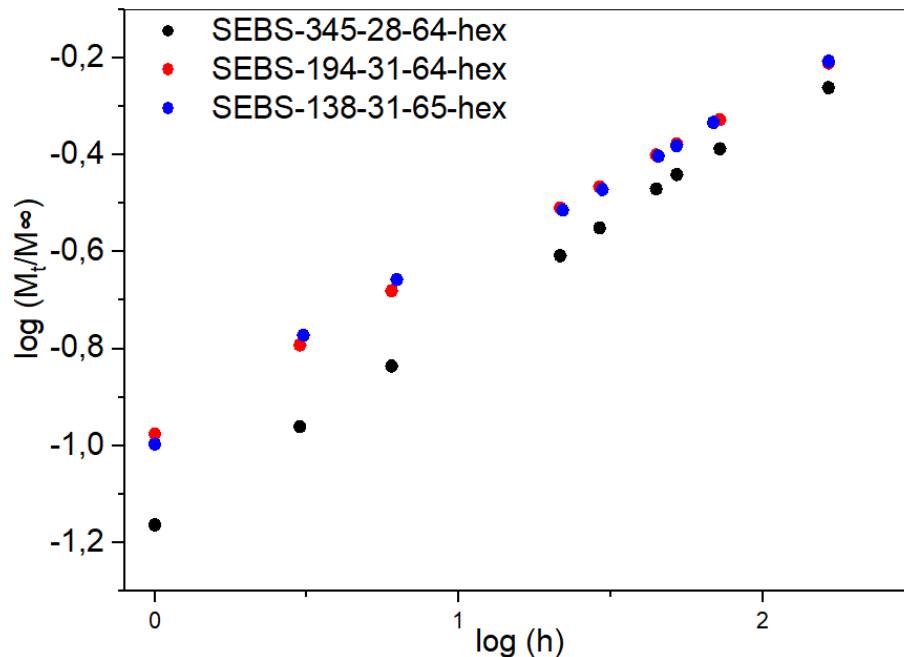


Abbildung 31 Doppellogarithmische Darstellung des Masseverlusts von Paraffin über die Lagerzeit, zur Bestimmung der Parameter k und n

Der Diffusionsmechanismus kann in mehrere Fälle unterteilt werden. Ist $n = 0,5$, dann ist das Verhältnis M_t/M_0 proportional zur Quadratwurzel der Zeit t ; dieser Fall wird als Fick'sche-Diffusion bezeichnet (Case I) und wird vorwiegend bei Polymeren beobachtet, solange die Temperatur deutlich über der Glasübergangstemperatur T_g des Polymers liegt. Obwohl es sich laut dem Exponenten mit $n < 0,5$ um ein Pseudo-Fickschen Prozess handelt, ist es üblich beide Fälle zu kombinieren und die Fick'sche Diffusion auch für den Fall $n < 0,5$ anzuwenden, da es hier die Diffusion von *n*-Hexadecan durch einer Polymermatrix umfasst [54].

SEBS-138-31-65 und SEBS-194-31-64 haben den gleichen Styrolgehalt und das gleiche E/B Verhältnis, unterscheiden sich aber in ihrem Molekulargewicht. Der Masseverlust beider Proben liegt im gleichen Bereich, was darauf hindeutet, dass die Erhöhung des Molekulargewichts von 138 kg/mol auf 194 kg/mol die Langzeitstabilität nicht wesentlich beeinflusst. Bei einem weiteren Anstieg auf 345 kg/mol (SEBS-345-28-64-hex) wird die Menge des Massenverlustes bei gleicher Lagerzeit um mehr als 7 % im Vergleich zu SEBS-194-31-64-hex und SEBS-138-31-65-hex reduziert. Dies kann auf die zunehmende Größe der Polystyrol-Domäne zurückgeführt werden, um die das Paraffin diffundieren muss. Wie Lee et al. beschreibt, dass mit zunehmendem Molekulargewicht von HDPE als Matrix für Paraffin der zeitabhängige Masseverlust abnimmt, kann das Retentionsverhalten des Paraffin/SEBS-Systems mit

zunehmendem Molekulargewicht minimiert werden. Grund dafür sind die längeren Diffusionswege von Paraffin um die Styrol-domänen herum [187].

4.1.6 Zyklenstabilität von n-Hexadecan in SEBS

Untersuchungen mittels Zyklentests sollen Aufschluss über die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von verschiedenen SEBS-Typen auf die Zyklenstabilität geben. Außerdem soll der Vergleich zur statischen Langzeitstabilität, gezeigt werden. Nach welchem Zyklus getestet wurde ist in Kapitel 6.3.9 ausführlich erläutert. Der Masseverlust nach 6 durchlaufenen Zyklen wird direkt über dem mittleren Molekulargewicht des Polystyrolblocks aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 32 zusammenfassend dargestellt.

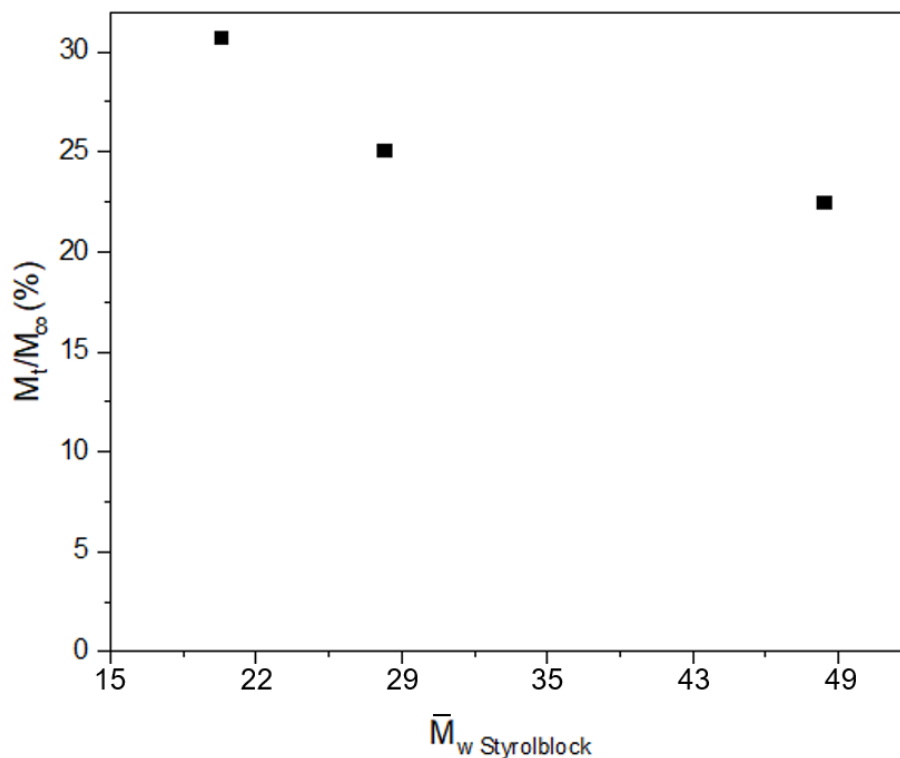


Abbildung 32: Masseverlust nach 6 Zyklen für Probe SEBS-138-31-65-hex, SEBS-194-31-65-hex und SEBS-345-28-64-hex

Deutlich zu sehen ist der unterschiedliche Masseverlust nach 6 Zyklen der Proben SEBS-138-31-65-hex, SEBS-194-31-65-hex und SEBS-345-28-64-hex in Abhängigkeit des mittleren Molekulargewichtes des Styrolblocks. Der Masseverlust variiert zwischen 30,7 Gew. % bei SEBS-138-31-65-hex und 22,5 Gew. % bei Probe SEBS-345-28-64-hex. Mit steigendem Molekulargewicht sinkt der Masseverlust bei zyklischer Temperaturbeanspruchung signifikant. Anders als bei der statischen Untersuchung des zeigen die beiden Proben SEBS-138-31-65-hex und SEBS-194-31-65 eine deutliche Differenz des Masseverlustes

während der 6 Zyklen. Es ist eine degressive Abhängigkeit zwischen dem mittleren Molekulargewicht des Styrolblocks und der Zyklenstabilität zu erkennen. Davon ausgehend, dass bei den vorliegenden Temperaturen die PS-Domänen phasensepariert vorliegen und sich das Paraffin hauptsächlich in der E/B-Phase aufhält, müssen die Paraffinmoleküle um die PS-Domänen herum diffundieren [118]. Größere PS-Domänen bedeuten einen weiteren effektiven Diffusionsweg für das Paraffin und somit mehr Zeit. Daher steigt das Retentionsverhalten bei SEBS-Typen mit zunehmendem Molekulargewicht der PS-Domänen, wie es auch zu erwarten ist.

4.1.7 Gel-Sol-Analyse des SEBS/n-Hexadecan mittels $^1\text{H-NMR}$:

Um ein tieferes Verständnis über die molekulare Struktur am Gel-Sol Übergang zu erlangen, werden bestimmte SEBS/n-Hexadecan Composite mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Flüssigphasen-NMR kann Kerne von Festkörpern nicht detektieren (im Gegensatz zur Festkörper-NMR). Nur Signale von Flüssigkeiten werden in den Spektren detektiert. Diese Eigenschaft soll nun hier ausgenutzt werden, um den Gel-Sol Übergang von SEBS/Paraffin Compositen zu analysieren. Festes Polystyrol ist für das NMR nicht detektierbar. Nach den oben gezeigten Analyseergebnissen sollte durch das Überschreiten der Gel-Sol Temperatur die Phasengrenze der PS-Domänen aufweichen und diese im Rest thermodynamisch gelöst werden. Durch Änderung des Aggregatzustand des PS von fest zu flüssig sollte es daher im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum messbar werden. Daher wurde eine Serie von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ausgewählter Gele, ohne zusätzliches Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturstufen aufgenommen, um den Gel-Sol Übergang der FSPCM zu ermitteln. Zuerst wurden aber $^1\text{H-NMR}$ Spektren von jeweils SEBS und Paraffin in Chloroform (CDCl_3) aufgenommen, um die einzelnen Signale zuordnen zu können, siehe Abbildung 33 und Abbildung 34.

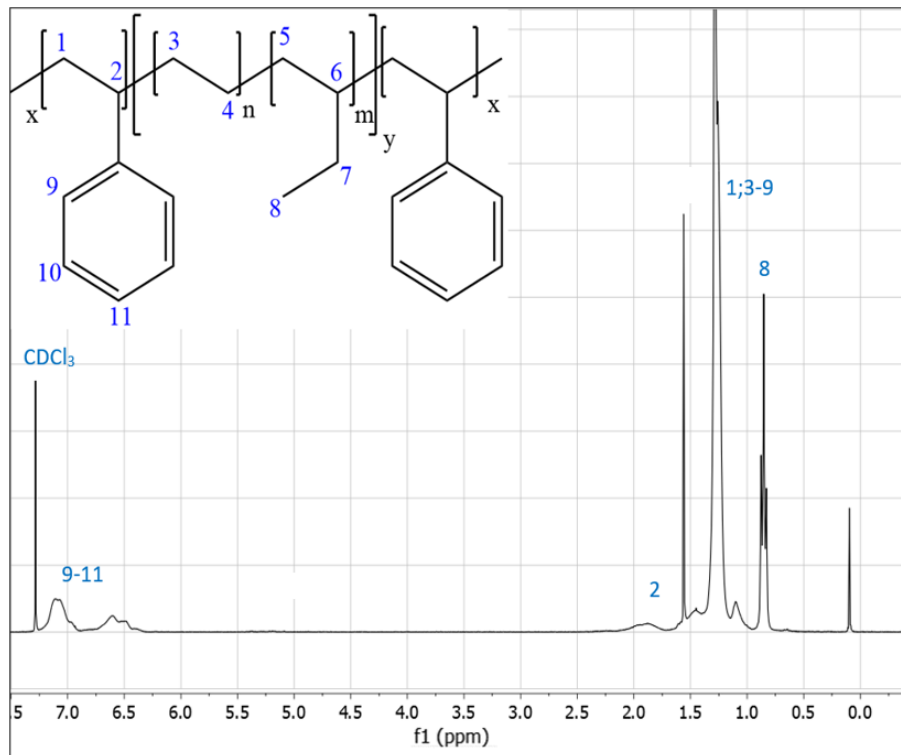


Abbildung 33 ¹H-NMR Spektrum von SEBS-065-41-66 in CDCl₃

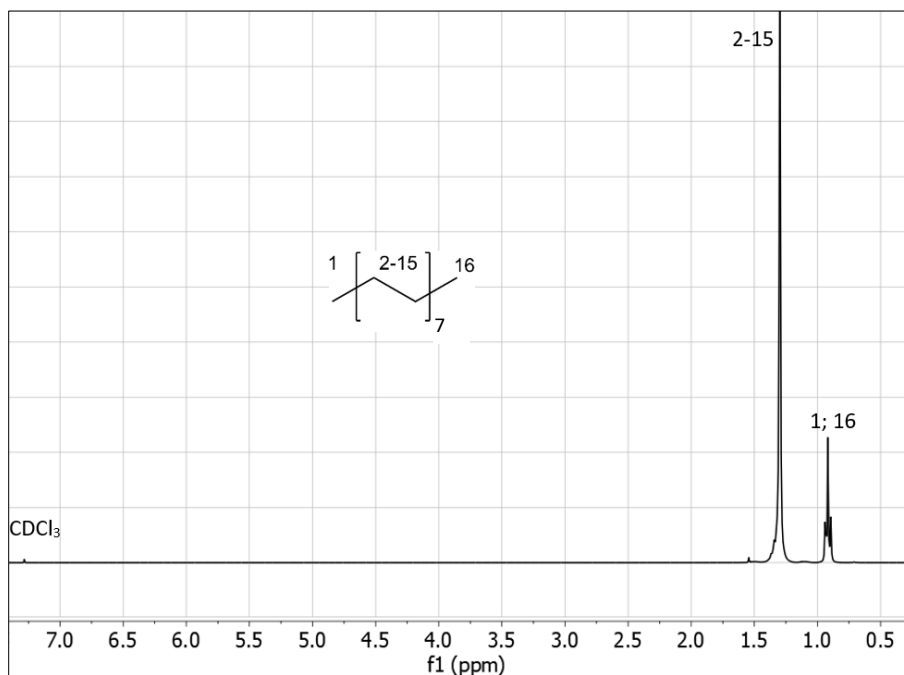


Abbildung 34 ¹H-NMR Spektrum von n-Hexadecan in CDCl₃

Die Signale der nicht hydrierten Doppelbindungen im SEBS, liegen im Bereich < 0,5 % und können daher vernachlässigt werden [160]. Die Bereiche zwischen 1,0 und 2,0 ppm können dem Paraffin bzw.

dem E/B-Block im SEBS zugeordnet werden. Der Bereich zwischen 7,0 und 8,0 ppm entspricht dem Styrol in der Polystyrol-Phase [161]. In Abbildung 35 ist SEBS-065-41-66-hex ohne Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen und die Bereiche zwischen 0,2-3 und 6,2-8,2 ppm vergrößert dargestellt. In Abbildung 35a) ist das Signal des Polystyrols zu sehen, in Abbildung 35b) die Signale von Paraffin und dem E/B-Bereich. Da die Proben aus 90 Gew. % Paraffin und 10 Gew. % SEBS bestehen und die Signale vom Polystyrolblock deutlich geringer sind als die vom E/B-Block bzw. Paraffin, werden in der nachfolgenden Betrachtung die Signale getrennt betrachtet. In Abbildung 35 sind die Änderungen des PS und E/B bzw. Paraffin Signal für die Temperaturen 40, 80, 100 und 140 °C gegenübergestellt.

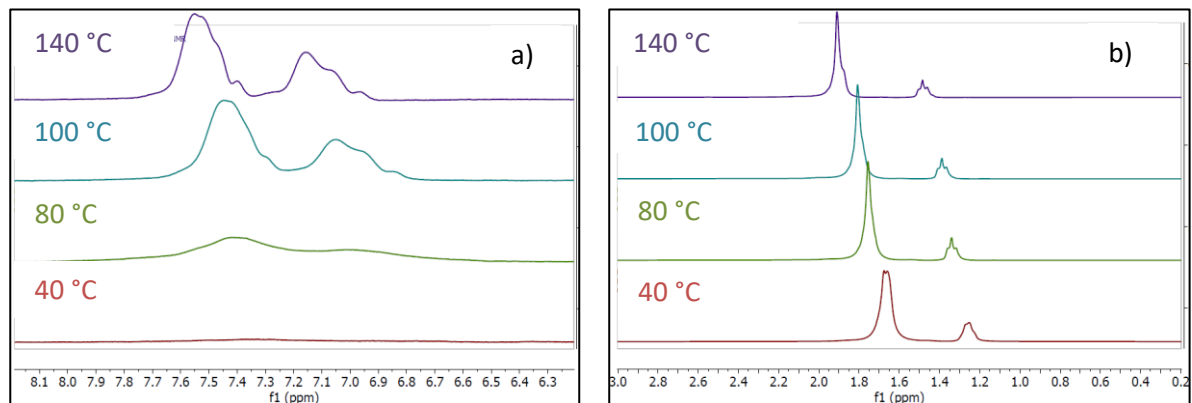


Abbildung 35 Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR Spektrum von SEBS- 065-41-66-hex des a) Styrols im Bereich von 6,2-8,2 ppm und b) E/B und Paraffin im Bereich 0,2-3,0 ppm

Während in Abbildung 35 a) das PS-Signal massiv an Intensität mit steigender Temperatur zunimmt, verändert sich die Intensität zwischen 1,0 und 2,0 ppm deutlich weniger stark. In beiden Fällen ergibt sich ein „Shift“ hin zu einer größeren chemischen Verschiebung mit steigender Temperatur [162]. PS ist bei 40 °C nicht erkennbar. Die PS-Phase befindet sich in einem festen Aggregatzustand und kann vom Flüssig-Phasen- ^1H -NMR nicht detektiert werden. Das SEBS ist offensichtlich phasensepariert und das PS im Lösungsmittel (Paraffin) nicht thermodynamisch gelöst. Erhöht man die Temperatur auf 140 °C, so kann ein deutliches Signal im Bereich 7,0-8,0 dem PS zugeordnet werden. Das PS-Signal im ^1H -NMR Spektrum steigt mit zunehmender Temperatur. Grund dafür ist die zunehmende Beweglichkeit der PS-Phase durch Paraffin und die steigende Temperatur. Für die weitere Auswertung werden die absoluten Integralwerte des Polystyrolsignals zu den E/B und Paraffin Signalen ins Verhältnis gesetzt. Somit wird der Einfluss der Temperatur auf die Integrale reduziert [162]. In

Abbildung 36 ist das $^1\text{H-NMR}$ Signalverhältnis von SEBS-065-41-66-hex in Temperaturschritten von 5 K dargestellt.

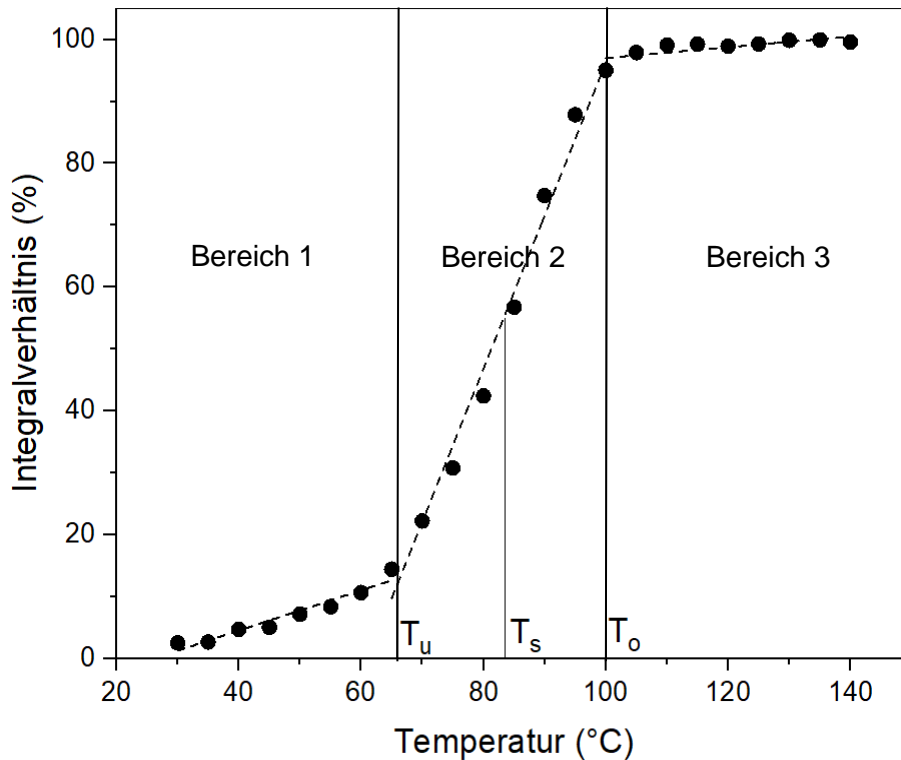


Abbildung 36: $^1\text{H-NMR}$ Integralverhältnis von PS zu E/B bzw. Paraffin von SEBS-065-41-66-hex in Abhängigkeit der Temperatur

Mit steigender Temperatur nimmt das PS-Signal zu und kann in 3 Bereiche unterteilt werden. Zwischen 30 und 66 °C steigt die Signalintensität nur langsam an (Bereich 1). Zwischen 66 und 101 °C nimmt die Intensität des PS-Signals im Verhältnis zu den restlichen Signalen deutlich stärker zu (Bereich 2) und bleibt oberhalb von 101 °C, (Bereich 3) nahezu konstant. Das Maximum ist erreicht, eine weitere Temperaturerhöhung führt zu keiner weiteren Steigerung der Signalintensität. Die Signalintensität von SEBS-065-41-66-hex ist somit oberhalb von 101 °C temperaturunabhängig. Alle drei Bereiche können jeweils durch eine interpolierte Gerade beschrieben werden. Der Schnittpunkt der Geraden von Bereich 1 und 2 liegt bei der Temperatur T_u , der Schnittpunkt der Geraden von Bereich 2 und 3 liegt bei der Temperatur T_o . T_s berechnet sich aus dem Mittelwert zwischen T_u und T_o und beschreibt die Temperatur mit der größten Steigung der Integralverhältnisse von PS-Signal zu E/B und Paraffin Signal. In Abbildung 37 ist die Auswertung des Signalverhältnisse der $^1\text{H-NMR}$ Analyse in Verbindung mit der Auswertung der Rheologie aufgetragen. Dabei scheint T_o den gleichen Wert wie T_2 einzunehmen, was bedeuten würde, dass das PS ab T_2 vollständig aufgelöst vorliegt und auch mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

detektierbar ist. T_s liegt im Bereich von T_1 und beschreibt das Erweichen der PS-Phase indem Paraffin diese aufquellen.

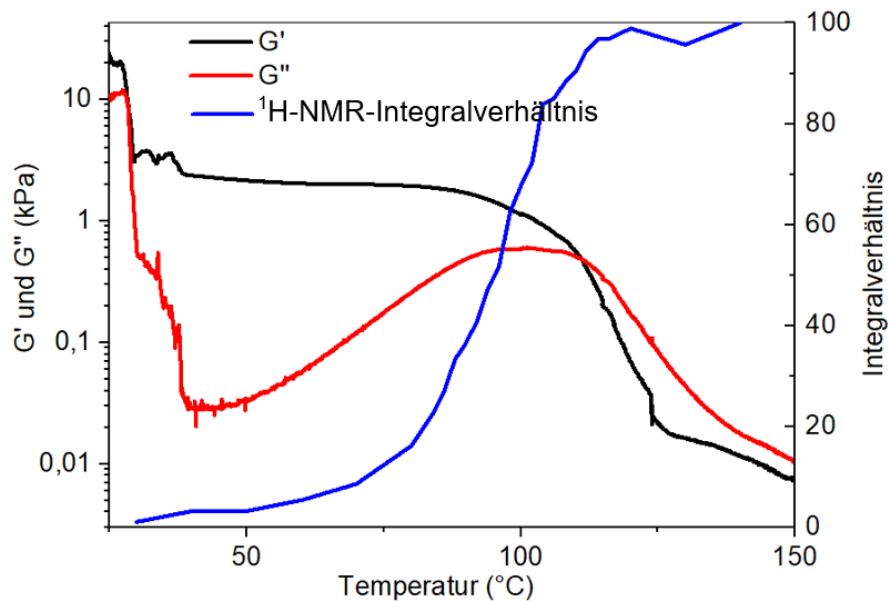


Abbildung 37 Temperaturabhängiger Verlauf von G' und G'' sowie die Integralverhältnisse der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse von SEBS-138-31-65-hex

Die Auswertung am Beispiel von SEBS-138-31-65-hex, zeigt einen klaren Zusammenhang des Integralverhältnisses auf die thermische Stabilität, die aber durch die Analysen der anderen Composite nicht final bestätigt werden kann. Die Temperaturen T_o liegen im Bereich von T_g und beschreiben somit den Erweichungspunkt der PS-Phasen. Der Gel-Sol Punkt bei SEBS-345-28-64 mit 172 °C liegt deutlich oberhalb von T_o mit 116 °C. Das bedeutet, dass die PS-Phase bereits bei 116 °C gut im $^1\text{H-NMR}$ detektierbar ist, aber trotzdem noch phasensepariert zum E/B und Paraffin vorliegt. Mittels Eindimensionalem $^1\text{H-NMR}$ kann zwar die Erweichung der PS-Phase bestimmt werden, jedoch nicht näher der Gel-Sol Übergang.

