

FORSCHUNGSBERICHT

Einsatz von Kernspinresonanz bei hohen Temperaturen zur verbesserten Kunststoffanalyse

HT-NMR

Dr. Philipp Mörchel

Stefanie Grunert

Schlussbericht

IGF-Vorhaben 01IF22869N: HT-NMR

Thema

Einsatz von Kernspinresonanz bei hohen Temperaturen zur verbesserten Kunststoffanalyse

Berichtszeitraum

01.03.2023 bis 31.08.2025

Forschungsvereinigung

FSKZ e.V.

Friedrich-Bergius-Ring 22

97076 Würzburg

Forschungseinrichtungen

SKZ - KFE gGmbH

Friedrich-Bergius Ring 22

97076 Würzburg

Fraunhofer-Gesellschaft e.V.

Fraunhofer-Institut für Integrierte

Schaltungen IIS

Am Wolfsmantel 33

91058 Erlangen

Danksagung

Das Vorhaben 01IF22869N der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das Kunststoff-Zentrum e.V. (FSKZ) wurde über den Projektträger Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.



Projektträger für das



Durch die aktive Mitwirkung des projektbegleitenden Ausschusses in Form von Bereitstellung von Proben und Materialien sowie Beratung bei der Identifikation relevanter Messanwendungen und zur Optimierung des Messverfahrens wurde das Projekt erheblich unterstützt.

Wir danken dem DLR, dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie und dem projektbegleitenden Ausschuss für die Unterstützung der Projektarbeiten.

Kurzfassung

Bei der Herstellung und Verarbeitung von Kunststoffern spielt die (prozessbegleitende) Laboranalytik eine entscheidende Rolle. Zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften hat sich die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) als Standardverfahren etabliert. Durch den Einsatz von Rheometern bzw. verschiedener (dynamisch-)mechanischer Prüfungen kann zudem das rheologische bzw. mechanische Verhalten von Kunststoffen bei definierten Temperaturen beschrieben werden. Die genannten Verfahren besitzen allerdings den Nachteil, dass die Proben bzw. Prüfkörper für die jeweiligen Versuche (teilweise aufwändig) präpariert werden müssen, was sich auch auf die Reproduzierbarkeit auswirkt.

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung von Kunststoffen bietet die magnetische Kernspinresonanz (NMR) in Verbindung mit einer Probenheizung. Da die NMR sehr empfindlich auf die Beweglichkeit von Molekülketten ist, können durch die Proben temperatur bedingte Veränderungen gut erfasst werden. Zudem können größere Probenmengen im Gramm Bereich, ohne aufwändige Präparation schnell vermessen werden. Aktuell kommerziell verfügbare NMR-Benchtop-Geräte mit Temperaturkontrolle sind jedoch auf 200 °C Proben temperatur begrenzt, was den Einsatz zur Charakterisierung von Kunststoffen stark limitiert, da in diesem Bereich oft höhere Temperaturen erforderlich sind.

Um diese Lücke zu schließen, wurde im durchgeführten Projektvorhaben ein Benchtop HT-NMR Gerät entwickelt, welches Proben temperaturen von bis zu 300 °C ermöglicht. Das Gerät wurde in sieben verschiedenen Analyseszenarien von Kunststoffen getestet: Es wurden Versuche zur Erkennung von Materialmischungen und zur Charakterisierung von Schmelzprozessen durchgeführt, sowie zur Bestimmung des Vernetzungsgrades, des Feuchtegehalts und zur Charakterisierung von Aushärteprozessen von Klebstoffen. Auch erste Ansätze zur Bestimmung der Kristallinität wurden evaluiert.

Abstract

Laboratory analysis plays a crucial role in the manufacturing and processing of plastic products. Dynamic differential calorimetry (DSC) is the standard method for determining thermal properties. Rheometers and various dynamic mechanical tests also allow the rheological and mechanical behavior of plastics to be described at defined temperatures. However, these methods have the disadvantage that the samples or test specimens for the respective tests must be prepared, which can be laborious and affect reproducibility.

Magnetic nuclear magnetic resonance (NMR) in conjunction with sample heating offers another possibility for characterizing plastics. Since NMR is sensitive to molecular chain mobility, changes caused by sample temperature can easily be detected. Additionally, larger sample quantities in the gram range can be measured quickly without time-consuming preparation. However, commercially available benchtop NMR devices with temperature control are currently limited to a sample temperature of 200 °C. This severely restricts their use for characterizing plastics because higher temperatures are often required in this field.

To address this issue, the project developed a benchtop HT-NMR device that allows for sample temperatures of up to 300 °C. The device was tested in seven different analysis scenarios for plastics. Tests were carried out to identify material mixtures, characterize melting processes, determine the degree of cross-linking and moisture content, and characterize the curing processes of adhesives. Initial approaches to determining crystallinity were also evaluated.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
▪	2. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum	8
	Arbeitspaket 1: Aufbau der Demonstratorhardware [bearbeitet durch FE2 (Fraunhofer)] (01.03.2023 - 31.07.2023)	8
	Arbeitspaket 2: Materialscreening und Probenbeschaffung [bearbeitet durch FE1 (SKZ) und FE2 (Fraunhofer)] (01.03.2023 – 30.04.2023)	10
▪	Arbeitspaket 3: Durchführung von Referenzanalytik [bearbeitet durch FE1 (SKZ)] (01.04.- 31.12.2023)	15
	Arbeitspaket 4: Entwicklung geeigneter NMR-Pulssequenzen [bearbeitet durch FE2 (Fraunhofer)] (01.07.2023 – 31.10.2023)	19
	Arbeitspaket 5: Durchführung von HT-NMR-Messungen [bearbeitet durch FE1 (SKZ) und FE2 (Fraunhofer)] (01.09.2023 – 29.02.2024)	22
	Arbeitspaket 6: Entwicklung von Auswertemodellen für Materialparameter [bearbeitet durch FE1 (SKZ) und FE2 (Fraunhofer)] (01.02.2024 – 31.07.2024 + 6 Monate)	27
	Arbeitspaket 7: Validierung der Auswertemodelle und Materialdatenbankerstellung [bearbeitet durch FE1(SKZ) und FE2 (Fraunhofer)] (03.06.2024 – 03.12.2024 + 6 Monate)	57
	Arbeitspaket 8: Parameter- und Modelloptimierung [bearbeitet durch FE1 und FE2 (Fraunhofer)] (02.12.2024 – 28.02.2025 + 6 Monate)	58
	Arbeitspaket 9: Ergebnistransfer und Dokumentation	60
2	Zusammenfassung	61
3	Literatur	64
4	Abkürzungsverzeichnis.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
5	Abbildungsverzeichnis	65
6	Anhang.....	68
6.1	Zusammenfassung der in diesem Projekt gewonnenen relevanten Parameter für die Verwendung der HT-NMR.....	68

1 Einleitung

Bei der Herstellung und Verarbeitung von Kunststoffherzeugnissen spielt die (prozessbegleitende) Laboranalytik eine entscheidende Rolle. Zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften hat sich die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) als Standardverfahren etabliert. Die auf Basis von Reaktionsenthalpien ermittelten Kenngrößen, wie z. B. Glasübergangs- oder Schmelztemperatur erlauben einen guten Rückschluss auf die Materialqualität und das thermische Verhalten. Durch den Einsatz von Rheometern bzw. verschiedener (dynamisch-)mechanischer Prüfungen kann zudem das rheologische bzw. mechanische Verhalten von Kunststoffen bei definierten Temperaturen beschrieben werden. Die genannten Verfahren besitzen allerdings den Nachteil, dass die Proben bzw. Prüfkörper für die jeweiligen Versuche (teilweise aufwändig) präpariert werden müssen, was sich auch auf die Reproduzierbarkeit auswirkt. Insbesondere bei der DSC können zudem mit gängigen Geräten nur sehr kleine Probenmengen im mg-Bereich vermessen werden, wodurch die Untersuchung von inhomogenen Materialien oder Materialmischungen problematisch ist.

Für eine verbesserte Qualitätskontrolle ist ein Messverfahren notwendig, welches schneller und mit geringerem Aufwand die Materialeigenschaften von Kunststoffen bei definierten Temperaturen bestimmen kann – idealerweise bei repräsentativen Probenmengen. Eine solche Möglichkeit zur Charakterisierung von Kunststoffen bietet die magnetische Kernspinresonanz (NMR) in Verbindung mit einer Probenheizung. Da die NMR sehr empfindlich auf die Beweglichkeit von Molekülketten ist, können durch die Proben temperatur bedingte Veränderungen gut erfasst werden. Dies erlaubt Rückschlüsse auf verschiedene Materialeigenschaften, wie beispielsweise die Schmelztemperatur, Kristallinität oder den Vernetzungsgrad von Kunststoffen. Eine aufwändige Probenpräparation ist nicht nötig, da direkt Granulatkörner mit einer Masse im Gramm-Bereich vermessen werden können.

In den letzten Jahren erfreuen sich v. a. Benchtop-NMR-Systeme zunehmender Beliebtheit, da sie im Gegensatz zu Hochfeld- und speziellen Festkörper-NMR-Systemen deutlich günstiger, kompakter und oftmals einfacher in der Bedienung sind. Aktuell kommerziell verfügbare NMR-Benchtop- Geräte mit Temperaturkontrolle sind jedoch auf 200 °C Proben temperatur begrenzt. Dies limitiert den Einsatz zur Charakterisierung von Kunststoffen stark, da viele Thermoplast-Kunststoffe Schmelzpunkte über 200 °C aufweisen (beispielsweise Polystyrol). Untersuchungen von Duroplasten erfordern sogar oftmals Temperaturen von bis zu 300 °C, um exotherme Enthalpiepeaks vollständig zu erfassen.

Um diese Lücke zu schließen, wurde im durchgeführten Projektvorhaben ein Benchtop HT-NMR Gerät entwickelt, welches Proben temperaturen von bis zu 300 °C ermöglicht. Das Gerät wurde in sieben verschiedenen Analyseszenarien von Kunststoffen getestet: Es wurden Versuche zur Erkennung von Materialmischungen und zur Charakterisierung von Schmelzprozessen durchgeführt, sowie zur Bestimmung des Vernetzungsgrades, des Feuchtegehalts und zur Charakterisierung von Aushärteprozessen von Klebstoffen. Auch erste Ansätze zur Bestimmung der Kristallinität wurden evaluiert. Ergänzt wurden die experimentellen Arbeiten durch die Entwicklung von Auswertverfahren, zugeschnitten auf die einzelnen Analyseszenarien.

▪ 2. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum

Die genaue Bezeichnung und Herstellernamen der in diesem Projekt untersuchten Probenmaterialien wurden in diesem Bericht aus Gründen der Geheimhaltung anonymisiert, um Geschäftsgeheimnisse der Mitglieder des projektbegleitenden Ausschusses (pbA) zu wahren, welche die Proben zur Verfügung gestellt haben. Der jeweilige Kunststofftyp ist aber für jede Probe angegeben.

Arbeitspaket 1: Aufbau der Demonstratorhardware

[bearbeitet durch FE2 (Fraunhofer)]

(01.03.2023 - 31.07.2023)

Zielsetzung und Hintergrund

In diesem Arbeitspaket sollte die Hardware des HT-NMR-Demonstrators aufgebaut werden, um Temperaturabhängige NMR-Messungen von Proben zu ermöglichen. Basis hierfür war das bei Fraunhofer verfügbare Niederfeld-Benchtop-NMR System magspec (Pure Devices GmbH, Rimpar). Das Messgerät sollte mit einem neuen Messkopf mit integrierter HF-Spule ausgestattet werden, welcher Messungen bei Temperaturen von bis zu 300 °C ermöglicht. Zusätzlich sollte ein regelbares Heißluftsystem realisiert und in Testmessungen validiert werden, um Proben bei Messung gezielt temperieren zu können. Die in Arbeitspaket 7 notwendige Datenbank für Materialkennwerte und Auswertemodelle sollte vorbereitet und eine Verknüpfung mit der NMR-Software geschaffen werden.

Ergebnisse

Der NMR-Hochtemperatur-Probenkopf, so wie er in der Zielsetzung des Arbeitspaket 1 spezifiziert ist, wurde vom Hersteller Pure Devices beschafft (*Abbildung 1*).

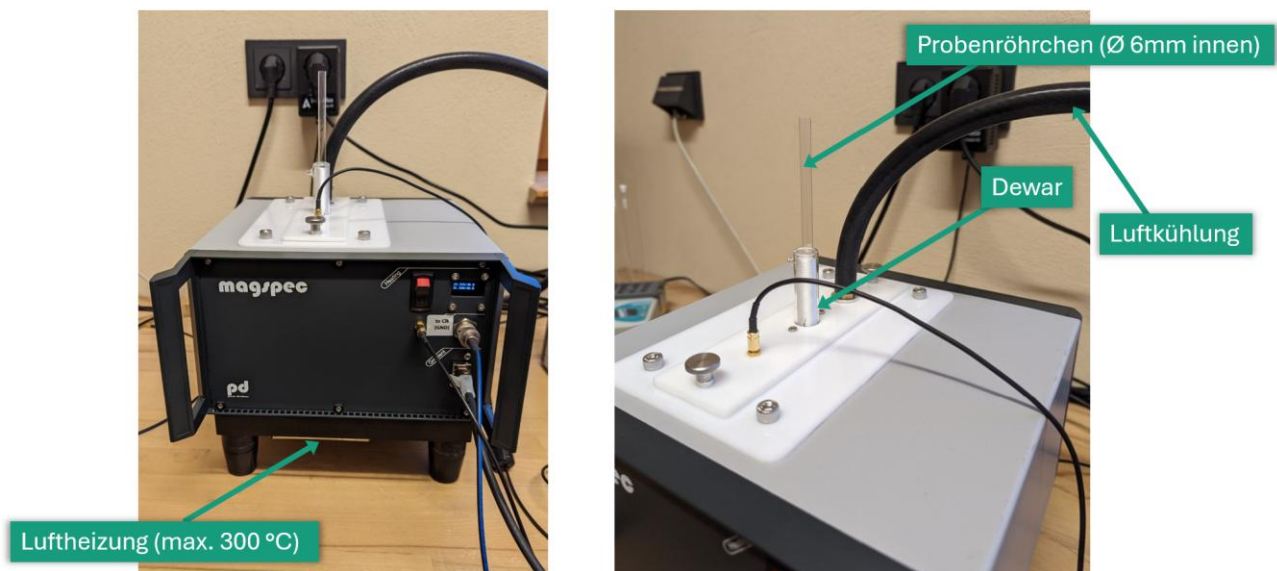


Abbildung 1: Hochtemperatur-Probenkopf mit Magnet und Heizsystem.

Im ersten Schritt wurde die Temperaturregelung des NMR-Hochtemperatur-Probenkopfs validiert. Dazu wurden die in der Regelsoftware eingestellten Temperaturen mit den realen Temperaturen im Probenmessraum

verglichen. Zur Messung der realen Temperaturen wurde ein kalibriertes fiberoptisches Thermometer (Weidmann FOTEMP OEM PLUS) verwendet. Wie der *Abbildung 2* zu entnehmen ist, funktioniert die Temperaturregelung wie in den Anforderungen beschrieben auf mindestens 0,2°C genau im Temperaturbereich von 40°C bis 300°C und ist somit einsatzbereit.

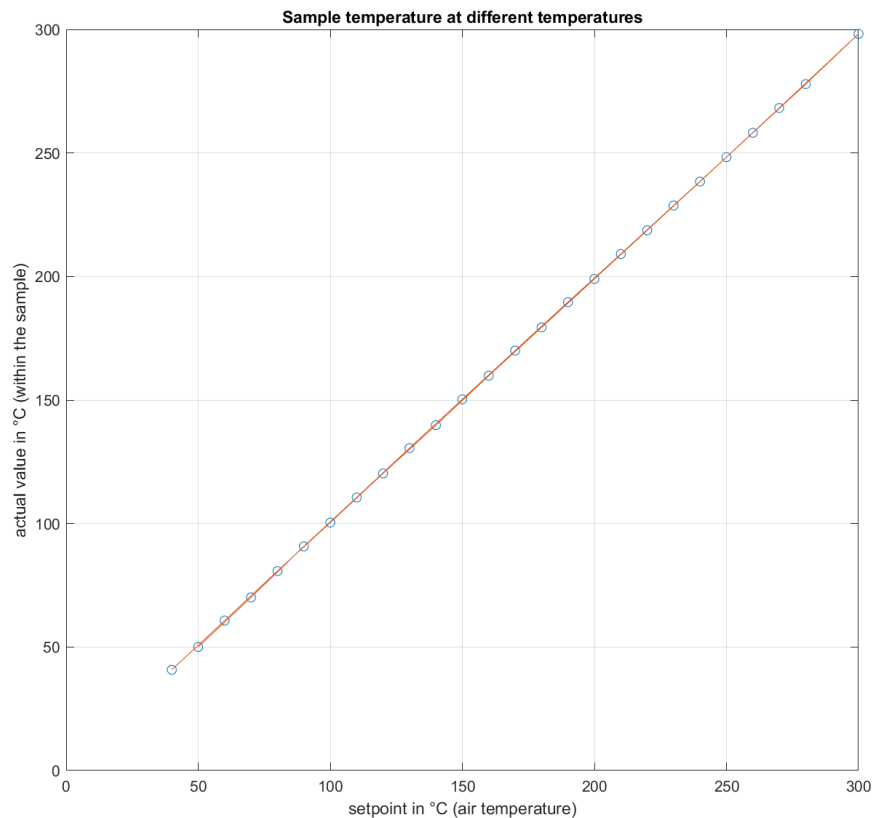


Abbildung 2: Validierung der Temperaturregelung. Als Referenz wurde ein kalibriertes fiberoptisches Thermometer (Weidmann FOTEMP OEM PLUS) verwendet dessen Messspitze direkt auf der Probe im Reagenzglaschen platziert wurde.

Im nächsten Schritt wurde die Temperaturzyklen-Funktionalität in die NMR-Messsoftware integriert. Damit ist es möglich definierte Temperaturzyklen zu fahren, während NMR-Messungen durchgeführt werden.

Folgende NMR-Messmethoden [1] mit integrierter Temperaturzyklen-Funktionalität wurden implementiert:

- FID (Free-Induction-Decay)
- Inversion/Saturation Recovery (T_1 -Messung)
- CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) und Einzelechos (T_2 -Messung)
- MaSE (Magic Angle Solid Echo) und kombiniertes MaSE-CPMG (bzw. Solid-Echo) [1]

Zudem wurden die entsprechenden Auswertemethoden zu den Messungen implementiert. Die NMR-Messsoftware wurde dabei für eine Anknüpfung an eine Datenbank vorbereitet.

Arbeitspaket 2: Materialscreening und Probenbeschaffung [bearbeitet durch FE1 (SKZ) und FE2 (Fraunhofer)] (01.03.2023 – 30.04.2023)

Zielsetzung und Hintergrund

In diesem Arbeitspaket sollten in Abstimmung mit den Mitgliedern des pbA marktrelevante Kunststoffe für die Untersuchungen ausgewählt werden, idealerweise mindestens drei Materialtypen. Zusätzlich sollte durch unterschiedliche Kombinationen aus Polymer, Additiv und Füllstoff die Sensitivität der HT-NMR auf Materialzusammensetzungen untersucht werden. Hierzu sollten zwei Additive (Antioxidans, UV-Stabilisator, Flammschutz...) und ein Füllstoff (Kreide, Talkum, Ruß, Glas- sowie Carbonfasern,...) mit dem pbA abgestimmt werden. Weiterhin sollten aufgrund des großen Interesses seitens der Rohrindustrie verschiedene PE-X-Proben und ggf. vernetztes PA ausgewählt werden. Als weitere Materialklasse sollte das Potenzial der HT-NMR zur Charakterisierung von Duroplasten erforscht werden. Für die Versuche im Projektrahmen wurden drei marktrelevante Mehrkomponenten-Systeme eingeplant.

Es sollten in Summe sieben Materialsysteme ausgewählt werden und gemeinsam mit dem pbA die zu bestimmenden Materialkenngrößen für jedes System festgelegt werden.

Ergebnisse

Auswahl und Beschaffung der Materialien

Zu Projektbeginn wurde eine strukturierte Umfrage an den pbA gerichtet, ergänzt durch eine Materialsitzung, in der die Ergebnisse diskutiert und priorisiert wurden. Ziel war es, die für die Industrie relevanten Materialparameter und Materialklassen zu identifizieren und die Auswahl praxisnah auszurichten. Auf dieser Basis wurden die zu untersuchenden Materialien sowie die Referenzkennwerte festgelegt.

Relevante Materialparameter

Im Rahmen der Abstimmung wurden folgende zentrale Parameter definiert, die für die Qualitätssicherung und die Weiterentwicklung von Prüfmethoden von hoher Relevanz sind:

- **Feuchtegehalt**

Besonders bei Polyamiden spielt der Feuchtegehalt eine entscheidende Rolle, da Wasser als plastifizierendes Medium wirkt und die mechanischen Eigenschaften stark beeinflusst. Ein hoher Feuchtegehalt reduziert die Steifigkeit und erhöht die Zähigkeit, was für Bauteile in sicherheitskritischen Anwendungen problematisch sein kann. Die Bestimmung erfolgt derzeit meist gravimetrisch oder über Trocknungsverfahren, die zeitaufwendig sind und keine schnelle Prozesskontrolle ermöglichen.

- **Vernetzungsgrad**

Der Vernetzungsgrad beschreibt die Anzahl der chemischen Querverbindungen im Polymernetzwerk. Er ist maßgeblich für die thermische Stabilität und die mechanischen Eigenschaften von vernetzten Kunststoffen wie PE-X-Rohren oder vernetzten PA-Bauteilen. Aktuell wird der Vernetzungsgrad häufig über nasschemische Analysen bestimmt, bei denen die Probe in Lösungsmitteln gequollen und anschließend der unlösliche Anteil ermittelt wird. Diese Verfahren sind zeitintensiv

und nicht für eine schnelle prozessbegleitende Prüfung geeignet. Eine einfachere und schnellere Bestimmung wäre ein erheblicher Vorteil für die Qualitätssicherung.

- **Kristallinität**

Die Kristallinität beeinflusst die Steifigkeit, Festigkeit und Wärmeformbeständigkeit von teilkristallinen Thermoplasten wie PA, POM oder PBT. Üblicherweise wird sie mittels DSC oder Röntgenbeugung bestimmt. Beide Verfahren sind jedoch zeitintensiv und erfordern Probenpräparation. Zudem liefern sie oft nur Mittelwerte, während lokale Unterschiede im Bauteil unentdeckt bleiben.

- **Comonomerverteilung**

Bei Polyethylen und anderen Copolymeren ist die Verteilung der Comonomere (z. B. Octen, Hexen) entscheidend für die mechanischen Eigenschaften und die Verarbeitbarkeit. Eine ungleichmäßige Verteilung kann zu Schwankungen in der Festigkeit und zu Verarbeitungsproblemen führen. Üblicherweise wird die Verteilung über hochauflösende chromatographische Verfahren bestimmt, bei denen die Polymerketten nach Größe und Zusammensetzung getrennt analysiert werden. Diese Methoden sind sehr präzise, aber kostenintensiv und zeitaufwendig, weshalb eine schnellere atlinefähige Alternative von großem Interesse ist.

- **Glasfaseranteil**

Glasfasern erhöhen die Steifigkeit und Festigkeit von Kunststoffen erheblich, beeinflussen aber auch die Schwindung und die Oberflächenqualität. Für die Qualitätssicherung ist die genaue Kenntnis des Faseranteils essenziell, da Abweichungen zu Bauteilversagen führen können. Aktuell erfolgt die Bestimmung meist über Aschegehaltsanalysen nach Verbrennung – ein langsamer und daher zeitintensiver Prozess.

Basierend auf diesen definierten Kriterien erfolgte die Probenauswahl.

Prüfkörper der Proben

Es wurden insgesamt etwa 30 verschiedene Polymertypen beschafft und untersucht (*Abbildung 3*). Die Proben lagen in unterschiedlichen Formen vor:

- **Thermoplaste:** überwiegend als Granulate (am häufigsten), Pulver, Zugstäbe, Spritzgussbauteile und Rohrabschnitte. *Abbildung 3* zeigt eine Übersicht über die analysierten Kunststoffproben.
- **Duroplaste:** hauptsächlich in Kartuschen. Der Fokus lag auf einkomponentigen (1K) Systemen mit unterschiedlichen, teils kombinierten Aushärtemechanismen (z. B. UV- und Feuchteahärtung). Besonders interessant waren Systeme mit verzögerter Feuchteahärtung, da diese für die industrielle Anwendung und die Bewertung der HT-NMR-Sensitivität eine besondere Herausforderung darstellen.



Abbildung 3: Überblick über die analysierten Thermoplastproben.

Um die Sensitivität des HT-NMR-Systems hinsichtlich der Materialdifferenzierung zu prüfen, wurden einige Polymertypen gezielt mehrfach ausgewählt, jedoch von unterschiedlichen Herstellern. Zusätzlich wurden Varianten mit und ohne Glasfaserverstärkung sowie Proben mit variierendem Vernetzungsgrad in die Untersuchungen einbezogen. Diese Vorgehensweise ermöglicht eine Bewertung, ob das System Unterschiede in Zusammensetzung und Struktur zuverlässig detektieren kann.