Tabelle 13 Temperaturen der Auswertung der ¹H-NMR-Spektren von bestimmten SEBS-Typen mit n-Hexadecan-

Probe	T _u (°C)	T _s (°C)	T _o (°C)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T _g (°C)
SEBS-345-28-64-hex	83	99	116	155	172	104
SEBS-194-31-65-hex	87	102	118	126	142	102
SEBS-138-31-65-hex	83	97	111	100	111	99
SEBS-065-41-66-hex	69	83	101	65	67	94
SEBS-065-30-67-hex	53	65	76	51	52	89

4.1.8 Strukturanalyse der SEBS/n-Hexadecan Phasen mittels Kleinwinkel-Laserlichtstreuung

Lichtstreuung ist eine weit verbreitete Messmethode, um die Struktur von Polymeren und Mikro- bzw. Nanopartikeln in Lösungen zu charakterisieren und wird in dieser Arbeit verwendet, um den Gel-Sol Übergang ergänzend zur rheologischen und ¹H NMR-Analyse zu beschreiben [163–165]. Die PS und E/B bzw. Paraffin Phasen in einer SEBS/Paraffin Probe liegen unterhalb der Gel-Sol Temperatur phasensepariert vor. Die Kleinwinkel-Laserlichtstreuung (LALLS) kann Inhomogenitäten oder Dichteunterschiede in der Größenordnung der Wellenlänge von Licht messen [166]. Oberhalb der Gel-Sol Temperatur lösen sich die 20 – 25 nm großen Polystyrol-Domänen im Paraffin auf [118]. Klar separierte PS-Domänen streuen das Licht anders als eine homogene Lösung aus PS, E/B und Paraffin [166]. Dieser Unterschied kann mittels LALLS ermittelt werden [166]. Daher wird die Laserlichtstreuung an ausgewählten FSPCM Compositen temperaturabhängig untersucht. Das zweidimensionale Streumuster von SEBS-065-41-66-oct ist bei unterschiedlichen Temperaturen in Abbildung 38 zu sehen. Das Messgerät kann nicht aktiv gekühlt werden, weshalb Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur nicht realisierbar sind. Somit wird bei Untersuchten Materialpaarungen n-Octadecan als Paraffin eingesetzt was erst deutlich über Raumtemperatur schmilzt. Demnach befindet sich das Composite zum Start der Messung in einem festen Aggregatzustand.

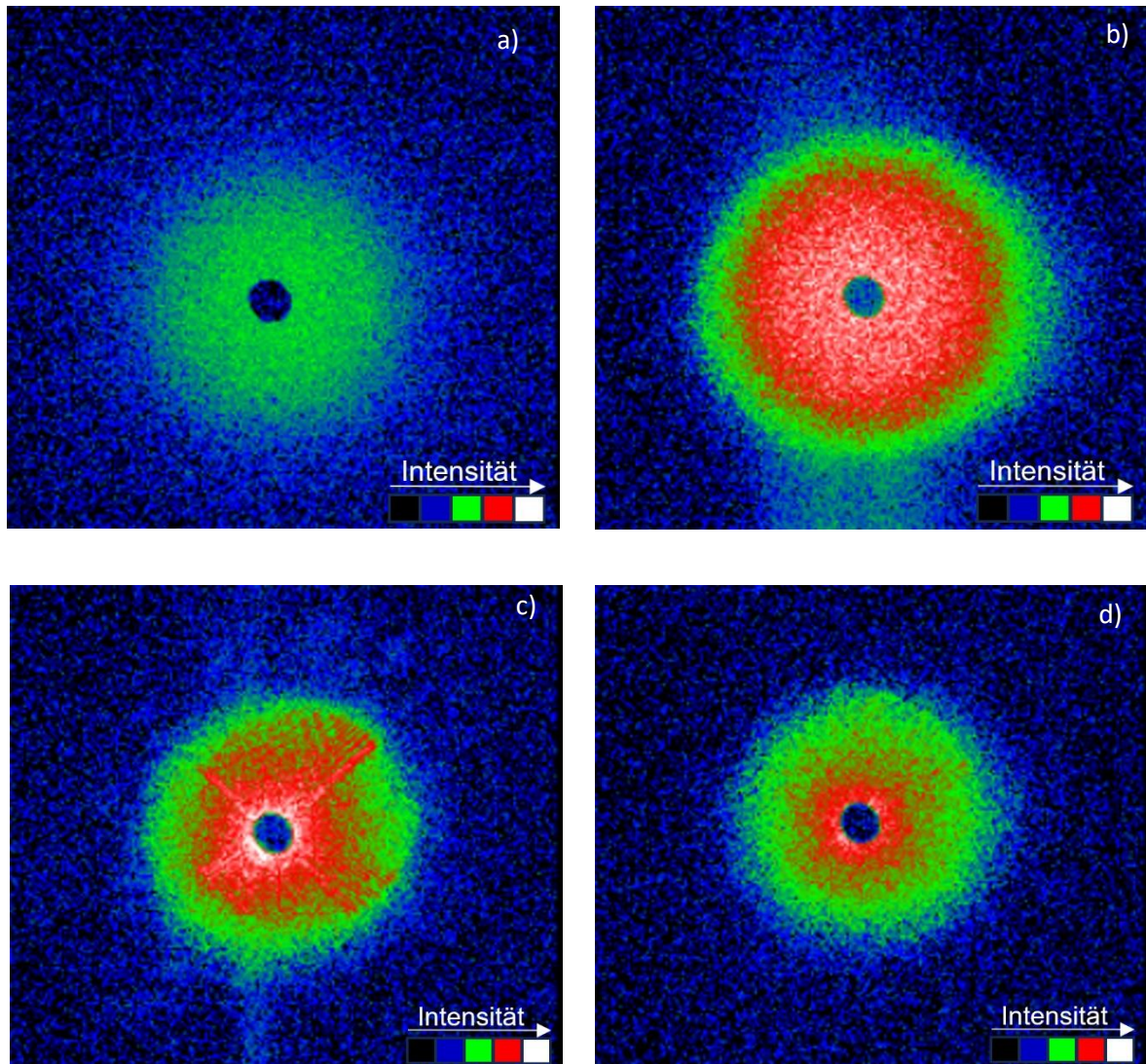


Abbildung 38. Zweidimensionale Streuintensität der Kleinwinkel-Laserlichtstreuung von SEBS-065-41-66-oct bei a) 26 °C b) 42 °C c) 63 °C und d) 130 °C

In Abbildung 38 a) liegt das n-Octadecan bei einer Temperatur von 26 °C kristallin vor und minimiert somit die Lichtintensität. Erhöht man die Temperatur auf 42 °C so schmilzt das n-Octadecan und die Intensität steigt an, wie in Abbildung 38b) zu sehen. Die klar separierten PS-Domänen liegen phasensepariert vor und streuen das einfallende Licht stark. Mit steigender Temperatur bei 63 °C und 130 °C nimmt die Streuintensität q weiter ab. Mit 63 °C ist die Gel-Sol Temperatur erreicht. Bei 130 °C ist ein Minimum der Streuintensität gegeben und die Probe liegt als homogene Phase vor. Es ist ersichtlich, dass eine Veränderung der Streuintensität mit steigender Temperatur stattfindet. Die

zweidimensionalen Bilder, wie in Abbildung 38 zu sehen werden nachfolgend in die eindimensionale Streuintensität umgerechnet und in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt, siehe Abbildung 39.

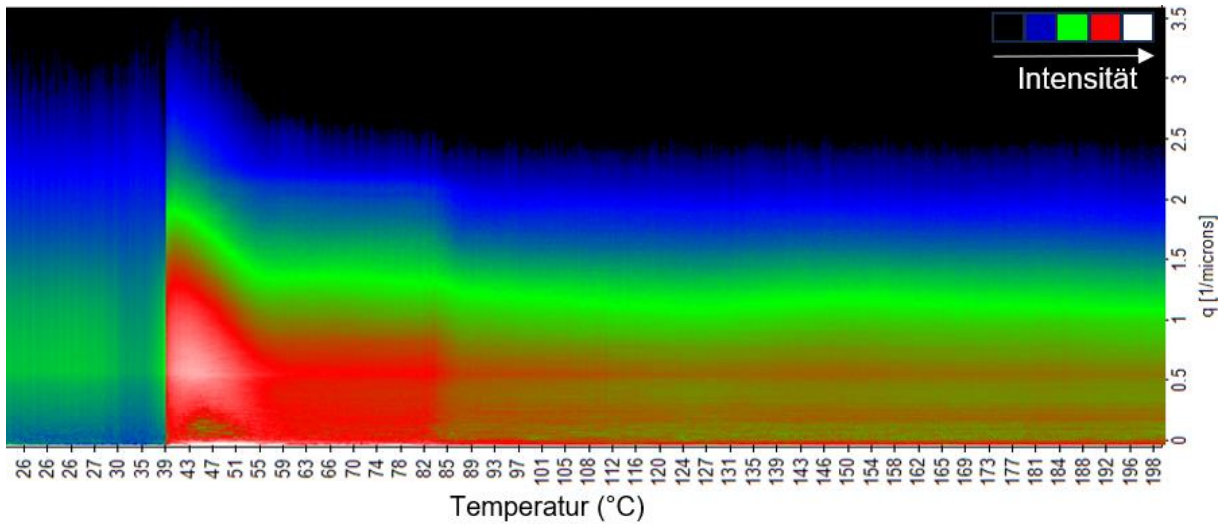


Abbildung 39 Streuintensität der Kleinwinkel-Laserlichtstreuung in Abhängigkeit der Temperatur von SEBS-065-41-66-oct

Von Start der Messung bei etwa 23 °C bis ca. 40 °C ist die Streuintensität gering da das Paraffin kristallin vorliegt. Ab 40 °C steigt die Streuintensität stark an. Dieser Übergang ist auf das Schmelzen des n-Octadecans zurückzuführen. Der starke Abfall der Streuintensität zwischen 40 °C bis 55 °C kann daher mit dem fortschreitenden Schmelzprozess der Probe erklärt werden. Ab 55 °C ist die Probe vollständig aufgeschmolzen und die Streuintensität bleibt bis 82 °C konstant. Oberhalb von 82 °C erfährt die Probe eine weitere Phasenänderung, den Gel-Sol Übergang. Die PS-Domänen lösen sich thermodynamisch auf, die Streuintensität sinkt auf ein Minimum und bleibt zusammen mit dem Streuwinkel auch bei Temperaturen bis 200 °C nahezu konstant. Vergleicht man diese Beobachtungen nun mit dem Abkühlvorgang der gleichen Probe (siehe Abbildung 39) dann ergibt sich eine deutliche Abweichung der Phasenübergangstemperatur.

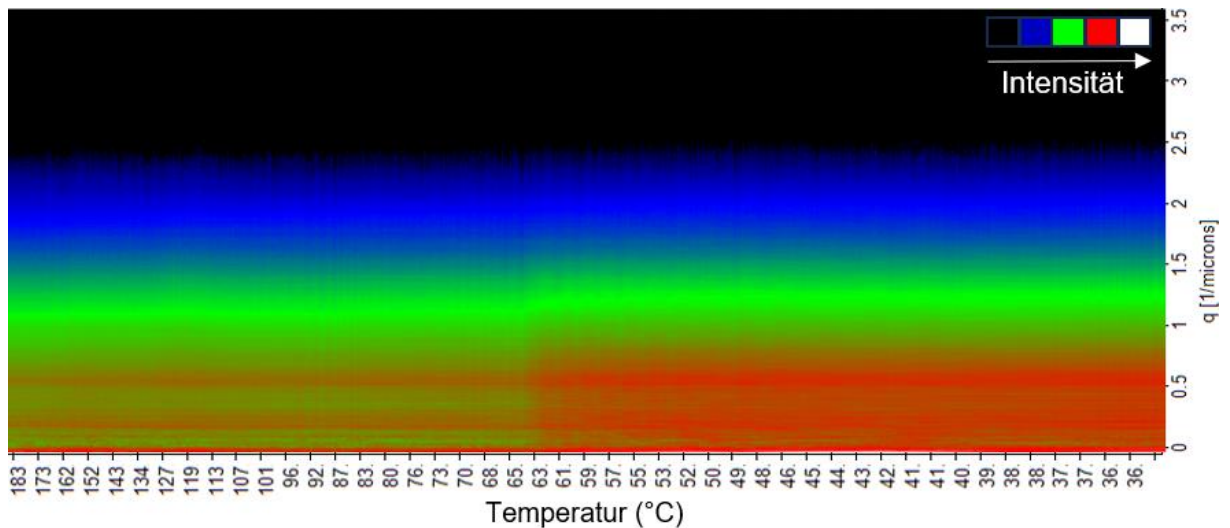


Abbildung 40 Streuintensität der Kleinwinkel-Laserlichtstreuung in Abhängigkeit der Temperatur von SEBS-065-41-66-oct. Obwohl das Material bereits einen Schmelzpunkt von etwa 28 °C besitzt, liegt ein Versatz von 12 °C zwischen der gemessenen Schmelztemperatur der Kleinwinkel Laserlichtstreuung zur Schmelztemperatur des n-Octadecan vor, siehe Abbildung 40. Weiterhin ist zu erkennen, dass in Abbildung 40 nur der Gel-Sol Übergang zu sehen ist und trotz einer Temperatur von unter 40 °C das n-Octadecan nicht wie in Abbildung 39 kristallisiert. Der Grund liegt hierbei in der aufgetragenen Ofentemperatur, die bezogen auf die reale Temperatur der Probe etwas vor eilt. Da während der Messung nicht aktiv gekühlt werden kann, liegt der Temperaturgradient der Abkühlphase deutlich niedriger als der, der Aufheizphase. Somit ist die Hysterese durch den geringeren Temperaturgradienten im Abkühlvorgang geringer als in der Aufheizphase. Daher werden für die Auswertung die Analysen des Abkühlens herangezogen. In Abbildung 40 ist lediglich der Phasenübergang bei etwa 65 °C zu erkennen. Die Streuintensität bleibt davor und danach auf einem konstanten Niveau. Eine Rekristallisation des n-Octadecans ist nicht zu erkennen und ist auch erst unter 28 °C zu erwarten.

Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Proben mit n-Hexadecan werden im Folgenden untersucht, wobei das gleiche SEBS verwendet wird wie mit den Kleinwinkel Laserlichtstreuungen mit n-Octadecan.

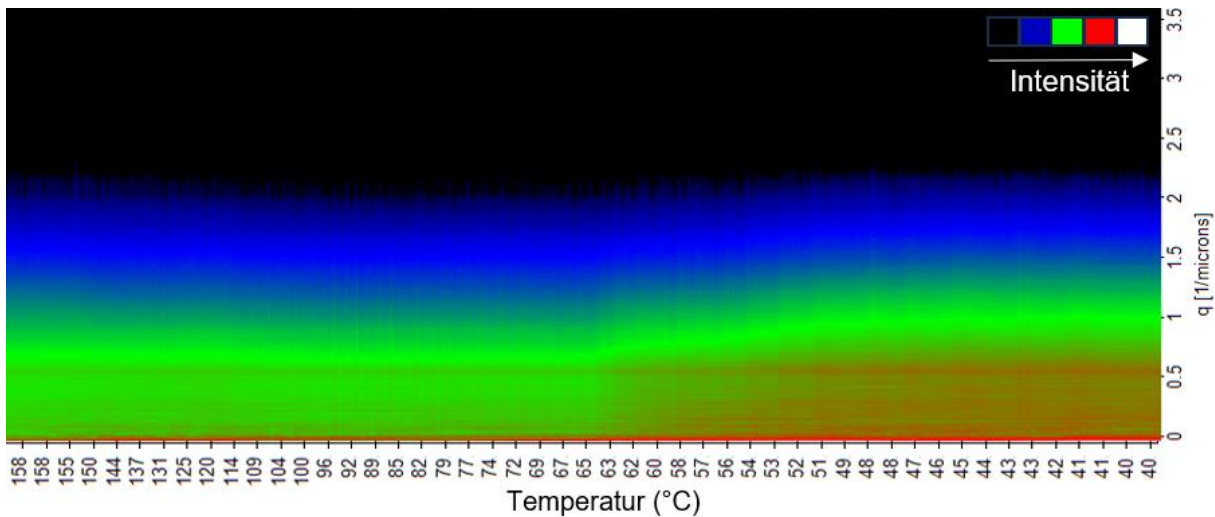


Abbildung 41 Streuintensität der Kleinwinkel-Laserlichtstreuung in Abhängigkeit der Temperatur von SEBS-065-41-66-hex

In Abbildung 41 ist die Analyse der Kleinwinkel-Laserlichtstreuung von SEBS-065-41-66-hex über die Temperatur während dem Abkühlvorgang zu erkennen. Der gezeigte Ausschnitt geht von 160 °C bis 40 °C und zeigt dabei lediglich einen Phasenübergang bei 64 °C. Auch hier liegen die Streuintensitäten vor und nach dem Phasenwechsel jeweils nahezu konstant. Eine starker Streuintensitätsänderung wie in Abbildung 39 ist nicht zu erkennen, da auch das n-Octadecan in dem gezeigten Temperaturbereich nicht kristallisiert.

Beim Vergleich der analysierten Phasenumwandlungstemperaturen aus der LALLS und der Rheologie, zeigen sich ähnliche Werte. Die Gel-Sol Temperatur von SEBS-065-41-66-hex liegt nach rheologischen Untersuchungen bei 67 °C und nach der LALLS bei ca. 63 °C. Bei SEBS-065-41-66-oct findet sich die ermittelte Gel-Sol Temperatur nach der rheologischen Messung bei 67 °C und nach der LALLS Analyse bei 65 °C. Die Kristallisationstemperatur des n-Octadecans konnte während des Abkühlvorgangs nicht detektiert werden, da die erreichte Endtemperatur über der Schmelztemperatur lag.

Die Kleinwinkel Laserlichtstreuung ist eine gute Analysemethode, um Phasenübergänge von Inhomogenen Stoffen zu beschreiben. Das Schmelzen von Paraffin sowie die Analyse der Gel-Sol Temperatur von SEBS/Paraffin Compositen konnte mittels LALLS detektiert werden. Die dabei analysierten Gel-Sol Temperaturen stimmen mit denen der rheologisch bestimmten Übergangstemperaturen überein. Die sinkende Streuintensität mit Überschreiten der Gel-Sol Temperatur sagt aus, dass der Phasenkontrast zwischen PS-Domäne und Paraffin geringer wird und sich die Bereiche vermischen [167–169].

4.2 SEEPS als Matrixsystem

Ein physikalisch vernetztes Gel, bestehend aus SEBS und Paraffin ist, wie bereits erwähnt, nur bis zur Gel-Sol Temperatur thermisch stabil, bevor es in eine viskose Phase übergeht. Um die thermische sowie die Langzeitstabilität zu verbessern, können Polymere chemisch vernetzt werden, wie die Literatur zeigt [105, 121, 170, 171]. Das Dreiblockcopolymer SEEPS ist, ähnlich zu SEBS, aus zwei Polystyrolblöcken und statt Ethylen/Butylen aus Ethylen/Ethylen/Propylen Copolymer Block (EEP-Block) zusammengesetzt, siehe Abbildung 42 [132]. Das PS ist nicht mit dem EEP-Copolymer mischbar und liegt daher, analog zum SEBS, phasensepariert vor. Unter den kommerziell erhältlichen SEEPS-Typen gibt es chemisch vernetzbare Typen. Der Unterschied im molekularen Aufbau wird nachfolgend genauer beschrieben.

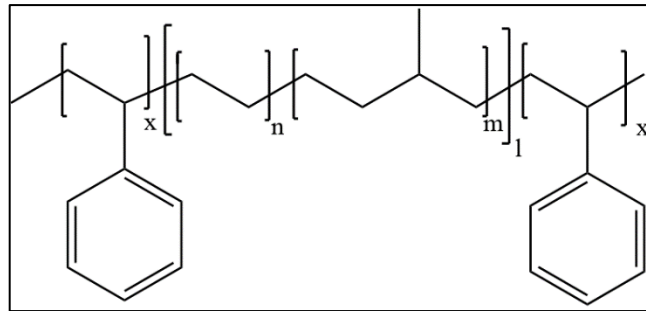


Abbildung 42 Chemische Struktur von SEEPS

4.2.1 Chemische Struktur von MSEEPS im Vergleich zu SEEPS

Wie auch SEBS, kann SEEPS mit drei molekularen Parametern eindeutig charakterisiert werden: dem mittleren Molekulargewicht (\bar{M}_w), dem Styrolgehalt und dem Ethylen/Propylen Verhältnis. Analog zu den vorherigen Untersuchungen können diverse SEEPS-Typen wieder nach den jeweiligen Einflussgrößen untersucht werden. Da aber die chemische Struktur beider Dreiblockcopolymerer sehr ähnlich ist, kann man annehmen, dass SEEPS als Matrixmaterial ähnliche Resultate zeigt wie SEBS, zumal die thermische Stabilität sowie die Langzeit- und Zyklenstabilität lediglich von den PS-Domänen beeinflusst wird. Diese Annahme wird anhand eines Beispiels nachfolgend bestätigt. Vernetzbares SEEPS und nicht vernetzbares SEEPS sind vom chemischen Aufbau unterschiedlich, was das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum in Abbildung 43 zeigt.

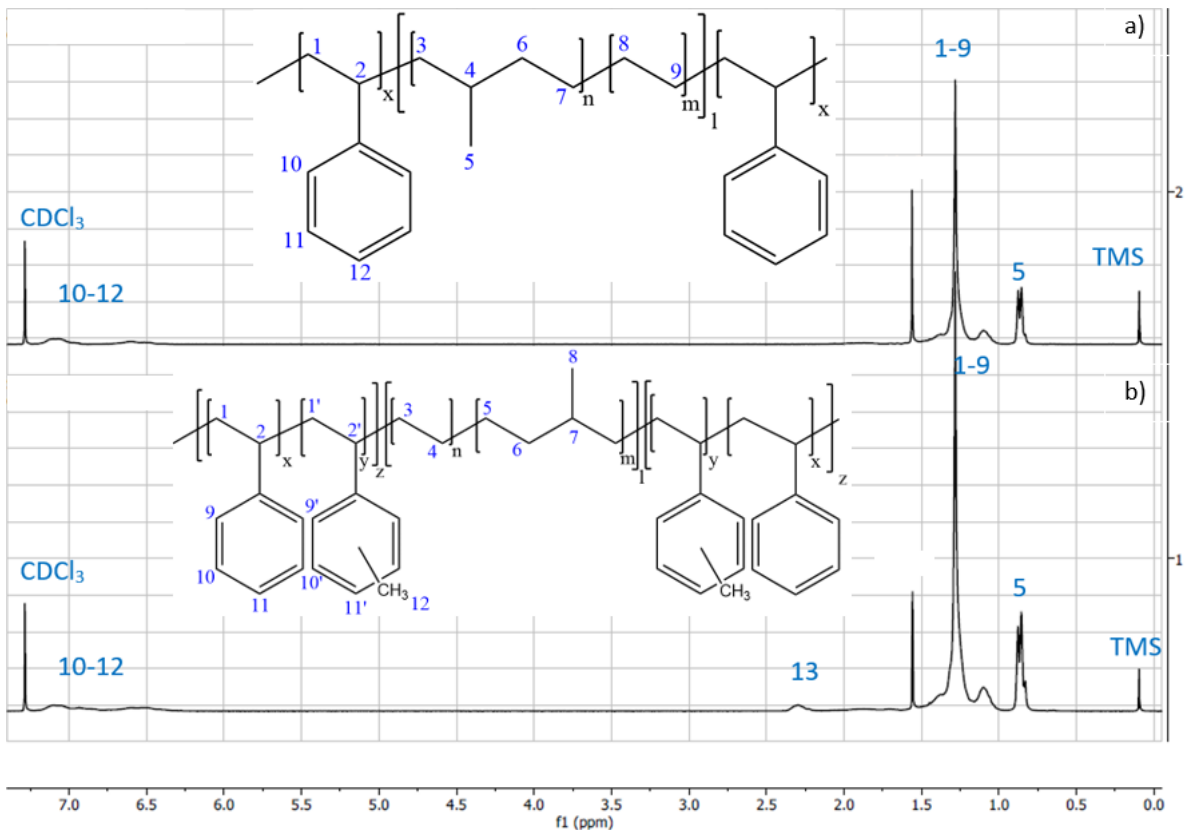


Abbildung 43. ^1H -NMR Spektrum von a) chemisch nicht vernetzbarem SEEPS und b) chemisch vernetzbarem SEEPS

Beide Spektren unterscheiden sich hauptsächlich in dem Peak bei ca. 2,3 ppm, der auf eine Methylgruppen am Benzolring zurückzuführen ist. Die Methylgruppe kann sich sowohl in ortho-, meta- oder para- Stellung befinden. Die verschiedenen Integrale des chemisch vernetzbaren SEEPS (MSEEPS) im ^1H -NMR-Spektrum ergeben einen Anteil von 40 Gew. % von Methylstyrol (PMS) im Polystyrolblock. Zusammen mit der Auswertung der GPC-Analyse leitet sich für die beiden SEEPS-Typen folgende chemische Zusammensetzungen ab, siehe Tabelle 14:

Tabelle 14 Übersicht der chemischen Zusammensetzung von SEEPS und MSEEPS

Polymer	\bar{M}_w (kg/mol)	Styrol Gehalt (%)	Verhältnis PMS in PS (%)	Ethylen Verhältnis in EEP-Phase (%)
SEEPS	214	27	0	64
MSEEPS	254	28	40	59

Beide Proben besitzen mit 214 und 254 kg/mol ein hohes mittleres Molekulargewicht, verglichen mit den untersuchten SEBS-Typen in Kapitel 4.1.1. Der Styrolgehalt und das Ethylen zu Propylen Verhältnis

liegen in ähnlichen Bereichen. Der Hauptunterschied zwischen beiden Typen ist das zu 40 Gew. % enthaltene Methylstyrol im MSEEPS verglichen mit SEEPS.

4.2.2 Formstabilität von SEEPS und unvernetztem MSEEPS in n-Hexadecan

Stellt man aus den beiden Materialien SEEPS und MSEEPS ein Gel mit jeweils 90 Gew. % n-Hexadecan her und analysiert diese Composite mittels Platte-Platte Rheometer, so erhält man erneut die Übergangstemperaturen T_1 und T_2 , siehe Tabelle 15.

Tabelle 15 Phasenumwandlungstemperaturen T_1 und T_2 von SEEPS und MSEEPS

Bezeichnung	Molekulargewicht des Polystyrol-Blocks (kg/mol)	Umwandlungstemperatur	
		T_1 (°C)	T_2 (°C)
SEEPS-hex	28,9	127	138
MSEEPS-hex	35,6	88	97

Die unbeschrifteten Punkte sind die bereits ermittelten Umwandlungstemperaturen T_1 und T_2 der SEBS-hex Composite (Abbildung 44). Die T_1 und T_2 Werte von SEEPS-hex und MSEEPS-hex sind im Phasendiagramm zusätzlich beschriftet. In der Einordnung der Ergebnisse der thermischen Stabilität von SEEPS-hex und MSEEPS-hex Gele zu den bisherigen Analysen zeigt, dass die Phasenübergangstemperaturen T_1 und T_2 in Abhängigkeit des mittleren Molekulargewichts der PS-Domänen ($\bar{M}_{w \text{ Polystyrol}}$) des SEEPS-hex die gleiche Abhängigkeit zeigt wie die der SEBS-Gele, wohingegen das MSEEPS geringere Werte für T_1 und T_2 zeigt als $\bar{M}_{w \text{ Polystyrol}}$ erwarten lässt (Abbildung 44). Trotz des geringen Unterschiedes des mittleren Molekulargewichtes des Polystyrols von 7 kg/mol unterscheiden sich die Phasenumwandlungstemperaturen T_1 und T_2 um ca. 40 °C. Dieser signifikante Unterschied lässt sich auf die unterschiedlichen Löslichkeitsverhalten von Polystyrol und Polymethylstyrol zurückführen. Die thermodynamische Löslichkeit der Polystyrol-Domänen im Paraffin erhöht sich mit steigendem Anteil an Methylstyrol [142, 172, 173].

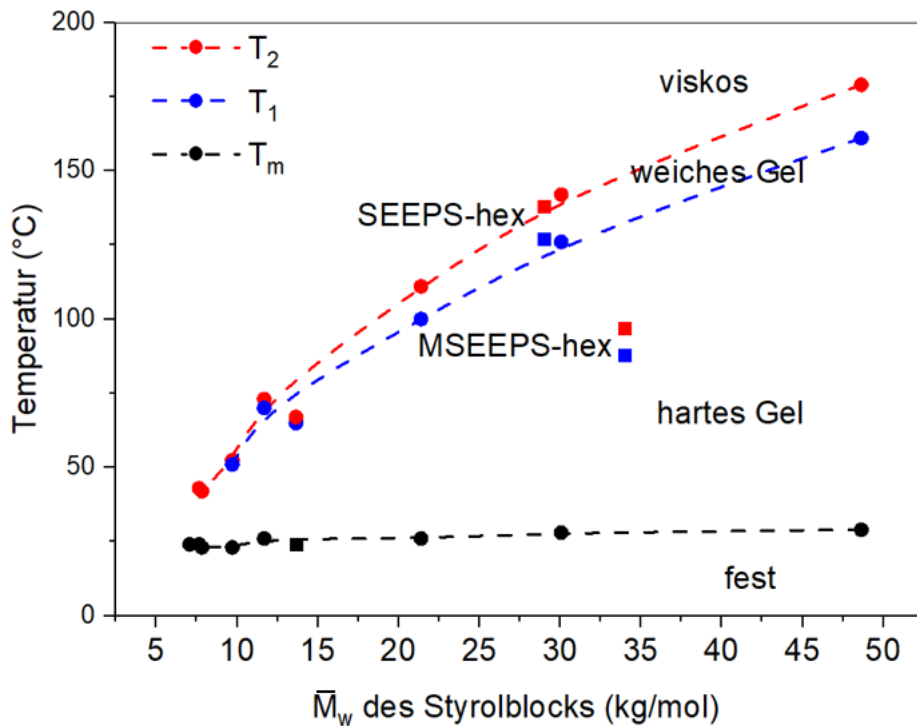


Abbildung 44 Phasendiagramm von FSPCM mit SEBS-hex , SEEPS-hex und MSEEPS-hex in Abhängigkeit des $\bar{M}_{w\text{styrol}}$

Allerdings ist das MSEEPS über die Methylgruppen chemisch vernetzbar [140, 141, 176]. Im Phasendiagramm ist klar zu erkennen, dass sich die Abhängigkeit des Molekulargewichts des Styrol Blocks auf die Phasenumwandlungstemperaturen T_1 und T_2 von SEBS auch auf SEEPS übertragen lässt. Die Ergebnisse haben weiterhin gezeigt, dass das Ethylen/Butylen Verhältnis keine Auswirkung auf die Phasenumwandlungstemperaturen hat. Somit ist auch kein Einfluss vom Ethylen zu Propylen Verhältnis zu erwarten und T_1 sowie T_2 davon unabhängig. Im Folgenden werden die Untersuchungen an vernetzten MSEEPS-hex Compositen gezeigt.

4.3 Vernetztes MSEEPS mit variiertem Initiatorgehalt

Für Polymere gilt, dass mit steigender Vernetzung die mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften steigen [177]. Die Vernetzungsdichte lässt sich durch Variation der Initiatorkonzentration beeinflussen [121, 136, 179]. Der Zusammenhang zwischen Initiatorkonzentration auf die zu speichernde Energie, die thermische Stabilität und die Langzeit- und Zyklenstabilität von chemisch vernetzten MSEEPS/Paraffin Compositen, wird nachfolgend näher untersucht.

4.3.1 Einfluss der Initiatorkonzentration auf die Formstabilität von MSEEPS/n-Hexadecan

Schon geringe Mengen von bis zu 5 phr eines Initiators reichen aus, um bei Polymeren einen Gel-Gehalt von über 80 % zu erreichen [133] Daher werden nachfolgend die MSEEPS-hex Proben von 0 phr bis 40 phr Initiatorgehalt mittels Platte-Platte Rheometer untersucht. Während der Initiatorgehalt variiert wird, bleibt die Menge der übrigen Inhaltsstoffe konstant. Die Ergebnisse der rheologischen Auswertung von Speicher- und Verlustmodul sind von repräsentativen Proben in Abhängigkeit der Temperatur in Abbildung 45 grafisch dargestellt.

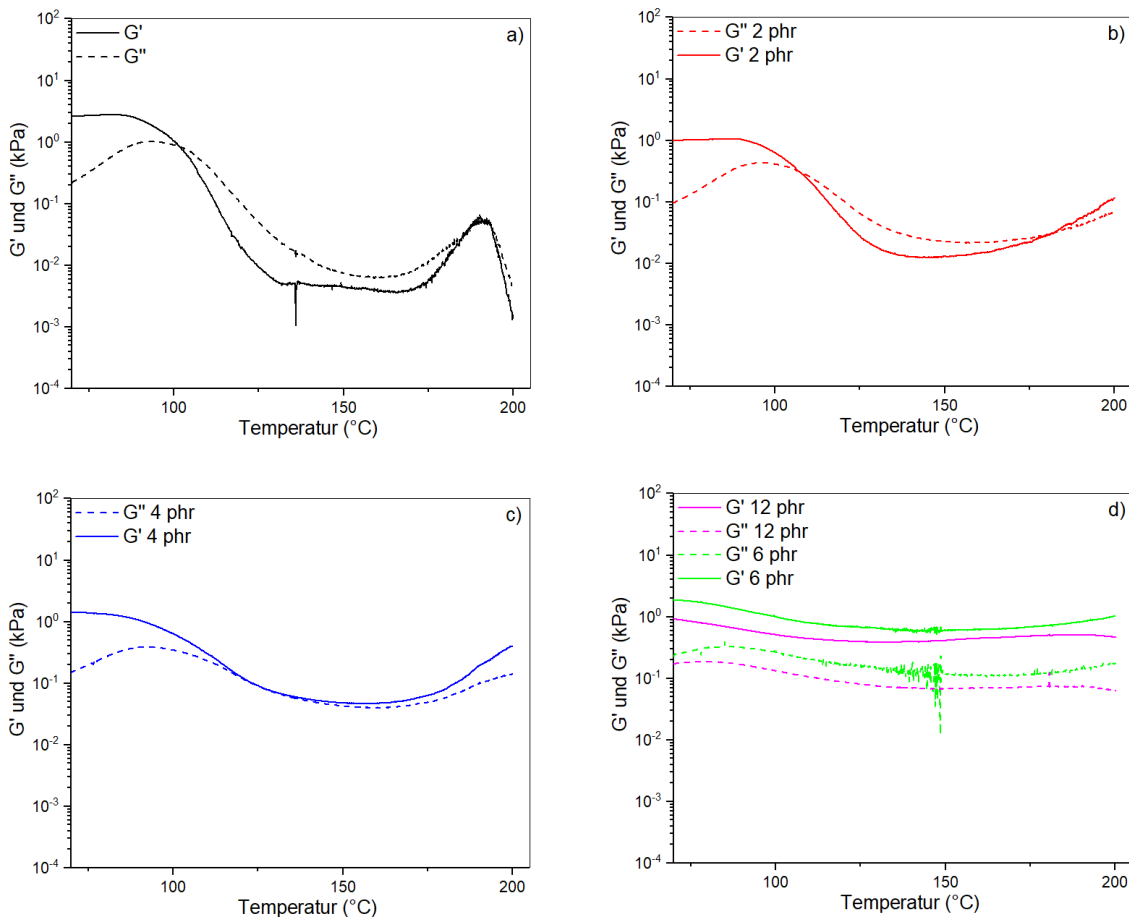


Abbildung 45 Rheologische Analyse des Speicher- und Verlustmoduls mit a) 0 phr b) 2 phr c) 4 phr und d) 6 bzw. 12 phr Initiatorgehalt

Mit steigendem Initiatorgehalt verändert sich der prinzipielle Verlauf von G' und G'' wie in Abbildung 45 zu sehen ist. Ohne Initiator verlaufen G' und G'' analog zu den bisherigen gezeigten Kurven, wobei G'' ein Maximum bei 91°C (T_2) besitzt und sich beide Kurven bei einer Temperatur von 97°C (T_1) schneiden. Wie zu erwarten, findet ohne Initiator keine Vernetzung statt und das MSEEPS/Paraffin Composit besitzt weiterhin einen Gel-Sol Übergang und geht oberhalb von 97°C in den flüssigen Aggregatzustand über. Bei 2 phr Initiatorkonzentration weist der Verlauf von Speicher- und Schubmodul ab 94°C einen deutlichen Abfall mit steigender Temperatur auf. Dieser Abfall ist, verglichen mit 0 phr Initiator, deutlich geringer und nimmt mit zunehmender Initiatorkonzentration weiter ab, das bedeutet, der Einfluss der Temperatur nimmt mit steigendem Initiatorgehalt ab. Trotzdem zeigt die rheologische Auswertung auch mit 2 phr Initiator weiterhin einen Gel-Sol Übergang, der 10°C über dem von 0 phr liegt. Erst ab 4 phr Initiatorgehalt, zeigen G' und G'' lediglich eine Annäherung, weisen aber keinen Schnittpunkt mehr auf und G' liegt stets über G'' . Ein Abfall des Speicher- und Verlustmoduls ist dennoch klar erkennbar was den Übergang von hartem zu weichem Gel beschreibt. Der Verlauf von G' liegt dabei stets über dem von G'' und zeigt, dass bis 200°C kein viskoses Verhalten mit 4 phr mehr zu erkennen ist. Ab einer Initiatorkonzentration von 6 phr verlaufen

G' und G'' bis zu einer Temperatur von 200 °C nahezu parallel zur x-Achse und sind somit im gesamten Messbereich temperaturunabhängig. Beide Proben zeigen keinen Schnittpunkt zwischen G' und G'' und somit keine Gel-Sol Übergang. Bei einem Initiatorgehalt von 6 phr wurde ein thermisch stabiles Gel erzeugt. Weitere rheologische analysierte mit Proben bis 40 phr zeichnen einen analogen Verlauf zu Abbildung 45d) ab und zeigen auch weiterhin keinen Gel-Sol Übergang mehr auf. Ab 6 phr Initiator sind die rheologischen Eigenschaften temperaturunabhängig und liegen im gesamten Messbereich bis 200 °C als Feststoff vor, da kein Gel-Sol Übergang mehr vorhanden ist. Dementsprechend ist ein Grenzwert zwischen Initiator bzw. Vernetzungsmittel und der thermischen Stabilität erreicht, was sich auch bei der Vernetzung anderer Polymere zeigt [130, 133, 177]. Wie sich die Vernetzung bzw. eine weitere Steigerung der Initiatorkonzentration auf die zu speichernde Energiedichte und die Langzeit- bzw. Zyklenstabilität auswirkt, wird in den nachfolgenden Kapiteln untersucht.

4.3.2 Thermische Stabilität und Enthalpie in Abhängigkeit der Initiatorkonzentration in MSEEPS/n-Hexadecan

Die Auswertung der TGA-Analyse ist in Tabelle 16 dargestellt. Die prozentualen Masseverluste ausgewählter Initiatorkonzentrationen sind in Abbildung 45 und Abbildung 46 zu sehen. Alle Proben zeigen zwei separate Stufen im Masseverlust über die Temperatur auf. Die erste Stufe des Masseverlustes beträgt ca. 90 Gew. % und kann eindeutig auf das zu verdampfende Paraffin und die zweite Stufe mit etwa 10 Gew. % auf eine thermische Zersetzung der Matrix zurückgeführt werden. Oberhalb einer Temperatur von ca. 470 °C hat sich die vernetzte SEEPS-Matrix vollständig und nahezu rückstandslos thermisch zersetzt.

Tabelle 16 TGA Ergebnisse SEEPS/Paraffin mit unterschiedlicher Initiatorkonzentration

Sample-phr	m_{260 °C} (Gew. %)	m_{360 °C} (Gew. %)	Paraffinanteil (Gew. %)	Endset 1 (°C)	Endset 2 (°C)
MSEEPS-0 phr	11.1	10.8	88,8	232	461
MSEEPS-2 phr	11.8	11.0	88,6	233	464
MSEEPS-4 phr	12.1	11.2	88,5	235	460
MSEEPS-6 phr	12.8	12.1	88,3	256	470
MSEEPS-12 phr	13.4	12.2	87,9	253	471
MSEEPS-20 phr	14.1	12.4	87,4	256	470
MSEEPS-30 phr	15.1	12.7	86,7	253	470
MSEEPS-40 phr	16.1	12.8	86,0	255	468

Die Analysen der Probe MSEEPS-0 phr zeigen außerdem keinen Masseverlust während des Herstellprozesses. Die verbleibende Masse der Versuchsreihe bei 260 °C nimmt, mit zunehmendem Initiatorgehalt kontinuierlich von 11,1 Gew. % bei Probe SEEPS-0 phr bis 16,1 Gew. % bei Probe SEEPS-40 phr, zu. Analog dazu steigert sich auch die Restmasse bei 360 °C von 0 phr bis 40 phr Initiator zu. Allerdings nur von 10,8 Gew. % bei 0 phr bis 12,8 Gew. % bei 40 phr. Ebenfalls nimmt auch die Differenz zwischen m_{360 °C} und m_{260 °C} zu. Vergleicht man die Temperaturen von Endset 1 aller Proben untereinander, so ist ein Großteil des Paraffins zwischen ca. 232 und 256 °C verdampft. Bei genauerer Betrachtung zeigen die Proben 0 bis 4 phr einen Endset der ersten Stufe zwischen 232 und 235 °C. Ab 6 phr ist ein deutlicher Sprung, von 235 °C auf 256 °C der mit weiterem Anstieg der Initiatormenge nahezu konstant bleibt, ersichtlich. Daher können die Proben von 0–4 phr und von 0–40 phr aufgrund ihres ähnlichen relativen Masseverlust in Abhängigkeit der Temperatur in zwei Gruppen zusammengefasst werden. Diese Gruppierungen zeigen sich auch in der Betrachtung der Endset-Temperatur 2. So zersetzten sich die Proben SEEPS-0 phr bis SEEPS-4 phr zwischen 460 und 464 °C und alle Proben ab SEEPS-6 phr zwischen 468 und 471 °C.

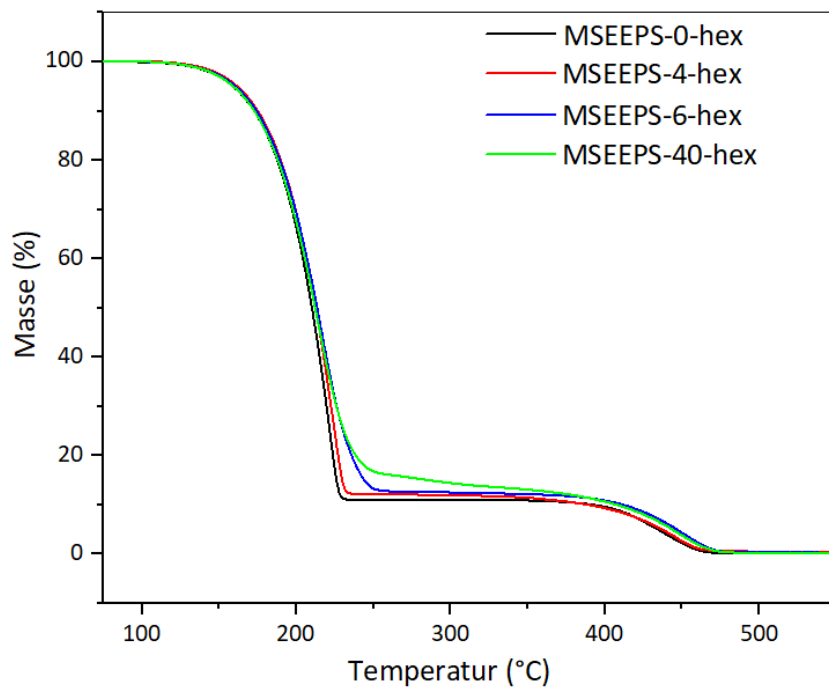


Abbildung 46 TGA-Kurven ausgewählter MSEEPS/Paraffin Composite mit variiertem Initiatorgehalt a) von 25-500

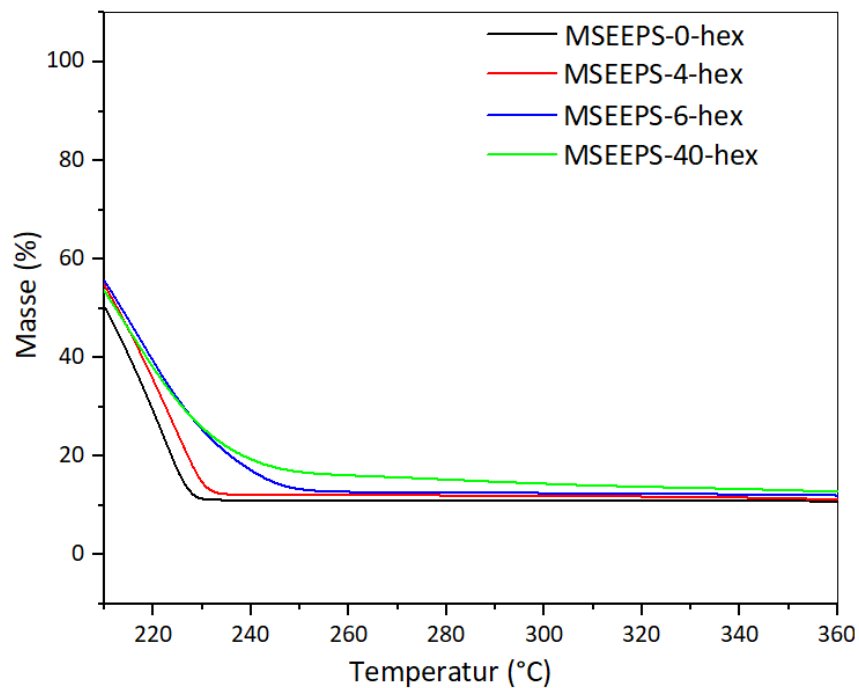


Abbildung 47 TGA-Kurven ausgewählter MSEEPS/Paraffin Composite mit variiertem Initiatorgehalt a) von 210-280

Probe MSEEPS-0 phr zeigt im Temperaturbereich bei 260 °C einen Masseverlust von 88,9 % bei einem Paraffingehalt von 88,8 %. Das bedeutet, dass bei 260 °C das Paraffin vollständig verdampft ist. Der Masseverlust zwischen 260 °C und 360 °C sinkt lediglich von 11,1 Gew. % auf 10,8 Gew. % und kann daher als konstant angesehen werden, siehe Abbildung 45. Das bedeutet, dass das MSEEPS bis 360 °C

nicht degradiert. Die Analyse der Probe MSEEPS-40 phr zeigt einen Masseverlust von 83,9 Gew. % bei 260 °C. Das Paraffin ist an diesem Punkt noch nicht vollständig verdampft. Bis 360 °C verliert die Probe mit 40 phr Initiatorgehalt weitere 3,3 Gew. % die aber, wie bei MSEEPS-0 phr zu sehen, nicht vom Abbau des Polymers stammen. Der Masseverlust begründet sich in den Abbauprodukten des Initiators und des restlich verbleibenden Paraffins. Typische Abbauprodukte des Initiators 2,5-dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)hexane sind Aceton, Methan, tert-Butanol, 2,4,4-Trimethyl-1-pentene, 2,4,4-Trimethyl-2-pentene, 2,5-Dimethyl-2,5-hexanediol und 2,5-Dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide, die alle einen niedrigeren Siedepunkt haben als n-Hexadecan [180, 181]. Damit lässt sich der Masseverlust zwischen 260 °C und 360 °C durch einen weiteren Paraffinverlust begründen. Das Paraffin löst bei Temperaturen von 88 °C die Polystyrol-domänen des MSEEPS, die bei Temperaturen von 175 °C in Gegenwart von Initiator vernetzen und somit die Diffusion des Paraffins hindern. Somit wird das Verdampfen von n-Hexadecan während der TGA-Messung gehindert und der Masseverlust bei höheren Temperaturen erklärt (siehe Abbildung 46).