Thermoplaste – Klassifizierung und Relevanz

Die Einordnung der untersuchten Thermoplaste folgt der in der Kunststofftechnik etablierten Thermoplast-Pyramide, die Materialien nach ihrem Eigenschaftsniveau in drei Hauptgruppen unterteilt. Diese Klassifikation dient als Grundlage für die Bewertung von Werkstoffen hinsichtlich mechanischer, thermischer und chemischer Leistungsfähigkeit. Jede dieser Klassen stellt spezifische Anforderungen an die Qualitätssicherung und ist für unterschiedliche industrielle Anwendungen von hoher Bedeutung.:

Materialklasse	Begründung für die Relevanz
Hochleistungsthermoplaste	Diese Polymere zeichnen sich durch extrem hohe Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit aus. Sie sind unverzichtbar in Branchen wie Luftfahrt, Medizintechnik und Elektronik, wo Bauteile unter hohen thermischen und mechanischen Belastungen eingesetzt werden. Die Qualitätssicherung ist hier besonders wichtig, da bereits geringe Ausschussmengen aufgrund der hohen Materialkosten erhebliche wirtschaftliche Auswirkungen haben.
Technische Thermoplaste	Technische Thermoplaste sind das Rückgrat vieler industrieller Anwendungen. Sie bieten eine gute Kombination aus Festigkeit, Zähigkeit und Wärmeformbeständigkeit. Besonders Polyamide sind für den Automobilbau und Maschinenbau relevant, während POM und PBT in Präzisionsteilen und elektrischen Komponenten eingesetzt werden.
Standardthermoplaste	Diese Materialien dominieren den Massenmarkt durch ihre kostengünstige Herstellung und breite Einsatzmöglichkeiten, insbesondere in Verpackungen, Rohrsystemen

und Konsumgütern. Sie sind bereits mit kommerziellen HT-NMR-Systemen analysierbar und dienen als solide Referenzbasis zur Validierung neuer Messmethoden.

Die Übersicht in *Abbildung 4* ordnet die im Projekt betrachteten Polymertypen systematisch in die etablierte Thermoplast-Pyramide ein.

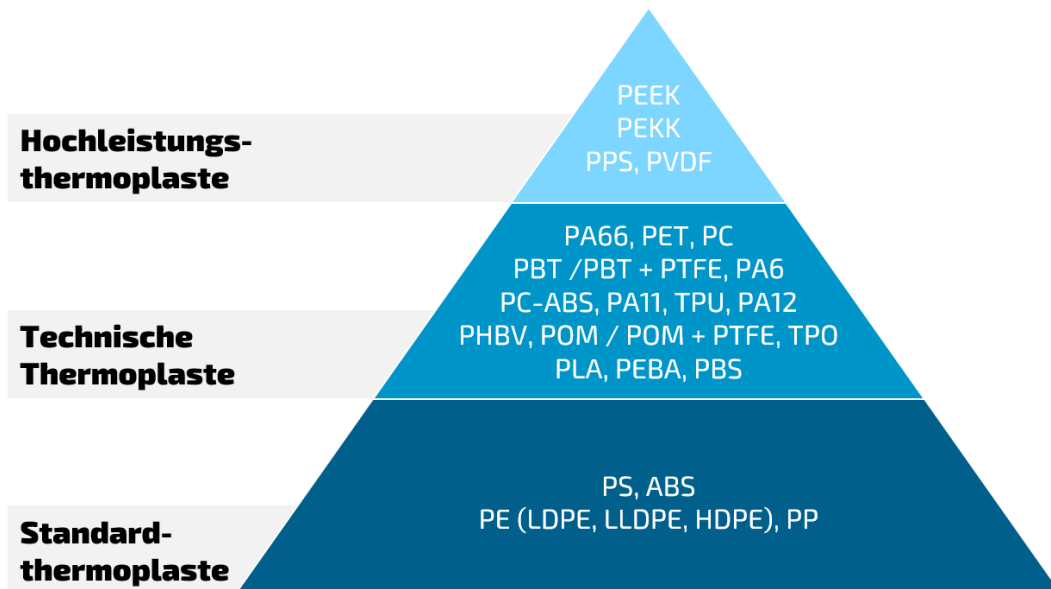


Abbildung 4: Übersicht über die analysierten Polymere unter Berücksichtigung der Materialklassen (Standard-, technische und Hochleistungspolymere)

Abbildung 4 zeigt die untersuchten Polymertypen in aufsteigender Reihenfolge ihrer Schmelztemperaturen. Die Darstellung ist in drei Bereiche gegliedert (unterschiedliche Farben), die die Temperaturgrenzen relevanter Systemkonfigurationen markieren (von unten nach oben):

- **200 °C:** Grenze aktuell kommerziell verfügbarer HT-NMR-Systeme, geeignet für Standardthermoplaste und ausgewählte technische Thermoplaste.
- **300 °C:** Leistungsgrenze des im Projekt entwickelten Systems, das die Analyse nahezu aller technischen Thermoplaste ermöglicht.
- **400 °C bis 420 °C:** Angestrebte Obergrenze für die Weiterentwicklung, um auch Hochleistungsthermoplaste vollständig charakterisieren zu können.

Die Grafik dient als Übersicht, um die Position der untersuchten Materialien im Temperaturbereich schnell erfassen zu können und die aktuellen sowie zukünftigen Systemgrenzen zu verdeutlichen. Sie ermöglicht eine unmittelbare Einschätzung, welche Werkstoffe bereits analysiert werden können und in welchen Bereichen eine Erweiterung erforderlich ist.

Auf die Analyse von PVC und auch die Untersuchung der Auswirkung von Additivbeimischungen wurde u.a. aus zeitlichen Engpässen und der mangelnden Nachfrage aus dem pbA verzichtet. Aufgrund der Vielzahl an untersuchten Thermoplasten konnte dafür die Sensitivität der HT-NMR genauer betrachtet werden, indem Kunststoffe mit gleichem Polymertypus, aber anderem Hersteller verglichen wurden.

Polymerblends

Zur Analyse der Sensitivität des HT-NMR-Systems wurden Mischungen aus PC + ABS sowie POM + PTFE analysiert.

Vernetzte Kunststoffe und vernetzte Kunststoffe mit Füllstoff

Folgende vernetzte Kunststoffe konnten im Rahmen des Projektes analysiert werden:

- PA 66, strahlenvernetzt, mit 25% Glasfaser (GF25), Zugstäbe
- PA 66, strahlenvernetzt, Spritzgussteile
- PE-Xa, chemisch vernetzt, Rohrabschnitt
- PE-Xc, strahlenvernetzt, Rohrabschnitt

Klebstoffe

Es wurde eine Klebstoffauswahl in Absprache mit dem pbA getroffen:

- Epoxidklebstoff (1K): EP1 (wärmehärtend)
- Urethanpolymerklebstoff (1K): UP1 (UV- & feuchtigkeitshärtend)
- Acrylatklebstoffe (1K): Acr1 (UV- & feuchtigkeitshärtend),

Die Probenauswahl zeigt ein breites Spektrum an Kunststoffen und deckt viele Bereiche der Kunststoffbranche ab, sodass die Analyse der HT-NMR an einer Vielzahl Anwendungsbeispiele erprobt und mit Referenzmethoden verglichen werden kann, sowie der Aufbau einer Datenbank ermöglicht wird.

- **Arbeitspaket 3: Durchführung von Referenzanalytik**
[bearbeitet durch FE1 (SKZ)]
(01.04.-31.12.2023)

Zielsetzung und Hintergrund

Basierend auf den in Arbeitspaket 2 ausgewählten Materialparametern sollten Referenzmessungen mittel DSC, Rheometer und DEA (Duroplaste) mit definierten Temperaturprogrammen durchgeführt werden, um das temperaturbedingte Verhalten der unterschiedlichen Materialien durch erprobte Verfahren zu charakterisieren. Die ermittelten charakteristischen Materialkennwerte sollten in Arbeitspaket 5 mit HT-NMR Messdaten korreliert werden, um zu überprüfen, ob sich diese auch aus den HT-NMR Messungen bestimmen lassen. Für die Durchführung der Referenzprüfungen sollte ein statistischer Versuchsplan (Materialzusammensetzung, ggf. Vortrocknung, Messtemperaturen und -profile, Anzahl der Wiederholungen) erstellt werden. Bei den Messungen mit hygroskopischen Kunststoffen (PA, PET) sollten neben der Proben temperatur und Anfangsfeuchte auch die Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur, Luftfeuchte) dokumentiert werden.

Ergebnisse

Die im Zuge des Arbeitspaket 2 beschafften Thermoplaste, Polymerblends und vernetzten Kunststoffe sowie mit Füllstoffen versetzten Kunststoffe wurden mittels DSC-Messungen analysiert. Die Klebstoffe EP1 sowie UPacr1 konnten aufgrund des Aushärtemechanismus (wärmehärtend) mittels Rheometermessungen untersucht werden. Messungen mit Dielektrischer Analyse (DEA) wurden für alle Klebstoffe (EP1, UP1, Acr1 und UPacr1) isotherm bei zwei oder drei Temperaturen untersucht (basierend auf dem jeweiligen Datenblatt).

Im Folgenden werden die Techniken der Referenzanalytik beschrieben und an jeweils einem Beispiel ausgewertet. Die Daten aller Referenzmessungen werden, zusammen mit den HT-NMR Messdaten, sowie den gefundenen Korrelationen, in Arbeitspaket 6 gesammelt dargestellt.

Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential scanning calorimetry) DSC

Bei einer DSC-Analyse erfolgt die graphische Darstellung des zeitlich und temperaturlaufgelösten Wärmestroms einer Probe im Vergleich zu einer Referenz während eines definierten Aufheiz- und Abkühlvorgangs. Die Probenpräparation sowie die Auswahl der Heiz- und Kühlparameter wurden dabei an den jeweiligen Polymertypus angepasst, um eine Zersetzung des Polymers zu vermeiden. Die vorgenommenen Einstellungen basieren auf empirischen Daten, die zuvor an vergleichbaren Polymeren erhoben wurden, bzw. auf Daten aus Messgerät-spezifischen Datenbanken. Im Rahmen der durchgeführten Messungen wurde ein DSC 20 F1 Phoenix von Netzsch eingesetzt. Das Gerät weist einen Temperaturbereich von -80 °C bis +600 °C auf und ermöglicht Aufheiz- und Abkühlraten von 0,001 bis 200 K/min.

Die mit DSC gemessenen Proben wurden mit einem Gewicht von ca. 10 mg abgewogen und unter Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatursteigerung von 10 K/min von 0 °C bis über die vermutete Schmelztemperatur gefahren. Im Rahmen der Analyse wurden die Proben jeweils mit zwei Aufheißläufen (AH) und einem Kühllauf (K) auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht. Für die analysierten Proben war der temperaturlaufgelöste Verlauf der DSC von Interesse. Aus den ermittelten Kurven können charakteristische Größen

wie die Peak-Temperatur, die Peakfläche, die Onset-Temperatur und die Glasübergangstemperatur abgeleitet werden. Diese Größen ermöglichen Rückschlüsse auf das Aufschmelz- und Kristallisationsverhalten. In *Abbildung 5* werden beispielhaft eine Reihe von DSC-Messkurven von unterschiedlich stark vernetzten PA 66-Zugstäben mit 25-prozentigem Glasfaseranteil dargestellt. Aus den Messergebnissen lassen sich Rückschlüsse auf den Glasübergang (unter Berücksichtigung des Temperaturbereichs), den Schmelzpunkt, die Kristallinität, sowie (indirekt) den Vernetzungsgrad der Proben ziehen.

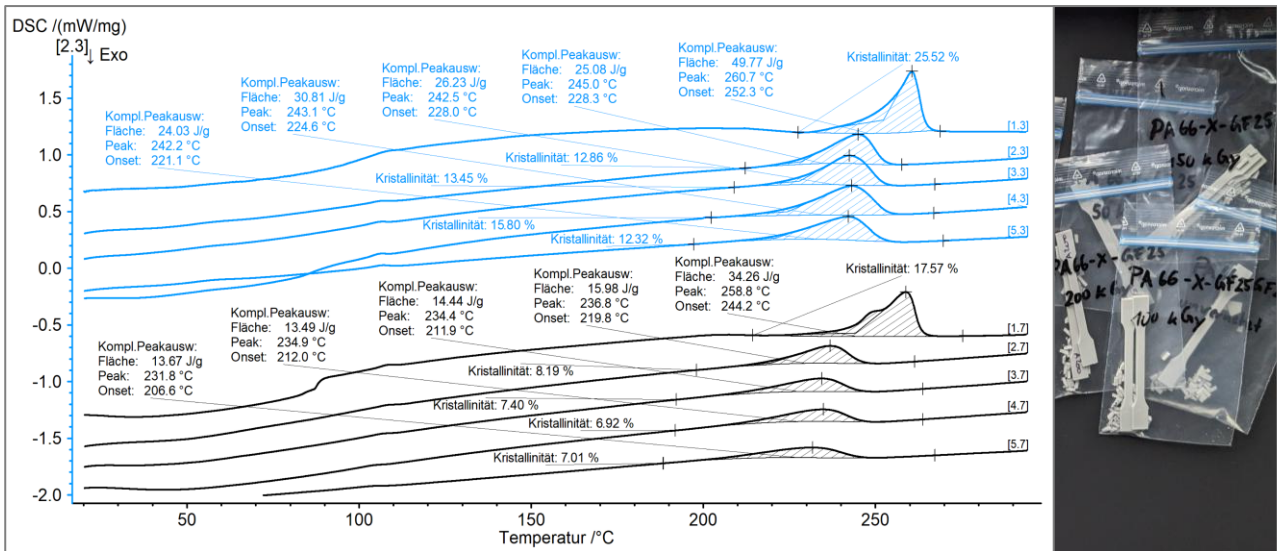


Abbildung 5: DSC-Messungen unterschiedlich stark vernetzter PA6.6-Zugstäbe mit 25 % Glasfaseranteil. Der Verlauf der ersten Aufheizung ist blau, die zweite Aufheizung schwarz dargestellt.

Dielektrischer Analyse (DEA)

Die dielektrische Analyse ist ein Verfahren zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Materialien, insbesondere ihrer Permittivität, Verlustfaktor, Ionenleitfähigkeit und Ionenviskosität in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit und Frequenz. Grundlage ist die Wechselwirkung eines Materials mit einem angelegten elektrischen Wechselfeld: Molekulare Bewegungen, Ionenwanderung und Dipolrotation beeinflussen die dielektrische Antwort. Diese Eigenschaften ändern sich während einer chemischen Reaktion, wie der Aushärtung von Klebstoffen (siehe auch *Abbildung 6*).

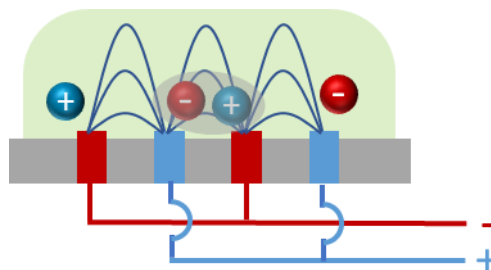


Abbildung 6: Messprinzip DEA: Im elektrischen Wechselfeld (+,-) richten sich die Ionen in der zu untersuchenden Probe aus.

Bei der Aushärtung von Klebstoffen wird DEA eingesetzt, um den Reaktionsfortschritt in Echtzeit zu verfolgen. Während der Vernetzung nimmt die Beweglichkeit der Moleküle ab, was sich in einer sinkenden Ionenleitfähigkeit und veränderten dielektrischen Parametern zeigt. Durch Messung dieser Veränderungen kann z. B.

der Gelpunkt, die Glasübergangstemperatur und der Endaushärungsgrad bestimmt werden. Dies ermöglicht eine präzise Prozesskontrolle, optimierte Aushärungszyklen und Qualitätssicherung in der Produktion.

Das für die Messungen verwendete Gerät ist eine DEA 288 Epsilon (Netzsch). Es kann ein Frequenzbereich zwischen 1 mHz bis 1 MHz gewählt werden sowie der Simultanbetrieb an zwei Messkanälen. Für die Messungen wurde ein niedriger Frequenzbereich (1 Hz – 1 kHz) gewählt. Dieser Bereich ist sensitiv für Aussagen zur Viskosität und zum Gelpunkt. Für die Messungen wurden Einwegensensoren (MiniIDEX) verwendet. Messungen können bei Raumtemperatur und bei erhöhten Temperaturen stattfinden. Für die wärmeaushärtenden Klebstoffe wurde ein Tischofen (Eigenbau) verwendet. Die UV-härtenden Klebstoffe wurden mittels einer UV-Lampe (Delolux 50/4000 x 4 LED) während der Messung bestrahlt. Der Abstand zwischen Probe und Lichtquelle betrug bei allen Messungen 32 cm, die zentrale Wellenlänge des emittierten LED Spektrums war $\lambda = 400$ nm, die Lampe wurde auf 5 % der Maximalleistung eingestellt (Maximalleistung: 40 W).

Zur Analyse der DEA-Spektren wird der Verlustfaktor und die Ionenviskosität (logarithmisch) aufgetragen. Der Verlustfaktor ($\tan \delta$) beschreibt das Verhältnis von Energieverlust zu Energiespeicherung im Material, wenn es einem Wechselstromfeld ausgesetzt ist. Ist der Verlustfaktor hoch können sich die im Material enthaltenen Bestandteile (Ionen, Dipole) umorientieren, wodurch es zu einem hohen Energieverlust im System kommt. Sinkt der Verlustfaktor, nimmt die Vernetzung des Materials zu und die Beweglichkeit der Ionen und Dipole sinkt. Die Ionenviskosität ist ein direkter Indikator für die mechanische Einschränkung der Ionenbewegung und damit für die Viskosität des Systems. Allerdings wird die Viskosität noch von anderen Eigenschaften beeinflusst als nur durch das Vorhandensein von Ionen, die sich im Wechselfeld ausrichten. Einen direkten Rückschluss von der Ionenviskosität auf die Viskosität eines Klebstoffes kann man nur ziehen, wenn die Viskosität ausschließlich von der chemischen Reaktion der Ionen abhängt. In manchen Fällen, wie bei Feuchtigkeitshärtenden oder UV-härtenden Systemen, muss dies nicht gegeben sein.

Aus den zeitlichen Verläufen von Ionenviskosität und Verlustfaktor können verschiedene Informationen entnommen werden. Im Fall der gewählten Klebstoffsysteme handelt es sich um 1K-Klebesysteme, welche durch einen externen Faktor wie UV-Bestrahlung oder Wärme vernetzen. Die Korrelation mit den HT-NMR-Signalen und den zeitlichen Verläufen der Ionenviskosität und Verlustfaktor wird qualitativ durchgeführt.

Die DEA-Messungen wurden unter isothermen Messbedingungen durchgeführt (Details siehe Tabelle 1). Ein beispielhafter zeitlicher Verlauf der log. Ionenviskosität und des Verlustfaktors über die Zeit ist in [Abbildung 7](#) dargestellt.

Tabelle 1: Klebstoffe und Temperaturen bei denen die DEA-Messungen durchgeführt wurden. Die Messungen wurden bei isothermer Prozessführung bei den jeweiligen Temperaturen in °C durchgeführt. RT= Raumtemperatur, Schwankungen von 1-2°C während der Messung möglich.

Klebstoff	Temperaturen in °C
EP1	130,150,180
Acr1	RT
UP1	RT
UPAcr1	RT,90,120

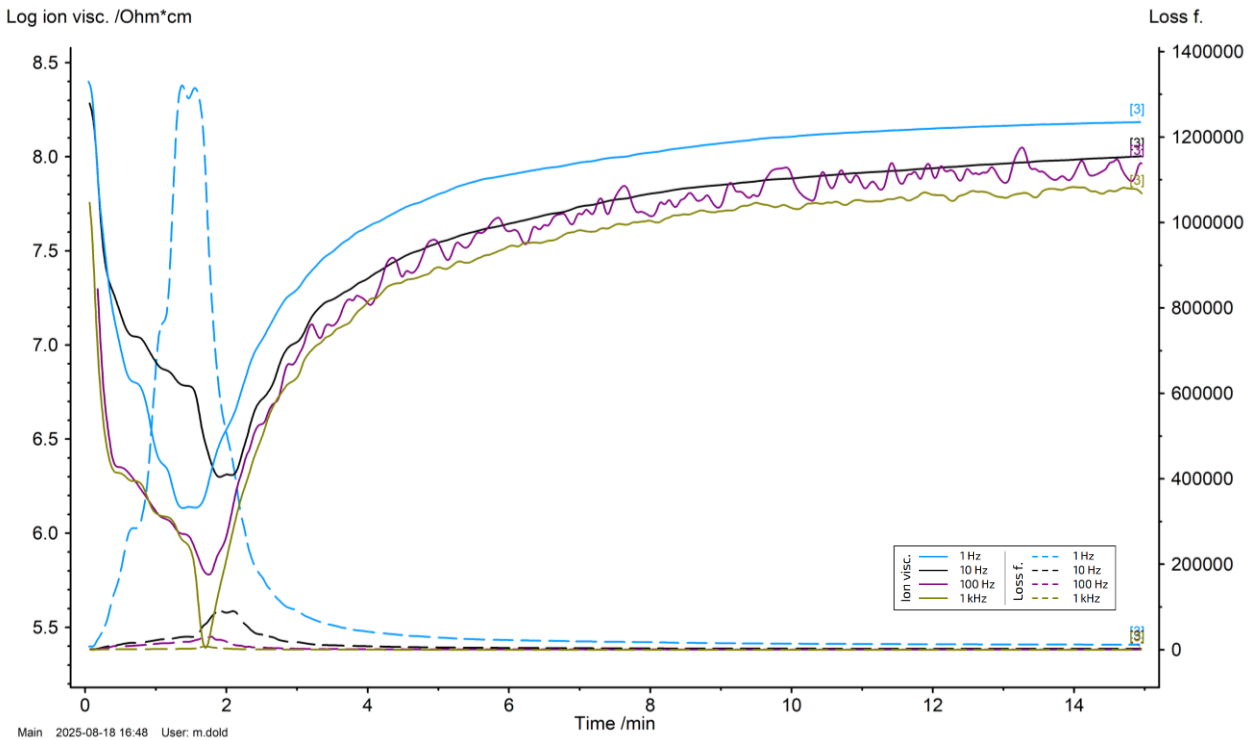


Abbildung 7 Linke Y-Achse: Ionenviskosität logarithmisch aufgetragen (Log ion visc), Rechte Y-Achse: Verlustfaktor (Loss f). Beide Messwerte dargestellt im zeitlichen Verlauf (0-15 min) bei verschiedenen Frequenzen (1 Hz- 1 kHz) und für eine Messtemperatur von $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ für den Klebstoff EP1

Rheologische Prüfungen

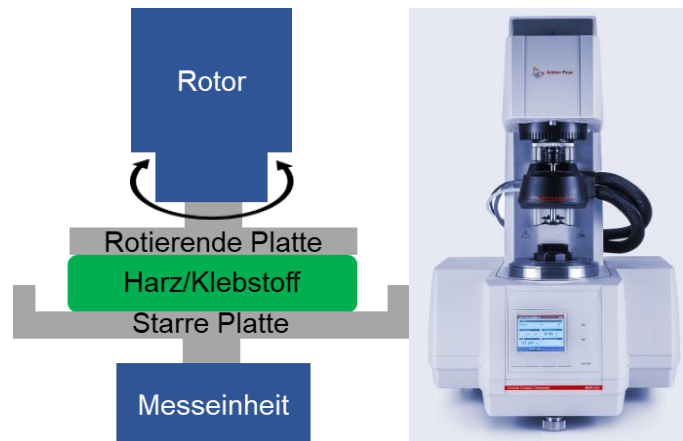


Abbildung 8 links: Prüfprinzip am Rheometer, rechts: Verwendetes Prüfgerät MCR 302e von Anton Paar

Die rheologische Prüfung dient zur Charakterisierung des Fließ- und Deformationsverhaltens von Materialien unter definierten Bedingungen. Das Messprinzip beruht auf Oszillation oder Rotation einer rotierenden Platte gegen eine starre Platte bei konstanter Frequenz und Temperatur. Zwischen beiden Platten befindet sich das Harz oder der Klebstoff (Abbildung 8). Dabei werden Drehmoment und Drehzahl als Messgrößen erfasst, woraus zentrale Parameter wie Speicher- und Verlustmodul, Verlustfaktor sowie die scheinbare Viskosität berechnet werden. Diese Größen ermöglichen die Bestimmung wichtiger Materialkennwerte, etwa des Aushärtegrads (über Modul oder Viskosität) oder des Vernetzungsgrads, der insbesondere anhand des Speichermoduls gemäß DIN 16728 bewertet wird.

Für die Messungen wurde ein MCR 302e von Anton Paar verwendet (Temperaturbereich -50 °C bis 600 °C , Kreisfrequenzbereich $10^{-7} - 628\text{ rad/s}$, Drehmomentbereich $0,5 - 230\text{ mNm}$). Es wurde ein Platte/Platte bzw. ein Kegel/Platte -Aufbau gewählt, je nach Viskosität des Materials bei Raumtemperatur. Für Klebstoffe wurden nur wärmehärtende Klebstoffsysteme (EP1 sowie UPAc1) untersucht.