Die Gruppierung der Proben ≤ 4 phr und ≥ 6 phr kann schlüssig in die bereits gewonnenen Ergebnisse aus der rheologischen Untersuchung eingeordnet werden. Bis zu einem Initiatorgehalt von 4 phr ist die Probe nur ansatzweise vernetzt und verhält sich analog zu SEBS mit einem relativ scharfen Übergang in der ersten Masseverluststufe. Ab einer Initiatormenge von 6 phr ist die Probe ausreichend stark vernetzt, um das Retentionsverhalten des Paraffins deutlich zu verbessern. Aber auch die Formstabilität bei höheren Temperaturen steigt mit zunehmendem Vernetzungsgrad an und ist für die höhere Temperaturstabilität der MSEEPS-Matrix verantwortlich. Allerdings kann zum jetzigen Stand der Forschungsergebnisse auch eine mögliche Nebenreaktion zwischen Initiator und Paraffin nicht ausgeschlossen werden, die für eine höhere Temperaturstabilität durch vernetztes Paraffin verantwortlich ist. Mögliche Nebenreaktionen zwischen Paraffin und den gebildeten Radikalen während des Initiator-Zerfalls werden in den Kapiteln 4.3.7 und 4.3.8 näher untersucht. Mit zunehmender Vernetzung steigt auch die zweite Endsettemperatur, besonders zwischen 4 phr und 6 phr um 10 °C was über die zunehmende Vernetzung erklärt werden kann.

4.3.3 Einfluss der Initiatorkonzentration auf Vernetzungsgrad

Für die Bestimmung des Vernetzungsgrades wird oftmals der Gel-Gehalt einer Probe untersucht [133, 143, 144]. Mittels Extraktion werden nicht vernetzte Bestandteile einer Probe mittels geeignetem Lösungsmittel herausgelöst und von vernetzten Bereichen bestehen. Das Lösungsmittel wird durch einen Trocknungsprozess von der übrigen Probe getrennt. Das Masseverhältnis vor und nach einer Extraktion gibt den Gel-Gehalt wieder und dient als Indikation des Vernetzungsgrades. Das

unvernetzte MSEEPS wird mittels Cyclohexans vom vernetzten getrennt. Wobei das Paraffin vorher durch Aceton entfernt wird. Der Massenanteil wird nach jedem Extraktionsschritt ermittelt (siehe Tabelle 17) und in Abbildung 48 über die Initiator Konzentration aufgetragen.

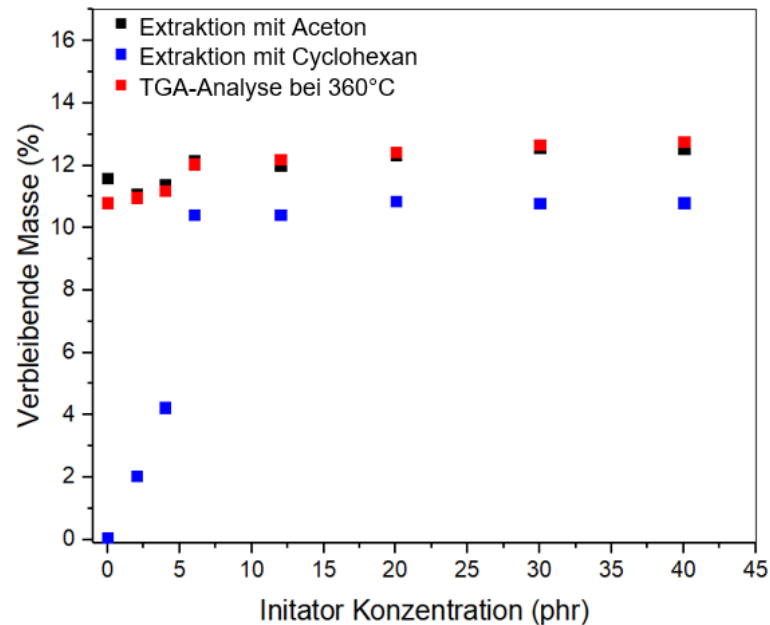


Abbildung 48: Verbleibende Masse nach Extraktion mit Aceton und Cyclohexan im Vergleich zum Masseverlust während der TGA-Messung

Alle Proben weisen eine geringere Masse nach der Extraktion mit Aceton

auf, siehe Abbildung 48. Die verbleibende Masse liegt dabei zwischen 11,1 und 12,6 Gew. % und zeigt, analog zu den Ergebnissen aus der TGA-Analyse bei 360 °C, den verbleibenden Feststoffanteil. Da Vernetzungsmittel, Stabilisator und Initiator (oder auch Zerfallsprodukte davon) teilweise aus der Probe verdampfen können, wird der Feststoffanteil in einem Bereich angegeben, der sich aus dem Feststoffminimum (reines MSEEPS) und Feststoffmaximum (MSEEPS plus Vernetzungsmittel, Initiator und Stabilisator) zusammensetzt. Mittels Extraktion mit Aceton werden die gleichen Mengen an Paraffin herausgelöst, wie beim Verdampfen in der TGA. Der verbleibende Feststoff besteht daher lediglich aus vernetztem und unvernetztem Polymer. Vergleicht man nun die verbleibende Masse nach der Extraktion mit Cyclohexan ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Die Probe SEEPS-0 phr löst sich vollständig auf und es bleibt kein Rest übrig. Mit steigendem Initiatorgehalt steigt die verbleibende Masse zwischen 0 und 6 phr proportional an und bleibt ab 6 phr nahezu konstant. Ab einem Initiatorgehalt von 6 phr führt eine weitere Erhöhung der Initiatormenge zu keiner signifikanten Erhöhung der verbleibenden Masse. Aus dem Verhältnis zwischen der verbleibenden Masse nach der Extraktion mit Cyclohexan und Aceton, wird nun der Vernetzungsgrad nach Formel 10 bestimmt:

$$\text{Gel - Anteil (\%)} = \frac{\text{Masse nach Extraktion mit Cyclohexan}}{\text{Masse nach Extraktio mit Aceton}} \cdot 100 \quad (10)$$

Tabelle 17: Gel-Anteil in Abhängigkeit der Initiatormenge nach Extraktion mit Aceton und Cyclohexan

Probe	Gew. % nach	Feststoffanteil		Gew. % nach	Gel-Anteil (%)
	Extraktion mit Aceton	Min. in %	Max. in%	Extraction mit Cyclohexan	
MSEEPS-0	11,6	9,9	11,2	0,1	0,70
MSEEPS-2	11,1	9,8	11,4	2,0	18,5
MSEEPS-4	11,4	9,8	11,5	4,2	37,2
MSEEPS-6	12,2	9,8	11,7	10,4	85,7
MSEEPS-12	12,0	9,8	12,1	10,4	86,9
MSEEPS-20	12,4	9,7	12,6	10,9	88,0
MSEEPS-30	12,6	9,6	13,3	10,8	85,9
MSEEPS-40	12,5	9,6	14,0	10,8	86,3

In Abbildung 48 ist der Gel-Gehalt des MSEEPS/Paraffin Gels über der Initiatorkonzentration aufgetragen. Der Verlauf kann grob in zwei Bereiche untergliedert werden. Zwischen 0 und 6 phr steigt der Gel-Gehalt linear mit der Initiatorkonzentration an und bleibt ab 6 phr weitgehend konstant. Ein höherer Vernetzungsgrad mit steigendem Initiatorgehalt ist bis 40 phr nicht möglich. Diese Ergebnisse korrelieren sehr gut mit den Ergebnissen aus der Rheologie. Dort sieht man eine zunehmende thermische Stabilität der Proben mit zunehmendem Vernetzungsgrad bis 6 phr.. Darüber hinaus erfolgt keine weitere Erhöhung der thermische Stabilität trotz steigendem Initiatorgehalt. Daraus lässt sich ableiten, dass der maximale Vernetzungsgrad mit 6 phr Initiatorgehalt erreicht ist.

4.3.4 Einfluss der Initiatorkonzentration auf die Kristallisations- und Schmelzenthalpie

Zur Bestimmung der Kristallisations- und Schmelzenthalpie werden Phasenübergänge mittels DSC-Messungen evaluiert. Die Heiz- und Kühlkurven der DSC-Analyse der Proben mit variiertem Initiatorgehalt werden in den Abbildungen 49 und 50 dargestellt. Die Daten sind in Tabelle 18 aufgelistet.

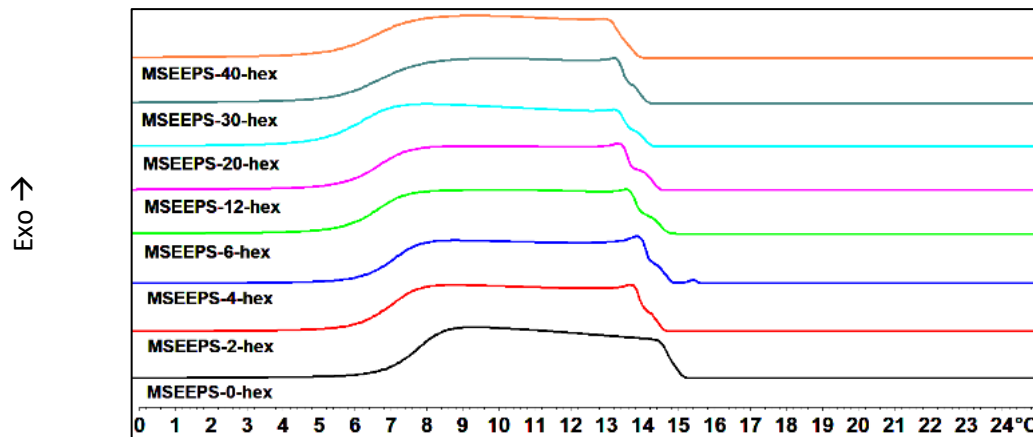


Abbildung 49 DSC-Kurven der Kristallisation der MSEEPS/Paraffin Proben

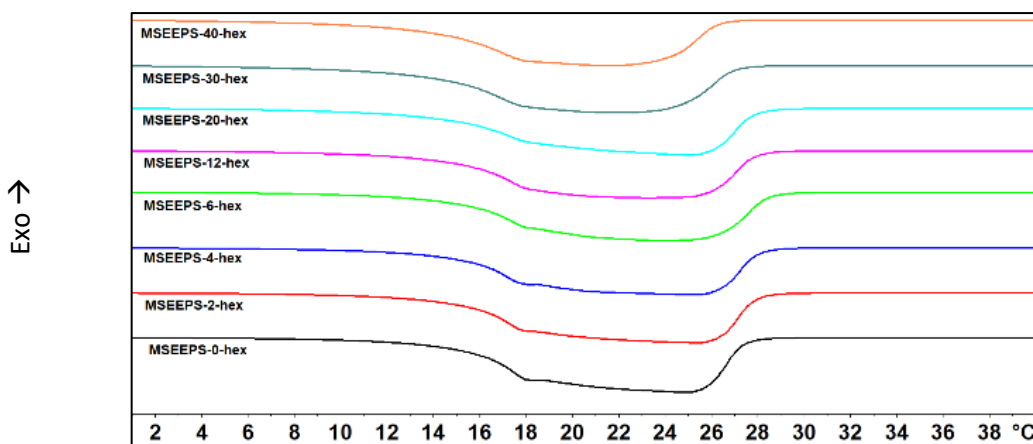


Abbildung 50 DSC-Kurven des Schmelzens der MSEEPS/Paraffin Proben

Alle Schmelz- und Kristallisationsprozesse, der untersuchten Proben liegen in einem Temperaturbereich von 5,4 - 28,4 °C, wobei sich der Schmelzbereich zwischen 13,9 und 28,4 °C und der Kristallisationsbereich zwischen 5,4 - 15,2 °C liegt. Der Beginn des Schmelzprozesses von Probe MSEEPS-0-hex liegt bei 15,2 °C. Mit steigendem Initiator sinkt die Onsettemperatur bis auf einen Wert von 13,9 °C. Der Onset-Wert der Kristallisation verhält sich ähnlich dazu und liegt im Bereich von 15,2 - 14,0 °C. Somit ist ein geringer Einfluss der Initiatorkonzentration auf den Start von Schmelze und Kristallisationsprozesse festzustellen.

Der Einfluss der spezifischen Schmelz- und Kristallisationsenthalpie wird zu einem Mittelwert zusammengefasst und mit dem theoretischen Wert der spezifischen Schmelzenthalpie verglichen. Dieser Wert bildet sich aus der relativen Menge an Paraffin multipliziert mit der spezifischen Schmelzenthalpie von reinem Paraffin. Er liegt zwischen 209 J/g bei MSEEPS-0-hex und 201 J/g bei MSEEPS-40-hex. Die Mittelwerte der gemessenen spezifischen Schmelzenthalpien liegen zwischen 202 J/g bei MSEEPS-0-hex und 179 J/g bei MSEEPS-40-hex und weichen somit deutlich voneinander ab. Mit steigendem Initiatorgehalt sinkt die spezifische Enthalpie. Der Effekt geht aber deutlich über den

Einfluss der relativen Paraffinmenge hinaus. Das heißt, die spezifische Schmelzenthalpie nimmt stärker ab, als über die relative Paraffinmengenabnahme zu erwarten wäre. Den stärksten Einfluss auf die spezifische Schmelzenthalpie hat dabei die Erhöhung von 0 phr auf 2 phr Initiatorgehalt und führt zu einer Abnahme von 202 J/g auf 195 J/g. Danach bleibt die Enthalpie bis zu 12 phr nahezu konstant und fällt anschließend stetig auf 179 J/g bei 40 phr Initiator.

Tabelle 18 Auswertung der DSC-Analyse

Probe	Schmelzen			Kristallisieren			Theoretisch
	Onset (°C)	Endset (°C)	Enthalpie (J/g)	Onset (°C)	Endset (°C)	Enthalpie (J/g)	Enthalpie (J/g)
MSEEPS-0-hex	15,2	27,3	203	15,2	6,9	202	209
MSEEPS-2-hex	15,0	27,9	196	14,3	6,1	195	208
MSEEPS-4-hex	14,9	28,0	196	14,8	9,0	196	208
MSEEPS-6-hex	14,9	28,4	195	14,3	5,7	195	207
MSEEPS-12-hex	14,7	27,8	195	14,1	5,7	194	206
MSEEPS-20-hex	14,1	27,5	193	14,0	5,5	191	205
MSEEPS-30-hex	13,8	27,0	188	13,9	5,4	187	203
MSEEPS-40-hex	13,9	24,3	181	14,0	7,1	179	201

Ursachen für diesen Effekt können entweder die MSEEPS Matrix an sich oder wachsende Netzwerkstrukturen sein die zunehmend die Kristallisation sterisch behindern. Ebenso kann aber auch eine chemische Nebenreaktionen zwischen Initiator und Paraffin zur spezifischen Enthalpieabnahme führen sowie der Einfluss der Zerfallsprodukte/Rückstände des Initiators. Der Einfluss der Matrix ist bei MSEEPS-0-hex zu sehen, der auf die Reduktion von 209 auf 202 J/g zurückzuführen ist. Die zunehmende Vernetzung zeigt einen linearen Anstieg des Gel-Anteils bis 6 phr Initiator und müsste eine Änderung der Enthalpie zwischen 2 - 6 phr aufzeigen. Dies ist eindeutig nicht der Fall, daher kann die zunehmende Vernetzung als Ursache der spezifischen Enthalpiederuktion ausgeschlossen werden. Der Einfluss von Nebenreaktionen zwischen Initiator und Paraffin wird in 4.3.7 mittels Gaschromatographie gekoppelt mit einem Massenspektrometer (GC/MS) und in 4.3.8 mittels ¹H- und ¹³C-NMR untersucht.

4.3.5 Einfluss der Initiatorkonzentration auf die Langzeitstabilität

Um eine Aussage über die Langzeitstabilität von vernetztem FSPCM zu treffen, wird das Retentionsverhalten über den zeitabhängigen Masseverlust des Paraffins während einer Lagerung bei 60 °C in Abhängigkeit der Initiatormenge untersucht und in Abbildung 51 sowie Abbildung 52

dargestellt. Alle Kurven zeigen, analog zu den drei bereits untersuchten SEBS-Typen (siehe 4.1.4), einen degressiven Verlauf von M_t/M_∞ über die Zeit t , siehe Abbildung 51.

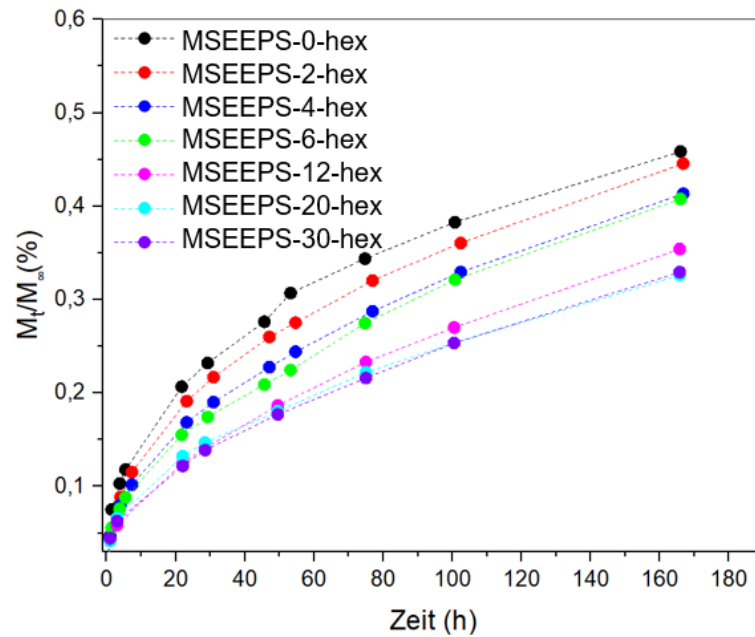


Abbildung 51: Retentionsverhalten in Abhängigkeit der Lagerzeit und des Initiatorgehaltes

Auch diese Kurven können als Korsmayer-Peppas Gleichungen abgebildet und die Einflussparameter k und n bestimmt werden, siehe Tabelle 19.

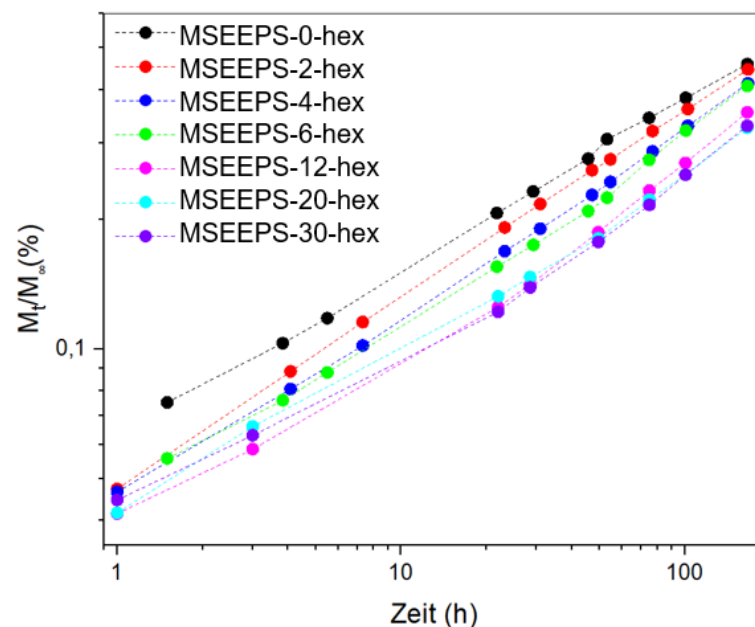


Abbildung 52: Retentionsverhalten in Abhängigkeit der Lagerzeit und des Initiatorgehaltes

Tabelle 19: Korsmayer Peppas Gleichung vom Retentionsverhalten vernetzten MSEEPS

Probe	Formel	n	k	M_{168h}/M_{∞} (%)
MSEEPS-0-hex	$y = 0,39 x - 1,208$	0,39	0,06	46
MSEEPS-2-hex	$y = 0,44 x - 1,320$	0,44	0,05	44
MSEEPS-4-hex	$y = 0,43 x - 1,350$	0,43	0,05	41
MSEEPS-6-hex	$y = 0,42 x - 1,360$	0,42	0,04	40
MSEEPS-12-hex	$y = 0,39 x - 1,421$	0,42	0,04	35
MSEEPS-20-hex	$y = 0,39 x - 1,384$	0,39	0,04	32
MSEEPS-30-hex	$y = 0,38 x - 1,384$	0,38	0,04	31

Durch die Erhöhung des Initiatorgehaltes nimmt der Exponent n , ab 2 phr Initiatorgehalt ab. n beschreibt dabei den Diffusionsmechanismus und sinkt von 0,44 bei SEEPS-2-hex auf 0,38 bei Probe SEEPS-30-hex. Die kinetische Freisetzungskonstante k sinkt von 0,06 bei 0 phr Initiatorgehalt auf 0,04 bei 6 phr und bleibt anschließend konstant. Dieses Verhalten, eine nahezu lineare Veränderung von 0 bis 6 phr Initiator und einer Stagnation oberhalb dieses Wertes, deckt sich sowohl mit den Ergebnissen aus der Rheologie wie auch den Extraktionsmessungen. Der Parameter k beschreibt die strukturelle und geometrische Charakteristik der Probe. Da die Geometrie konstant ist, ist der Unterschied auf die strukturelle Änderung, die Vernetzung, zurückzuführen, die sich bis 6 phr signifikant ändert und anschließend konstant bleibt. Nach 168 h bei 60 °C verliert die Probe MSEEPS-0-hex 46 Gew. % an Paraffin. Mit Erhöhung der Initiatormenge sinkt der Masseverlust des Paraffins während der Lagerung stetig und erreicht bei 30 phr Initiator einen Wert von 31 Gew.%. Die Erhöhung des Retentionsverhaltens mit zunehmendem Initiatorgehalts ist somit signifikant. Im Vergleich zu den SEBS-Materialien die zwischen 53 Gew. % und 61 Gew. % an Paraffin bei gleicher Temperatur und gleicher Lagerzeit verlieren, bewirkt bereits die Änderung von SEBS auf MSEEPS eine deutlichere Steigerung des Retentionsverhaltens, die zudem mit steigendem Initiatorgehalt weiter zunimmt.

4.3.6 Einfluss der Initiatorkonzentration auf die Zyklenstabilität

Anders als bei statischer Beanspruchung können aus einer zyklischen Beanspruchung veränderte Retentionsverhalten resultieren. Daher werden diese nachfolgend überprüft. Dabei wird die Probe in regelmäßigen Zeitabständen von Raumtemperatur auf 60 °C aufgeheizt und wieder abgekühlt. Der Masseverlust des Paraffins wird in Abhängigkeit der Initiatorkonzentration aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 53 dargestellt.

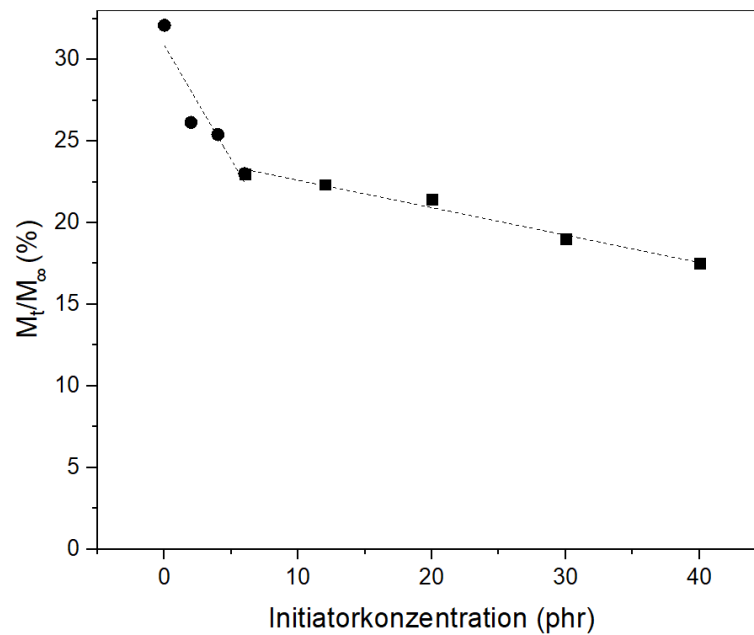


Abbildung 53 Zyklustest SEEPS-Initiatorkonzentration

Analog zum statischen Retentionstest zeigen die Proben mit zunehmendem Initiatorgehalt auch nach zyklischer Beanspruchung einen geringeren Masseverlust, was durch den sinkenden Diffusionskoeffizienten mit steigender Netzwerkdichte erklärt werden kann [184]. Der Gewichtsverlust, auf die Paraffinmasse bezogen fällt von 32,1 Gew. % bei der Probe MSEEPS-0-hex auf 17,5 Gew. % bei MSEEPS-30-hex. In der Auswertung der zyklischen Beanspruchung kristallisieren sich allerdings zwei separate Teilbereiche heraus. In dem Bereich von 0 – 6 phr Initiator zeigen die Proben eine stärkere Abnahme des Masseverlustes als zwischen 6 und 40 phr Initiator. Dieser signifikante Unterschied kommt durch die zunehmende Vernetzung bis 6 phr und somit zu einer strukturellen Veränderung, die sich im Parameter k widerspiegelt. Diese strukturelle Änderung hat ihr Maximum bei 6 phr Initiator erreicht, wie die Ergebnisse aus der Rheologie und den Extraktionsversuchen zeigen. Eine weitere Erhöhung der Initiatorkonzentration führt danach nur noch zu einer geringen Änderung im Retentionsverhalten. Die Erkenntnisse aus der statischen Beanspruchung zeigen, dass vernetztes MSEEPS ein deutlich höheres Retentionsverhalten als SEBS und unvernetztes MSEEPS hat. In Kombination mit den Ergebnissen aus den Zyklentests, wird klar, dass eine weitere Erhöhung über 6 phr Initiator nur noch eine geringfügige Steigerung der Zyklenstabilität mit sich bringt.

4.3.7 Analyse von Nebenreaktionen zwischen Initiator und n-Hexadecan mittels GC-MS Analysen

In der DSC-Analyse der MSEEPS Proben ist eine Reduktion der Enthalpie mit steigendem Initiatorgehalt zu sehen, siehe Tabelle 18. Bei 180 °C zerfällt der Initiator und bildet freie Radikale aus, die mit dem MSEEPS und Vernetzungshilfsmitteln zu thermisch stabilen Netzwerken reagieren.

Nachfolgend wird untersucht, ob es im Paraffin selbst, unter der Anwesenheit von Radikalen, zu Verzweigungen oder Vernetzungen führen kann und so die Reduktion der spezifischen Schmelzenthalpie erklärt [145]. Um gezielt Aufschluss über mögliche Nebenreaktionen während der Vernetzung des MSEEPS zu erlangen, wird der Initiator nur mit Paraffin mit erhitzt und danach Mittels GC-MS und NMR analysiert. Mögliche Nebenreaktionen würden dabei Unterschiede in den Spektren in der GC-MS sowie der ^1H oder ^{13}C -NMR Analyse zeigen. Eine Erhöhung des Molekulargewichtes würde man über die GC-MS detektieren, die Entstehung von Verzweigungen oder C-C Doppelbindungen eher NMR-Analyse. Das Gaschromatogramm ist in Abhängigkeit der Retentionszeit in Abbildung 54 zu sehen.

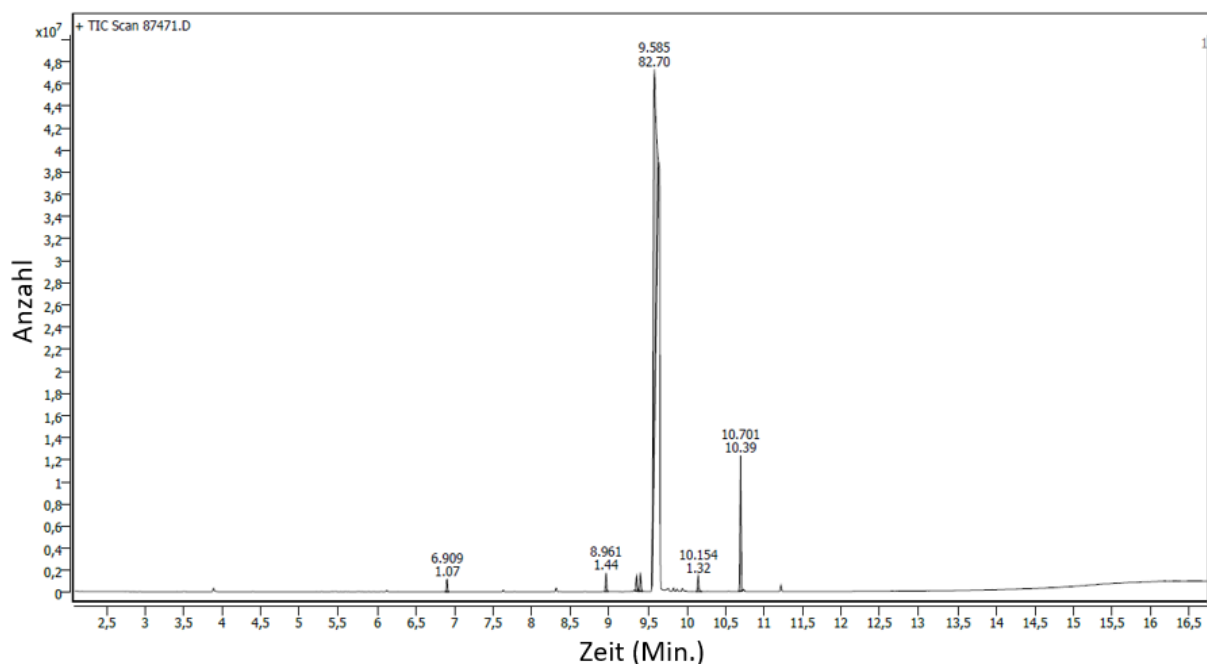


Abbildung 54 Gaschromatogram der Paraffin/Initiator Mischung bei RT

Als Ausgang wird die unerhitzte Probe einer Paraffin/Initiator Mischung untersucht (Abbildung 54). Die Hauptpeaks bei 9,6 min und bei 10,7 min bilden über 90 % des Elutionsvolumens der Probe und werden mittels Massenspektrometrie (MS) ausgewertet. Die kleineren Peaks bei 6,9 min, 9,0 min und 10,1 min zeigen keine Unterschiede im Massenspektrum zu den Hauptpeaks und werden daher im weiteren Verlauf der Auswertung nicht näher berücksichtigt.

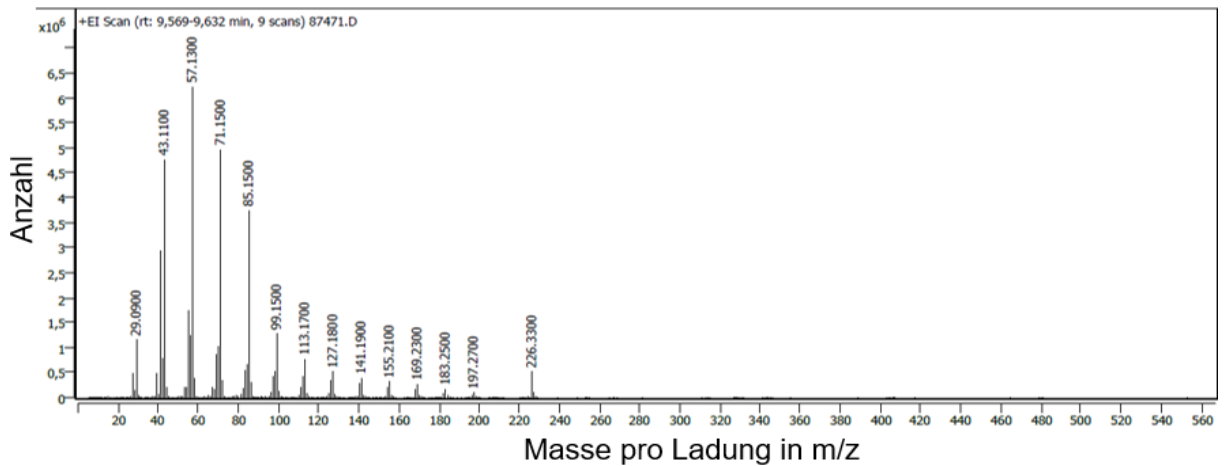


Abbildung 55 Massenspektrum des GC-Peaks 9,6 min bei RT

Die Massenspektrometrie, nachgeschaltet zur GC verdeutlicht, dass sich alle Massen der Ionen zwischen 29 und 254 g/mol befinden. Das n-Hexadecan ist in Abbildung 55 mit 226 g/mol zu finden. Die Massen 43 bis 197 g/mol sind CH_2 -Fraktionen und liegen deshalb mit jeweils 14 g/mol in diskreten Schritten auseinander. Die Ionen bei 43 und 57 g/mol entstehen zusätzlich beim Zerfall des Initiators und überlagern die Paraffinfragmente [180]. Maßgeblich zeigen sich hier Aceton bei 43 g/mol und 2,4,4 Trimethylpenten 57 g/mol [180].

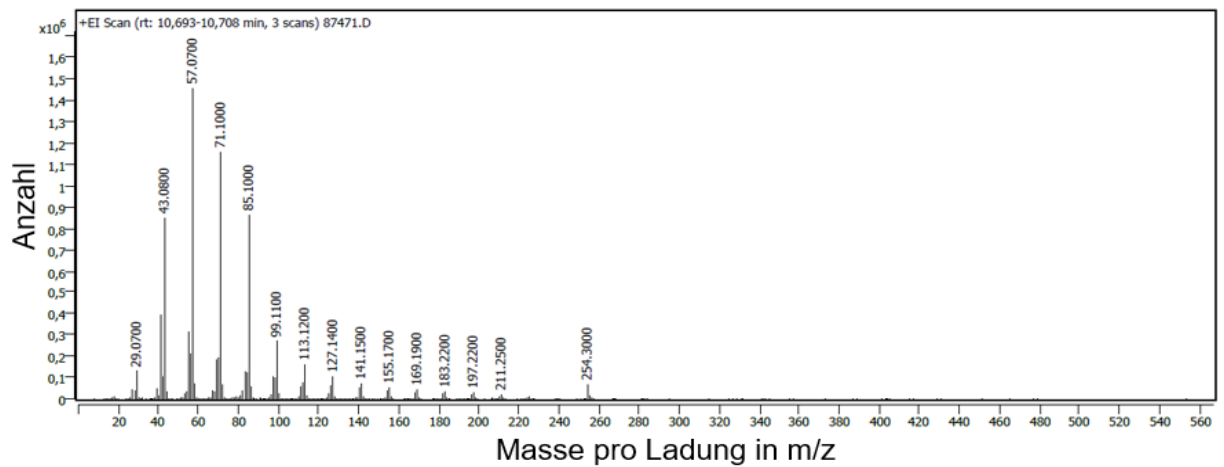


Abbildung 56 Massenspektrum des GC-Peaks bei 10,7 min bei RT

Das Massenspektrum nach der Retentionszeit von 9,6 min. ist dem GC-Peak nach 10,7 min. sehr ähnlich, siehe Abbildung 56. Die einzigen Unterschiede sind die Ionen bei 211 und 254 g/mol. 211 g/mol und entsprechen lediglich einer weiteren CH_2 Einheit zu 197 g/mol. Die Masse von 254 g/mol entspricht dem n-Octadecan. Da das n-Octadecan bereits im aufgenommenen Spektrum aus der Probe bei Raumtemperatur vorliegt, handelt es sich nicht um ein Produkt aus einer Nebenreaktion, sondern ist in geringer Konzentration als Verunreinigung im n-Hexadecan vorhanden.

Die nachfolgende Probe wurde zuvor für 10 min auf 180 °C erhitzt, wobei der Initiator nahezu vollständig zerfallen ist [185]. Die Auswertung der Gaschromatografie nach der Temperaturerhöhung ist in Abbildung 57 zu sehen.

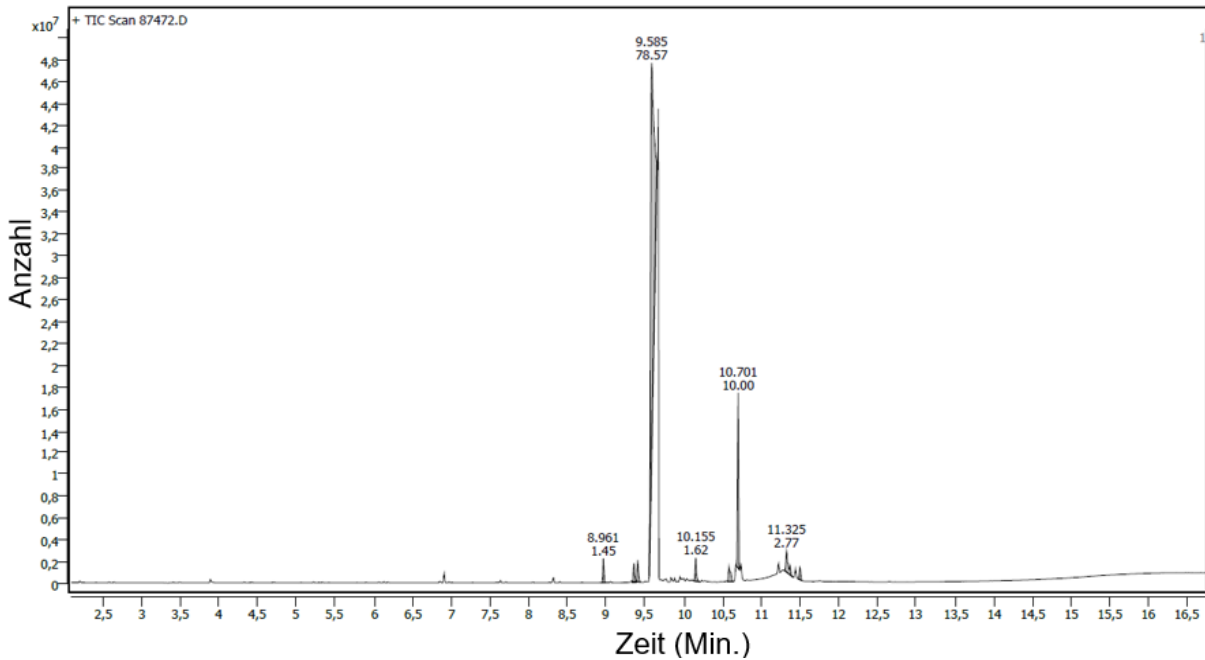


Abbildung 57 GC-Auswertung der Paraffin/Initiator Mischung nach 10 min bei 180 °C

Die Auswertungen der GCs von Paraffin/Initiator Gemischen vor bzw. nach Temperaturerhöhung zeigen große Ähnlichkeiten im Chromatogramm. Die ausgewerteten Peaks bilden in der Summe über 90 % der Integrale im Diagramm ab. Lediglich der Peak bei 6,9 min. wird durch den Einfluss der Temperatur reduziert und der Peak bei 11,3 min. erhöht.

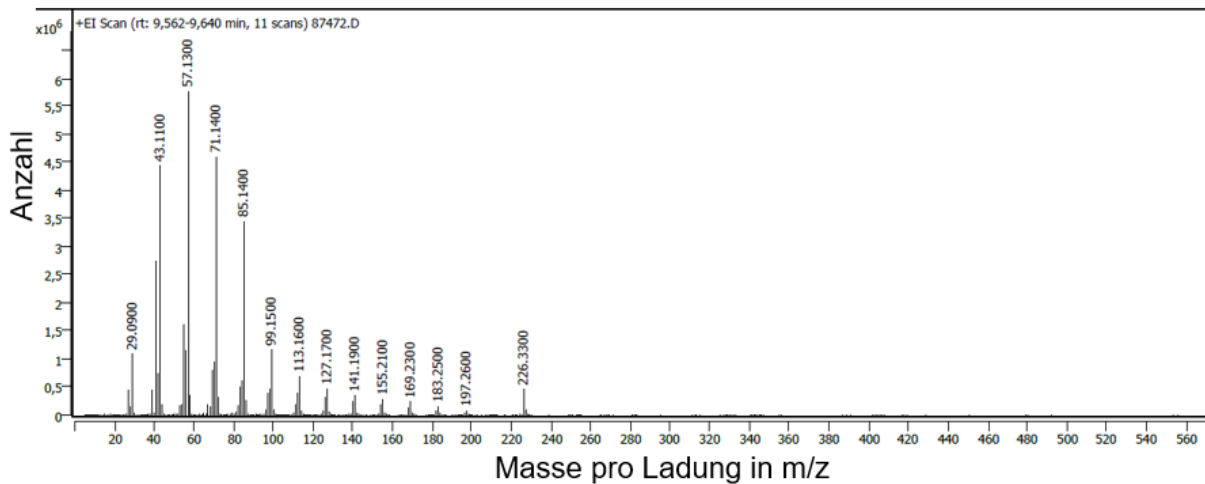


Abbildung 58 MS-Auswertung des GC-Peaks bei 9,6 min nach 10 min. bei 180° C

Die Auswertung der Massenspektren bei 9,6 und 10,7 min der Probe nach der Temperaturbehandlung sind in Abbildung 58 und 59 zu sehen. Beide Massenspektren zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen der Probe bei RT und nach 10 min. bei 180 °C. Die Peaks finden sich jeweils zwischen 29 - 226 g/mol mit überwiegend diskreten Vielfachen von 14 g/mol, was genau CH₂ Einheiten entspricht.

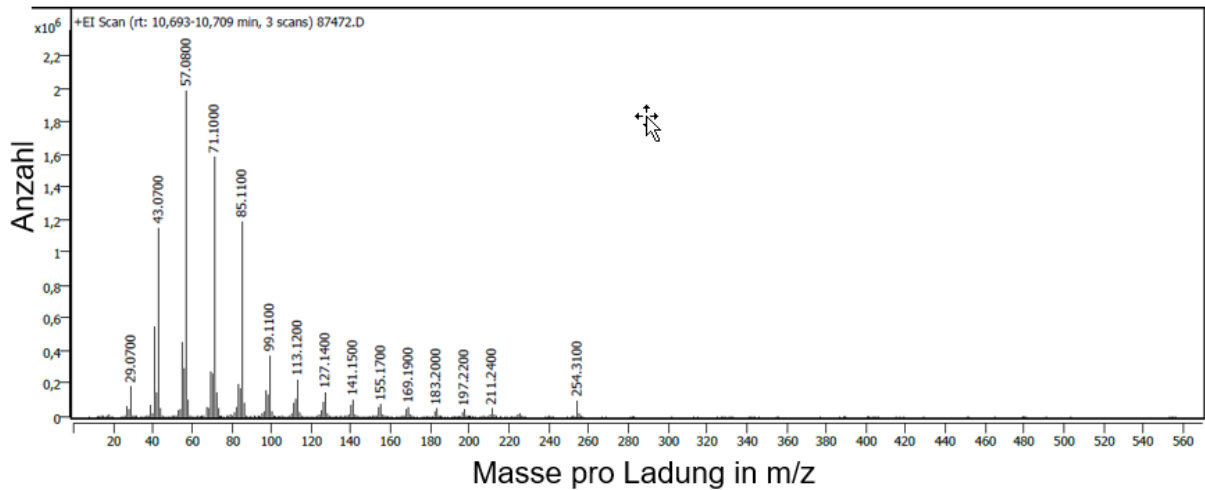


Abbildung 59 MS-Auswertung des GC-Peaks bei 10,7 min

Der Unterschied der beiden gezeigten Gaschromatogramme liegt im Peak bei 11,3 min und wird nachfolgend genauer analysiert.

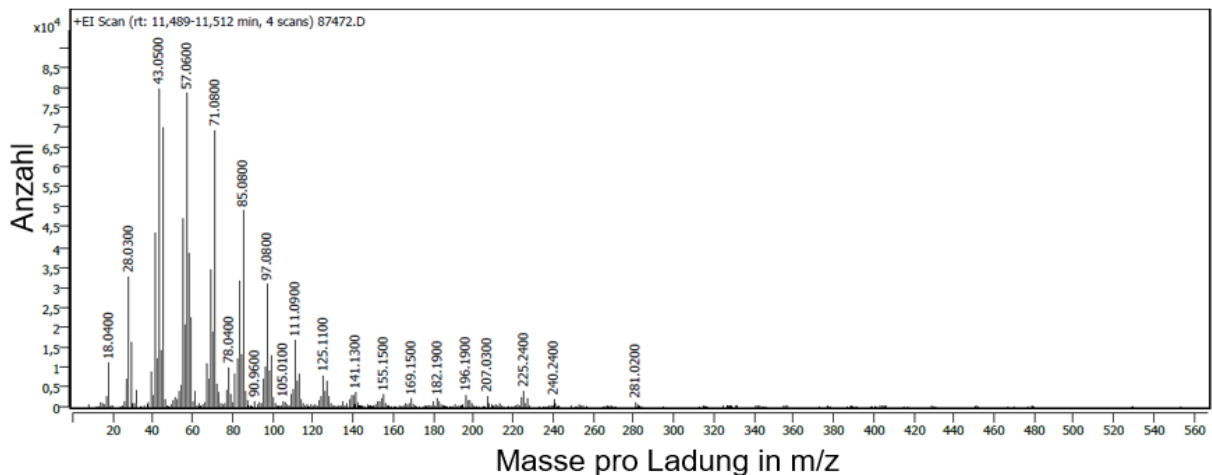


Abbildung 60 MS-Auswertung des GC-Peaks bei 11,3 min nach 10 min bei 180 °C

Im GC-Peak nach 11,3 min., siehe Abbildung 60, sind Peaks von 18 g/mol bis 281 g/mol mit überwiegend diskreten Abständen von 14 g/mol (CH₂-Fraktionen) zu sehen. Die Ionen mit 225 g/mol können wieder dem n-Hexadecan zugeschrieben werden. Die Peaks mit 240 und 281 g/mol zeigen n-Heptadecan n-Eicosan, die jedoch knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze liegen und somit nur in sehr geringer Konzentration enthalten sind. Größere Massen als 281 g/mol werden bei der Analyse nicht gefunden. Da kein n-Eicosan in der Probe bei RT nachweisbar ist, ist es ein Indiz dafür, dass es

sich neu gebildet hat und somit Paraffin unter der Einwirkung von Radikalen in geringen Mengen reagiert.

Bei den GC-MS Analysen wurde ein höheres Verhältnis von Initiator zu Paraffin (60 phr) verwendet als bei der Vernetzung in MSEEPS. Weiterhin stand bei diesen Untersuchungen kein weiteres Edukt als Paraffin zur Verfügung, das mit den freiwerdenden Radikalen reagieren kann. Daher lässt sich zusammenfassend sagen, dass lediglich in einer sehr geringen Menge des Retentionsvolumens eine Änderung im Massenspektrum aufgetreten ist. Das geringere Verhältnis von Initiator zu Paraffin und die Anwesenheit von MSEEPS als weiterer Reaktionspartner, reduzieren Nebenreaktionen zwischen Paraffin und den freiwerdenden Radikalen auf ein Minimum und zeigen keinen signifikanten Einfluss auf das n-Hexadecan. Allerdings können neben Verzweigungen oder Vernetzungen auch Doppelbindungen durch zwei abstrahierte benachbarte H-Atome auftreten, die mittels NMR im weiteren Verlauf näher untersucht werden

4.3.8 Analyse von Nebenreaktionen zwischen Initiator und n-Hexadecan mittels ^1H - und ^{13}C -NMR

Werden unter dem Einfluss von Radikalen zwei benachbarte H-Atome im Paraffin abstrahiert, können durch Rekombination auch Doppelbindungen entstehen. Potenzielle Doppelbindungen werden mittels ^1H - und ^{13}C -NMR nachfolgend untersucht [121, 145]. Um auch geringe Mengen an Nebenreaktionsprodukten im NMR-Spektrum sichtbar zu machen, wird die Konzentration des Initiators im Paraffin, analog zur GC-MS Analyse auf 6,67 Gew. % erhöht, was einem Verhältnis im MSEEPS von 60 phr entsprechen würde. Es werden jeweils zwei Spektren gegenübergestellt, bei der die Initiator/Paraffin Mischung vor und nach Temperaturerhöhung untersucht wird.

Während des Zerfalls des Initiators entstehen Nebenprodukte wie Aceton, tert.-Butanol, Methan und 2,5-dimethylhexane-2,5-diol (DMHD) [145, 180, 182]. Alle Spektren sind nachfolgend in den Abbildungen 61-62 dargestellt und die zugeordneten Peaks in Tabelle 20 aufgelistet.