Die Messungen für den Klebstoff UPAc1 wurden isotherm bei 90 °C und 120 °C durchgeführt. Die Messung von EP1 erfolgte bei isothermen Bedingungen mit Temperaturen von 150 °C und 130 °C . Aus dem zeitlichen Verlauf des Verlust- und Speichermoduls lässt sich der Aushärteverlauf interpretieren. Dies wird beispielhaft für UPAc1 dargestellt (siehe *Abbildung 9*). Zu Beginn des Prozesses befindet sich der Klebstoff in viskoser Konsistenz. Die Vernetzung findet im Zeitintervall zwischen 50 und 100 Sekunden statt, was anhand des Anstiegs des Verlust- und Speichermoduls erkennbar ist. Es konnte festgestellt werden, dass der Wert des Speichermoduls zunächst ansteigt und anschließend auf einem Plateauwert verharrt. Der Wert des Verlustmoduls verhält sich ebenso, nur dass der Anstieg sehr gering ist. Der Wert des Verlustmoduls bleibt signifikant unter dem des Speichermoduls. Folglich ist festzustellen, dass es sich um ein Material mit festkörperähnlichen Eigenschaften und niedrigem viskosen Anteil handelt, wie es bei einem ausgehärteten Klebstoff der Fall ist.

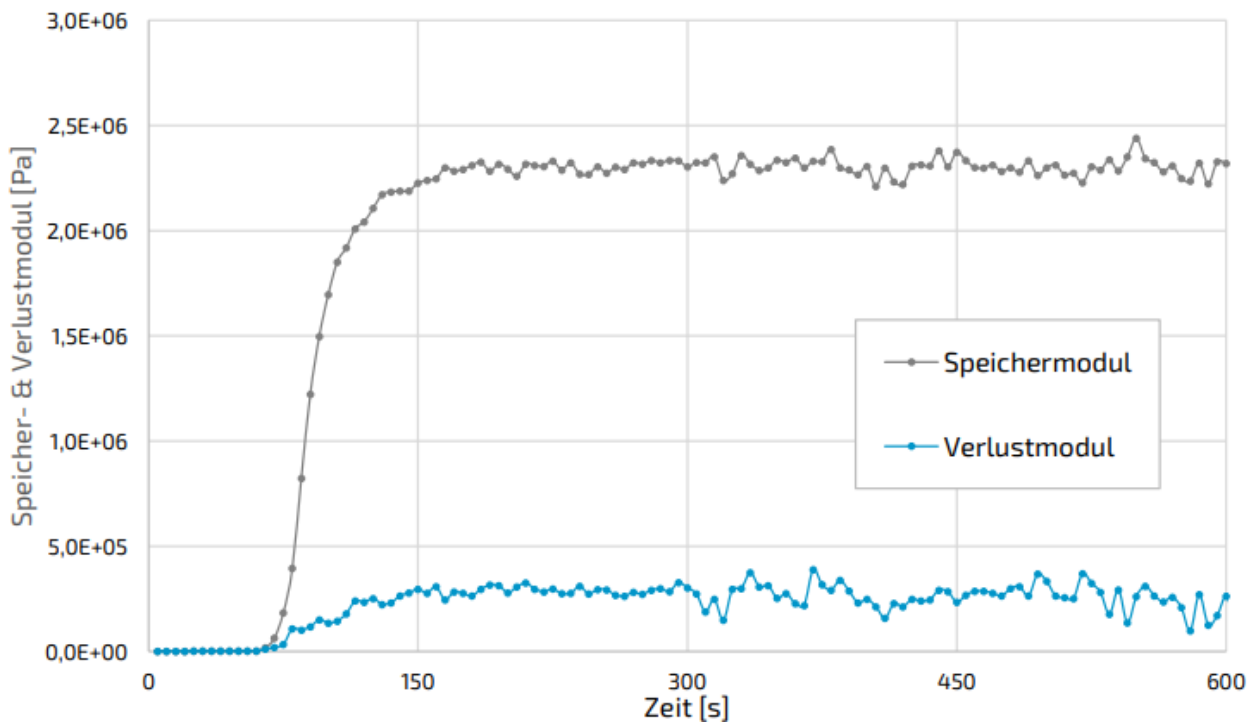


Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf von Speicher- und Verlustmodul über 10 min bei $T=120\text{ °C}$ für UPAc1

Arbeitspaket 4: Entwicklung geeigneter NMR-Pulssequenzen

[bearbeitet durch FE2 (Fraunhofer)]

(01.07.2023 – 31.10.2023)

Zielsetzung und Hintergrund

Da das modifizierte NMR-Messsystem im Gegensatz zu einem Raumtemperatur-NMR-Tischsystem einen veränderten Probenkopf mit angepasster HF-Spule enthält, können die bisher eingesetzten NMR-Pulssequenzen nicht ohne Anpassungen übernommen werden. Grund hierfür ist die veränderte Geometrie der Spule bzw.

die Temperatur der HF-Spule und des neuen Magnetsystems. Aus diesem Grund sollten in dem Arbeitspaket neue und speziell für die HT-NMR an Kunststoffe angepasste Sequenzen entwickelt werden, welche eine gute Auswertbarkeit der Relaxationszeiten ermöglichen. Die Aufgaben erforderten Tests zahlreicher möglicher Pulssequenzen, wie FID oder die Verwendung von Spin-Echos, bei gleichzeitiger Variation verschiedener Parameter, wie z. B. Messfrequenz, Pulslänge, Pulsstärke, Pulsform, Repetitionszeit und Echozeit. Dies erfolgte sowohl an bekannten und definierten Materialien bei Raumtemperatur (z. B. Wasser oder Öl), sowie in ersten Zügen mit den in Arbeitspaket 2 beschafften Probenmaterialien bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen. Hierbei lag das Augenmerk v. a. auf der Funktionalität der NMR-Pulssequenzen bei verschiedenen Temperaturen im Probenraum und der Synchronisation von NMR-Pulssequenzen und Temperaturregelung des Probenkopfes. Die erarbeiteten Parameter für die NMR-Pulssequenzen sollten abschließend in die Messsoftware integriert werden.

Ergebnisse

Die Messparameter wurden an das HT-NMR-Messsystem und die bei höheren Temperaturen veränderten NMR-Relaxationszeiten der Materialien angepasst. Es zeigte sich, dass v. a. die T_1 -Relaxationszeit von Kunststoffen (und anderen Materialien wie z. B. Öl, siehe [Abbildung 10](#)) mit höheren Temperaturen deutlich ansteigt. Dies hat eine notwendige Erhöhung der Repetitionszeit TR auf 3 s für die Messung von Kunststoffen und damit eine Verlängerung der Messdauer der Einzelmessungen zur Folge. Wird die TR-Zeit zu kurz gewählt ist es möglich, dass während der Temperaturzyklen temperaturbedingte materialcharakteristische Veränderungen des NMR-Signals mit T_1 -Relaxationszeit Effekten des NMR-Signals überlagert werden, wodurch die temperaturbedingten Effekte des Kunststoffes nicht eindeutig charakterisiert werden können. Neben der T_1 - zeigt auch die T_2 -Relaxationszeit eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur, wie in [Abbildung 11](#) am Beispiel von CPMG-Messungen an Maschinenöl gut zu erkennen ist.

Die T_1 - und T_2 -Messungen wurden mit einem Temperaturzyklus gefahren, bei dem die Öl-Proben von 40 °C auf 90 °C und schließlich auf 150 °C aufgeheizt wurden und dann wieder auf 90 °C und 40 °C abgekühlt wurden. Wie aus den Kurven in [Abbildung 10](#) und [Abbildung 11](#) zu entnehmen ist, sind die Messungen beim Durchfahren des Temperaturzyklus sehr gut reproduzierbar.

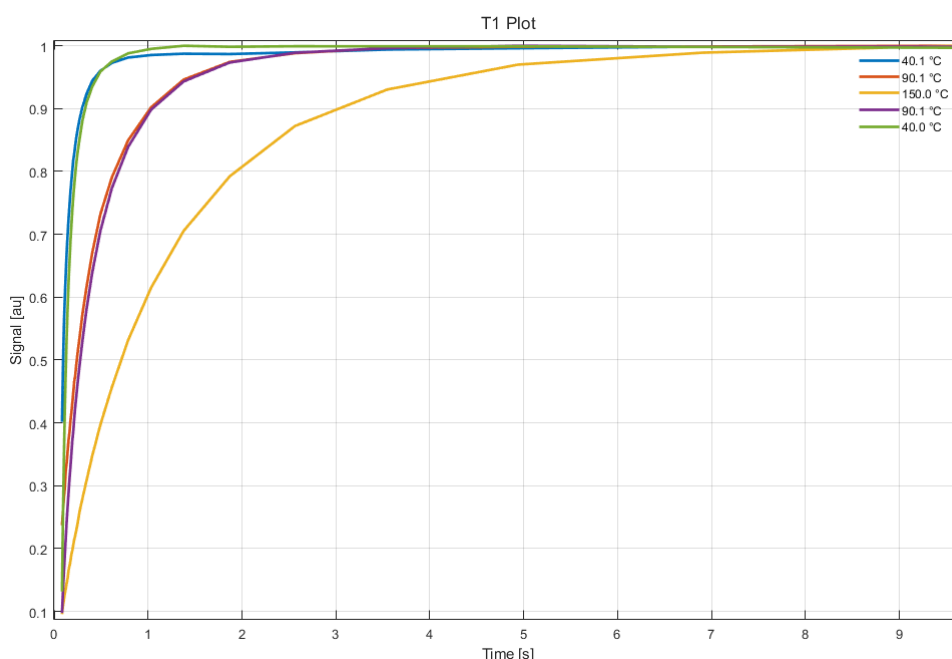


Abbildung 10: Beispielhafte Messkurven einer T_1 - Messsequenz von Maschinenöl bei unterschiedlichen Temperaturen.

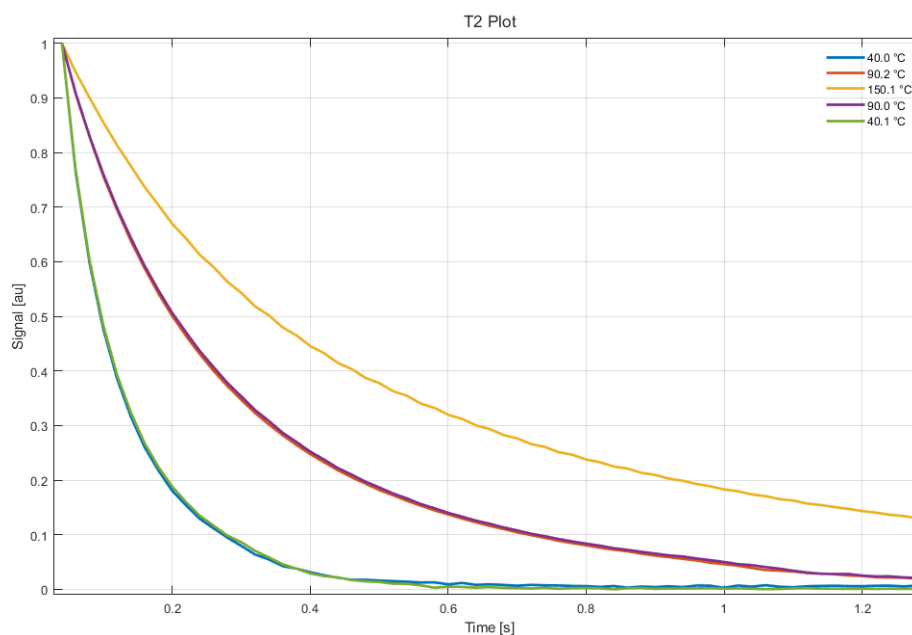


Abbildung 11: Beispielhafte Messkurven einer T_2 -CPMG Messsequenz von Maschinenöl bei unterschiedlichen Temperaturen.

Um eine konstante Messtemperatur pro Temperaturschritt innerhalb der Temperaturzyklen zu garantieren, wurde eine Temperaturregelung wie folgt umgesetzt: Das NMR-System überwacht die Temperatur mittels eines Sensors an der Außenseite des Glas-Probenröhrchens. Während eine eingestellte Temperatur angefahren wird, erfolgt keine NMR-Messung bis die Zieltemperatur mit einer maximalen Abweichung von 0,1 °C und einer Standardabweichung über die letzten 100 Temperaturmessungen von weniger als 0,15 °C gemessen werden. Nachdem diese Kriterien erfüllt sind, wird für weitere 90 Sekunden gewartet, damit sich die Temperatur über das gesamte Probenvolumen angleicht, was sich für alle in diesem Projekt untersuchten Kunststoffe als ausreichend erwies.

Arbeitspaket 5: Durchführung von HT-NMR-Messungen

[bearbeitet durch FE1 (SKZ) und FE2 (Fraunhofer)]

(01.09.2023 – 29.02.2024)

Zielsetzung und Hintergrund

Mit dem aufgebauten Demonstrator sollten im Labor von Fraunhofer die ausgewählten Materialien in einer zweiteiligen Versuchsreihe unter definierten Bedingungen analog zu den Versuchen in Arbeitspaket 2 untersucht werden. Bei den Versuchen wurde ein besonderes Augenmerk auf die Auswirkung der verschiedenen Proben Temperaturen auf die NMR-Signale sowie die Reproduzierbarkeit der NMR-Messungen gelegt.

Im Rahmen der ersten Testreihe erfolgten Versuche mit Thermoplastmaterialien. Diese dienten einerseits dem Auffinden geeigneter NMR-Pulssequenzen, andererseits sollten auch die Systemgrenzen bei Verwendung dieser Materialklasse evaluiert werden, beispielsweise die maximal mögliche Proben temperatur. Auch die Zeitdauer zum Temperatur-Angleich der Probe an eine vorgegebene Messtemperatur oder die benötigte Zeit für einen Temperaturwechsel im Rahmen von längeren Messungen, wurde dabei betrachtet.

In der zweiten Testreihe wurden die mit dem pbA ausgewählten Duroplaste vermessen. Da deren Reaktionskinetik stark von der Probertemperatur abhängt, erfolgt die Aushärtung industriell oftmals bei festen Temperaturen. Der Fokus der Untersuchungen lag daher auf der Wechselwirkung von Temperatur, Aushärtung und NMR-Signal. Da das Aushärten von Duroplasten oftmals als exotherme Reaktion verläuft, wurde auch der Zusammenhang von Temperatur und Probenmenge betrachtet.

Über die zwei Hauptversuchsreihen hinaus wurde zudem der Einfluss von mineralischen Füllstoffen und Glasfasern in Materialien auf das NMR-Signal untersucht. Dazu wurden ebenfalls gemeinsam mit dem pbA ausgewählte Materialien mit unterschiedlichen Füllstoffen bzw. Füllgraden untersucht. Carbonfasern und Ruß gefüllte Materialien konnten nicht überprüft werden, da diese durch ihre elektrische Leitfähigkeit das Messsignal verzerren.

Zum Vergleich der im Projekt entwickelten HT-NMR mit kommerziellen Systemen wurden in Abstimmung mit dem pbA auch Messungen mit den zwei Systemen minispec (Schmelztemperaturen unter 200 °C) und RheoNMR (Schmelztemperaturen unter 260 °C) der Firma Bruker durchgeführt. Der Vergleich der mit beiden Geräten ermittelten Messwerte mit den Messdaten der HT-NMR ermöglichte eine Einschätzung der Leistungsfähigkeit und der Potenziale des HT-Probenmesskopfs.

Ergebnisse

Die in Arbeitspaket 2 definierten Kunststoffe (Hochleistungsthermoplaste, technische Thermoplaste und Standardthermoplaste), Polymerblends und vernetzte Kunststoffe, mit Füllstoffen versetzte Kunststoffe sowie Duroplaste (Klebstoffe EP1, UP1, Acr1 und UPAc1) wurden mit dem Messsystem untersucht.

Als vielversprechendste Messmethode für alle Kunststoffe hat sich die MaSE-CPMG-Sequenz herausgestellt, die in relativ kurzer Messdauer (ca. 100 Sekunden bei 32 Mittelungen für einen Temperaturmesspunkt) einen großen Bereich der temperaturabhängigen Parameter im NMR-Signal erfasst. Die Messung der T_1 -Relaxationskurven mit einer Saturation-Recovery Messsequenz weist zwar auch eine temperaturbedingte charakteristische Änderung des Messsignals von Kunststoffen auf (siehe auch T_1 -Kurve von Maschinenöl, [Abbildung 10](#)), allerdings sind die temperaturbedingten Änderungen des Messsignals in den MaSE-CPMG-Messungen deutlich ausgeprägter ([Abbildung 12](#)). Zudem kann die Signalkurve mit dieser Sequenz zeitlich wesentlich dichter abgetastet werden und es wird deutlich weniger Messzeit benötigt. Daher wurden alle folgenden Messungen mit der MaSE-CPMG-Sequenz durchgeführt.

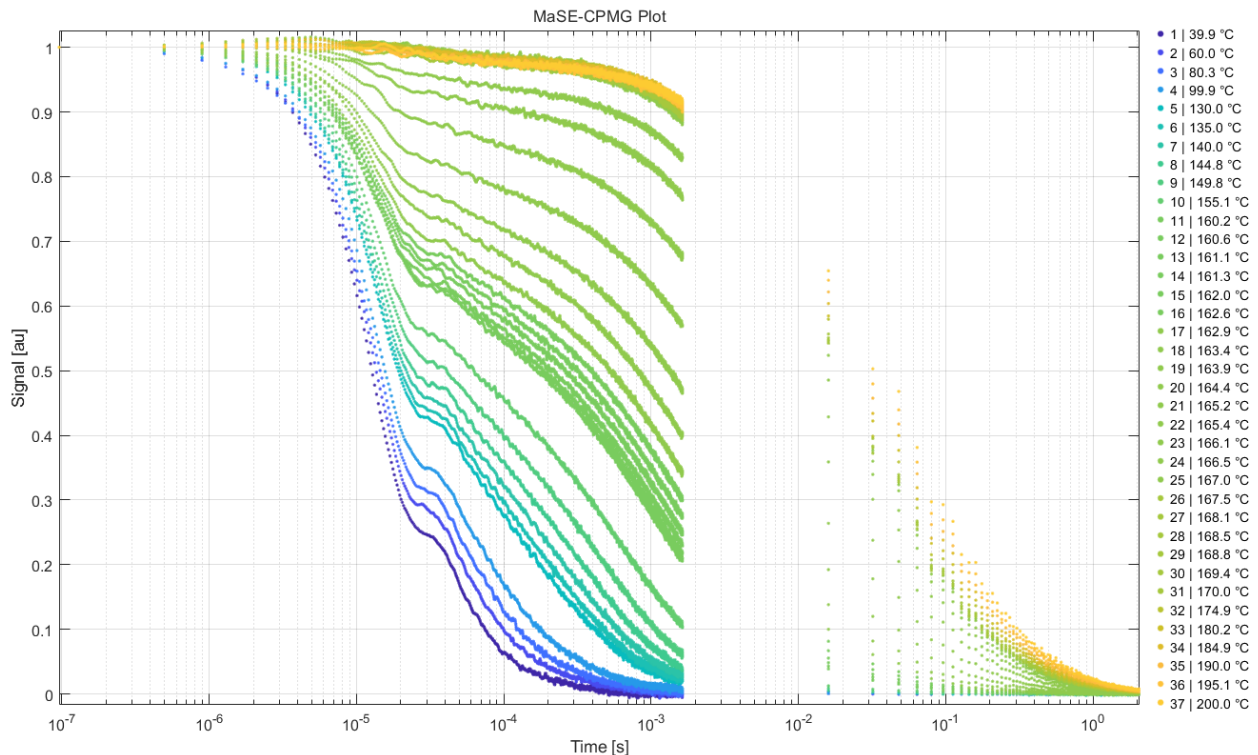


Abbildung 12: Beispiel einer MaSE-CPMG Messkurve bei Durchlauf eines Temperaturzyklus (Polymer: POM). Die MaSE-Kurve (durchgezogene Linien) und die CPMG-Kurve (Punkte ab dem Zeitpunkt nach 10^{-2} Sekunden) fallen mit steigender Temperatur langsamer ab. Ab einer Temperatur von über 160°C verändert sich die Messkurve nicht mehr wesentlich – ab dieser Temperatur ist der Kunststoff geschmolzen.

In [Abbildung 12](#) ist deutlich die Veränderung des NMR-Messsignals in der MaSE-CPMG-Messung während des Aufheizens des Kunststoffes (POM) zu erkennen. Mit steigender Temperatur sind die in der NMR signalgebenden Wasserstoffatome immer weniger stark gebunden, wodurch der Signalabfall langsamer erfolgt (längere T_2 - und T_2^* -Relaxationszeit).

Die MaSE-Sequenz setzt sich aus elf Anregungspulsen (90° Pulse) zur Aufnahme des Solid-Echos, gefolgt von einer beliebigen Anzahl an Refokuspierungspulsen (180° Pulse) zur Akquisition der T_2 -Relaxationszeitkurve zusammen [1]. Die Verwendung der elf Anregungspulse verspricht ein höheres Solid-Echo-Signal (durchgezogene Linien in [Abbildung 12](#)) im Vergleich zur Verwendung einer einfachen Solid-Echo-Anregung [2], die mit zwei Anregungspulsen auskommt [3]. Unter Laborbedingungen ist es möglich, die elf Pulse als Anregung zu verwenden und tatsächlich auch ein höheres Signal im Vergleich zur einfachen Anregung mit zwei Pulsen zu erhalten ([Abbildung 13](#)).

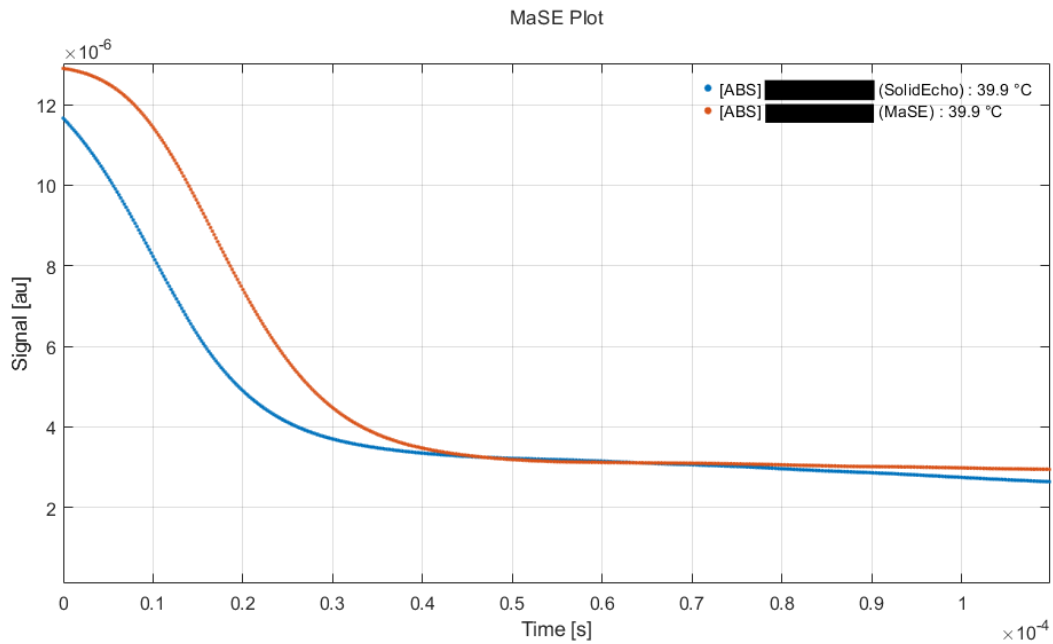


Abbildung 13: Vergleich einer MaSE-CPMG Messkurve (orange) mit einer Solid-Spin-Echo Messkurve (blau) bei 40°C (Polymer: ABS)

Allerdings ist die Messesequenz aufgrund der großen Anzahl an verwendeten Pulsen störanfälliger. Da das Signal der einfachen Anregung ausreicht, wurde die Anregung mit zwei Pulsen angewendet, um die Robustheit der Messesequenz zu erhöhen.

Obwohl es sich bei der optimierten, robusten Messesequenz streng genommen nicht mehr um ein **Magic Angle Solid Echo**, sondern um ein **Solid Spin Echo** handelt wird der Name MaSE (bzw. MaSE-CPMG) in dem Bericht weiterhin verwendet, obwohl alle endgültigen Messungen mit der Solid-Echo-CPMG Messesequenz durchgeführt wurden.

Die verwendete Solid-Echo-CPMG Messesequenz (Abbildung 14) setzt sich zusammen aus zwei kurz aufeinander folgenden, um 90° phasenverschobenen, Anregungspulsen mit anschließender Solid-Echo-Datenaufnahme (Akquisition ab und auch vor $t=0$) und weiteren Refokussierungspulsen zur CPMG-Datenakquisition (Akquisition nach den 180° Pulsen).