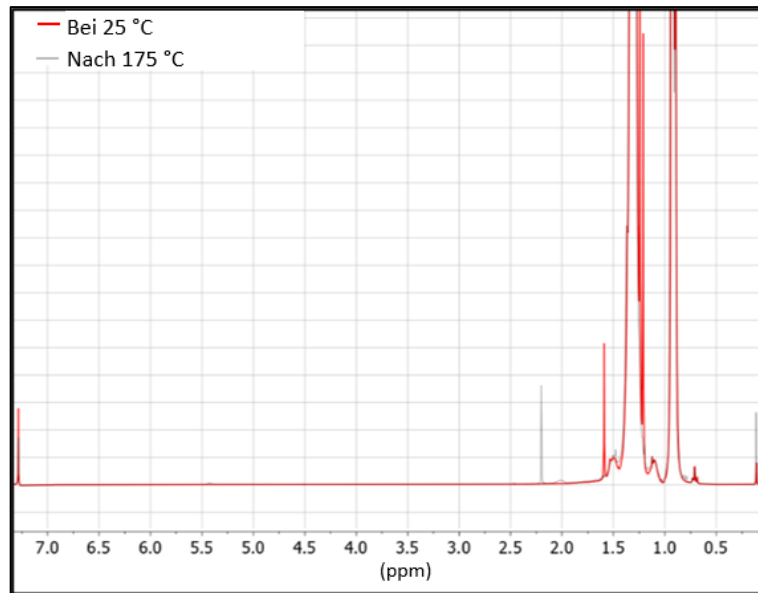


Abbildung 61 ^1H -NMR Spektrum von Paraffin und Initiator vor und nach 10 min. bei 180 °C

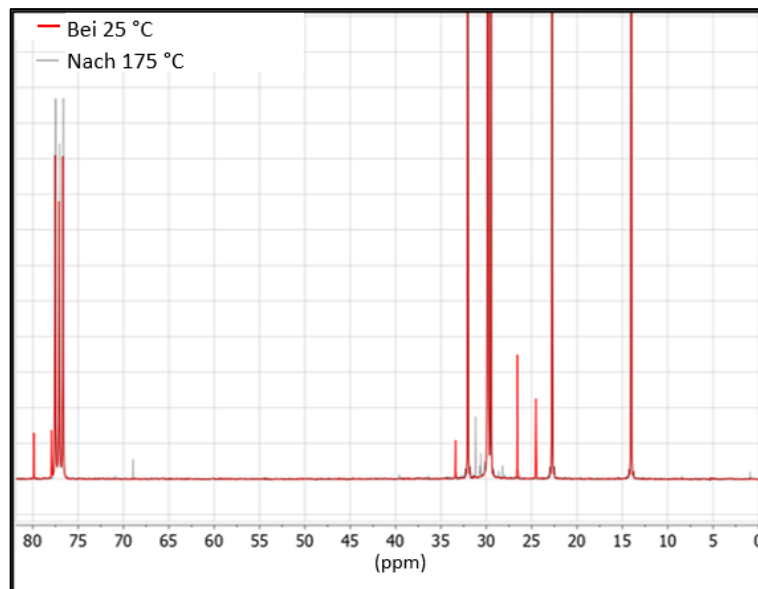


Abbildung 62 ^{13}C -NMR Spektrum von Paraffin und Initiator vor und nach 10 min. bei 180 °C

Tabelle 20 Zugeordnete Peaks aus den ^1H und ^{13}C -NMR Spektren

Chemikalien	Chemische Verschiebung von ^1H -NMR		Chemische Verschiebung von ^{13}C -NMR	
	25 °C (ppm)	175 °C (ppm)	25 °C (ppm)	175 °C (ppm)
n-Hexadecan	0.90	0.90	14.0	14.0
n-Hexadecan	0.92	0.92	22.8	22.8
n-Hexadecan	0.94	0.94	29.8	29.8
n-Hexadecan	1.30	1.30	32.0	32.0
DBPH	1.21	n.d.	24.5	n.d.
DBPH	1.24	n.d.	26.6	n.d.
DBPH	1.34	n.d.	33.4	n.d.
DBPH	1.37	n.d.	77.9	n.d.
DBPH	1.59	n.d.	79.9	n.d.
DMHD	n.d.	1.13	n.d.	29.8
DMHD	n.d.	1.51	n.d.	39.5
DMHD	n.d.	2.45	n.d.	70.9
tert-Butanol	n.d.	1.30	n.d.	31.2
tert-Butanol	n.d.	2.01	n.d.	68.9
Aceton	n.d.	2.20	n.d.	30.6
Aceton	-	-	n.d.	205
Doppelbindungen	n.d.	5.42	n.d.	130
CDCl_3	7.28	7.28	76.7	76.7
CDCl_3	-	-	77.1	77.1
CDCl_3	-	-	77.5	77.5

n.d. = nicht detektiert

Die Hauptpeaks stammen vom n-Hexadecan, das in einer viel deutlicheren Konzentration als der Initiator 2,5-Dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)-hexane (DBPH) vorliegt und sich während der Temperaturerhöhung nicht ändert. Die meisten Peaks des DBPH zwischen 1,21 - 1,37 ppm werden von dem breiten Peak der CH_2 -Gruppen des Paraffins überlagert. Das Signal bei 1,59 ppm kann dem DBPH zugeschrieben werden und verschwindet nach der Temperaturerhöhung auf 175 °C für 10 Minuten.

Da das leicht flüchtige Aceton nach 175 °C ebenfalls noch in einer detektierbaren Menge in der Probe vorhanden ist, sind auch höher siedende Zerfallsprodukte des Initiators im Spektrum zu erwarten. Die Auswertung der ¹H-NMR-Spektren weist somit den Zerfall von DBPH zu den Produkten 2,5-dimethylhexane-2,5-diol (DMHD), tert.-Butanol und Aceton auch [42, 183]. Neben den Zerfallsprodukten sind des Weiteren Doppelbindungen detektierbar. Diese befinden sich in der Alkankette, da keine endständige Doppelbindungen bei 5,8 bzw. 5,0 ppm zu sehen sind. Die gleichen Ergebnisse zeigen sich bei Auswertung der ¹³C-NMR-Spektren. Die Peaks des Paraffins bleiben sowohl bei 25 °C als auch nach 175 °C konstant [32,33]. Dafür sind die Zerfallsprodukte, DMHD, Aceton und tert.-Butanol leicht nachweisbar. Die chemische Verschiebung bei 130 ppm kann auf mittelständige Doppelbindungen zurückgeführt werden, während endständige Doppelbindungen eine andere chemische Verschiebung zeigen würden. Es ist ebenfalls möglich, dass durch H-Abstraktion der freien Radikale, Paraffine radikalisiert werden, die anschließend durch Rekombination verzweigen oder vernetzen. Dabei können unter anderem tertiäre oder quartäre C-Atome entstehen. Die typischen chemischen Verschiebungen im NMR wurden dabei nicht detektiert und kann somit ausgeschlossen werden. Die NMR-Auswertung zeigt aber analog zur GC-MS Auswertung nur geringe Nebenreaktion (< 1 %) des Initiators auf das Paraffin. Mit einem deutlich höheren Initiatorgehalt von 60 phr zu 900 phr Paraffin zeigt die NMR-Auswertung zwar Nebenreaktionen zu Doppelbindungen sowie Nebenprodukte z.B. Aceton, tert.-Butanol, DMHD und im n-Hexadecan, die aber ebenfalls nur in geringen Mengen vorhanden sind und durch eine maximale Initiatorkonzentration von 40 phr und der Anwesenheit von MSEEPS weiter sinken wird. Daher ist davon auszugehen, dass eine Reduktion der spezifischen Schmelzenthalpie in dem Maße wie es in der DSC zu sehen ist, nicht durch Nebenreaktionen zwischen Initiator und Paraffin zustande kommt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

TES sind aufgrund der effizienten Nutzung thermischer Energie und somit zur Einsparung von fossilen Brennstoffen ein zukunftsorientiertes Forschungsfeld. Der Einsatz von Styrolcopolymeren wie SEBS und SEEPS als Matrixmaterial sind aufgrund der großen Menge an Paraffin das mit ihnen formstabilisiert werden kann besonders interessant im Einsatz für TES. Literaturbekannt sind bisher bereits verschiedene Untersuchungen an einzelnen formstabilisierten SEBS/Paraffin Compositen die bis zu 90 Gew. % Paraffin beinhalten können. Die Eigenschaften nach denen die TES bewertet werden sind die speicherbare Energiemenge, die thermische Stabilität und die Langzeit- bzw. Zyklenstabilität. Bisher ist in der Literatur kein Zusammenhang zwischen der molekularen Struktur von SEBS oder SEEPS in FSPCM mit Paraffin auf oben genannten Eigenschaften untersucht worden. Die chemische Struktur lässt sich im Fall von SEBS und SEEPS mit den Parametern des mittleren Molekulargewichtes (\bar{M}_w), dem Styrolgehalt und dem Ethylengehalt in der E/B- bzw. E/P-Phase beschreiben. Dafür wurden unterschiedliche SEBS- und SEEPS-Typen ausgewählt und nach diesen drei Parametern geklustert.

Die Untersuchungen der Schmelzenthalpie mittels DSC-Analyse zeigt generell keinen signifikanten Einfluss der drei molekularen Parameter im SEBS auf die spezifische Schmelzenthalpie. Alle ermittelten Werte lagen bei etwa 190 J/g. Anhand der Rheologiemessungen kann ein signifikanter Einfluss des mittleren Molekulargewichtes und des Styrolgehalt auf die thermische Stabilität nachgewiesen werden. Weiterhin konnte bewiesen werden, dass sich der Gel-Sol Phasenübergang um einen thermodynamischen Löseprozess handelt und nicht wie in der Literatur beschrieben ein Erweichen durch überschreiten der Glasübergangstemperatur von PS ist. Die Phasengrenzen von PS werden mit Erreichen von T_1 (Übergang von hartem Gel zu weichem Gel) aufgeweicht und lösen sich oberhalb von T_2 komplett auf, was die Versuche der Laserlichtstreuung beweisen. Da das Molekulargewicht, und somit die Größe der Polystyrol-Domänen, entscheidend für das thermodynamische Auflösen der PS-Domänen im Paraffin ist, können diese zu einem Parameter, dem mittleren Molekulargewicht des Styrolblocks ($\bar{M}_w \text{ Polystyrol}$) zusammengefasst werden. Wie im Phasendiagramm zu sehen ist, zeigt sich hierbei ein degressiver Verlauf der Gel-Sol Temperatur T_2 in Abhängigkeit des $\bar{M}_w \text{ Polystyrol}$ was auch nach dem Flory-Huggins Modell zu erwarten ist. Wenn das thermodynamische Lösen der PS-Domänen entscheidend für die Gel-Sol Temperatur ist, ist kein Einfluss von dem Ethylen Verhältnis in der E/B Phase zu erwarten, was die Ergebnisse der Rheologieanalysen auch nachweislich zeigen. Eine Aussage über die Langzeitstabilität kann durch die Analyse des Retentionsverhaltens bei konstanter Temperatur getroffen werden, wobei das SEBS mit dem höchsten Molekulargewicht der Polystyrol-Domäne $\bar{M}_w \text{ Polystyrol}$ die geringste Masse über die Testdauer verliert. Die hohe Retention kann darauf zurückgeführt werden, dass die Paraffinmoleküle um größere Polystyrol-Domänen diffundieren müssen und somit einen größeren effektiv Weg zurücklegen als bei kleineren PS-Domänen. Die

Zyklentests bestätigt diese Ergebnisse, wonach die Retention mit steigendem Molekulargewicht der Polystyrol-Domänen des SEBS zunimmt. Untersuchungen mit unterschiedlichen n-Alkanen zeigen, die thermische Stabilität der SEBS/Paraffin Gele nimmt mit steigender Kettenlänge der n-Alkane zu.

Die thermische Stabilität von SEEPS und Paraffin als FSPCM wird mittels Rheologie bestimmt und zeigt die gleiche Abhängigkeit vom mittleren Molekulargewicht des Polystyrolblocks \bar{M}_w Polystyrol wie SEBS und lässt sich in das Phasendiagramm von SEBS/Paraffin einreihen. Die Idee, die Temperaturstabilität durch chemische Vernetzung weiter zu erhöhen ist hinreichend Literaturbekannt. Dies lässt sich aber auf Styrolcopolymerie wie MSEEPS übertragen, die mittels Copolymerisation mit Methylstyrol in dem Styrolblock chemisch vernetzbar werden. Unvernetztes MSEEPS hingegen zeigt im Phasendiagramm eine geringere Temperaturstabilität als der \bar{M}_w Polystyrol vermuten lässt, was durch die bessere thermodynamische Löslichkeit von Methylstyrols in Paraffin zu erklären ist.

Um die thermische Stabilität weiter zu erhöhen, werden vernetzte MSEEPS hergestellt und der Einfluss der Initiatorkonzentration von 0-40 phr in MSEEPS/Paraffin FSPCM auf die speicherbare Energiemenge, die Temperaturstabilität und Langzeit- sowie Zyklusstabilität analysiert. Aus den rheologischen Analysen geht dabei hervor, dass die Temperaturstabilität mit steigendem Initiatorgehalt im Bereich von 0-6 phr steigt und oberhalb von 6 phr über den gesamten Messbereich keinen Gel-Sol Phasenübergang mehr zeigt. D.h. das Gel ist mindestens bis 200 °C thermisch stabil. Die gleichbleibenden Eigenschaften oberhalb von 6 phr zeigt sich auch bei der Bestimmung des Vernetzungsgrades über den Gelgehalt mittels Extraktionsversuchen. Die Proben ab 6 phr Initiator sind soweit chemisch vernetzt, dass eine thermodynamische Auflösung der PS-Domänen durch Paraffin nicht mehr stattfinden kann. Die Auswertung der speicherbaren Energiemenge mittels DSC-Analyse zeigt eine Abnahme der Schmelzenthalpie von MSEEPS/Paraffin mit steigendem Initiatorgehalt. Diese Abnahme ist vermutlich auf eine Störung während der Kristallisation des Paraffins durch die zunehmende Vernetzung sowie verbleibende Zerfallsprodukte des Initiators im FSPCM zurückzuführen. Eine Nebenreaktion zwischen Initiatorradikalen und dem Paraffin spielt nach Auswertungen von ^1H - und ^{13}C -NMR Analysen sowie GC-MS-Analysen mit deutlich < 1% eine untergeordnete Rolle. Die Langzeit- und Zyklusstabilität steigen, durch zunehmenden Initiatorgehalt. Mit 6 phr lässt sich im FSPCM mit MSEEPS ein Masseverlust des Paraffins von ca. 40 Gew. % erreichen und ist somit um 14 Prozentpunkte höher als bei unvernetztem SEBS. Die Kormeyer-Peppas Gleichung zeigt wie auch die bisherigen Ergebnisse eine strukturelle Änderung zwischen 0-6 phr Initiator die darüber stagniert.

Diese Arbeit schafft ein erweitertes Verständnis für die Formstabilisierung von Paraffin mit SEBS, SEEPS und MSEEPS als Matrixmaterial und den Einfluss des molekularen Aufbaus auf die zu speichernde Energie, der thermischen Stabilität und der Langzeit- sowie Zyklusstabilität. Dabei zeigen die

untersuchten Styrolcopolymeren SEBS und SEEPS die gleiche Abhängigkeit von \bar{M}_w Polystyrol auf die Gel-Sol Temperatur wie im gemeinsamen Phasendiagramm zu sehen ist. Die Verwendung von MSEEPS als Matrix kann chemisch nachvernetzt werden und führt zu einer Steigerung der Temperaturstabilität über 200 °C bei gleichzeitig einem um 14 % Punkte niedrigeren Masseverlust. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse mit unterschiedlichen Paraffinen (n-Alkane von C₁₄ bis C₂₄) kann eine Abschätzung der thermischen Stabilität von neuen FSPCM auf Basis von SEBS oder SEEPS und Paraffin getroffen oder das SEBS so synthetisiert werden, dass die gewünschte thermische Stabilität erreicht wird.

In der Theorie sind MSEEPS und EPDM-Polymere ähnlich, da Sie beide überwiegend aus Ethylen und Propylen Copolymeren bestehen und chemisch mittels freien Radikalen vernetzbar sind. Prinzip Versuche, MSEEPS durch EPDM zu substituieren wurden erfolgreich durchgeführt und sind für weiterführende Untersuchungen zur Verbesserung von formstabilisierten Phasenwechselmaterialien interessant.

6 Experimentalteil

6.1 Materialien

Alle Materialien werden, wenn nicht anders beschrieben, ohne weitere Aufbereitung in der handelsüblichen Reinheit, wie in Tabelle 17 angegeben verwendet. Viele der verwendeten Materialien wurden von Herstellern und Lieferanten als Muster zur Verfügung gestellt.

Tabelle 21 Verwendete Chemikalien und deren Hersteller

Material	Funktion	Hersteller	Stoffgruppe
G1633	Matrix	Kraton	SEBS
G1651	Matrix	Kraton	SEBS
G1654	Matrix	Kraton	SEBS
G1650	Matrix	Kraton	SEBS
G1652	Matrix	Kraton	SEBS
H1051	Matrix	Asahi Kasei	SEBS
H1221	Matrix	Asahi Kasei	SEBS
H1062	Matrix	Asahi Kasei	SEBS
H1521	Matrix	Asahi Kasei	SEBS
SEPTON V9461	Matrix	Kuraray	MSEEPS
SEPTON V4055	Matrix	Kuraray	SEEPS
RT18HC	PCM	Rubitherm	n-Hexadecan
RT5HC	PCM	Rubitherm	n-Teratecan
RT28HC	PCM	Rubitherm	n-Octadecan
RT35HC	PCM	Rubitherm	n-Eicosan
RT44HC	PCM	Rubitherm	n-Docosan
Paraffin Wax	PCM	Sigma Aldrich	Mischung aus Kohlenwasserstoffen (20-40 C-Atome)
2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazine	Vernetzungshilfsmittel	Merck KGaA	-
pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate	Stabilisator	Merck KgaA	-
PEROXAN HX80W	Initiator	Pergan	Peroxid

6.2 Probenpräparation

6.2.1 SEBS/Paraffin Composite

SEBS/Paraffin-FSPCMs wird wie folgt hergestellt: 45 g Paraffin und 5 g SEBS werden in einen 500-mL-Dreihals-Rundkolben eingewogen, der mit einem Rückflusskühler und einem mechanischen PTFE-Rührer ausgestattet ist. Die Mischung wird unter kontinuierlichem Rühren bei 200 U/min auf 140 °C erhitzt. Nach 2 h bei 140 °C lässt man die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen. Das Gel wird entnommen und in eine Vierfachkavität portioniert und zu Scheiben mit einem Durchmesser von 35 mm und einer Dicke von 1,5 mm heißgepresst. Die Presse wird dabei bei Raumtemperatur geschlossen, auf 160 °C erhitzt, für 5 min. bei 160 °C gehalten und unter die Schmelztemperatur von Paraffin (T_s von n-Hexadecan ist ca. 18 °C) abgekühlt, um das FSPCM im festen Zustand zu entformen. Proben mit dem Material G1633 wurden stattdessen bei einer Temperatur von ca. 180 °C gerührt und gepresst.

6.2.2 SEEPS/Paraffin Composite

Unvernetzte Proben werden nach folgendem Verfahren hergestellt: 100 phr SEEPS mit 900 phr n-Hexadecan werden in einem 500 ml Dreihals-Rundkolben, der mit einem Rückflusskühler und einem mechanischen Rührer aus PTFE ausgestattet ist, abgewogen. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 140 °C erhitzt. Nach Erreichen der 140 °C wurde das Gemisch für 15 min bei 50 U/min gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Gel wurde entnommen und in eine Vierfachkavität portioniert und zu Scheiben mit einem Durchmesser von 35 mm und einer Dicke von 1,5 mm gepresst. Die Presse wird dabei bei Raumtemperatur bestückt und geschlossen, auf 175 °C aufgeheizt, dort für 10 min gehalten und unter die Schmelztemperatur von Paraffin (T_s von n-Hexadecan ist ca. 18 °C) abgekühlt, um das FSPCM im festen Zustand zu entformen. Die Proben werden mit ihren chemischen Parametern bezeichnet: SEEPS-Molekulargewicht-Styrolgehalt-Ethylenverhältnis-Paraffin. Zum Beispiel: SEEPS-241-27-64-hex für Septon 4055 und RT18HC.

6.2.3 MSEEPS/Paraffin Composite

Vernetzte Proben werden ähnlich wie ihr unvernetztes Pendant hergestellt: 100 phr SEEPS Septon V9461, 900 phr n-Hexadecan, 12 phr 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazine (TAT), 2 phr pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) (PETTBH) und verschiedene phr des Initiators werden in einem 500 ml Dreihals-Rundkolben eingewogen, der mit einem Rückflusskühler und einem mechanischen Polytetrafluorethylen-Rührer ausgestattet ist. Die Mischung wird unter Stickstoffatmosphäre auf 120°C erhitzt. Bei 120°C wird die Mischungen 15 min lang mit 50 U/min.

gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die niedrigeren Mischtemperaturen verhindern, dass der Initiator zerfällt und die Vernetzung bereits im Reaktor stattfindet. Das Gel wurde entnommen und in eine Vierfachkavität portioniert und zu Scheiben mit einem Durchmesser von 35 mm und einer Dicke von 1,5 mm gepresst. Die Presse wird dabei bei Raumtemperatur bestückt und geschlossen, auf 175 °C aufgeheizt, dort für 10 min gehalten und unter die Schmelztemperatur von Paraffin (T_s von n-Hexadecan ist ca. 18 °C) abgekühlt, um das FSPCM im festen Zustand zu entformen. Nach der Halbwertszeit des Initiators, ist dieser dabei zu über 99 % zerfallen. Da sich die vernetzten Proben nur in der Initiatorkonzentration unterscheiden, werden sie als MSEEPS-x-hex bezeichnet, wobei x der Initiatorgehalt in phr ist.

6.3 Analyseverfahren

6.3.1 Gelpermeationschromatographie

Die Größenausschlusschromatographie / Gelpermeationschromatographie (GPC) wird mit hochauflösendem Styrol-Divinylbenzol (SDV) Saulensatz aus PSS (SDV 103, SDV 105, SDV 106) bei 30 °C durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgt mit PS-Standards. Für die GPC-Experimente wird ein System, bestehend aus einer 1260 IsoPump-G1310B (Agilent Technologies Deutschland GmbH, Waldbronn, Deutschland), einem 1260 VW-Detektor-G1314F bei 254 nm, und einem 1260 IR-Detektor-G1362A bei 30 °C, genutzt. Für die Datenaufnahme und -auswertung wurde PSS WinGPC® UniChrom 8.2 verwendet. Ein Injektionsvolumen von 100 μ L, eine Probenkonzentration von etwa 2 mg/mL, eine Säulentemperatur von 30 °C und eine Tetrahydrofuran (THF)-Flussrate von 1 mL/min wurde verwendet.

6.3.2 NMR-Spektroskopie

^1H -NMR-Spektren von gelösten Proben werden an einer BRUKER NMR-Spektrometer NanoBay 300 (7,05 T, Rheinstetten, Deutschland) mit einer 5 mm BBFO-Sonde aufgenommen. Die folgenden Parameter werden verwendet: Relaxationsverzogerung von 5 s, Anzahl der Scans 16, Temperatur bei 26 °C und deuteriertes Chloroform (CDCl_3) als Lösungsmittel. Trimethylsilan (TMS) wurde als interner Standard angewandt. Messungen ohne Lösungsmittel werden analog durchgeführt. Es wurde bewusst auf Lösungsmittel verzichtet, um den Gel-Sol-Übergang zu untersuchen. Die Temperatur wird dabei individuell für die Proben variiert, meist aber beginnend bei 26 °C mit einer Heizrate von 5 K bis zu einer maximalen Temperatur von 140 °C. Die Kühlrate ist analog der Heizrate. ^{13}C -NMR-Spektren werden analog mit dem gleichen Gerät durchgeführt.

6.3.3 Dynamische Differenzkalorimetrie

Zur Auswertung der thermischen Eigenschaften der SEBS/Paraffin-Gele wird ein Mettler-Toledo DSC822e/c (Mettler Toledo, Columbus, OH, USA) Gerät verwendet. Die Wärmekapazitätsmessungen an allen Proben wurden in einem Temperaturbereich von -20 bis 50 °C mit einer jeweiligen Heiz- und Kühlrate von 5 K/min durchgeführt. Es werden zwei Zyklen gemessen, um die thermische Historie auszulöschen. Um einen geometrischen und massebezogenen Einfluss der Probe auszuschließen, wurden alle Probekörper mit einem Stanzeisen von 4mm Durchmesser aus den oben erwähnten Probekörpern mit einer Dicke von 1,5 mm ausgestanzt. Sowohl die erste Abkühl- als auch die zweite Aufheizphase wurden für die Auswertung des Schmelzpunktes T_m , der latenten Wärmeenthalpie (ΔH) und des On-/Osets des Enthalpiepeaks genutzt.

6.3.4 Thermogravimetrische Analyse

Die thermische Stabilität des SEBS-Paraffin-Gels und die Menge des PCM in der Probe wird mit einem kombinierten METTLER TOLEDO TGA/DSC STAR System Thermogravimetrischen Analysator (Mettler Toledo, Columbus, OH, USA) charakterisiert. Jede Probe mit der gleichen Größe wie bei der DSC wird von 35 auf 600 °C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre mit einer Flussrate von 40 mL/min erhitzt.

6.3.5 Rheologie

Zur Untersuchung der Formstabilität der SEBS/Paraffin-FSPCMs wird ein Parallelplattenrheometer von Haake (Mars Modular Advanced Rheometer System) verwendet. Für die Untersuchungen werden Proben mit einem Durchmesser von 35 mm und einer Dicke von 1,5 mm verwendet. Die Proben werden von 15 °C auf 200 °C mit einer Heizrate von 5 °C und einer Frequenz von 1 rad/s getestet. Für alle Messungen werden einfache Scherdehnungen von 1,0 % angewendet. Die Spaltdicke betrug 1,2 mm, um eine dauerhafte Druckkraft zu gewährleisten und eine Delamination der Platte zu vermeiden. Ermittelt werden dabei der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' über die Temperatur.