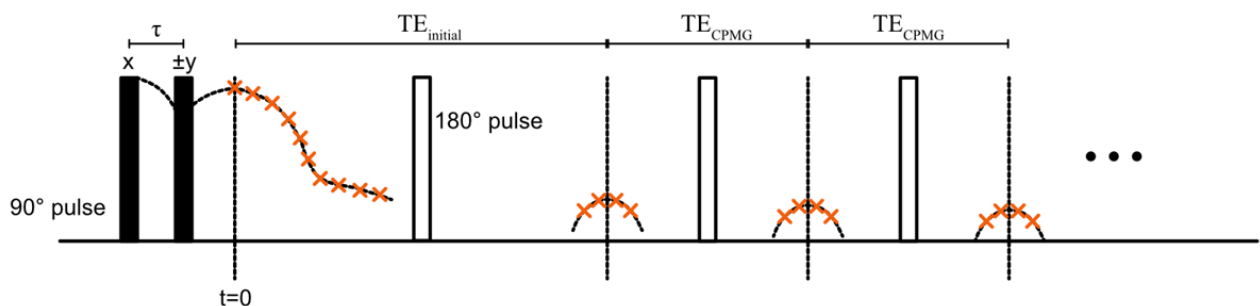


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Solid-Echo-Messesequenz. Anregungspulse (90° Pulse) sind als solide schwarze Balken dargestellt, Refokussierungspulse (180° Pulse) als unausgefüllte Rechtecke.

Es wurden folgende ermittelte optimierte Messparameter verwendet:

Tabelle 2: NMR-Messparameter für die Solid-Echo-CPMG-Sequenz.

Parameter	Wert
Dauer 90° Pulse	5 μ s
Dauer 180° Pulse	5 μ s
Amplitude der Pulse	Entsprechend der Puls-Kalibrierung
Tau	15 μ s
TE _{initial}	16 ms
TE _{CPMG}	16 ms
TR	3 s
Sampling-Frequenz	2.5 MHz
Datenpunkte Solid-Echo	4096
Datenpunkte-CPMG	64
Anzahl CPMG Echos	128
Anzahl Mittelungen	32
Temperaturangleichzeit	90 s

Verwendete Temperaturzyklen für die verschiedenen Kunststofftypen:

Tabelle 3: Temperaturwerte der verwendeten Temperaturzyklen für die einzelnen Kunststofftypen. Ein Eintrag von z. B. „110:5:230“ beschreibt Temperaturwerte von 110°C bis 230°C in Schritten von 5°C.

Kunststoff	Temperaturen [°C]
ABS	[40 80 100 110:5:230]
Biopolymer	[40 60:5:300]
HDPE	[40 80 100 110:5:160]
LDPE	[40 80 100:5:150]
LLDPE	[40 80 100 110 120 130 140 150:5:180]
PA11	[40 80 100 120 140 160 180:5:230]
PA12	[40 80 100 120 140 150:5:220]
PA6	[40 80 100 120 140 160 180 200:5:250]
PA66	[40 80 100 120 140 160 180 200 220 230:5:290]
PBS	[40 80 100 110:5:170]
PBT	[40 80 100 120 140 150 190:5:250]
PC	[40 80 100 120 140 150 160:5:300]
PC + ABS	[40 80 100 150:5:300]
PE	[40 80 100:5:170]
PEBA	[40 80 100 120 130:5:180]
PEKK	[40 80 100 120 140 160 180 200 220 240 250 275:5:300]
PET	[40 80 100 120 140 160 180 200 220 230:5:275]
PHBV	[40 80 100 120 140 150:5:220]
PLA	[40 80 100 120 140:5:200]
POM	[40 80 100 120 130:5:200]

PP	[40 80 100 110:5:200]
PPS	[40 80 100 120 140 160 180 200 220 240 250:5:300]
PS	[40 80 100 120 140 160:5:250]
PVDF	[40 80 100 120 140 150:5:200]
TPO	[40 80 100 110:5:180]
TPS	[40 80:5:180]
TPU	[40 80 100 110:5:180]

An einzelnen glasfaserverstärkten Proben wurden Messungen mit der beschriebenen Messesequenz durchgeführt. Die Füllmaterialien haben das NMR-Signal nicht maßgeblich gestört, geschwächt oder anderweitig beeinflusst. Messungen an Kunststoffen mit hohen Rußanteilen und Carbonfasern wurden aufgrund des geringen Interesses des pbA in diesem Projekt nicht durchgeführt.

Zudem wurden Vergleichsmessungen an einem kommerziell erhältlichem Bruker 200°C NMR-System bei der Firma BASF durchgeführt. Die Messkurven und Ergebnisse sind mit den Daten des in diesem Projekt entwickelten Systems vergleichbar (siehe *Abbildung 15* und *Abbildung 16*).

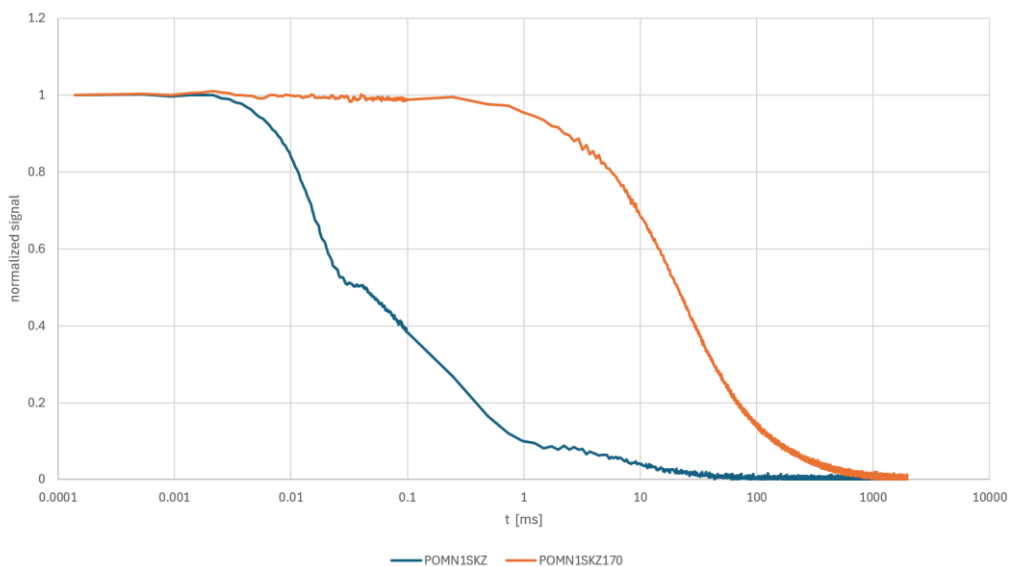


Abbildung 15: Solid-Echo-Messung an POM bei 40°C (blau) und 170°C (orange) mit einem Bruker NMR-System bei der Firma BASF.

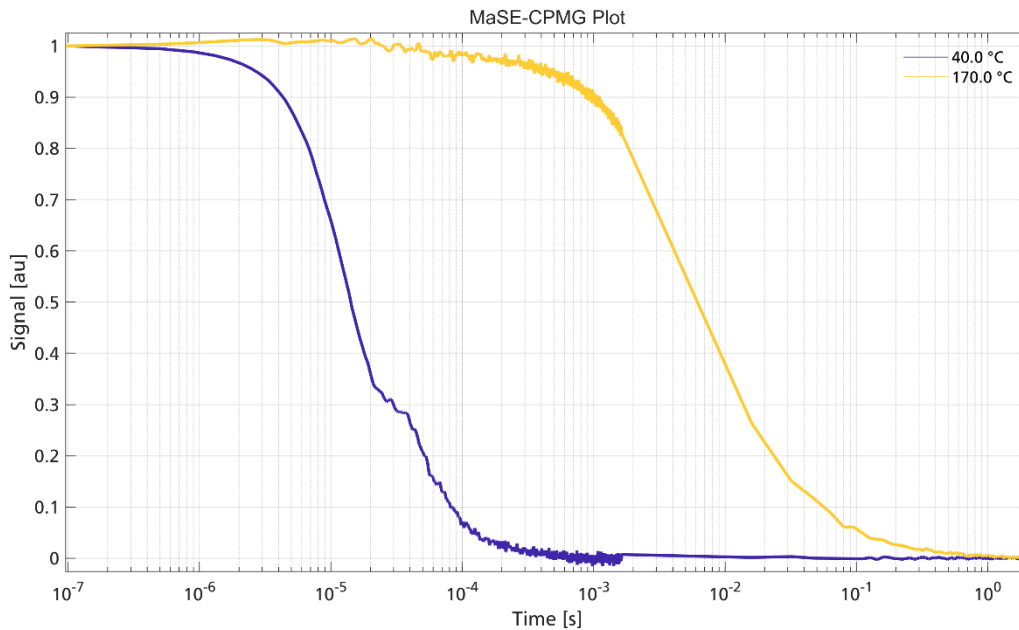


Abbildung 16: Solid-Echo-Messung an POM bei 40°C (blau) und 170°C (gelb) am entwickelten HT-NMR-System.

**Arbeitspaket 6: Entwicklung von Auswertemodellen für Materialparameter
[bearbeitet durch FE1 (SKZ) und FE2 (Fraunhofer)]
(01.02.2024 – 31.07.2024 + 6 Monate)**

Zielsetzung und Hintergrund

Zur Entwicklung geeigneter Auswertemethoden für verschiedene Kenngrößen der untersuchten Kunststoffe ist es notwendig, die Ergebnisse der HT-NMR-Messungen im Vergleich mit den etablierten Referenzverfahren zu interpretieren und mögliche Korrelationen zu identifizieren um physikalische Materialkennwerte zu Materialbestandteilen, Schmelzprozessen, Aushärteprozessen, Kristallinität, Vernetzungsgrad von PE-X oder der Feuchte aus den HT-NMR Messwerten ableiten zu können. Hierzu wurden Ansätze mit verschiedenen Auswerteverfahren wie z. B. FID-, T_1 - und T_2 -Fits sowie Echosummen und inverse Laplace-Transformation getestet und den Referenzmessungen gegenübergestellt. Anhand der Ergebnisse erfolgte eine Bewertung, welche dieser Methoden sich am besten als Auswertegrundlage für die jeweiligen Kunststoffe bzw. deren Materialparameter eignen. Insbesondere die Einbindung der Messtemperatur spielt hierbei eine entscheidende Rolle. Dabei wurde auch untersucht, welcher Ansatz sich in Abhängigkeit der verwendeten NMR-Pulssequenz für schnelle sowie genaue Messungen am besten eignet. Zudem wurde der Einfluss der Rezeptur der Kunststoffe, wie z. B. Füllstoff- und Additivgehalt, sowie der Reaktionskinetik der Duroplaste auf die Messergebnisse beleuchtet. Anschließend wurden die gewählten Auswerteverfahren auf die bisherigen Messdaten angewandt und die Ergebnisse für die spätere Materialdatenbank aufbereitet. Dieses Arbeitspaket erfolgte in enger Zusammenarbeit beider Forschungseinrichtungen, da sowohl das NMR-Wissen von Fraunhofer als auch das Kunststoff-Know-how des SKZ für die Erstellung funktionierender Auswertemodelle und deren Interpretation notwendig sind.

Ergebnisse

Wie im Arbeitspaket 5 bereits festgestellt wurde, bietet die MaSE-CPMG-Messesequenz das größte Potential bezüglich Genauigkeit, Wiederholbarkeit und Stabilität um die Kenngrößen der untersuchten Kunststoffe über den kompletten Temperaturbereich zu bestimmen. Da auch die Messdauer dieser Sequenz am kürzesten ist, wurde für die endgültigen Messungen durchweg diese Messesequenz zur Untersuchung der Kunststoffe verwendet.

Wie in *Abbildung 17* gut zu erkennen ist, weisen die verschiedenen untersuchten Kunststoffe auch bei 40°C einen zum Teil deutlichen Unterschied in der Solid-Echo-Signalkurve auf. Diese Kurven können dazu verwendet werden, um Kunststoff zu identifizieren. Da der Einfluss von Additiven oder Füllstoffen in den Kunststoffen auf die Signalkurve nicht immer signifikant ist, ist es auch nicht immer möglich diese Beimengungen eindeutig zu identifizieren. Eine Bestimmung des Basispolymers ist aber mit dieser Messmethode möglich. Die Modifizierung des Basispolymers kann jedoch insofern erkannt werden, als das Rezepturen verschiedener Hersteller unterschieden werden können. Eine genauere Studie wie sensitiv das HT-NMR System Kunststoffrezepturen analysieren kann erfordert weitere Forschung und ist insbesondere mit Blick auf die Identifikation von Rezyklaten und Beurteilung von deren Qualität eine wirtschaftlich und gesellschaftlich relevante Fragestellung.

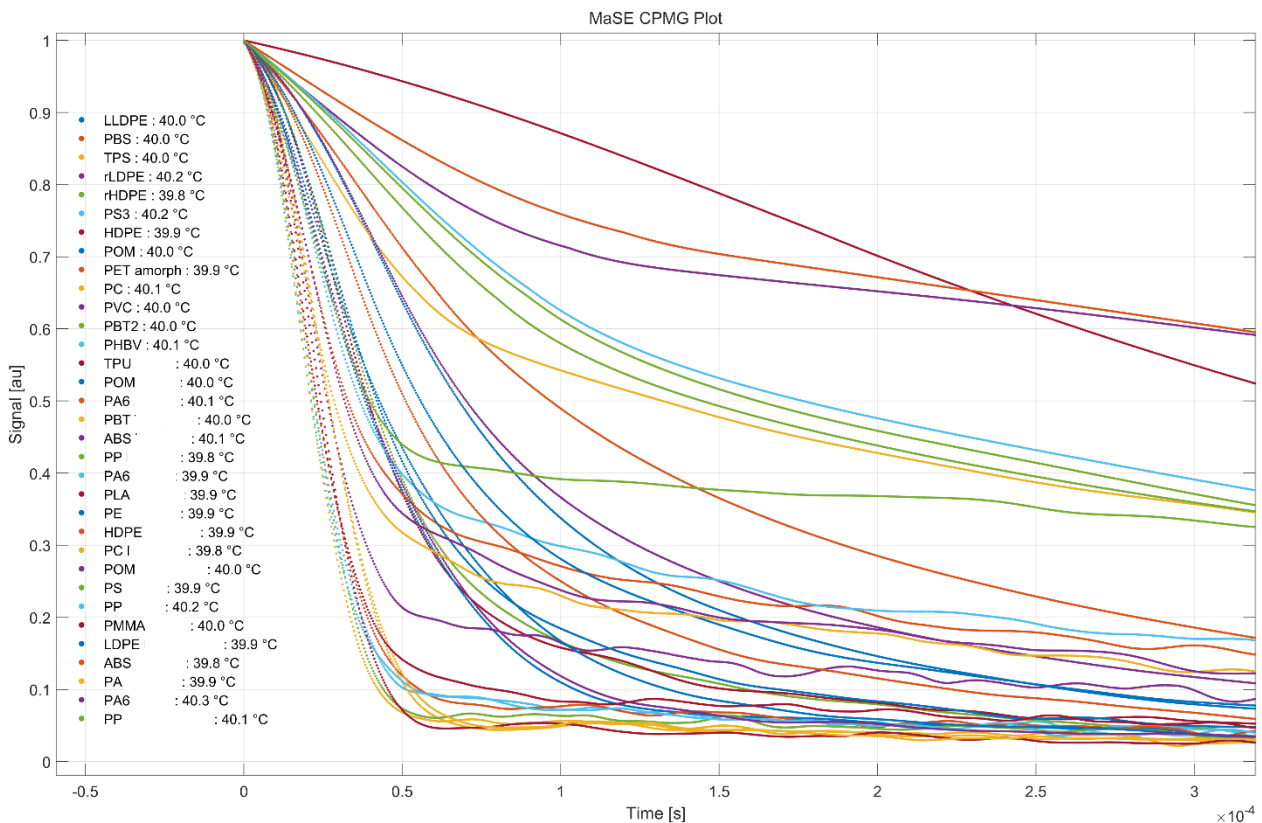


Abbildung 17: Solid-Echo-Komponente der MaSE-Signalkurven unterschiedlicher Kunststoffe, vermessen bei 40°C. Der CPMG-Echo Teil der Messung ist zur besseren Darstellung nicht abgebildet. Die Herstellernamen der Polymertypen sind aus Gründen der Geheimhaltung geweißt.

Abbildung 18 zeigt die gute Reproduzierbarkeit dieser Messmethode. Hier wurde der Kunststoff ABS zehn Mal bei einer Temperatur von 100°C gemessen. Wie zu erkennen ist sind die Kurven nahezu deckungsgleich.

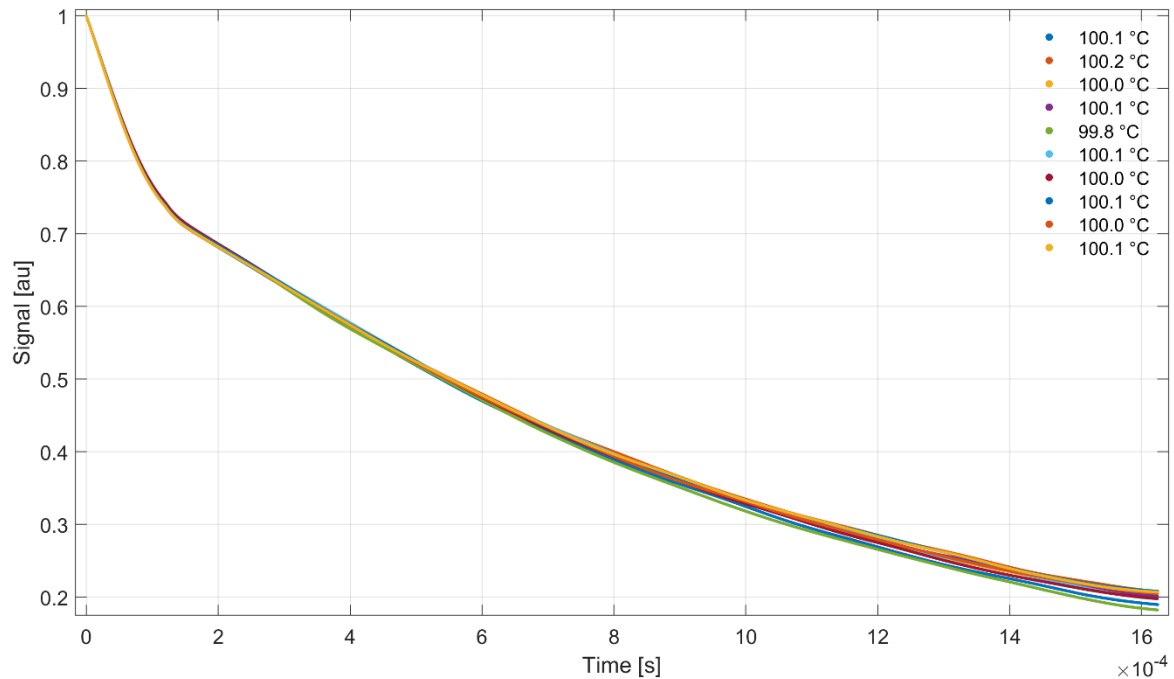


Abbildung 18: Wiederholte MaSE-Messungen an ABS bei 100°C.

Eine Messung an unterschiedlich stark strahlenvernetzten PA66-Kunststoffen ist in [Abbildung 19](#) dargestellt. Die Proben temperatur wurde für alle Messung auf 120°C eingestellt. Der unterschiedlich starke Vernetzungsgrad (Strahlenvernetzung mit 0 kGy bis 200 kGy) lässt sich direkt an den Kurven ablesen. Eine höhere Vernetzung resultiert in fester gebundenen Wasserstoffkernen (die den signalliefernden Anteil der hier verwendeten Messmethode darstellen) und führt damit zu einem schnelleren Signalabfall.

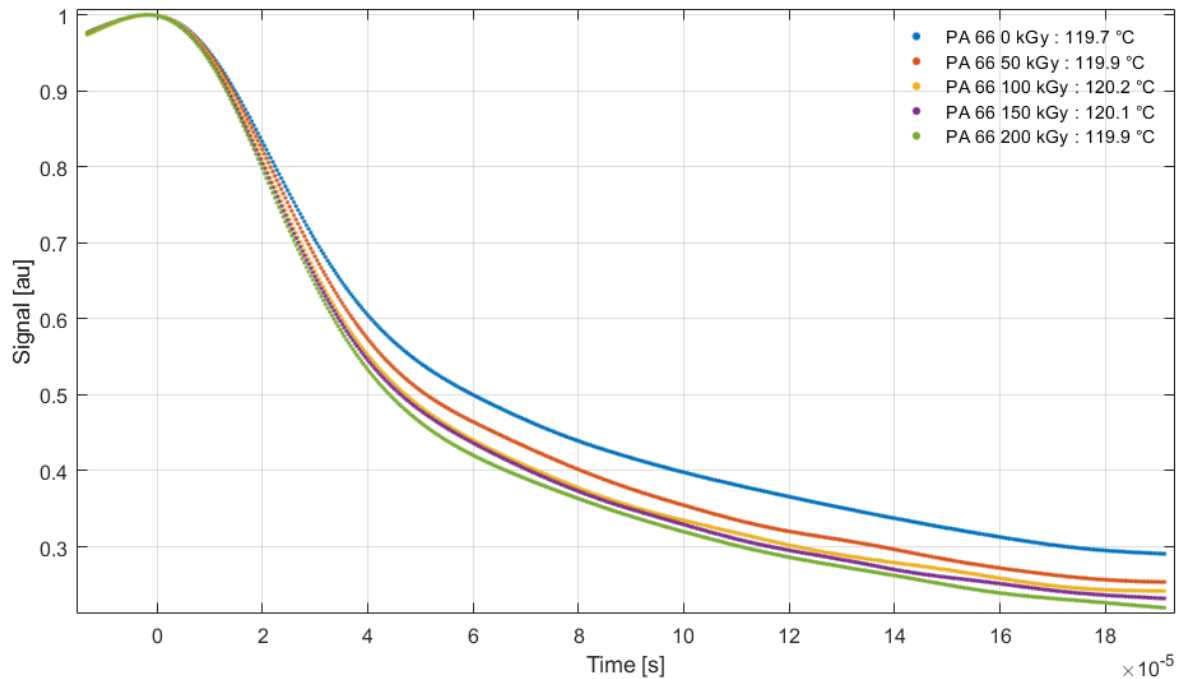


Abbildung 19: MaSE-Signalkurven von unterschiedlich stark strahlen-vernetzten PA66 Proben.

Um die Daten der NMR-Messung mit den Referenzmessungen, wie z. B. der DSC, vergleichen zu können müssen die NMR-Messkurven in repräsentative skalare Zahlenwerte transformiert werden. Dazu wurde als erster Ansatz die MaSE-Signalkurve in zwei Bereiche aufgeteilt und jeweils eine Gerade an den linearen Teil der Kurvenbereiche angefitet (siehe [Abbildung 20](#)). Daraus resultiert eine Vielzahl an deskriptiven skalaren Parametern, welche mit den Daten der Referenzmessungen (die ebenfalls als skalare Zahlenwerte repräsentiert werden) verglichen werden können.

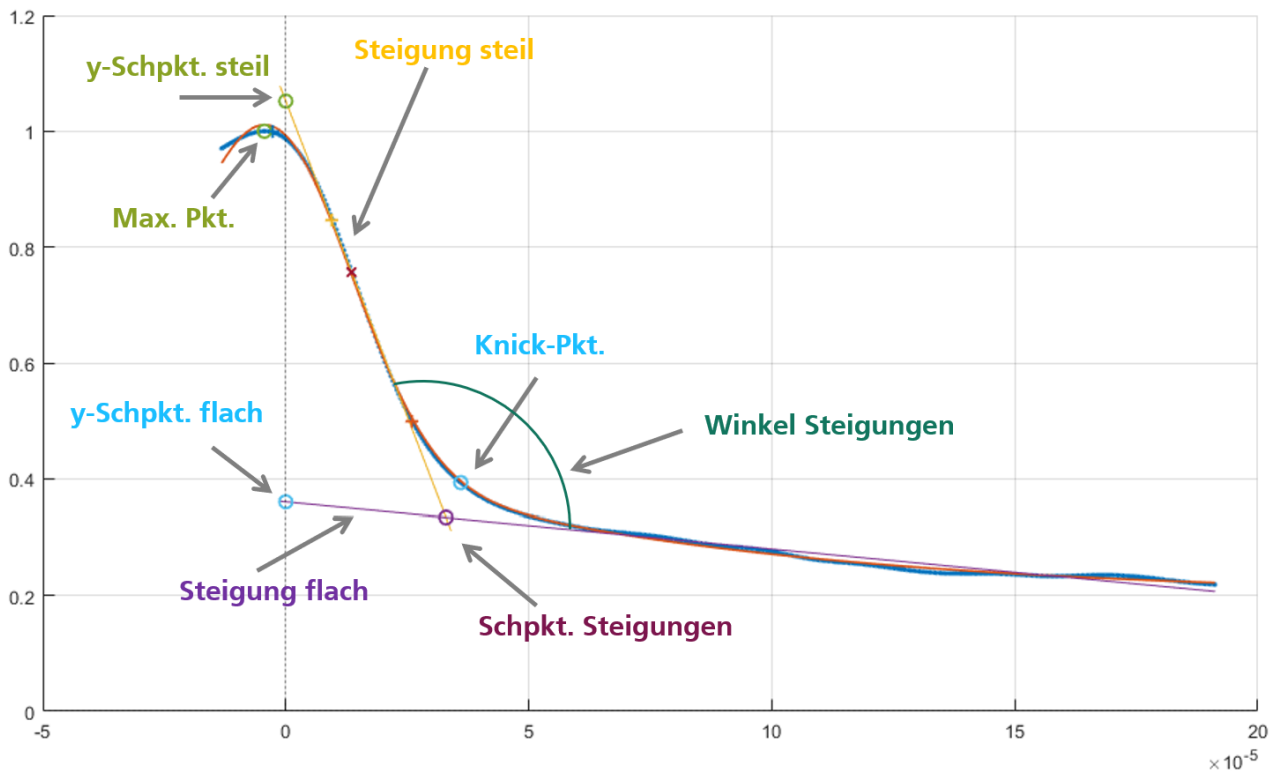


Abbildung 20: MaSE-Signalkurven mit beispielhaften Fit von zwei Geraden an die linearen Kurvenbereiche und den daraus berechenbaren deskriptiven skalaren Parametern.

Beim Anwenden dieser Auswertemethode zeigte sich, dass ein automatisches, rechnergestütztes Aufteilen der Messkurve in zwei Bereiche und der anschließende Fit der beiden Geraden nicht für alle Messkurven der Kunststoffe in allen Temperaturbereichen möglich ist.

Daher wurde ein einfacheres und robusteres Verfahren entwickelt, das zwar nicht die Vielzahl an Parametern wie das vorherige liefert, dafür aber für alle Messkurven allgemeingültig anwendbar ist:

Die MaSE-Kurve wird hierbei um den fixen Zeitpunkt $t=15 \mu\text{s}$ in zwei Bereiche eingeteilt (siehe auch [Abbildung 21](#), [Abbildung 22](#)). Der Zeitpunkt $15 \mu\text{s}$ wurde empirisch bestimmt. Zu diesem Zeitpunkt ist das Solid-Echo-Signal bei allen untersuchten Kunststoffen auf ca. die Hälfte des Maximum-Signals abgefallen.

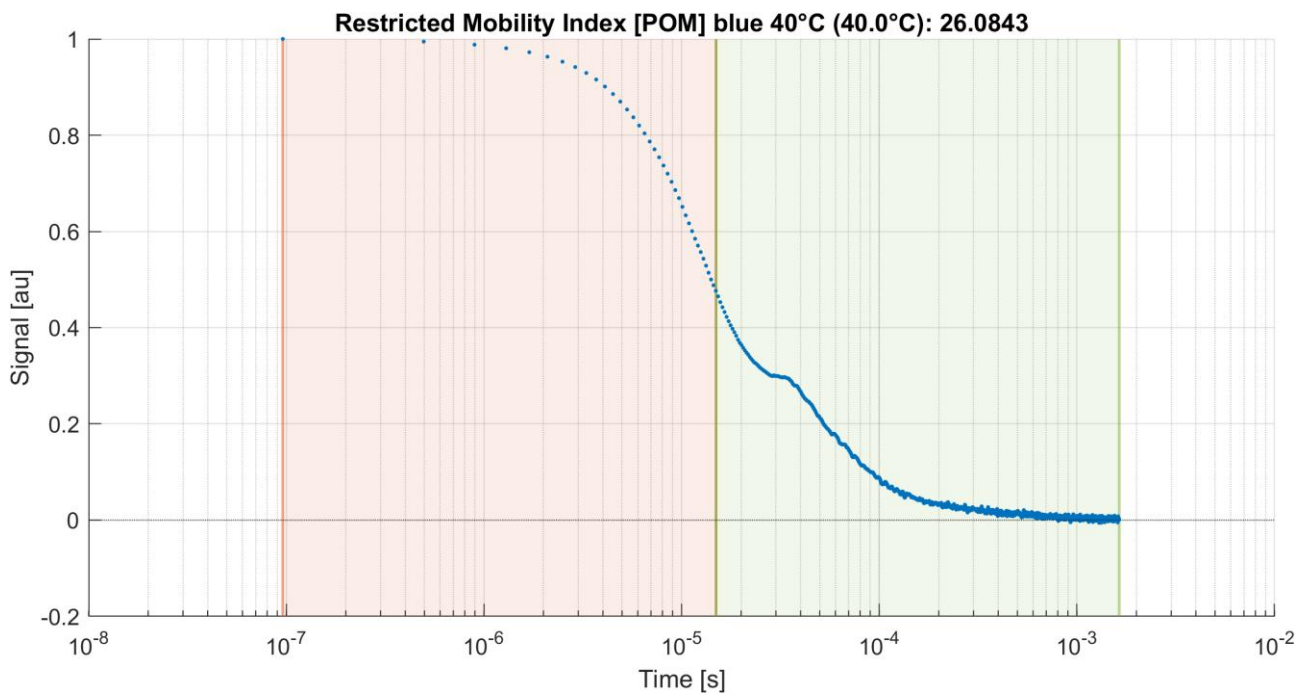


Abbildung 21: Exemplarisch dargestellte Einteilung der MaSE-Messkurve in zwei Bereiche, um den Zeitpunkt $t=15 \mu\text{s}$. Die x-Achse ist in dieser Darstellung logarithmisch skaliert. (Polymer: POM, Temperatur 40 °C). Aus dem Verhältnis der Mittelwerte des Messsignals im roten und grünen Bereich kann ein repräsentativer Parameter berechnet werden, der Restricted Mobility Index (RMI). Für die dargestellte Kurve errechnet sich der Wert zu $\text{RMI}=26.08$.

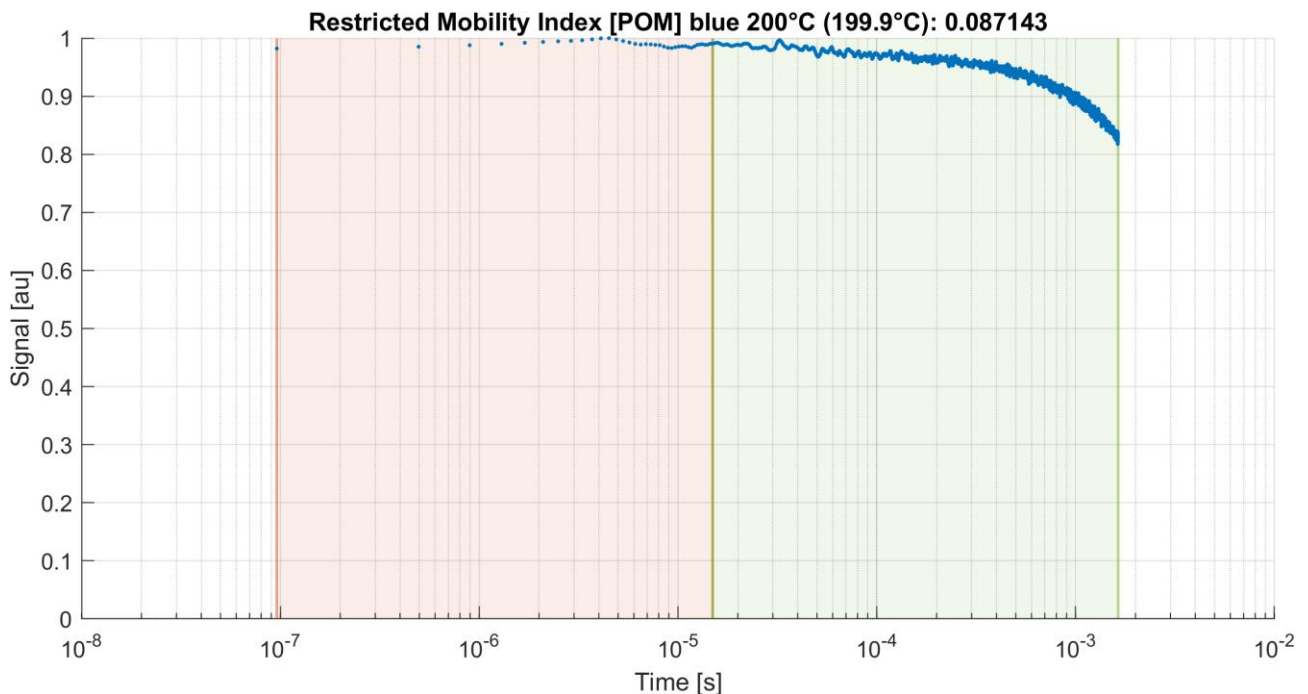


Abbildung 22: Exemplarisch dargestellte Einteilung der MaSE-Messkurve in zwei Bereiche, um den Zeitpunkt $15 \mu\text{s}$. Die x-Achse ist in dieser Darstellung logarithmisch skaliert. (Polymer: POM, Temperatur 200 °C). Aus dem Verhältnis der Mittelwerte des Messsignals im roten und grünen Bereich kann ein repräsentativer Parameter berechnet werden, der Restricted Mobility Index (RMI). Für die dargestellte Kurve errechnet sich der Wert zu $\text{RMI}=0.087$.

Aus den Messwerten im roten ($t= 0 - 15\mu\text{s}$) und grünen ($t= 15\mu\text{s} - \text{Ende}$) Bereich wird ein temperaturabhängiger Festigkeitsindex (Restricted Mobility Index, RMI) wie folgt berechnet:

$$RMI_{temp} = \frac{(\text{Mittelwert roter Bereich})}{(\text{Mittelwert roter und grüner Bereich})} - 1$$

Dieser Festigkeitsindex wird für alle Temperaturen des gemessenen Temperaturzyklus bestimmt und auf den Festigkeitsindex bei 40°C normiert:

$$RMI_{temp,40} = \frac{RMI_{temp}}{RMI_{40}}$$

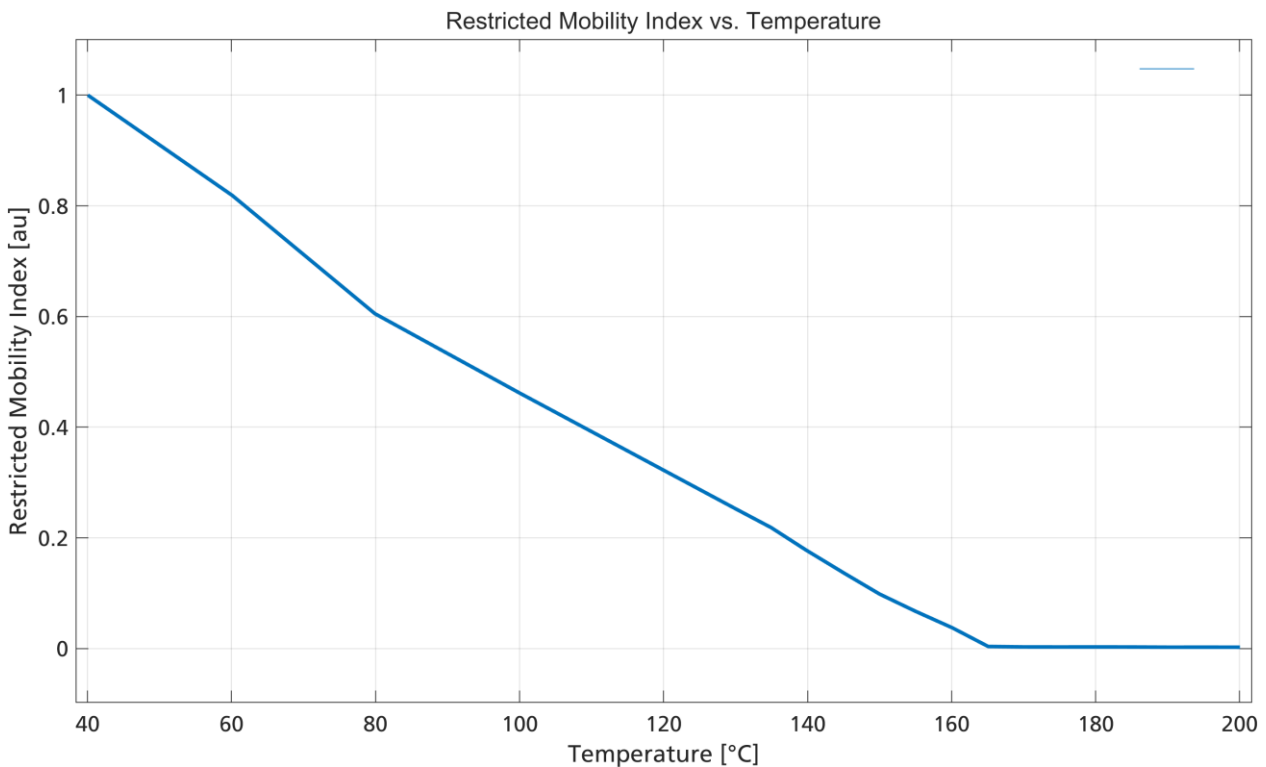


Abbildung 23: Auf 40°C normierter Festigkeitsindex RMI in Abhängigkeit der Temperatur. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich der temperaturabhängige Verlauf des RMI ab ca. 166°C deutlich verändert, wobei die fallende Kurve in eine nahezu horizontale Gerade, mit einer Steigung nahe Null, abknickt. Über 166 °C ändert sich die Festigkeit des vermessenen POM-Kunststoffes nicht mehr, er ist geschmolzen.

Der RMI lässt sich dann in Abhängigkeit von der Temperatur auftragen, um einen Eindruck über das Schmelzverhalten eines Polymeres bei verschiedenen Temperaturen zu gewinnen. In [Abbildung 23](#) ist exemplarisch der temperaturabhängige RMI eines POM-Kunststoffes gezeigt. Solche aufgetragenen Kurven des temperaturabhängigen Festigkeitsindex lassen sich auch direkt mit Kurven von DSC-Messungen vergleichen. Im direkten Vergleich wird beispielsweise sichtbar, dass sich Materialparameter wie der Schmelzpunkt des Polymeres aus den RMI-Kurven bestimmen lassen (siehe [Abbildung 24](#)).

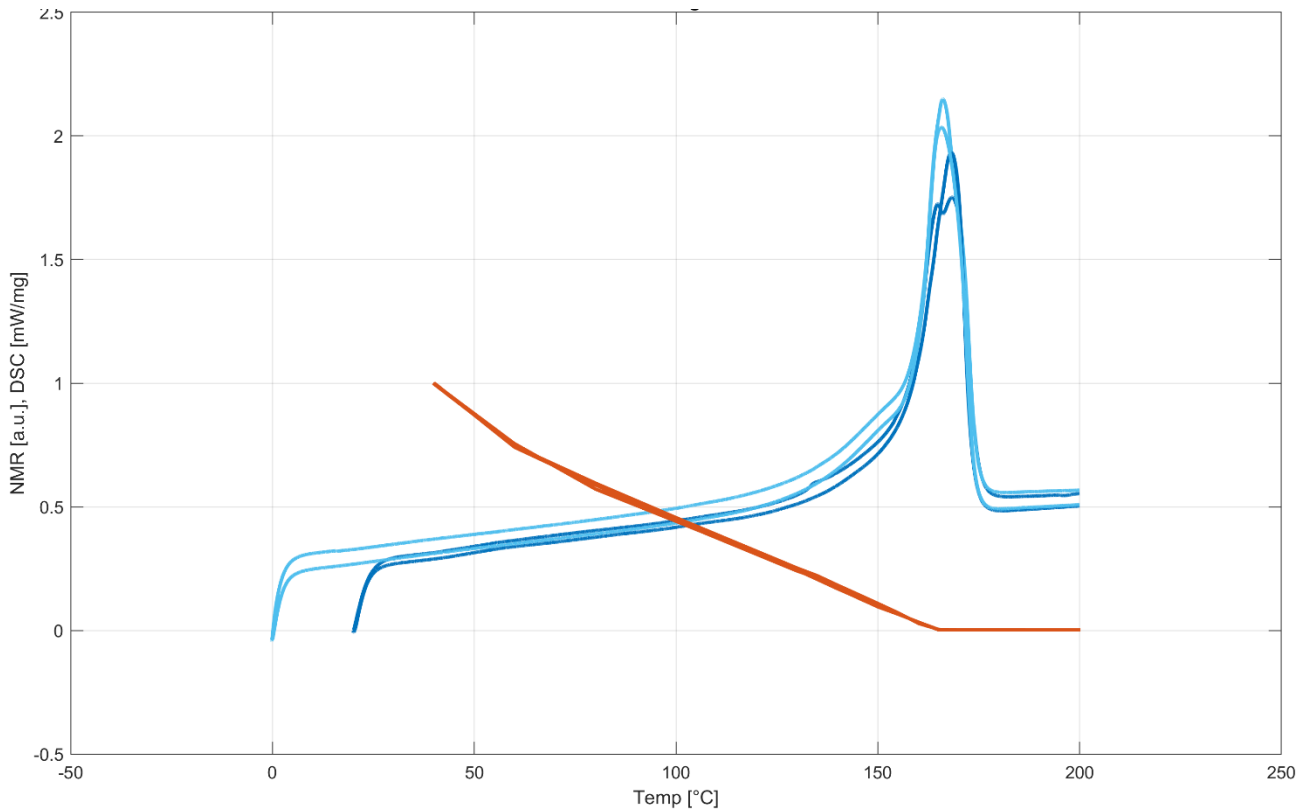


Abbildung 24: Beispielhafte DSC-Messkurve (dunkelblau: 1. Durchlauf, hellblau: 2. Durchlauf) im Vergleich mit drei Wiederholungsmessungen der normierten RMI-Kurve (orange) für ein POM-Polymer. Die Lage des Maximums der DSC-Kurve, welche den Schmelzpunkt des Polymers angibt, korreliert hierbei mit dem Knickpunkt, ab dem die RMI-Kurve nahezu horizontal mit steigender Temperatur verläuft. Dies zeigt, dass über die RMI-Kurve beispielsweise der Schmelzpunkt eines Polymers bestimmt werden kann.

Die aus den Messdaten berechneten RMI-Kurven wurden anschließend mit folgenden Materialkennwerten korreliert:

1. Materialbestandteile

Es wurden die Mischpolymere PC + ABS sowie POM + PTFE mittels HT-NMR und DSC analysiert. Mischungen von Polymeren können von Reinstoffen unterschieden werden (siehe [Abbildung 25](#)). Ohne eine Kalibrierung kann die genaue Zusammensetzung allerdings nicht genauer bestimmt werden. Die Sensitivität der HT-NMR ist für diese Anwendung vergleichbar mit einer DSC.

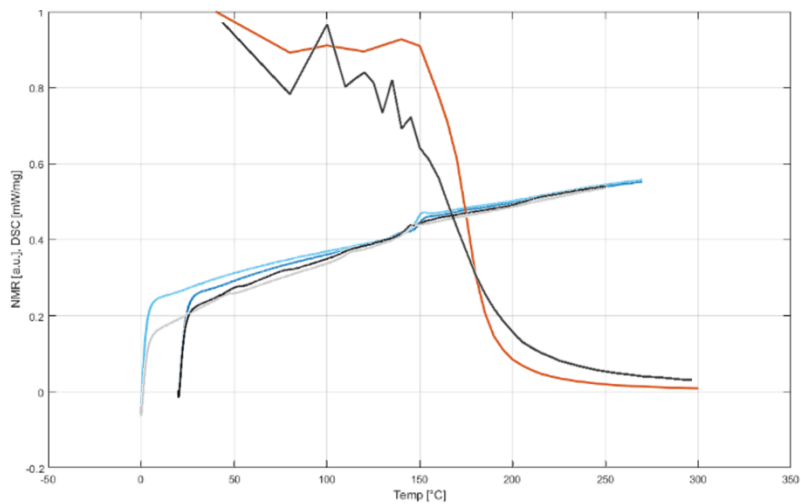


Abbildung 25: Darstellung der RMI-Kurve (orange) und der DSC-Kurven (dunkelblau: 1. Durchlauf, hellblau: 2. Durchlauf) von PC, sowie der entsprechenden Kurven von PC+ABS (graustufen). Anhand der RMI-Kurven kann man das reine Polymer vom Blend deutlich unterscheiden.

2. Schmelzprozess

Wie bei der obigen Einführung des RMI beschrieben, lässt sich der Schmelzpunkt eines Kunststoffes am Knickpunkt der RMI-Kurve ablesen, an dem sie in eine horizontale Gerade abknickt.

Der Glasübergang lässt sich an einem Bereich starken, abrupten Abfall des RMI-Wertes erkennen (siehe [Abbildung 26](#)).

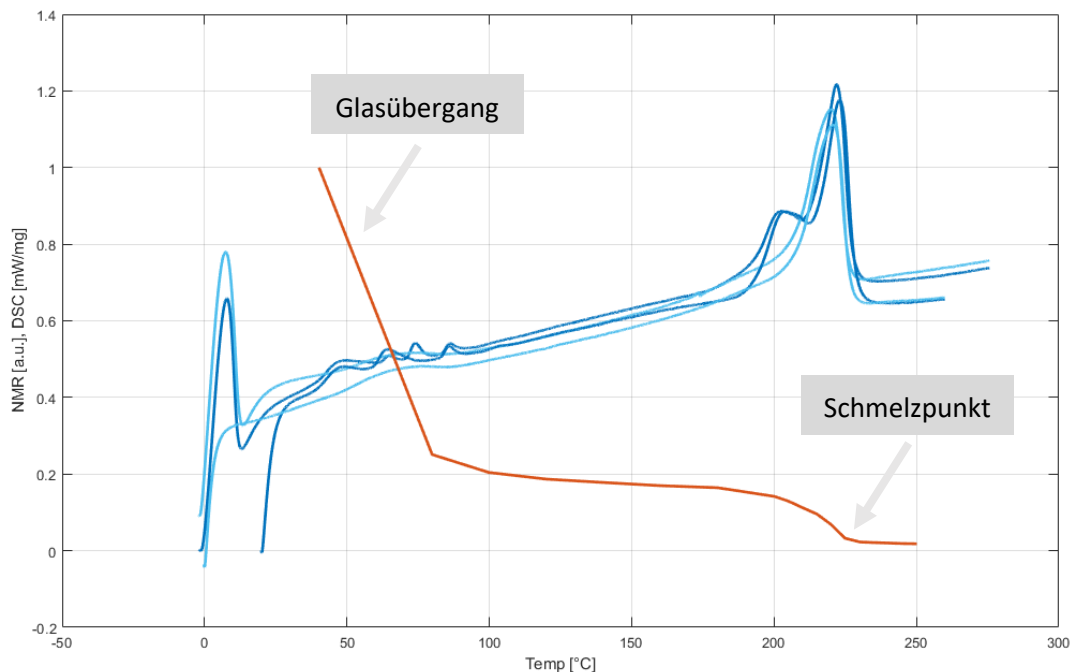


Abbildung 26: Darstellung der RMI-Kurve (orange) und der DSC-Kurven (dunkelblau: 1. Durchlauf, hellblau: 2. Durchlauf) für ein PA6 Polymer. Man kann in der RMI-Kurve den Glasübergang (laut Datenblatt bei 50 °C) und den Schmelzpunkt (laut Datenblatt bei 220-225 °C) des Kunststoffes erkennen.

Amorphe Kunststoffe (z. B. PC) schmelzen nicht, sondern weichen lediglich auf. Dieser Aufweichprozess lässt sich ebenfalls an der RMI-Kurve deutlich erkennen, wohingegen er an den DSC-Daten nur durch Aufbereitung der DSC-Kurven ablesbar ist (*Abbildung 27*).

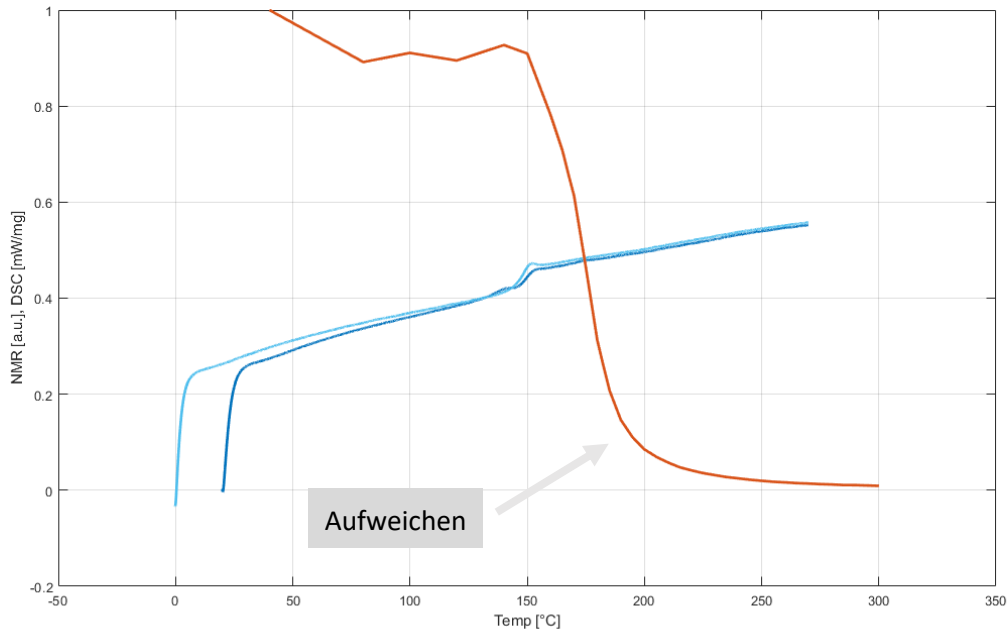


Abbildung 27: Darstellung der RMI-Kurve (orange) und der DSC-Kurven (dunkelblau: 1. Durchlauf, hellblau: 2. Durchlauf) (Polymer: PC)

Insgesamt wurden 17 unterschiedliche Kunststoffe mit dem vorgestellten Messverfahren untersucht. Die bestimmten Glasübergangs- und Schmelztemperaturen stimmen dabei sehr gut mit den Werten aus DSC-Messungen überein (*Abbildung 28*).