6.3.6 Lichtstreuung

Die Lichtstreuung wird in einer selbstgebauten Apparatur durchgeführt. Die Proben werden zwischen zwei Glasplatten mit einer Probendicke von ca. 1 mm geklemmt, die über einen selbstgebauten Rahmen fixiert werden. Die Messapparatur besteht aus einem Laser mit der Wellenlänge 488nm, der von oben durch die Probe scheint. Ein Linsensystem leitet den, durch die Probe gestreuten Lichtstrahl zu einer CCD-Kamera. Dieser ganze Aufbau kann in der Ebene verfahren werden und so jede Kavität des Rahmens messen. Die Messung wird in einer beheizten Kammer mit einem Temperaturgradienten

von 5 K/min. durchgeführt. Die Kammer kann nicht aktiv gekühlt werden, daher stellt sich die Kühlrate durch das Abkühlen der Kammer ein.

6.3.7 Extraktionstest

Der Gelgehalt bzw. der Vernetzungsgehalt wird nach verschiedenen Extraktionstests gravimetrisch ausgewertet. Zunächst werden Proben (\varnothing 35 mm; Dicke 1,5 mm), bei Raumtemperatur für 24 h in 100 ml Aceton gelegt, um das Paraffin zu entfernen. Nachdem die Proben bei 23 °C unter Vakuum über Nacht getrocknet wurden, werden sie bei Raumtemperatur in 100 ml Cyclohexan, gelegt, um die unvernetzten SEEPS zu entfernen. Die Probe werden filtriert und erneut unter den gleichen Bedingungen im Vakuumofen getrocknet, um das infiltrierte Cyclohexan zu entfernen. Die Masse wurde vor und nach jedem Extraktionsschritt mit einer METTLER TOLEDO-Waage ermittelt.

6.3.8 Retention

Allgemein wird die maximale PCM-Menge, die durch die Polymermatrix formstabilisiert werden kann ermittelt, indem die unterschiedlichen Verhältnisse von PCM und Matrix hergestellt und anschließend über die Schmelztemperatur des PCM temperiert werden. Tritt kein flüssiges PCM aus, so gilt das untersuchte Verhältnis als Formstabil. Der Gewichtsverlust über einen längeren Zeitraum zeigt wie das Retentionsverhalten der PCM/ Matrix Kombination ist [4, 53]. Dieser Diffusionsprozess wird mittels der Korsmeyer-Peppas Gleichung beschrieben, die einen Spezialfall der Higuchi Gleichung darstellt. Sie beschreibt die Diffusion von kleinen Partikeln in einer Matrix, wobei die Matrix das Polymer und die Partikel das Paraffin in der flüssigen Phase darstellt.

Formel 6 Higuchi Gleichung

$$\frac{M_t}{A} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D(2c_0 - c_s)c_s t} \quad (11)$$

In Gleichung 6 stellt M_t die pro Zeit t abgegebene Masse, A die Fläche, D den Diffusionskoeffizienten und c_0 bzw. c_s die Sättigungskonzentration dar [157]. Gültigkeit der Gleichung ist nur für den Fall, dass $c_0 > c_s$ ist, gegeben. Daraus lässt sich vereinfacht die Korsmeyer-Peppas-Gleichung ableiten:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (12)$$

Dabei ist M_t wieder die Masse, die pro Zeit t abgegeben wird und M_∞ die Gesamtmasse. Der Parameter k beschreibt die strukturelle Charakteristik. Der Exponent n bildet die Art und Weise des Diffusionsmechanismus ab [54, 158]. In vielen Fällen ist $n = 0,5$ und somit $\frac{M_t}{M_\infty}$ proportional zur Quadratwurzel der Zeit, dieser Fall wird auch Ficksche Diffusion Case-I genannt [159]. Ist $n < 0,5$ spricht man von einem Pseudo-Fickschn Verhalten, das in der Literatur aber weiterhin unter der Fickschn

Diffusion geführt wird, siehe auch Tabelle 7 [54]. Im Exponenten n fließt aber ebenfalls die Geometrie mit ein, so ist im Falle der Fickschen Diffusion Case-I $n = 0,45$ für einen Zylinder und $0,43$ für eine sphärische Form anstatt $0,5$ [157].

Tabelle 22 Diffusionsmechanismen in Abhängigkeit des Exponenten n

Exponent n	Diffusionsmechanismus
$n \leq 0,5$	Ficksche Diffusion Case-I
$0,5 < n < 1,0$	Anormale Diffusion
$1,0$	Case-II Transport
$n > 1,0$	Super Case-II Diffusion

6.3.9 Statischer Retentionstest

Das Retentionsverhalten des Paraffins wird getestet, indem die Probe (\varnothing 35 mm; Dicke 1,5 mm) zwischen einen Stapel von 10 Lagen Filterpapier von VWR International (Typ 434 und einem Durchmesser von 90 mm) gebettet wird. Das Sandwich wird in einen vorgewärmten Ofen bei 60 °C gelegt. Nach 1, 3, 6, 24, 30, 45, 52, 72, und 164 h werden die Proben aus dem Ofen entnommen. Der Masseverlust der Proben wird mit einer Mettler Toledo AS105 Waage ermittelt und anschließend wieder zurück in den Ofen gesetzt. Die Probe wurde für jede Messung vom Filterpapier entfernt. Es ließen sich nur Proben messen, deren T_1 Wert deutlich über der Lagertemperatur von 60 °C liegt. Ist T_1 im Bereich der Lagertemperatur, führen die großen Adhäsionskräfte zwischen Filterpapier und Probe im Vergleich zu den geringen Kohäsionskräften zu einer Zerstörung des Probekörpers. Eine Messung von anderen Proben außer den unten genannten war daher nicht möglich.

6.3.10 Dynamischer Retentionstest

Das Retentionsverhalten des Paraffins wird getestet, indem die Probe (\varnothing 35 mm; Dicke 1,5 mm) zwischen einen Stapel von 10 Lagen Filterpapier von VWR International (Typ 434 und Durchmesser von 90 mm) gebettet wird. Das Sandwich wird in einen Ofen bei Raumtemperatur gelegt. Der Ofen wird auf 60 °C geheizt und für 2 h gehalten bis er auf Raumtemperatur abgekühlt und wiederum für 4 h gehalten wird. Danach wird die Probe erneut für 2 h auf 60 °C aufgeheizt und für 16 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Dieser Zyklus wird 3 Tage wiederholt. Die Probenmasse wird vor und nach dem Zyklustest mit einer Mettler Toledo AS105 Waage ermittelt.

7 **Abbildungsverzeichnis**

<u>Abbildung 1 Einteilung der PCM Gruppen in Abhängigkeit der Temperatur und Enthalpie [33]</u>	13
<u>Abbildung 2 Dimerisierung von Carbonsäuren</u>	16
<u>Abbildung 3 Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie von PEG in Abhängigkeit des Molekulargewichts [30]</u>	17
<u>Abbildung 4 Schmelztemperatur und -enthalpie der n-Alkane von C₁ bis C₂₃ [40]</u>	20
<u>Abbildung 5 Kristallisation von Hexan und Heptan beispielhaft für Alkane mit gerader und ungerader C-Anzahl [74]</u>	21
<u>Abbildung 6 Kristallstrukturen der Paraffine: a) hexagonal b) triklin c) orthohombisch und d) monoklin [44]</u>	22
<u>Abbildung 7 Paraffinmischung bestehend aus n-Tetradecan in n-Hexadecan [81]</u>	24
<u>Abbildung 8 Kern- Schale Prinzip von verkapseltem PCM</u>	25
<u>Abbildung 9 Beispiel einer porösen Struktur gefüllt mit PCM [13]</u>	28
<u>Abbildung 10 Atomkraftmikroskopieaufnahmen von a) HDPE, b) LDPE und c) LLDPE Blendsysteme mit jeweils 30 Gew. % Paraffin [122]</u>	29
<u>Abbildung 11 Der Einfluss von HDPE, LDPE und LLDPE auf das Leakageverhalten von FSPCM</u>	30
<u>Abbildung 12 Strukturformel für a) SBS und b) SEBS [63]</u>	31
<u>Abbildung 13 TEM-Aufnahmen von SEBS G1654 mit a) 20 Gew. % Paraffin und b) 50 Gew. % Paraffin [119]</u>	32
<u>Abbildung 14 Die vier Phasen von Paraffin/SEBS Composite bei unterschiedlichen Temperaturen a) bei RT fest, b) bei 80 °C hartes Gel, c) bei 120 °C weiches Gel und d) flüssig</u>	32
<u>Abbildung 15 Phasendiagramm von SEBS/Paraffin in Abhängigkeit des Verhältnisses</u>	33
<u>Abbildung 16 a) Gel Anteil von PE mit Di-Tert Butyl Cumyl Peroxid (BCUP) b) Gel Anteil von PE mit Di-Tert Butyl Peroxid (DTBP) und Butadien [143, 144]</u>	34
<u>Abbildung 17 TGA-Auswertung beider Stufen diverser SEBS-Typen mit jeweils 90 Gew. % Hexadecan</u>	40
<u>Abbildung 18 TGA-Auswertung der ersten Stufen diverser SEBS-Typen mit jeweils 90 Gew. % Hexadecan</u>	41
<u>Abbildung 19 DSC-Kurven der Kristallisation</u>	43
<u>Abbildung 20 DSC-Kurven des Aufschmelzens</u>	44
<u>Abbildung 21 Typischer Temperaturabhängiger Verlauf von Speicher- und Verlustmodul am Beispiel von SEBS-138-31-65-hex</u>	46

<u>Abbildung 22 Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls von SEBS/Hexadecan in Abhängigkeit des Molekulargewichtes</u>	48
<u>Abbildung 23 Phasendiagramm von FSPCMs mit unterschiedlichem Molekulargewicht bei vergleichbarem Styrolgehalt und E/B Verhältnis</u>	49
<u>Abbildung 24 Phasendiagramm von FSPCMs mit unterschiedlichem Styrolgehalt bei vergleichbarem Molekulargewicht und E/B Verhältnis</u>	50
<u>Abbildung 25 Phasendiagramm von FSPCMs mit unterschiedlichem Styrolgehalt bei vergleichbarem Mw und E/B Verhältnis</u>	50
<u>Abbildung 26 Phasendiagramm von FSPCMs mit unterschiedlichem E/B Verhältnis bei gleichem Molekulargewicht und Styrolgehalt</u>	51
<u>Abbildung 27 Phasendiagramm von FSPCM mit unterschiedlichem Molekulargewicht des Styrolblocks</u>	53
<u>Abbildung 28 SEBS-138-31-65 mit ausgewählten geradzahligen Paraffinen</u>	54
<u>Abbildung 29 SEBS-065-30-64 mit ausgewählten geradzahligen Paraffinen</u>	55
<u>Abbildung 30 Masseverlust bei 60 °C von Paraffin über die Lagerzeit</u>	56
<u>Abbildung 31 Doppellogarithmische Darstellung des Masseverlusts von Paraffin über die Lagerzeit, zur Bestimmung der Parameter k und n</u>	57
<u>Abbildung 32: Masseverlust nach 6 Zyklen für Probe SEBS-138-31-65-hex, SEBS-194-31-65-hex und SEBS-345-28-64-hex</u>	58
<u>Abbildung 33 1H-NMR Spektrum von SEBS-065-41-66 in CDCl₃</u>	60
<u>Abbildung 34 1H-NMR Spektrum von n-Hexadecan in CDCl₃</u>	60
<u>Abbildung 35: Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR Spektrum von SEBS- 065-41-66-hex des a) Styrols im Bereich von 6,2-8,2 ppm und b) E/B und Paraffin im Bereich 0,2-3,0 ppm</u>	61
<u>Abbildung 36: ¹H-NMR Integralverhältnis von PS zu E/B bzw. Paraffin von SEBS-065-41-66-hex in Abhängigkeit der Temperatur</u>	62
<u>Abbildung 37 Temperaturabhängiger Verlauf von G' und G'' sowie die Integralverhältnisse der 1H-NMR-Analyse von SEBS-138-31-65-hex</u>	63
<u>Abbildung 38. Kleinwinkellaserlichtstreuung von SEBS-065-41-66-oct bei a) 26 °C b) 42 °C c) 63°C und d) 130 °C</u>	65
<u>Abbildung 39 Streuintensität der Kleinwinkel Laserlichtstreuung in Abhängigkeit der Temperatur von SEBS-065-41-66-oct</u>	66
<u>Abbildung 40 Streuintensität der Kleinwinkel Laserlichtstreuung in Abhängigkeit der Temperatur von SEBS-065-41-66-oct</u>	67
<u>Abbildung 41 Streuintensität der Kleinwinkel Laserlichtstreuung in Abhängigkeit der Temperatur von SEBS-065-41-66-hex</u>	68

<u>Abbildung 42 Chemische Struktur von SEEPS</u>	69
<u>Abbildung 43. ¹H-NMR Spektrum von a) chemisch nicht vernetzbarem SEEPS und b) chemisch vernetzbarem SEEPS</u>	70
<u>Abbildung 44 Phasendiagramm von FSPCM mit SEBS-hex , SEEPS-hex und MSEEPS-hex in Abhängigkeit des $M_{wStyrol}$</u>	72
<u>Abbildung 45 Rheologische Analyse des Speicher- und Verlustmoduls mit a) 0 phr b) 2 phr c) 4 phr und d) 6 bzw. 12 phr Initiatorgehalt</u>	74
<u>Abbildung 46 TGA-Kurven ausgewählter MSEEPS/Paraffin Composite mit variiertem Initiatorgehalt a) von 25-500</u>	77
<u>Abbildung 47 TGA-Kurven ausgewählter MSEEPS/Paraffin Composite mit variiertem Initiatorgehalt a) von 210-280</u>	77
Abbildung 48 Verbleibende Masse nach Extraction mit Aceton und Cyclohexan im Vergleich zum Masseverlust während der TGA-Messung	79
<u>Abbildung 49 DSC-Kurven der Kristallisation der MSEEPS/Paraffin Proben</u>	81
Abbildung 50 DSC-Kurven des Schmelzens der MSEEPS/Paraffin Proben	81
Abbildung 51 Retentionsverhalten in Abhängigkeit der Lagerzeit und des Initiatorgehaltes	82
<u>Abbildung 52: Retentionsverhalten in Abhängigkeit der Lagerzeit und des Initiatorgehaltes</u>	83
<u>Abbildung 53 Zyklustest SEEPS-Initiatorkonzentration</u>	85
<u>Abbildung 54 Gaschromatogramm der Paraffin/Initiator Mischung bei RT</u>	86
<u>Abbildung 55 Massenspektrum des GC-Peaks 9,6 min bei RT</u>	86
<u>Abbildung 56 Massenspektrum des GC-Peaks bei 10,7 min bei RT</u>	87
<u>Abbildung 57 GC-Auswertung der Paraffin/Initiator Mischung nach 10 min bei 180 °C</u>	88
<u>Abbildung 58 MS-Auswertung des GC-Peaks bei 9,6 min nach 10 min. bei 180 °C</u>	88
<u>Abbildung 59 MS-Auswertung des GC-Peaks bei 10,7 min</u>	89
Abbildung 60 MS-Auswertung des GC-Peaks bei 11,3 min nach 10 min bei 180 °C	89
Abbildung 61 ¹ H-NMR Spektrum von Paraffin und Initiator vor und nach 10 min. bei 180 °C	90
<u>Abbildung 62 ¹³C-NMR Spektrum von Paraffin und Initiator vor und nach 10 min. bei 180 °C</u>	91

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Allgemeine Brennstoffe und ihre Energiedichte [19]	9
Tabelle 2 Reversible thermochemische Energiespeichersysteme [19]	11
Tabelle 3 Spezifische Wärmekapazitäten von ausgewählten Materialien [19, 21, 24, 25].....	12
Tabelle 4 Übersicht typischer PCM-Materialien mit der jeweiligen Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie	14
Tabelle 5 Wichtige Vertreter der Fettsäuren mit Schmelzpunkt und Schmelzenthalpie [4, 26, 28, 59]	16
Tabelle 6 Schmelztempertur und Schmelzenthalpie von n-Alkanen und ihren Mischungen	24
Tabelle 7 SEBS-Typen mit unterschiedlichem Molekulargewicht	39
Tabelle 8 SEBS-Typen mit unterschiedlichem Styrolgehalt	40
Tabelle 9 SEBS-Typen mit unterschiedlichem E/B Verhältnis	40
Tabelle 10 TGA-Ergebnisse von verschiedenen SEBS-Typen mit jeweils 90% Hexadecan.....	43
Tabelle 11 Ergebnisse aus der DSC-Auswertung	46
Tabelle 12 Übergangstemperaturen T_1 und T_2 in Abhängigkeit der SEBS Moleküle bei 2 K/min	48
Tabelle 13 Temperaturen der Auswertung der ^1H -NMR-Spektren von bestimmten SEBS-Typen mit n-Hexadecan-	65
Tabelle 14 Übersicht der chemischen Zusammensetzung von SEEPS und MSEPS	71
Tabelle 15 Phasenumwandlungstemperaturen T_1 und T_2 von SEEPS un MSEEPS.....	72
Tabelle 16 TGA Ergebnisse SEEPS/Paraffin mit unterschiedlicher Initiatorkonzentration.....	77
Tabelle 17: Gel-Anteil in Abhängigkeit der Initiatormenge nach Extraktion mit Aceton	81
Tabelle 18 Auswertung der DSC-Analyse	83
Tabelle 19: Korsmayer Peppas Gleichung vom Retentionsverhalten vernetztem MSEEPS.....	85
Tabelle 20 Zugeordnete Peaks aus den ^1H und ^{13}C -NMR Spektren.....	94
Tabelle 21 Verwendete Chemikalien und deren Hersteller	99
Tabelle 22 Diffusionsmechanismen in Abhängigkeit des Exponenten n.....	104

9 Literatur

- [1] A. Sarcinella, J. L. B. D. Aguiar, M. Lettieri, S. Cunha, M. Frigione, *Materials (Basel, Switzerland)* **2020**, *13* (9). DOI: 10.3390/ma13092055.
- [2] Q. Zhang, Y. Zhao, J. Feng, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2013**, *118*, 54 – 60. DOI: 10.1016/j.solmat.2013.07.035.
- [3] K. Rashid, K. Ellingwood, S. M. Safdarnejad, K. M. Powell, *47*, 457 – 462. DOI: 10.1016/B978-0-12-818597-1.50073-4.
- [4] C. Alkan, A. Sari, *Solar Energy* **2008**, *82* (2), 118 – 124. DOI: 10.1016/j.solener.2007.07.001.
- [5] P. Chen, X. Gao, Y. Wang, T. Xu, Y. Fang, Z. Zhang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2016**, *149*, 60 – 65. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.12.041.
- [6] M. N. Sam, A. Caggiano, C. Mankel, E. Koenders, *Materials (Basel, Switzerland)* **2020**, *13* (7). DOI: 10.3390/ma13071705.
- [7] *Heat and cold storage with PCM* (Eds: D. Mewes, F. Mayinger, H. Mehling, L. F. Cabeza), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2008**.
- [8] M. M. Kenisarin, K. M. Kenisarina, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16* (4), 1999 – 2040. DOI: 10.1016/j.rser.2012.01.015.
- [9] C. Cárdenas-Ramírez, M. Gómez, F. Jaramillo, *Journal of Energy Storage* **2019**, *26*, 101041. DOI: 10.1016/j.est.2019.101041.
- [10] M. He, L. Yang, W. Lin, J. Chen, X. Mao, Z. Ma, *Journal of Energy Storage* **2019**, *25*, 100874. DOI: 10.1016/j.est.2019.100874.
- [11] K. Resch-Fauster, M. Feuchter, *Thermochimica Acta* **2018**, *663* (4), 34 – 45. DOI: 10.1016/j.tca.2018.03.004.
- [12] M. J. Mochane, T. C. Mokhena, T. E. Motaung, L. Z. Liganiso, *J Therm Anal Calorim* **2020**, *139* (5), 2951 – 2963. DOI: 10.1007/s10973-019-08734-3.
- [13] T. Khadiran, M. Z. Hussein, Z. Zainal, R. Rusli, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2015**, *143*, 78 – 98. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.06.039.
- [14] M. M. Umair, Y. Zhang, K. Iqbal, S. Zhang, B. Tang, *Applied Energy* **2019**, *235*, 846 – 873. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.11.017.
- [15] *Werkstoff-Führer Kunststoffe: Eigenschaften - Prüfungen - Kennwerte* (Eds: Erwin Baur, Günther Harsch, Martin Moneke).
- [16] T. Wilberforce, Z. El-Hassan, F. N. Khatib, A. Al Makky, A. Baroutaji, J. G. Carton, A. G. Olabi, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42* (40), 25695 – 25734. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.054.
- [17] L. F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. de Gracia, A. I. Fernández, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15* (3), 1675 – 1695. DOI: 10.1016/j.rser.2010.11.018.

-
- [18] Z. Khan, Z. Khan, A. Ghafoor, *Energy Conversion and Management* **2016**, 115, 132 – 158.
DOI: 10.1016/j.enconman.2016.02.045.
- [19] Borislav Bogdanovii.,” Alfred Ritter, and Bernd Spliethoff, *ANGEWANDTE CHEMIE* **1990**, 223-234.
- [20] Karl-Heinz Funken, *Solar Energy Materials* **1991**, 1991 (24).
- [21] S. Ayyappan, K. Mayilsamy, V. V. Sreenarayanan, *Heat Mass Transfer* **2016**, 52 (3), 459 – 467.
DOI: 10.1007/s00231-015-1568-5.
- [22] S. D. Sharma, K. Sagara, *International Journal of Green Energy* **2005**, 2 (1), 1 – 56.
DOI: 10.1081/GE-200051299.
- [23] K. Langeheinecke, A. Kaufmann, K. Langeheinecke, G. Thieleke, *Thermodynamik für Ingenieure*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden **2020**.
- [24] S. M. HASNAIN, *Energy Convers* **1998**, 1998 (39), 1127 – 1138.
- [25] A. Dinker, M. Agarwal, G. D. Agarwal, *Journal of the Energy Institute* **2017**, 90 (1), 1 – 11.
DOI: 10.1016/j.joei.2015.10.002.
- [26] A. Abhat, *Sonnenenergie* **1983**, 30 (4), 313-332.
- [27] R. Baetens, B. P. Jelle, A. Gustavsen, *Energy and Buildings* **2010**, 42 (9), 1361 – 1368.
DOI: 10.1016/j.enbuild.2010.03.026.
- [28] *Thermal energy storage: Systems and applications*, 2nd ed. (Eds: I. Dincer, M. A. Rosen), Wiley, Hoboken, NJ, Chichester **2011**.
- [29] Q. Cao, P. Liu, *European Polymer Journal* **2006**, 42 (11), 2931 – 2939.
DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2006.07.020.
- [30] Y. Jiang, E. Ding, G. Li, *Polymer* **2002**, 43 (1), 117 – 122. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00613-9.
- [31] W.-D. Li, E.-Y. Ding, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, 91 (9), 764 – 768.
DOI: 10.1016/j.solmat.2007.01.011.
- [32] P. Xi, L. Xia, P. Fei, D. Zhang, B. Cheng, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, 102, 36 – 43.
DOI: 10.1016/j.solmat.2012.03.034.
- [33] T. Kappels, *Rheologische Eigenschaften von Paraffin/Wasser-Dispersionen als Phase Change Slurry*, RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM **2016**.
- [34] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, D. Buddhi, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, 13 (2), 318 – 345. DOI: 10.1016/j.rser.2007.10.005.
- [35] B. Zalba, J. M. Marín, L. F. Cabeza, H. Mehling, *Applied Thermal Engineering* **2003**, 23 (3), 251 – 283. DOI: 10.1016/S1359-4311(02)00192-8.
- [36] M. KENISARIN, K. MAHKAMOV, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, 11 (9), 1913 – 1965. DOI: 10.1016/j.rser.2006.05.005.
- [37] *Chapter 1. Thermodynamics for Thermal Energy Storage* (Eds: Y. Ding).