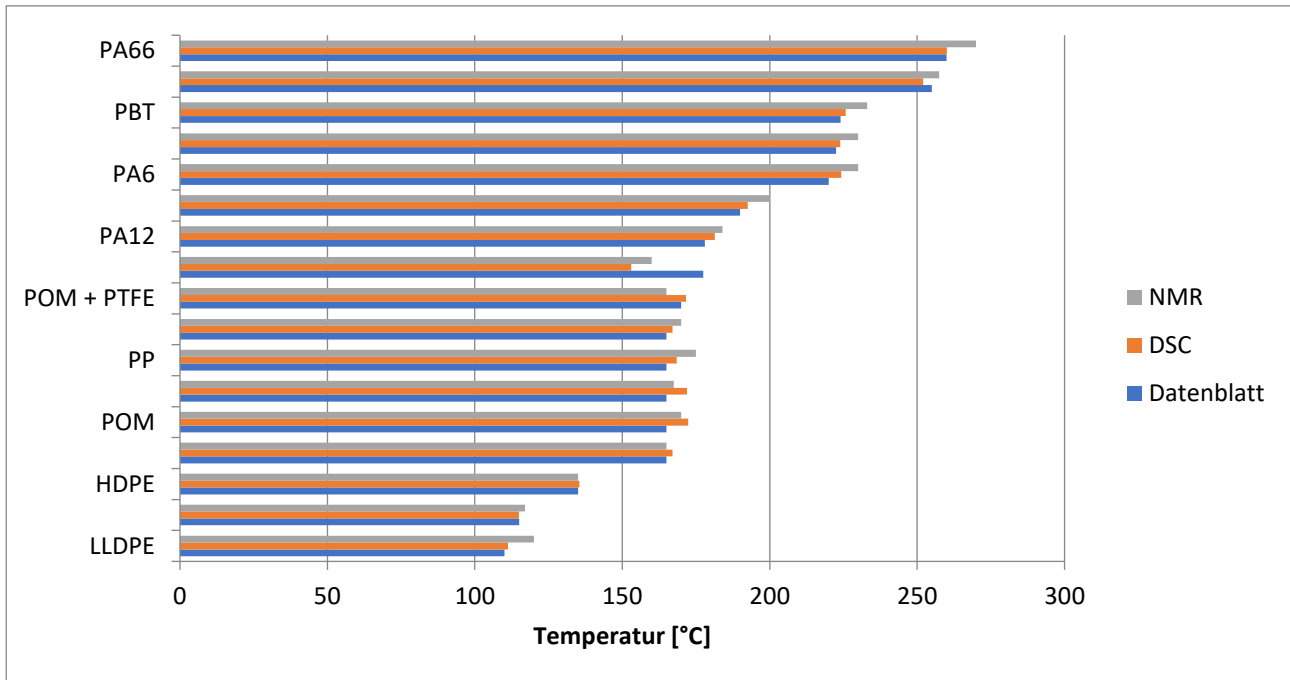


Abbildung 28: Vergleich der gemessenen Schmelztemperaturen mit dem NMR- und DSC-Messverfahren mit den Werten aus den Datenblättern. Gemittelt über diverse Hersteller für jeden Kunststofftyp.

Die Messungen der Schmelztemperatur stimmen im Mittel auf ca. 2% mit den Messungen mittels DSC an den gleichen Kunststoffen überein.

Um die Möglichkeit einer schnellen Bestimmung der RMI-Kurve zu evaluieren, wurden Messungen mit der Standard Temperaturangleichzeit von 90 s mit Messungen ohne Temperaturangleichzeit (On-The-Fly-Messungen, OTF-Messungen) verglichen. Bei den OTF-Messungen wurde die Temperatur-Kurve wie bei den Vergleichsmessungen durchfahren, allerdings wurde nicht gewartet, bis sich die Temperatur in der Probe stabilisiert hat. Das Ergebnis war eine Verschiebung der gemessenen RMI-Kurven auf der Temperaturachse hin zu höheren Temperaturen (Abbildung 29, Abbildung 30). Eine Erklärung dafür ist, dass die reale Ist-Proben-temperatur bei jedem Temperaturschritt etwas unter der eingestellten Soll-Temperatur liegt, da die Probe aufgrund der thermischen Masse die Soll-Temperatur nur mit Verzögerung erreicht. Trägt man den gemessenen RMI über der eingestellten Soll-temperatur auf, resultiert dies in der beobachteten Verschiebung. Das gleiche Verhalten ist in den DSC-Messungen zu sehen, wenn die Heizrate erhöht wird.

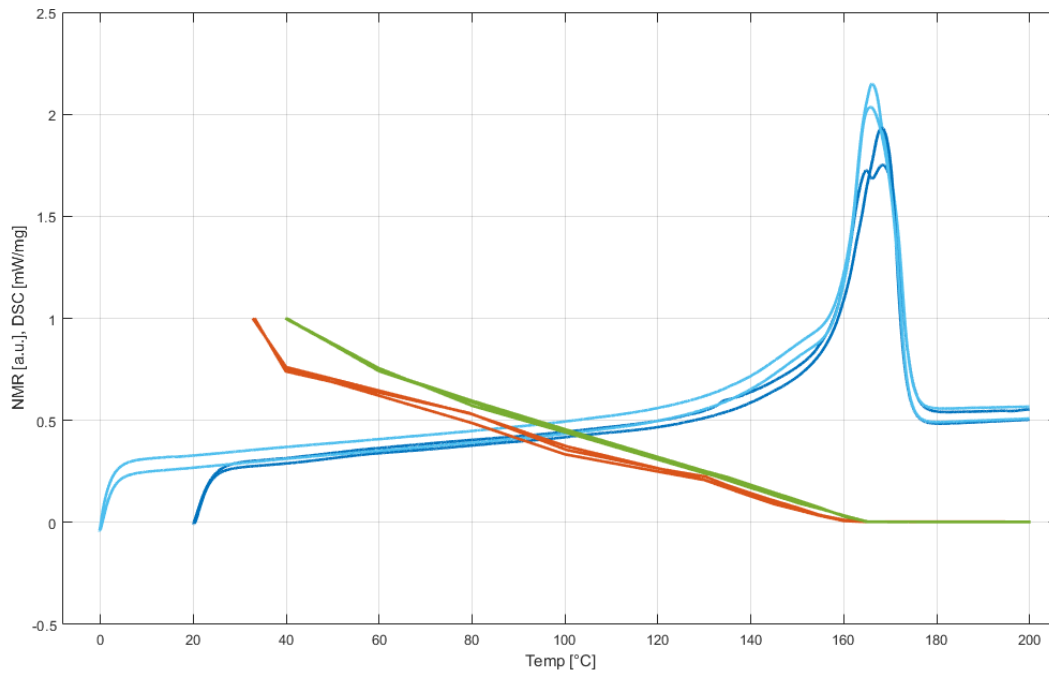


Abbildung 29: Darstellung der RMI-Kurve mit einer Temperaturangleichzeit von $t_{an}=90$ s (orange), der RMI-Kurve mit einer Temperaturangleichzeit von $t_{an}=0$ s (grün) und der DSC-Kurven (dunkelblau: 1. Durchlauf, hellblau: 2. Durchlauf). Es wurden jeweils drei NMR und zwei DSC-Messungen durchgeführt. (Polymer: POM). Der aus der RMI-Kurve bestimmte Schmelzpunkt verschiebt sich zu höheren Temperaturen bei einer Temperaturangleichzeit von $t_{an}=0$ s verglichen mit $t_{an}=90$ s.

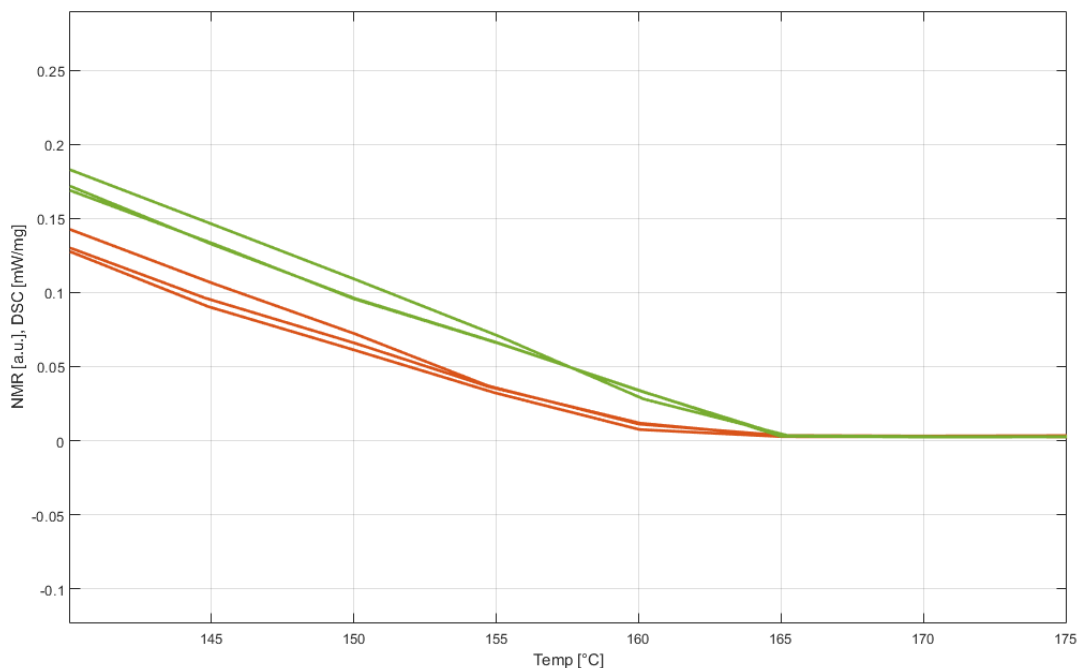


Abbildung 30: Darstellung der RMI-Kurve mit einer Temperaturangleichzeit von 90 s (orange) und der RMI-Kurve mit einer Temperaturangleichzeit von 0 s (grün) in Vergrößerung um den Schmelzpunkt. (Polymer: POM)

Die Verschiebung des ermittelten Schmelzpunktes bei OTF-Messungen ist dabei abhängig von der Probenmasse. Wenn die Probenmasse bekannt ist, kann diese Verschiebung nach Kalibrierung auf den gemessenen Kunststoff herausgerechnet werden. Damit ist es möglich die Messdauer deutlich zu reduzieren, da die Temperaturangleichzeit entfällt. In den Untersuchungen in diesem Projekt wurde dieses messzeitoptimierte

Verfahren nicht angewendet, da eine Vielzahl an Kunststoffen untersucht werden sollte. Für eine Qualitätskontrolle, in der nur wenige verschiedene Kunststoffe untersucht werden müssen, ist diese Optimierung allerdings sinnvoll.

3. Aushärteprozesse

Der Aushärteprozess von Klebstoffen kann mittels DEA und in manchen Fällen auch mittels Rheologie-Messung verfolgt werden. Basierend auf dem RMI kann die Aushärtung auch mittels HT-NMR zerstörungs- und berührungsfrei untersucht werden (Beispielversuchsaufbau mit UV-Härtung siehe *Abbildung 31*). Dazu wird der gemessene RMI über die Aushärtezeit anstatt der Temperatur geplottet (Der RMI wird dabei jedoch, im Gegensatz zu den temperaturabhängigen Messungen, nicht normiert). Der Aushärteprozess kann dann über die zeitliche Änderung des RMI verfolgt werden. Nach abgeschlossener Aushärtung stellt sich ein konstanter RMI ein. Ein direkter quantitativer Vergleich der RMI-Aushärtekurven mit Daten aus der DEA oder Rheometer-Messungen ist jedoch schwierig, da sich die Messbedingungen für die unterschiedlichen Verfahren nicht gleich gestalten lassen. So hängt die RMI-Aushärtekurve z. B. von der Klebstoffmenge ab. Auch Temperatur und Feuchtigkeit haben Einfluss auf die Aushärtung. Bei UV härtenden Klebstoffen kann zudem die Menge an UV-Strahlung die in den Klebstoff gelangt, aufgrund der unterschiedlichen Messraumbedingungen und Probengeometrien der einzelnen Messverfahren nicht für jedes Messverfahren exakt reproduziert werden

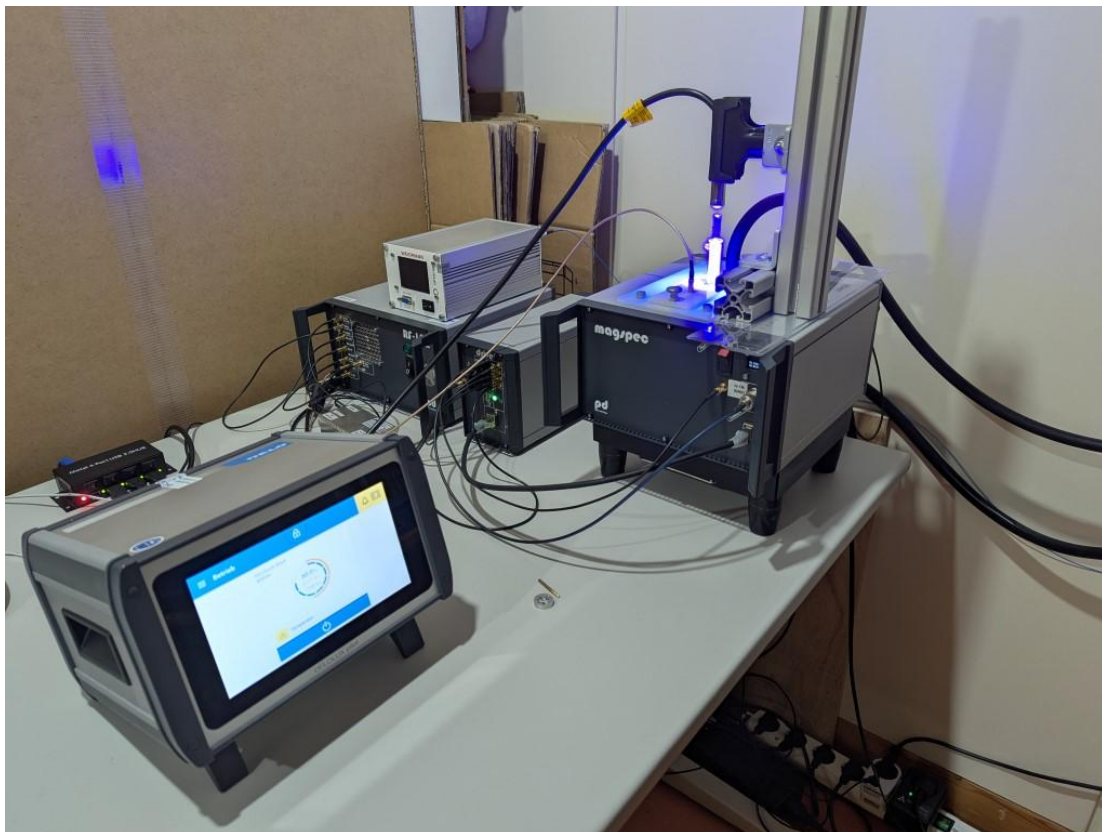


Abbildung 31: Aufbau zur Messung der Aushärtekurve von UV-härtenden Klebstoffen. Mittels der Lampensteuerung DELOLUX pilot S4T lässt sich die Beleuchtungszeit und Beleuchtungsintensität einstellen.

Üblicherweise werden DEA-Messungen mit unterschiedlichen Frequenzen aufgenommen. Durch diesen Messmodus können Aussagen über das elektrische Verhalten der Probesubstanz gegeben werden. Die HT-

NMR dient nicht der Analyse der elektrischen Eigenschaften, sondern der thermischen Eigenschaften – es wurde daher als zielführender erachtet, die DEA-Messungen bei der niedrigsten Frequenz (1 Hz) mit den HT-NMR-Messungen zu vergleichen.

Korrelation HT-NMR mit DEA-Messungen bei Raumtemperatur (RT) für verschiedene Klebstoffsysteme

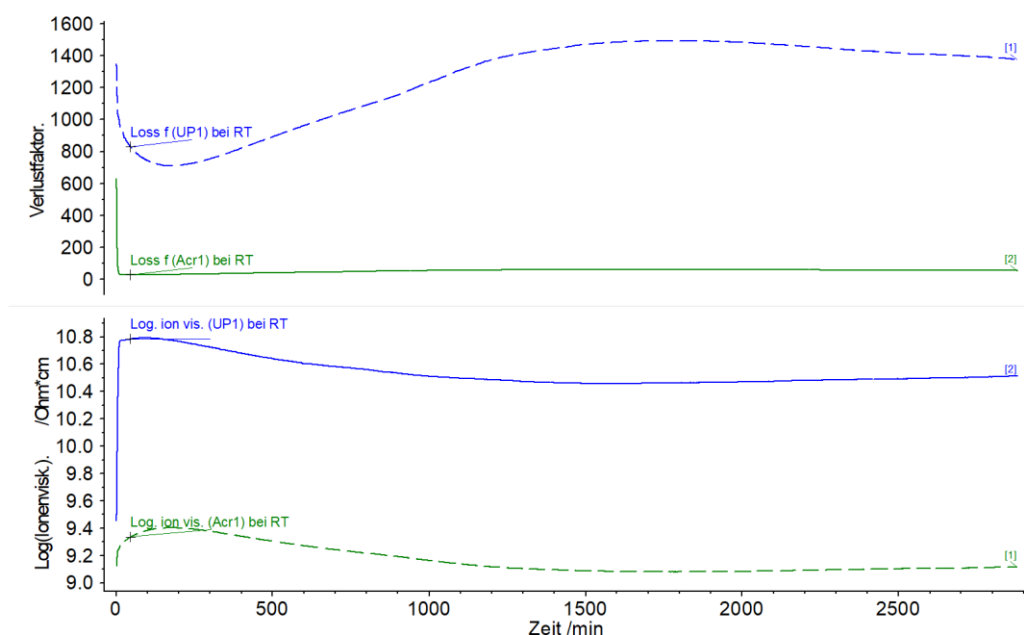
Die in der DEA bestimmten zeitlichen Verläufe der Ionenviskosität und des Verlustfaktors sind spezifisch für die gemessenen Klebstoffe, d. h. sie sind abhängig von dem Reaktionssystem und den chemischen Komponenten, den Aushärtebedingungen, sowie den elektrischen Eigenschaften, die die einzelnen Zustände während der Aushärtung haben.

Beispielhaft sollen exemplarische Messdaten zur Erklärung interpretiert werden: Der zeitliche Verlauf der Ionenviskosität der beiden Klebstoffe Acr1 und UP1 wurde in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt. Bei Acr1 und UP1 handelt es sich um UV- und feuchtigkeitshärtende Klebstoffe mit verschiedenen Aushärtemechanismen:

Acr1 ist ein Acrylatklebstoff. Die Aushärtung solcher Systeme beruht auf einem Polymerisationsmechanismus, bei welchem die Edukte basierend auf radikalischer oder ionischer Initiierung aktiviert werden (z.B. durch UV-Licht) und anschließend miteinander reagieren.

UP1 ein Urethanpolymerklebstoff. Die Aushärtung dieser Systeme beruht wiederum auf dem Polyadditionsmechanismus, welcher die Reaktion von funktionellen Gruppen (wie Alkohol und Isocyanat) durch nucleophile Additionen und Protonenwanderung beinhaltet. Hier lagern sich die Moleküle nicht an einem Kettenende an (wie bei der Polymerisation), sondern reagieren an allen Enden/Molekülen mit funktioneller Gruppe.

Für beide Reaktionen ist die Geschwindigkeit laut Kinetik von der Konzentration der Reaktanden, sowie den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion abhängig. Die Konzentration der Edukte und die Inhaltsstoffe der Klebstoffe selbst sind nicht bekannt, da die Proben von pbA-Mitgliedern bereitgestellt wurden und diese Informationen Geschäftsgeheimnisse darstellen. Dadurch konnten keine genauen Studien zur Reaktionski-



netik vorgenommen werden.

Abbildung 32 Verlustfaktor und Ionenviskosität bestimmt über eine DEA Messung für die Klebstoffe UP1 und Acr1, UV- und feuchtigkeitshärtende Klebstoffe mit verschiedenen Aushärtemechanismen, über 2500 min bei RT.

Acr1

Für Acr1 sinkt der Verlustfaktor in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** innerhalb sehr kurzer Zeit stark, während die Ionenviskosität zeitversetzt steigt und schließlich fällt. Der initiale kurze Zeitraum der starken Änderungen der gemessenen Signale (log Ionenvisk. und Verlustfaktor) ist der Initiationsphase der Klebstoffvernetzung zuzuordnen, während der die UV-Bestrahlung eingeschaltet war (Minute 2 bis 22). Dies ist auch in der RMI-Kurve der HT-NMR zu beobachten (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Anschließend kommt es zur Aushärtung (langsame Änderung der Ionenviskosität) und nach der Aushärtung zur Stabilisierung der Ionenviskosität und des Verlustfaktors. Die Aushärtung scheint nach DEA nach ca. 3000 min. beendet zu sein. Im Vergleich dazu kann mit der HT-NMR (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**, Langzeitbeobachtung) jedoch erkannt werden, dass die Reaktion noch nicht beendet ist (vmtl. feuchtigkeitsinduzierte Aushärtung nach der UV-Initiation).

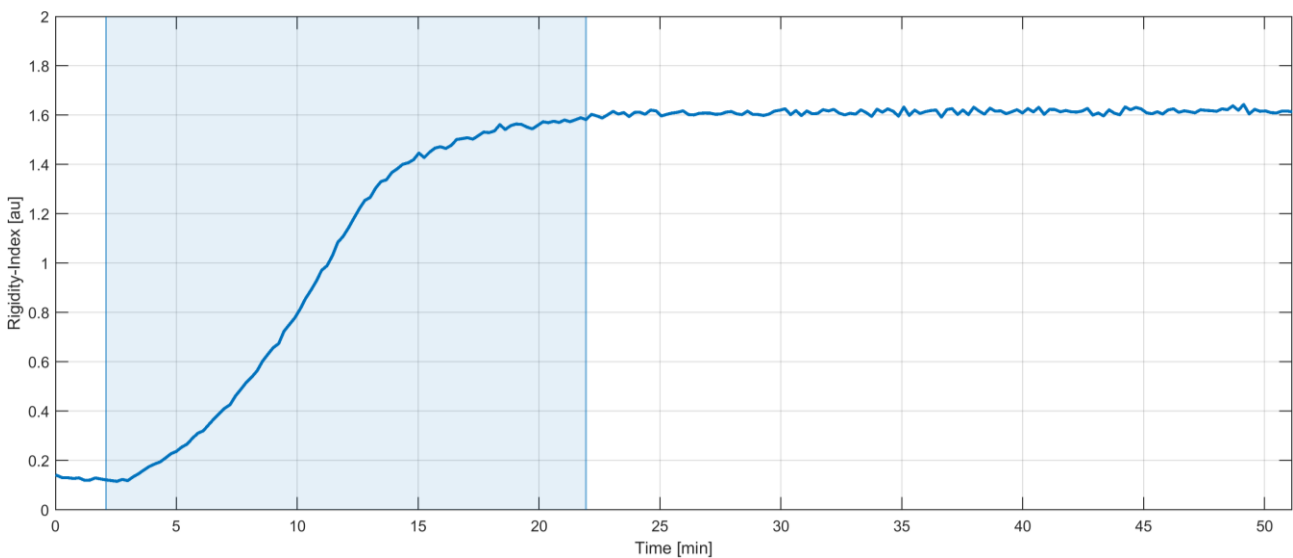


Abbildung 33: Mit der NMR gemessene Aushärtekurve (RMI-Kurve) eines UV- und feuchte-härtenden Klebstoffes (Acr1). In der Zeit von Minute 2 bis 22 (blau hinterlegter Bereich) war die UV-Lampe eingeschaltet.

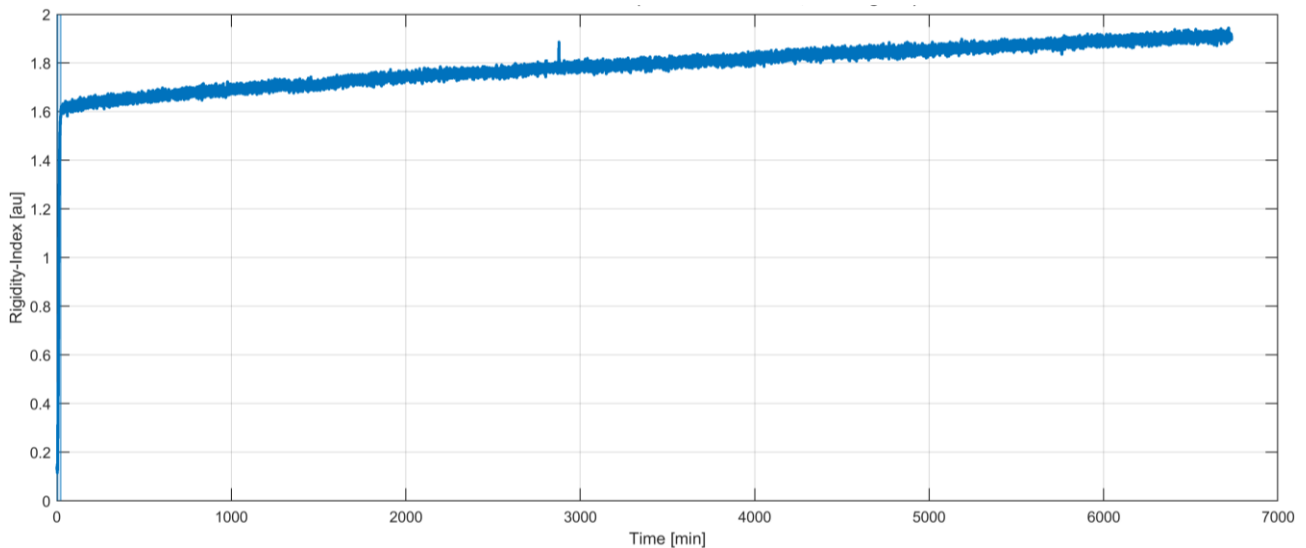


Abbildung 34: Mit der NMR gemessene Aushärtekurve (RMI-Kurve) eines UV und feucht härtenden Klebstoffes (Acr1). In der Zeit von Minute 2 bis 22 (blau hinterlegter Bereich) war die UV-Lampe eingeschaltet. Die weitere Härtung (Steigung der Aushärtekurve nach Abschalten der UV-Lampe) geschieht durch feuchtigkeitsinduzierte Prozesse.

UP1

Beim System von UP1 (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) verhalten sich Verlustfaktor und Ionenviskosität im Verhältnis anders als bei Acr1. Die Ionenviskosität steigt zu Beginn rapide an und fällt im Anschluss, während der Verlustfaktor langsamer sinkt und anschließend über einen längeren Zeitraum wieder steigt. Die schnelle Erhöhung der Ionenviskosität kann mit einer Erweichung durch Initiation oder Erwärmung durch den Reaktionsstart erklärt werden. Diese Hypothese, konnte jedoch im Rahmen der Untersuchungen nicht vollständig geprüft werden. Der Beginn der Reaktion zeigt sich bei den HT-NMR Messungen (Abbildung 35) zwischen Minute 2 bis 10. Im Anschluss steigt das HT-NMR Signal langsam weiter an. Diese Änderung kann bei der DEA nur durch die langsame Veränderung von Ionenviskosität und Verlustfaktor verfolgt werden. Diese Änderungen sind jedoch nicht konstant, wie bei der HT-NMR, sondern verlaufen in einem Minimum bzw. Maximum. So kommt es beim Verlustfaktor von UP1 zwischen Minute 250-1500 zu einem Anstieg und danach wieder zu einem Abfall (Bildung eines Maximums) und für die Ionenviskosität nach dem Initiationsanstieg zu einem Abfall bis Minute 150 und anschließend wieder einem Anstieg.

Die DEA-Messung gibt, wenn System und Reaktionsmechanismus bekannt sind, gute Möglichkeiten der Interpretation und der Reaktionsanalyse. Die HT-NMR wiederum ermöglicht die Analyse der Reaktions-schritte direkt in Initiationsphase und während der anschließenden Auspolymerisation.

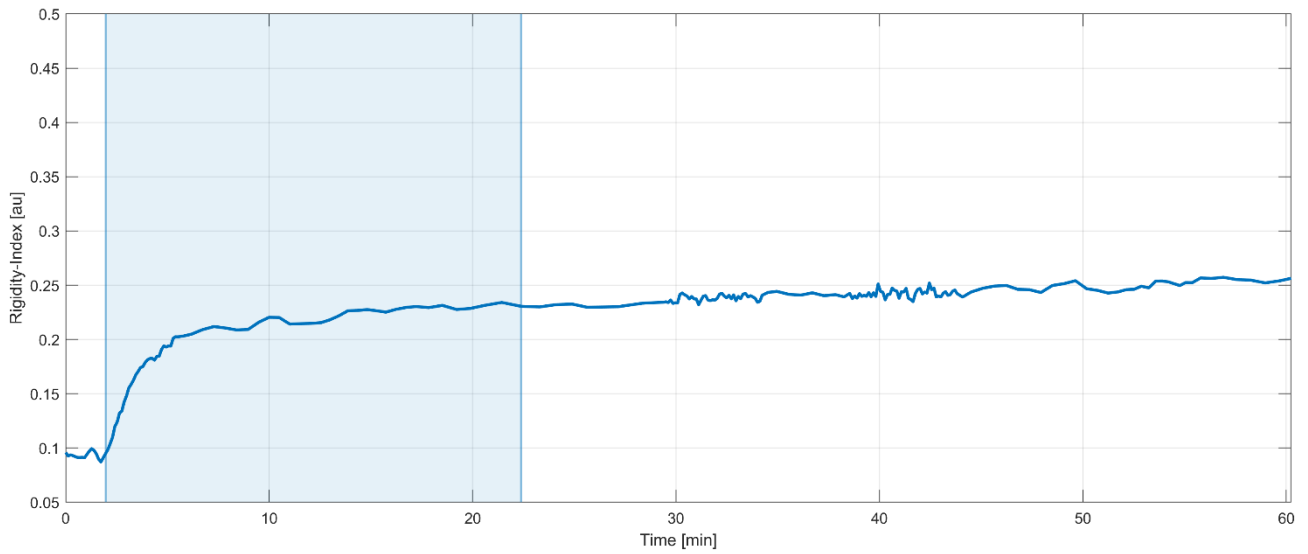


Abbildung 35: Mit der NMR gemessene Aushärtekurve (RMI-Kurve) eines feuchte härtenden Klebstoffes mit vorheriger UV-Aktivierung (UP1). In der Zeit von Minute 2 bis 22 (blau hinterlegter Bereich) war die UV-Lampe eingeschaltet.

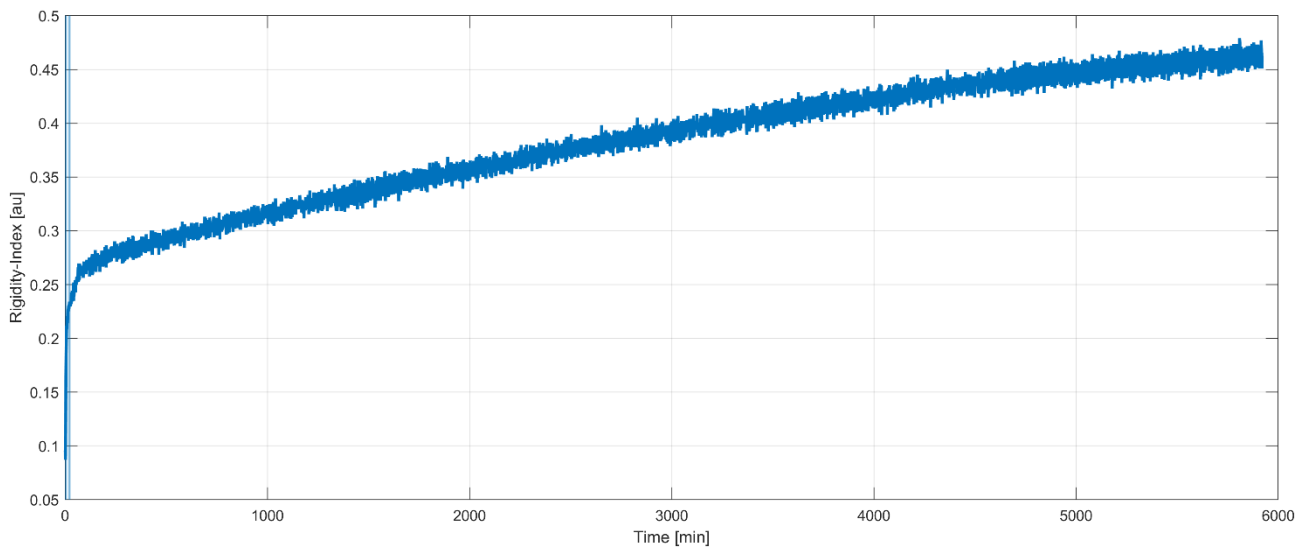


Abbildung 36: Mit der NMR gemessene Aushärtekurve (RMI-Kurve) eines feuchte härtenden Klebstoffes mit vorheriger UV-Aktivierung (UP1). In der Zeit von Minute 2 bis 22 (blau hinterlegter Bereich) war die UV-Lampe eingeschaltet. Die weitere Härtung (Steigung der Aushärtekurve nach Abschalten der UV-Lampe) geschieht durch feuchtigkeits induzierte Prozesse.

Korrelation HT-NMR mit Rheometer und DEA-Messungen bei wärmehärtenden Klebstoffen verschiedener Temperaturen

EP1

Bei dem Klebstoff EP1 handelt es sich um einen wärmehärtenden Epoxidklebstoff. Die zeitlich verfolgte Aushärtung mittels DEA ist in Abbildung 37 dargestellt. Der Verlustfaktor steigt bei Temperaturen >150°C bereits nach 2 min stark an, während die Ionenviskosität sinkt. Bei 130°C tritt dieser Effekt erst nach 10 min auf. Bei Temperaturen >150°C wird die reagierende Komponente durch die hohen Temperaturen verflüssigt und vernetzt anschließend (Abfall des Verlustfaktors nach 2 min und Steigung der Ionenviskosität). Der gleiche Effekt kann bei 130°C beobachtet werden allerdings kommt es erst nach ca. 5 min zur Verflüssigung und nach 10 min zur Reaktion, Gelierung und Aushärtung. Zwischen 150°C und 180°C kann außer dem hohen Wert des Verlustfaktors bei 150°C kein Unterschied im Reaktionsverlauf erkannt werden.

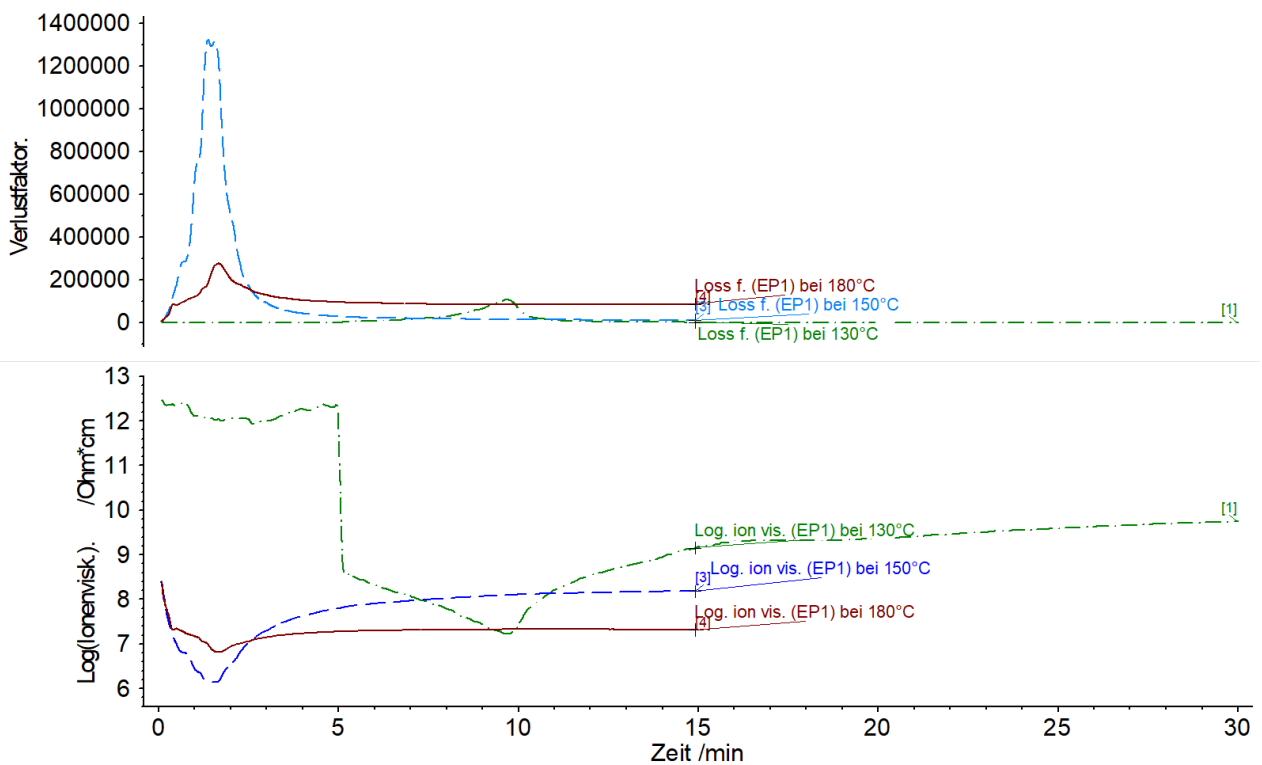


Abbildung 37: Verlustfaktor und Ionenviskosität für den Klebstoff EP1 bei 130°C (grün), 150°C (blau) und 180°C (rot) über einen Zeitraum von 30 Min.

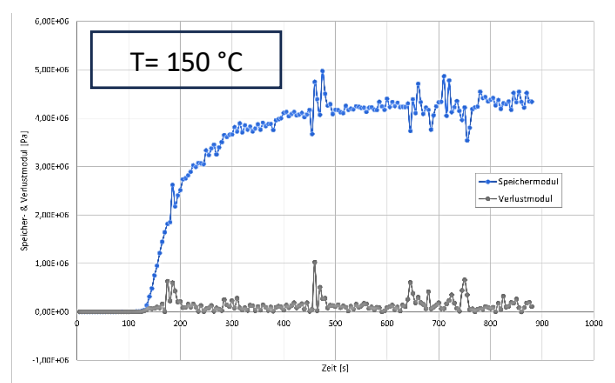
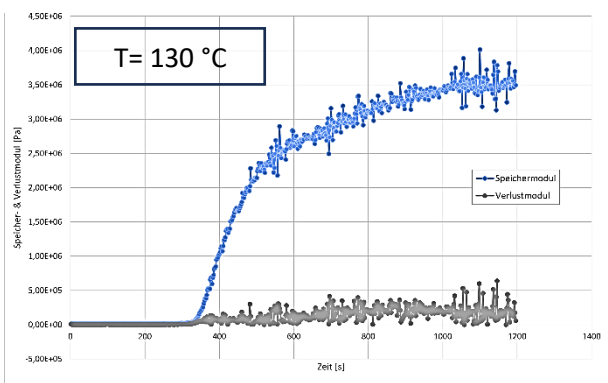


Abbildung 38: Rheometermessungen: Verlust und Speichermodul für EP1, links: bei einer Messtemperatur von 130°C, rechts: bei einer Messtemperatur von 150°C

Aus den Rheologiemessungen für EP 1 (Abbildung 38) lassen sich Verlust- und Speichermodul entnehmen. Die Aushärtung beginnt nach ca. 6 Min bei 130°C und nach ca. 2 Min bei 150°C. Die Werte, die aus der DEA entnommen werden können, stimmen grob damit überein. Laut Datenblatt ist eine Temperatur von 150°C die für den Klebstoff vorgegebene Aushärtetemperatur. Da eine Vielzahl an Proben gemessen wurde, wurde sich bei den HT-NMR Messungen auf die Analyse der vom pbA angegebenen relevanten Parameter konzentriert – in diesem Fall 150°C.

Für die HT-NMR Messungen wurde die Probe von Raumtemperatur auf 150 °C aufgeheizt, während kontinuierlich NMR-Messungen durchgeführt wurden.

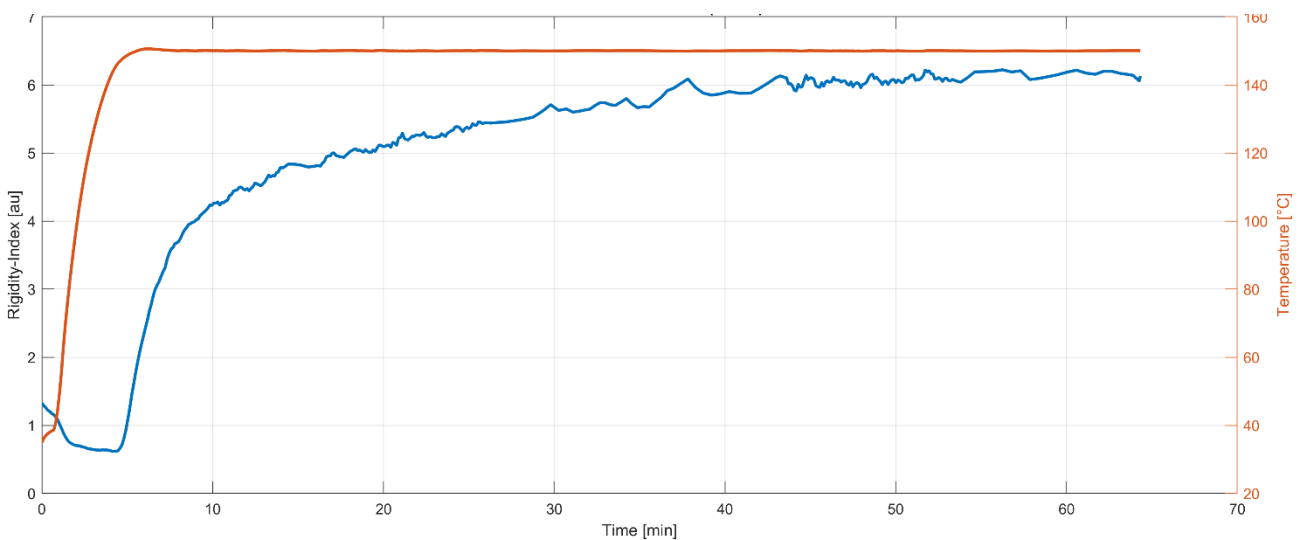


Abbildung 39: Temperaturkurve der Probe (orange). Berechneter RMI-Wert der NMR-Messung (blau) eines warm härtenden Klebstoffes (EP1). Temperaturvorgabe war $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

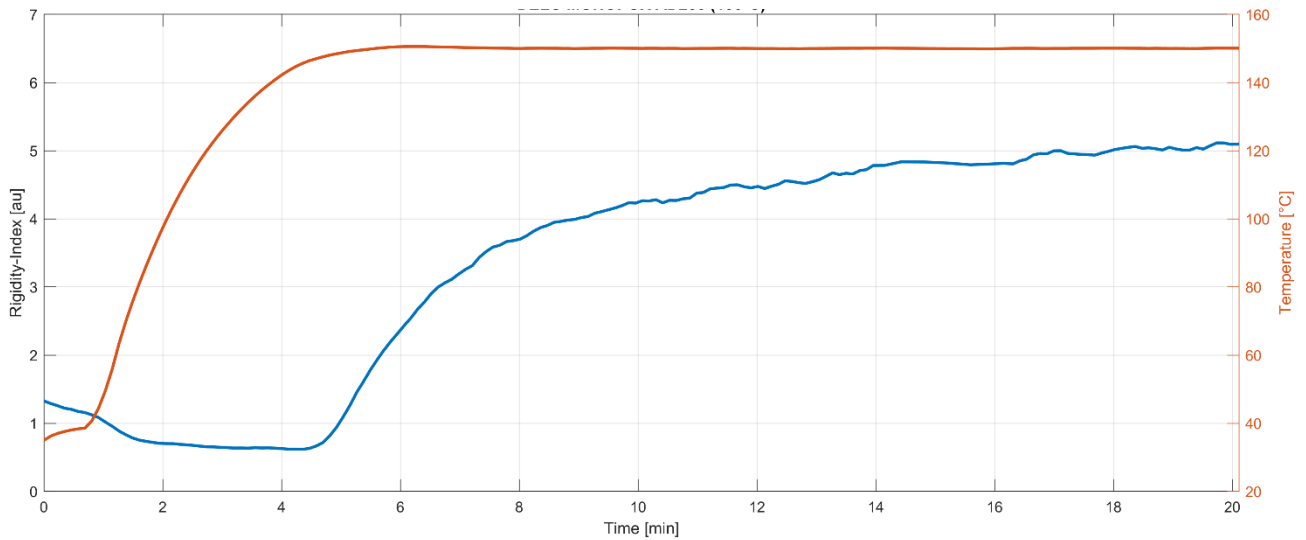
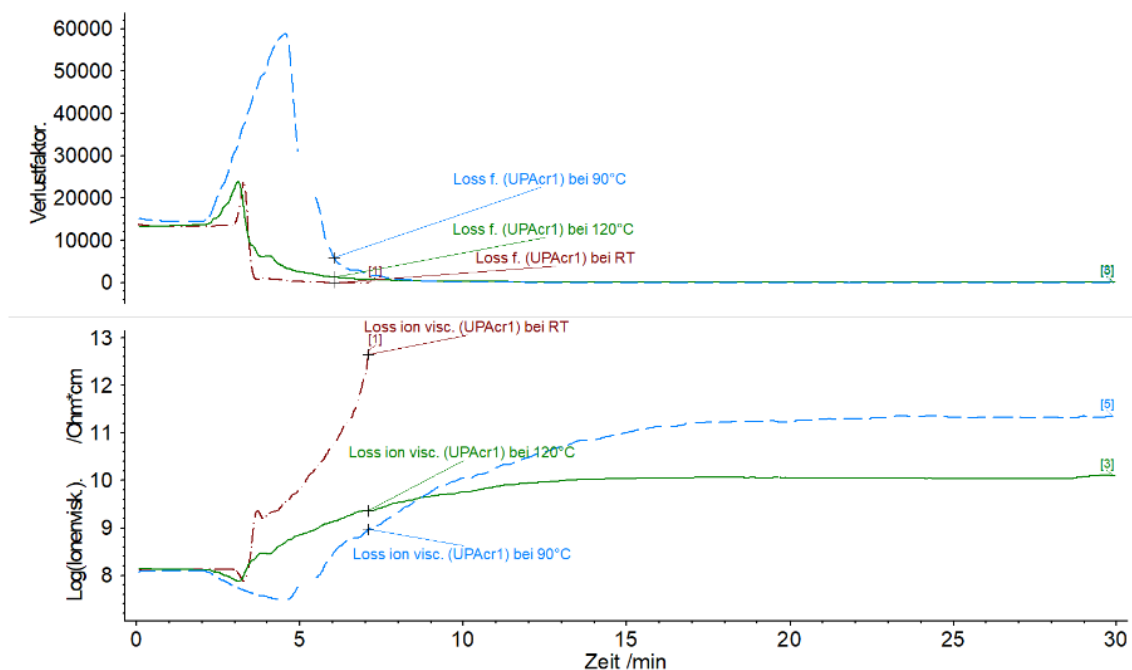


Abbildung 40: Temperaturkurve der Probe (orange). Berechneter RMI-Wert der NMR-Messung (blau) eines warm härtenden Klebstoffes (EP1). Vergrößerter Bereich des Zeitintervalls von 0 bis 20 Minuten. Temperaturvorgabe war $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Zu Beginn der Aufheizung sinkt der RMI-Wert zunächst. Dieses Verhalten ist auch in den DEA-Messungen zu erkennen, in denen die Ionenviskosität beim Aufheizen des Klebstoffes zunächst ansteigt, bevor die Vernetzung einsetzt. Dieses Verhalten lässt sich damit erklären, dass der Klebstoff mit steigender Temperatur zunächst flüssiger wird. Der Härtingsprozess des Klebstoffes setzt in etwa zum Zeitpunkt des Erreichens von $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ Temperatur in der Probekammer ein. Ab diesem Zeitpunkt steigt der RMI an.

Die mit der NMR bestimmten Aushärtekurven enthalten insgesamt vergleichbare Informationen zu den Kurven der DEA- und Rheometer-Messungen, genaue Korrelationsanalysen lagen jedoch außerhalb des Rahmens des abgeschlossenen Projektes, sind aber für zukünftige Arbeiten geplant.

UPAc1



Bei dem Klebstoff UPAc1 handelt es sich um einen UV- und wärmehärtenden Klebstoff. Verlustfaktor und Ionenviskosität, gemessen bei verschiedenen Temperaturen, sind in **Abbildung 41** **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt.

Abbildung 41: Verlustfaktor und Ionenviskosität für den Klebstoff UPAc1 bei 120°C (grün), 90°C (blau) und RT (rot) über 30 min.