-
- [38] B. Zalba, *Angewandte Wärmetechnik, Überprüfung der thermischen Energiespeicherung mit Phasenwechsel: Materialien, Wärmeübertragungsanalyse und Anwendungen*, **2003**, 3,251-283.
- [39] V. V. Tyagi, D. Buddhi, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, 11 (6), 1146 – 1166.
DOI: 10.1016/j.rser.2005.10.002.
- [40] S. HIMRAN, A. SUWONO, G. A. MANSOORI, *Energy Sources* **1994**, 16 (1), 117 – 128.
DOI: 10.1080/00908319408909065.
- [41] Someshower Dutt SHARMA[†], Hiroaki KITANO and Kazunobu SAGARA[†], *Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ.*, Phase Change Materials for Low Temperature Solar Thermal Applications, **2004**, 29, 31-64.
- [42] *Organische Chemie*, K. Peter, C. Vollhardt, Neil E. Schore (Eds: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA), Holger Butenschön, Vierte Auflage, **2009**, ISBN-13: 978-3-527-31380-8.
- [43] P. J. Flory/R. A. Orwoll/A. Vrij, *Fluidphasengleichgewichte*, Gruppenschätzungsmethode für Parameter der Flory-Orwoll-Vrij-Gleichung und freie Volumeneffekte in Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparametern, **2016**.
- [44] Siswati Sundararajan, Asit B. Samui, Prashant S. Kulkarni, *Materialchemie A, Royal Society* ©**2017**.
- [45] M. M. Kenisarin, *Solar Energy* **2014**, 107 (3), 553 – 575. DOI: 10.1016/j.solener.2014.05.001.
- [46] E. Sloutskin, E. B. Sirota, H. Kraack, B. M. Ocko, M. Deutsch, *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* **2001**, 64 (3 Pt 1), 31708. DOI: 10.1103/PhysRevE.64.031708.
- [47] N. Sarier, E. Onder, *Thermochimica Acta* **2012**, Organische Phasenwechselmaterialien und ihre textilen Anwendungen: Ein Überblick, 540, 7-60.
- [48] W.-l. Cheng, R.-m. Zhang, K. Xie, N. Liu, J. Wang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, 94 (10), 1636 – 1642. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.05.020.
- [49] M. M. Farid, A. M. Khudhair, S. A. K. Razack, S. Al-Hallaj, *Energy Conversion and Management* **2004**, 45 (9-10), 1597 – 1615. DOI: 10.1016/j.enconman.2003.09.015.
- [50] T. Kousksou, A. Jamil, T. E. Rhafiki, Y. Zeraouli, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, 94 (12), 2158 – 2165. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.07.005.
- [51] Y. Zhong, Q. Guo, S. Li, J. Shi, L. Liu, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, 94 (6), 1011 – 1014. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.02.004.
- [52] Junfeng Su,¹ Lixin Wang,² Li Ren², *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 101 (3), 1522 – 1528.
DOI: 10.1002/app.23151.
- [53] Ahmet Sari, *Energy Conversion and Management*, **2003** (45), 20033 – 22042.
- [54] F. Chen, M. Wolcott, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2015**, 137, 79 – 85.
DOI: 10.1016/j.solmat.2015.01.010.
- [55] Y. V. Mnyukh, *Zeitschrift für Physik und Chemie fester Stoffe* **1963**, Gesetze der Phasenumwandlung in einer Reihe normaler Paraffine, 24 (5), 631-640.

-
- [56] O. A. Babar, V. K. Arora, P. K. Nema, *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.* **2019**, *41* (9), 11.
DOI: 10.1007/s40430-019-1853-1.
- [57] Y. F. Fan, X. X. Zhang, S. Z. Wu, X. C. Wang, *Thermochimica Acta* **2005**, *429* (1), 25 – 29.
DOI: 10.1016/j.tca.2004.11.025.
- [58] M. K. Rathod, J. Banerjee, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *18*, 246 – 258.
DOI: 10.1016/j.rser.2012.10.022.
- [59] D. FELDMAN, M.M. SHAPIRO, D. BANU and C.J. FUKS, *Solarenergie- Materialien* **1989**, Fettsäuren und ihre Gemische als Phasenwechselmaterialien für die thermische Energiespeicherung, 18 (3-4), 201-216.
- [60] G. Gbabode, P. Negrier, D. Mondieig, E. Moreno Calvo, T. Calvet, M. A. Cuevas-Diarte, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2007**, *13* (11), 3150 – 3159.
DOI: 10.1002/chem.200600955.
- [61] L. Shilei, Z. Neng, F. Guohui, *Energy and Buildings* **2006**, *38* (6), 708 – 711.
DOI: 10.1016/j.enbuild.2005.10.006.
- [62] Y. Wang, Y. Zhang, T. Xia, W. Zhao, W. Yang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2014**, *120*, 481 – 490. DOI: 10.1016/j.solmat.2013.09.028.
- [63] *Principles of Polymerization* (Eds: GEORGE ODIAN), Printed by J. and C. Adlard, London **183-?**
- [64] *Polymer Chemistry* (Eds: S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2017**.
- [65] D.Q.M. Craig and J.M. Newton, *Internationale Zeitschrift für Pharmazie* **1991**, Charakterisierung von Polyethylenglykolen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie, 74 (1), 33-41.
- [66] J. M. GinOs, M. J. Arias, A. M. Rabasco, C. Nov(tk 1, A. Ruiz-Conde 2 and P. J. S6nchez-Soto*.
- [67] HIROYUKI TADOKORO, Y6zB CAATANI, TOSHIO YOSHIHARA, SOHICHI TAHARA *, and SHUNSUKE MURAHASH.
- [68] Q. Meng, J. Hu, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *92* (10), 1260 – 1268.
DOI: 10.1016/j.solmat.2008.04.026.
- [69] J.-C. Su, P.-S. Liu, *Energy Conversion and Management* **2006**, *47* (18-19), 3185 – 3191.
DOI: 10.1016/j.enconman.2006.02.022.
- [70] P. Xi, X. Gu, B. Cheng, Y. Wang, *Energy Conversion and Management* **2009**, *50* (6), 1522 – 1528.
DOI: 10.1016/j.enconman.2009.02.013.
- [71] H. Akeiber, P. Nejat, M. Z. A. Majid, M. A. Wahid, F. Jomehzadeh, I. Zeynali Famileh, J. K. Calautit, B. R. Hughes, S. A. Zaki.
- [72] M. Iten, S. Liu, *Energy Conversion and Management* **2014**, *77* (50), 608 – 627.
DOI: 10.1016/j.enconman.2013.10.012.
- [73] V. R. Thalladi, R. Boese, *New J. Chem.* **2000**, *24* (8), 579 – 581. DOI: 10.1039/b004283h.

-
- [74] Roland Boese,* Hans-Christoph Weiss, and Dieter Bläser, *Angewandte Chemie* **1999**, Die Schmelzpunktalternan der kurzkettigen n-Alkane: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Propan bei 30 K und von n-Butan bis n-Nonan bei 90 K, *111* (7), 1042-1045.
- [75] A. E. Smith, *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21* (12), 2229 – 2231. DOI: 10.1063/1.1698826.
- [76] A. F. Craievich, I. Denicolo, and J. Doucet, *Chemische Physik* **1984**.
- [77] Broadhurst, *Das Journal fo Chemical Physics* **1970**, Bulk Modulus and Grüneisen Parameters for Linear Polymers.
- [78] E. B. Sirota, *ACS Publiccations* **1998**, Supercooling, Nucleation, Rotator Phases, and Surface Crystallization of n-Alkane Melts, *14* (11), 3133-3136.
- [79] H. Kraack, E. B. Sirota, M. Deutsch, *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *112* (15), 6873 – 6885. DOI: 10.1063/1.481263.
- [80] M. Dirand, M. Bouroukba, A.-J. Briard, V. Chevallier, D. Petitjean, J.-P. Corriou, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2002**, *34* (8), 1255 – 1277. DOI: 10.1006/jcht.2002.0978.
- [81] He Bo * E. Mari Gustafsson, Fredrik Setterwall **1999**, 1999.
- [82] A. Sarı, C. Alkan, C. Bilgin, *Applied Energy* **2014**, *136*, 217 – 227. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.09.047.
- [83] L. Ventolà, T. Calvet, M. Á. Cuevas-Diarte, V. Métivaud, D. Mondieig, H. Oonk, *Materials Research Innovations* **2002**, *6* (5-6), 284 – 290. DOI: 10.1007/s10019-002-0213-3.
- [84] X. Gao, D. Fu, B. Xie, Y. Su, D. Wang, *The journal of physical chemistry. B* **2014**, *118* (43), 12549 – 12555. DOI: 10.1021/jp5069818.
- [85] L. Bayés-García, L. Ventolà, R. Cordobilla, R. Benages, T. Calvet, M. A. Cuevas-Diarte, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, *94* (7), 1235 – 1240. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.03.014.
- [86] A. Jamekhorshid, S. M. Sadrameli, M. Farid, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *31*, 531 – 542. DOI: 10.1016/j.rser.2013.12.033.
- [87] N. V. N. Jyothi, P. M. Prasanna, S. N. Sakarkar, K. S. Prabha, P. S. Ramaiah, G. Y. Srawan, *Journal of Microencapsulation* **2010**, *27* (3), 187 – 197. DOI: 10.3109/02652040903131301.
- [88] X. Qiu, W. Li, G. Song, X. Chu, G. Tang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, *98*, 283 – 293. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.11.018.
- [89] X. Qiu, G. Song, X. Chu, X. Li, G. Tang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, Fabrication and characterization of microencapsulated n-octadecane with different crosslinked methylmethacrylate-based polymer shells, *98*, 283-293.
- [90] K. Chen, X. Yu, C. Tian, J. Wang, *Energy Conversion and Management* **2014**, *77* (12), 13 – 21. DOI: 10.1016/j.enconman.2013.09.015.
- [91] C. Y. Zhao, G. H. Zhang, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15* (8), 3813 – 3832. DOI: 10.1016/j.rser.2011.07.019.

-
- [92] Y. Liu, M. Wang, H. Cui, L. Yang, J. Liu, *Energy* **2020**, *195*, 116932.
DOI: 10.1016/j.energy.2020.116932.
- [93] A. R. Darzi, S. M. Moosania, F. L. Tan, M. Farhadi, *International Communications in Heat and Mass Transfer* **2013**, *48* (3), 155 – 163. DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.08.025.
- [94] A. M. Khudhair, M. M. Farid, *Energy Conversion and Management* **2004**, *45* (2), 263 – 275.
DOI: 10.1016/S0196-8904(03)00131-6.
- [95] M. MEDINA, J. KING, M. ZHANG, *Energy* **2008**, *33* (4), 667 – 678.
DOI: 10.1016/j.energy.2007.11.003.
- [96] P. SCHOSSIG, H. HENNING, S. GSCHWANDER, T. HAUSSMANN, *Micro-encapsulated phase-change materials integrated into construction materials*, Vol. 89 **2005**.
- [97] V. V. Tyagi, A. K. Pandey, D. Buddhi, R. Kothari, *Energy and Buildings* **2016**, *117* (2), 44 – 52.
DOI: 10.1016/j.enbuild.2016.01.042.
- [98] Y. Konuklu, H. O. Paksoy, M. Unal, *Applied Energy* **2015**, *150*, 335 – 340.
DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.11.066.
- [99] L. F. Cabeza, C. Castellón, M. Nogués, M. Medrano, R. Leppers, O. Zubillaga, *Energy and Buildings* **2007**, *39* (2), 113 – 119. DOI: 10.1016/j.enbuild.2006.03.030.
- [100] Hua-Jiang Huang¹, Xiao Dong Chen^{2*} and Wei-Kang Yuan¹, *Chemical Engineering* **2008**,
Microencapsulation Based on Emulsification for Producing Pharmaceutical Products: A
Literature Review, 515-544.
- [101] Yoon Yeo, Namjin Baek, and Kinam Park*, *Biotechnology and Bioprocess Engineering* **2001**, *6*,
213-230.
- [102] H. Zhang, X. Wang, D. Wu, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *343* (1), 246 – 255.
DOI: 10.1016/j.jcis.2009.11.036.
- [103] M. Delgado, A. Lázaro, J. Mazo, B. Zalba, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*
(1), 253 – 273. DOI: 10.1016/j.rser.2011.07.152.
- [104] J.-F. Su, Z. Huang, L. Ren, *Colloid Polym Sci* **2007**, *285* (14), 1581 – 1591. DOI: 10.1007/s00396-
007-1729-2.
- [105] ERNESTO LANDI AND MICHELE VACATELLO', *Thermochimica Acta* **1977**, Transition metal
complexes with long-chain amines thermal behaviour and crystal structure of $(n-C_aH_{2a+1}NH_2)_2ZnCl_2$.
- [106] XU RUIYUN, KONG DEIUN, CAI XIAN-E and ZHU JING, *Thermochimica Acta* **1990**, Studies of
solid-solid phase transitions for $(n-C_{18}H_{37}NH_3)_2MCl_4$, 164, 307-314.
- [107] J. Font, J. Muntasell, F. Cardoner, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1994**, *33* (2), 169 – 176.
DOI: 10.1016/0927-0248(94)90205-4.
- [108] L. Wang, D. Meng, *Applied Energy* **2010**, *87* (8), 2660 – 2665.
DOI: 10.1016/j.apenergy.2010.01.010.

-
- [109] L. Sánchez, P. Sánchez, M. Carmona, A. de Lucas, J. F. Rodríguez, *Colloid Polym Sci* **2008**, *286* (8-9), 1019 – 1027. DOI: 10.1007/s00396-008-1864-4.
- [110] J. A. Molefi, A. S. Luyt, I. Krupa, *Thermochimica Acta* **2010**, *500* (1-2), 88 – 92.
DOI: 10.1016/j.tca.2010.01.002.
- [111] Z.-H. Chen, F. Yu, X.-R. Zeng, Z.-G. Zhang, *Applied Energy* **2012**, *91* (1), 7 – 12.
DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.08.041.
- [112] D. FELDMAN, M. M. SHAPIRO, and P. FAZIO, *Polymer Engineering and Science* **1985**, *25* (7), 406-411.
- [113] R. Rickert, R. Klein, F. Schönberger, *Materials* **2020**, *13* (15), 3285. DOI: 10.3390/ma13153285.
- [114] A. Dorigato, M.V. Ciampolillo, A. Cataldi, M. Bersani, and A. Pegoretti, *Rubber Chemistry and Technology* **2017**, *90* (3), 575-584.
- [115] M. Silakhori, H. S. C. Metselaar, T. M. I. Mahlia, H. Fauzi, S. Baradaran, M. S. Naghavi, *Energy Conversion and Management* **2014**, *80*, 491 – 497. DOI: 10.1016/j.enconman.2014.01.023.
- [116] C. Alkan, K. Kaya, A. Sarı, *J Polym Environ* **2009**, *17* (4), 254 – 258. DOI: 10.1007/s10924-009-0146-7.
- [117] C. Alkan, A. Sarı, A. Karaipekli, O. Uzun, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, *93* (1), 143 – 147. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.09.009.
- [118] J. H. Laurer, R. Bukovnik, R. J. Spontak, *Macromolecules* **1996**, *29* (17), 5760 – 5762.
DOI: 10.1021/ma9607271.
- [119] S. Song, J. Feng, P. Wu, *Macromolecular rapid communications* **2011**, *32* (19), 1569 – 1575.
DOI: 10.1002/marc.201100298.
- [120] Min Xiao *, Bo Feng, Kecheng Gong **2000** (43), 103 – 108.
- [121] S. M. Abdou, H. H. Elnahas, H. El-Zahed, A. Abdeldaym, *Radiation Effects and Defects in Solids* **2016**, *171* (5-6), 503 – 510. DOI: 10.1080/10420150.2016.1213729.
- [122] F. Chen, M. P. Wolcott, *European Polymer Journal* **2014**, *52*, 44 – 52.
DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.09.027.
- [123] M. J. Hato, A. S. Luyt, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104* (4), 2225 – 2236. DOI: 10.1002/app.25494.
- [124] J.A. Molefia, A.S. Luyta,*, I. Krupab, *ICCM Central* **1994**, THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF PHASE CHANGE CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITE MATERIALS[125] A. S. Luyt, I. Krupa, *Thermochimica Acta* **2008**, *467* (1-2), 117-120.
- [126] CHANG HYUNG LEE, HYEONG KI CHOI, *1998* (19), 704 – 708.
- [127] Q. Zhang, S. Song, J. Feng, P. Wu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (47), 24776 – 24782.
DOI: 10.1039/c2jm35619h.
- [128] AsahiKASEI, *Fuftec Material Übersicht*.
- [129] Kraton, *General Oil Gels*.

-
- [130] I. Krupa, A.S. Luyt, *European Polymer Journal* **2007**, .
- [131] Kuraray, *SEPTON_V_series*.
- [132] Kuraray, *Thermoplastic elastomers SEPTON_V_series*.
- [133] Q. Q. Ke, X. Y. Huang, P. Wei, G. L. Wang, P. K. Jiang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104* (3), 1920 – 1927. DOI: 10.1002/app.25874.
- [134] I. Krupa, G. Miková, A. S. Luyt, *European Polymer Journal* **2007**, *43* (11), 4695 – 4705. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2007.08.022.
- [135] T.N. Mtshali, I. Krupa, *Thermochimica Acta* **2001**, *380* (1), 47-54.
- [136] S.P. Hlangothia, I. Krupaa,b, V. Djokovic´ a,c, A.S. Luyta,*.
- [137] X. Lu, H. Yu, L. Zhang, Y. Zheng, L. Xu, Y. Zhao, *Energy Fuels* **2020**, *34* (7), 9020 – 9029. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c01800.
- [138] Z. Ding, W. Yang, F. He, Z. Jiang, R. He, J. Fan, K. Zhang, *Polymer* **2020**, *204*, 122824. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122824.
- [139] [Der Titel "DE000003436876A1_Vernetzung von Paramethylstyrol" kann nicht dargestellt werden. Die Vorlage "Literaturverzeichnis - Patentschrift - (Standardvorlage)" beinhaltet nur Felder, welche bei diesem Titel leer sind.]
- [140] S. L. Malhotra, P. Lessard, L. Minh, L. P. Blanchard, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1980**, *14* (6), 915 – 944. DOI: 10.1080/00222338008068121.
- [141] S. L. Malhotra, P. Lessard, L. Minh, L. P. B. Hard, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1980**, *14* (4), 517 – 540. DOI: 10.1080/00222338008081033.
- [142] Ulrich K. O. Schröder, Hanns J. Ederer, Klaw H. EberP.
- [143] H. A. Khonakdar, J. Morshedian, U. Wagenknecht, S. H. Jafari, *Polymer* **2003**, *44* (15), 4301 – 4309. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00363-X.
- [144] A. Marcilla, J. C. Garcia-Quesada, J. Hernandez, R. Ruiz-Femenia, J. M. Perez, *Polymer Testing* **2005**, *24* (7), 925 – 931. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2005.06.002.
- [145] A. Brink, F. Dressler, *Polymer International* **1969**, *1* (1), 37-40, DOI: 10.1002/pi.4980010107.
- [146] G. Song, S. Ma, G. Tang, Z. Yin, X. Wang, *Energy* **2010**, *35* (5), 2179 – 2183. DOI: 10.1016/j.energy.2010.02.002.
- [147] C. Y. Luo, J. D. Zuo, *Materials Research Innovations* **2013**, *17* (sup1), 58 – 61. DOI: 10.1179/1432891713Z.000000000181.
- [148] W. S. Chi, S. Hwang, S.-J. Lee, S. Park, Y.-S. Bae, Y. Du Ryu, J. H. Kim, J. Kim, *Journal of Membrane Science* **2015**, *495*, 479 – 488. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.08.016.
- [149] A. Ganguly, A. K. Bhowmick, *Nanoscale Res Lett* **2008**, *3* (1), 1174. DOI: 10.1007/s11671-007-9111-3.

-
- [150] *Kunststofftechnik: Einführung und Grundlagen* (Eds: Hanser), HANSER 2022, dritte Auflage, ISBN: 978-3-446-46471-1.
- [151] P. Claudy, J.M. Lettoffe, Y. Camerfain, *Polymer Bulletin*, 1983 (9), 208 – 215.
- [152] A. T. Dibenedetto, *Journal of Polymer Science*, 1989 (27), 1405 – 1417.
- [153] L. Aras, M. J. Richardson*, 1989 (30), 2246 – 2252.
- [154] M. TAIMOORI,1 H. MODARRESS,1 G. A. MANSOORI2, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000 (78), 1328 – 1340.
- [155] G. Ovejero, P. Pérez, M. D. Romero, I. Díaz, E. Díez, *European Polymer Journal* **2009**, 45 (2), 590 – 594. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.11.022.
- [156] *Organische Chemie* (Eds: H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. Klein), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2016**.
- [157] Sinan Güreş, *Experimentelle Untersuchungen und mathematisch-theoretische Vorhersagen des Freisetzungsvhaltens aus ext* **2012**.
- [158] Paulo Costa, Jose Manuel Sousa Lobo, *Pharmaceutical Sciences*, 2000 (13), 123 – 133.
- [159] Mohammad Karimi, *Book* **2011**.
- [160] S. Das, S. Chattopadhyay, S. Dhanania, A. K. Bhowmick, *Polymer* **2019**, 179, 121693. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.121693.
- [161] Hugo E. Gottlieb, Vadim Kotlyar, and Abraham Nudelman, *Journal Organische Chemie* **1997**, 62, 7512-7515.
- [162] M. Findeisen, T. Brand, S. Berger, *Magnetic resonance in chemistry MRC* **2007**, 45 (2), 175 – 178. DOI: 10.1002/mrc.1941.
- [163] *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2007**.
- [164] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley-VCH, Weinheim **2007**.
- [165] *Recent Developments in Polymer Applications of Small-Angle Neutron, X-ray and Light Scattering* (Eds: By JULIA S. HIGGrNS, Imperial College, University of London, England and RICHARD S. STERN, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts, USA).
- [166] Bernd Steinhoff.
- [167] S.-T. Huang, C.-H. Yang, P.-J. Lin, C.-Y. Su, C.-C. Hua, *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2021**, 23 (35), 19269 – 19279. DOI: 10.1039/d1cp02778f.
- [168] V. Nigro, R. Angelini, S. King, S. Franco, E. Buratti, F. Bomboi, N. Mahmoudi, F. Corvasce, R. Scaccia, A. Church, T. Charleston, B. Ruzicka, *The Review of scientific instruments* **2021**, 92 (2), 23907. DOI: 10.1063/5.0035529.

-
- [169] Mark Kroon,* Gerard H. Wegdam, and Rudolf Sprik, *American Physical Society* 1996, *Physical Review E*, 54 (6).
- [170] T. Potta, C. Chun, S.-C. Song, *Biomacromolecules* **2010**, 11 (7), 1741 – 1753.
DOI: 10.1021/bm100197y.
- [171] M. A. Greenfield, J. R. Hoffman, M. O. de La Cruz, S. I. Stupp, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, 26 (5), 3641 – 3647. DOI: 10.1021/la9030969.
- [172] HUSAIN AHMAD and M. YASEEN, *Polymer Engineering and Science* **1979**, .
- [173] K. R. DUNHAM, J. W. H. FABER, J. VANDENBERGHE, and W. F. FOWLER, JR, *Applied Polymer* **1963**, DOI: 10.1002/app.1963.070070113.
- [174] Nikolaos A. Peppas*. ** and George N. Valknnas, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1977**, DOI: 10.1002/apmc.1977.050620113.
- [175] *SEPTON_V_series (1)*.
- [176] N. A. WEla & T. H. MILKIE-; *Applied Polymers* **1963**, DOI: 10.1002/app.1963.070070309.
- [177] L. E. Nielsen, *Journal of Macromolecular Science, Part C* **1969**, 3 (1), 69 – 103.
DOI: 10.1080/15583726908545897.
- [178] A. Mizera, M. Manas, D. Manas, M. Stanek, J. Navratil, M. Bednarik, *AMM* **2015**, 752-753, 373 – 377. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.752-753.373.
- [179] A. Abdel-Hakim, S.A. El-Mogy, M.M. EL-Zayat, *Radiation Physics and Chemistry* **2019**; DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.01.004.
- [180] M. Das, C.-M. Shu, *Journal of hazardous materials* **2016**, 301, 222 – 232.
DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.09.005.
- [181] A. Thitithammawong, C. Nakason, K. Sahakaro, J. Noordermeer, *Polymer Testing* **2007**, 26 (4), 537 – 546. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2007.02.002.
- [182] S. Aparicio, M. Atilhan, F. Karadas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49 (20), 9580 – 9595.
DOI: 10.1021/ie101441s.
- [183] *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* (Eds: Thieme) **2012**, siebte überarbeitete Auflage, Manfred Hesse, Herbert Meier, Bern Zeeh.
- [184] A. Aitken and R. M: Barrer Chemistry Dept., Aberdeen University, Old Aberdeen, **1955**
TRANSPORT AND SOLUBILITY OF ISOMERIC PARAFFINS IN RUBBER
- [186] PERGAN The Peroxid Company Rev. HP/11D/04/2021
- [187] Shadi Zarshad, Seyed Morteza Naghib Yasser Zare, Kyong Yop Rhee, *Composites Science and Technology* **2022** Volume 230 Part 2 DOI: org/10.1016/j.compscitech.2022.109397

Erklärungen

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherrigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

Ralf Rickert