Sowohl Verlustfaktor als auch Ionenviskosität bei Raumtemperatur (RT) zeigen ungewöhnliche Verläufe. Dies kann an einer Vielzahl von Ursachen liegen – von klebstoffspezifischen hin bis zu experimentellen Faktoren - weshalb diese Messung aufgrund der anomalen Daten vorzeitig abgebrochen wurde. Ein möglicher Fehler ist beispielsweise, dass der Sensor der DEA nicht korrekt mit dem Material verbunden war. Die restlichen Kurven, aufgenommen bei 90 °C und 120 °C, zeigen für die Ionenviskosität ab Minute 2 zunächst einen fallenden Verlauf. Ab diesem Zeitpunkt ist vermutlich die Proben temperatur beim Aufheizen hoch genug, um das Probenmaterial zunächst zu verflüssigen. Analog steigt der Verlustfaktor ab diesem Zeitpunkt an. Die Ionenviskosität fällt kontinuierlich bis auf ein Minimum bei 4,5 min. (90 °C) bzw. 3,1 min (120 °C) ab. Zu diesen Zeitpunkten weist der jeweilige Verlustfaktor ein Maximum auf, die Proben sind maximal verflüssigt. Nach diesen Zeitpunkten steigt die jeweilige Ionenviskosität kontinuierlich an, der Verlustfaktor fällt in einem Zeitintervall von ca. 4- 4,5 min. (90 °C) bzw. 4 min (120 °C) auf einen Wert nahe Null, wonach die Aushärtung abgeschlossen ist.

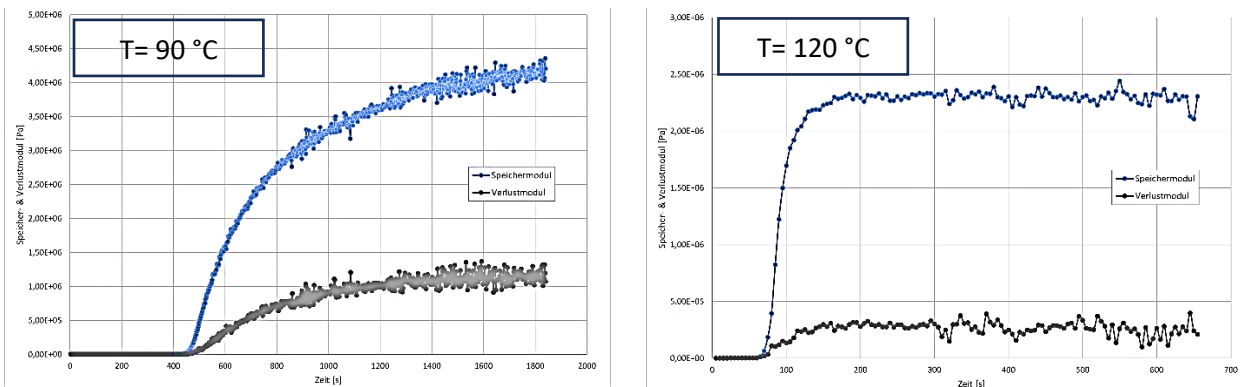


Abbildung 42: Rheometermessungen: Verlust und Speichermodul für UPAc1 bei links: 90°C und rechts: 120°C

Die Ergebnisse der Rheometermessungen von UPAc1 (Abbildung 42) bei den zwei verschiedenen Probetemperaturen (90 °C und 120 °C) zeigen mit fortschreitender Messzeit eine Erhöhung des Speicher- und Verlustmoduls, als Folge der Aushärtung des Klebstoffes. Bei der Messung bei 90°C beginnt die Aushärtung des Klebstoffes nach ca. 7-8 min., wonach eine kontinuierliche, lang andauernde Erhöhung der Module beginnt. Selbst nach 29 Minuten ist noch eine beständige Erhöhung der Module zu erkennen. Bei 120°C setzt die Aushärtung früher ein, so ist ein Anstieg der Module bereits nach ca. 70 s beobachtbar. Bereits nach 190 s erreichen Speicher- und Verlustmodul für diese Messung zudem ein Plateau, was ein Indiz für eine abgeschlossene Aushärtung ist.

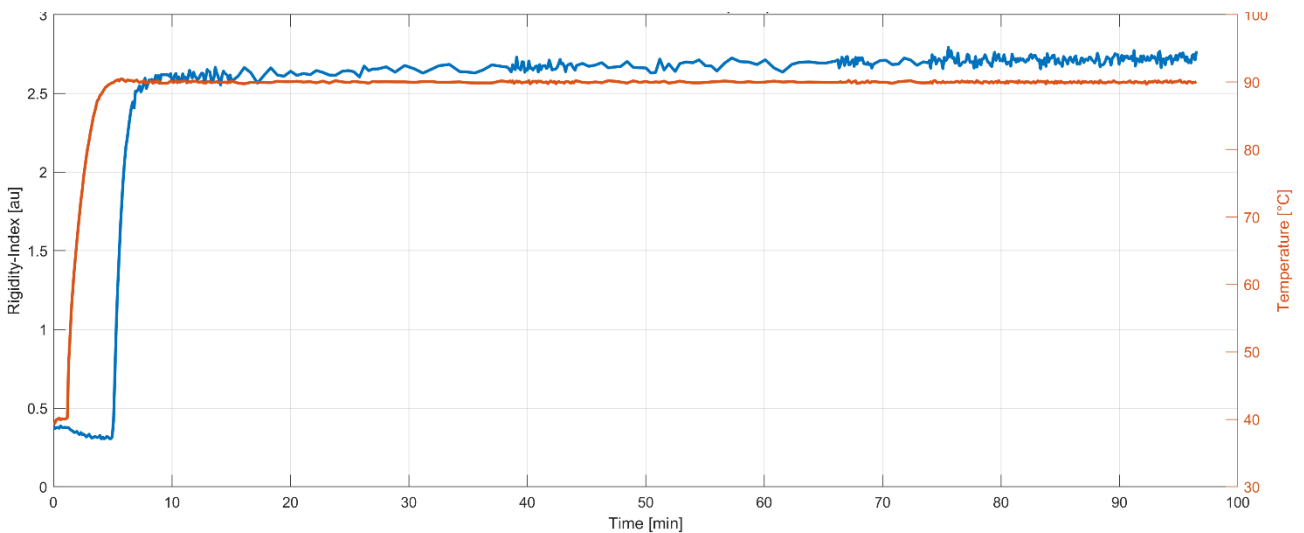


Abbildung 43: Temperaturkurve der Probe (orange) und errechneter RMI-Wert der NMR-Messung (blau) eines UV- und wärmehärtenden Klebstoffes (UPAc1). Die Messung wurde ohne UV-Beleuchtung durchgeführt.

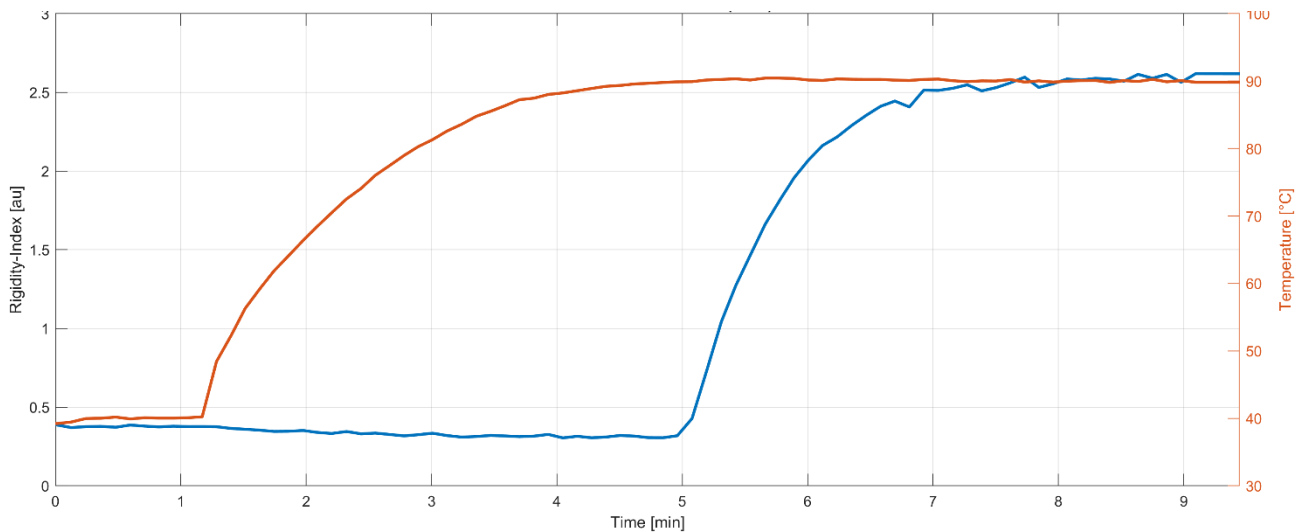


Abbildung 44: Berechneter RMI-Wert der NMR-Messung (blau) des UV- und wärmehärtenden Klebstoffes UPAc1. Die Messung wurde ohne UV-Beleuchtung durchgeführt. Die Temperaturkurve der Probe ist in orange dargestellt. Vergrößerter Bereich im Zeitintervall von 0 bis 9,5 Minuten.

Zum Vergleich der Rheometermessung mit RMI-Werten wurde eine NMR-Messung bei einer eingestellten Soll-Temperatur von 90 °C durchgeführt (Abbildung 43, Abbildung 44). Zu Beginn der Aufheizung zum Zeitpunkt von ca. 1,2 Minuten sinkt der RMI-Wert zunächst bis Minute 5, was qualitativ ähnlich zu den DEA-Messkurven ist, lediglich die Zeitintervalle sind verschieden. Nach Erreichen der eingestellten Messtemperatur von 90 °C setzt der Härteprozess des Klebstoffs ein und der RMI-Wert steigt ca. 4 Minuten an, bis er ein Plateau erreicht hat.

Für den Klebstoff UPAc1 ist die RMI-Aushärtekurve nicht direkt mit den Kurven der Rheometer-Messungen vergleichbar. Mögliche Gründe hierfür könnten verschiedene Probenmassen bei den Messungen und Aufheizraten der Geräte sein. Da bei den Rheometermessungen die Proben temperatur nicht mitgemessen wird, können die Temperaturprofile beider Messungen (NMR/Rheometer) nicht direkt miteinander verglichen werden, eine Abweichung ist möglich.

Die RMI-Kurve deckt sich jedoch qualitativ mit dem Verlauf der DEA-Kurven (initiale Verflüssigung, Aushärtung nach Erreichen einer Schwelltemperatur nach ca. 4- 4,5 min.).

Die Ergebnisse der HT-NMR bieten, verglichen mit der DEA, weniger Interpretationsspielraum und geben weniger Aussage über Prozess und Eigenschaften der Materialzustände während der Aushärteprozesse (z. B. Gelierung). HT-NMR Messungen sind dadurch jedoch einfacher zu interpretieren und weniger anfällig für Störungen. Die Aushärtekurven von Klebstoffen lassen sich somit mit der NMR über den hier vorgestellten RMI zerstörungs- und berührungsfrei messen und überwachen. Details zum Klebstoffsystem und den Reaktionen können der DEA jedoch besser entnommen werden, allerdings nur bei genügend Erfahrung und guter Versuchsdurchführung. Die NMR-Untersuchung erfordert dafür keinerlei Probenpräparation und ist zerstörungs- und berührungsfrei. Der offene Aufbau des Messsystems erlaubt es zudem die Klebstoffe mittels UV-Licht zu bestrahlen oder anderen äußeren Einflüssen wie z. B. Feuchtigkeit auszusetzen, während die Messungen durchgeführt werden. Damit sind auch Prozesse, die während des Einwirkens dieser Einflüsse auftreten, abbildbar. Weiterhin bietet die NMR die Möglichkeit die Aushärtekurven von Klebstoffen über einen beliebig langen Zeitraum, auch über Tage hinweg, zu messen. Damit lassen sich langsam härtende Klebstoffe (z.B. feucht härtende Klebstoffe) über die komplette Aushärtedauer überwachen.

4. Kristallinität

Für Thermoplaste kann die Kristallinität mittels DSC-Messungen bestimmt werden. Die Auswertung der Messsignale der HT-NMR erfordert jedoch weitere Untersuchungen, um ein geeignetes Auswerteverfahren zur Ermittlung der Kristallinität zu finden. Dies konnte im Rahmen des Projektes nicht eruiert werden, wird jedoch als potenziell machbar angesehen. Im Abschnitt zur Messung des Vernetzungsgrades wird kurz auf eine mögliche Messmethode der Kristallinität eingegangen.

5. Vernetzungsgrad

Vernetzungsgrade von Kunststoffen werden in der Industrie durch aufwändige nasschemische Methoden bestimmt. Die HT-NMR kann hier eine Alternative darstellen, indem über die gemessenen Relaxationszeiten ein Rückschluss auf den Vernetzungsgrad gezogen wird. Wie in der Beschreibung der NMR-Messmethode erklärt, resultiert eine feste Bindung der Wasserstoffkerne in der Probe in einem schnellen Abfall des Solid-Echo-Signals. Somit ist auch zu erwarten, dass das Solid-Echo-Signal von stärker vernetztem Kunststoff schneller abfällt als das von weniger stark vernetztem Material. Dies wurde an chemisch (Peroxyd) vernetzen PE-Rohrproben (PE-Xa Proben), sowie an strahlenvernetzten PA66 Proben untersucht. Die Vernetzungsgrade der Proben wurden zur Auswertung dabei vom pbA zur Verfügung gestellt.

DSC-Messungen

An den PE Proben wurden zunächst DSC- Messungen durchgeführt, deren Kurven in *Abbildung 45* dargestellt sind. Es wurde versucht eine Korrelation von bekannter Vernetzung mit den ermittelten Schmelzenthalpien durchzuführen (*Abbildung 46*).

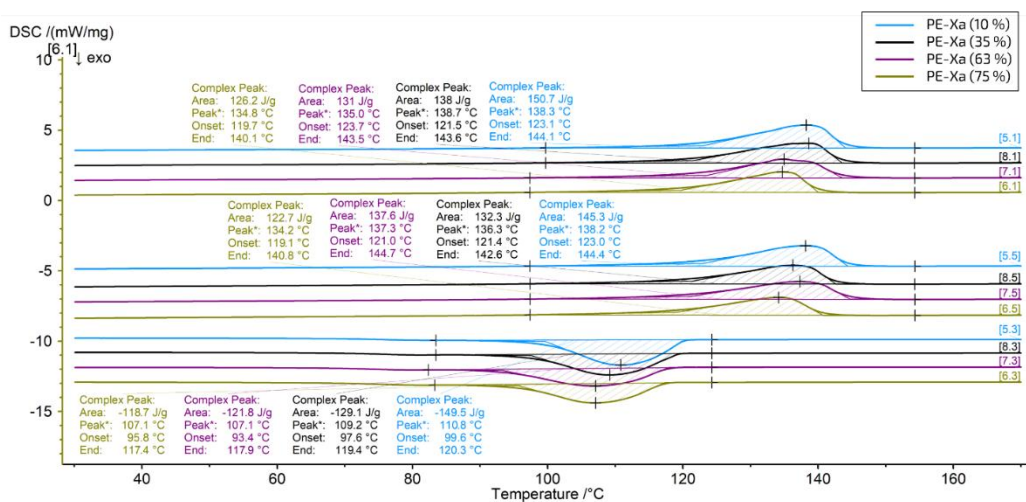


Abbildung 45: DSC-Signale der PE-Xa Rohrproben mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden (10%-75%).

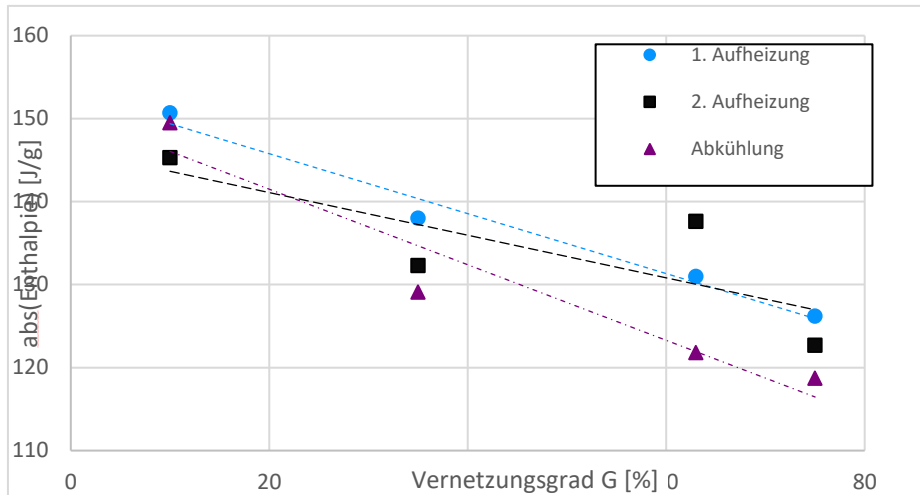


Abbildung 46: Korrelation der bekannten Vernetzungsgrade von PE-Xa Rohrproben mit den jeweiligen aus DSC-Messungen ermittelten Schmelzenthalpien der Materialien.

Ein präziser Rückschluss von der Schmelzenthalpie auf den Vernetzungsgrad ist nicht möglich.

Qualitative Auswertung der Solid-Echo Kurven

In *Abbildung 47* ist das NMR-Signal des 10% bis 75% vernetztem PE-Xa bei 40°C aufgetragen. Hier ist, entgegen der Erwartung, zu erkennen, dass das Solid-Echo-Signal des weniger stark vernetzten PE-Xa (10%, blaue Kurve) schneller abfällt als das des höher vernetzten PE-Xa (75%, violette Kurve). Es wurde vermutet, dass neben dem Vernetzungsgrad auch die Kristallinität der PE-Xa -Proben variiert, was beim chemischen Vernetzungsprozess möglich ist, da die chemische Vernetzung direkt in der Schmelze stattfindet, wodurch beim Abkühlen die Kristallinität des Materials beeinflusst wird. Daher wurde eine zweite HT-NMR Messreihe bei einer Temperatur von 290°C durchgeführt, welche über dem Schmelzpunkt der PE-Xa-Proben liegt. Diese ist in *Abbildung 48* dargestellt. Ohne den Einfluss der Kristallinität tritt der erwartete Kurvenverlauf (Schnellerer Signalabfall bei höherer Probenvernetzung) auf.

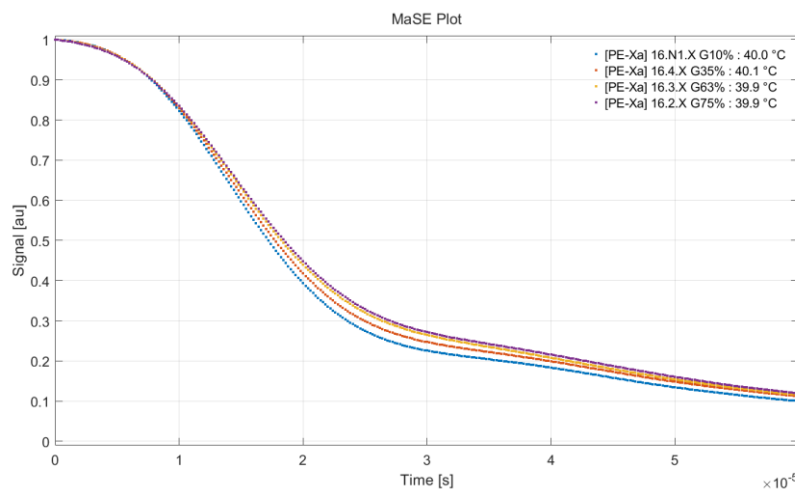


Abbildung 47: Solid-Echo-Kurven für unterschiedlich stark chemisch vernetzte (10% - 75%) PE-Xa-Proben bei einer Temperatur von 40°C.

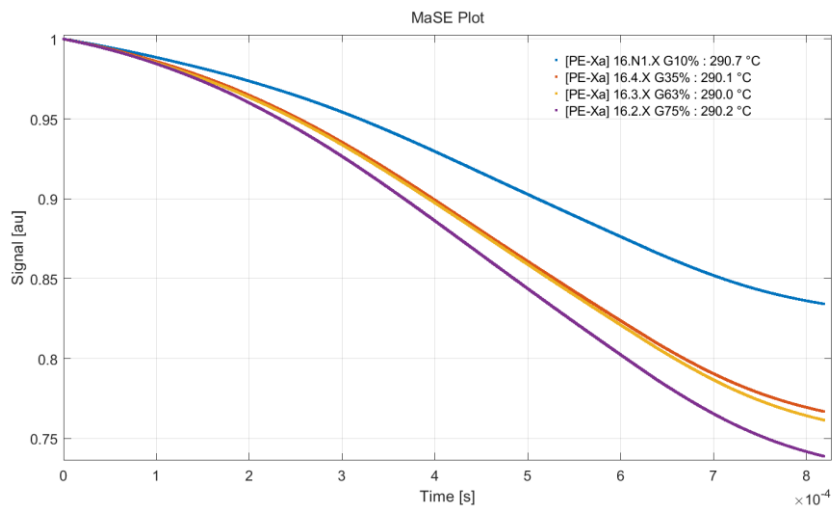


Abbildung 48: Solid-Echo-Kurven für unterschiedlich stark chemisch vernetzte (10% - 75%) PE-Xa-Proben bei einer Temperatur von 290°C.

Betrachtet man die Solid-Echo-Kurven des strahlenvernetztem PA66 bei 40°C (Abbildung 49), entsprechen die Relaxationskurven dem erwarteten Verlauf. Da die strahlenvernetzten Proben erst nach Herstellung nachträglich vernetzt wurden, ist davon auszugehen, dass die Kristallinität aller Proben identisch ist, wodurch diese im Vergleich keinen Einfluss auf die Signalverläufe hat.

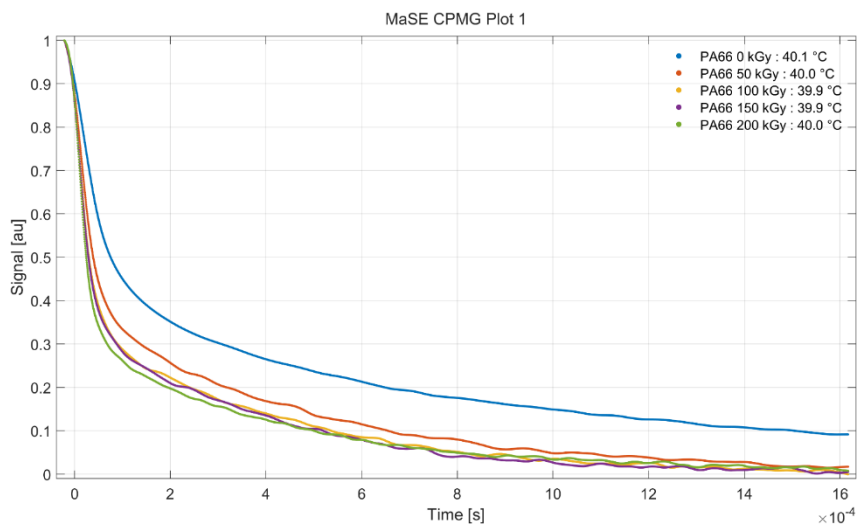


Abbildung 49: Solid-Echo-Kurven für unterschiedlich stark strahlenvernetztes PA66 (0kGy - 200kGy) bei einer Temperatur von 40°C.

Quantitative Bestimmung des Vernetzungsgrades

An PE-Xa-Proben mit drei bekannten Vernetzungsgraden (67 %, 77 %, 88 %) wurde eine grobe Kalibrierung durchgeführt und damit eine quantitative Vernetzungsgradbestimmung mittels NMR durchgeführt (Abbildung 50).

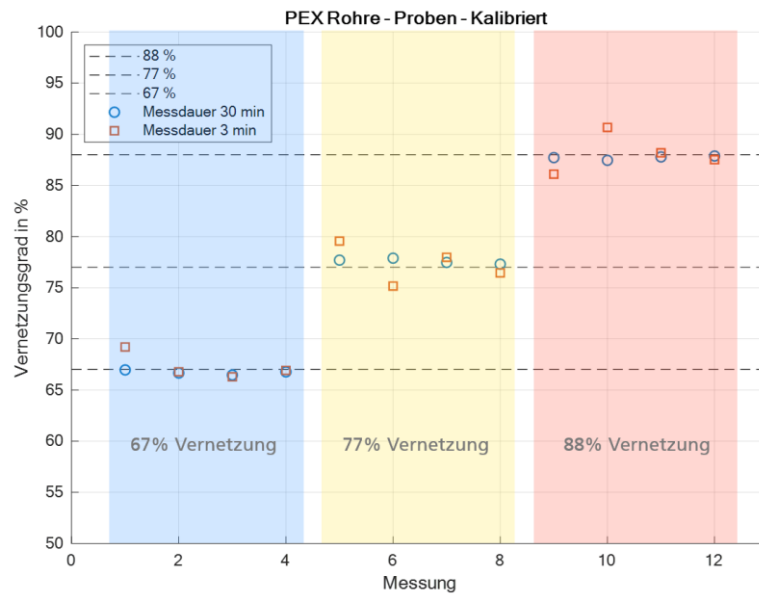


Abbildung 50: Vernetzungsgradmessungen an PE-Xa-Proben nach Kalibrierung auf drei Referenzmessungen.
 Blaue Kreise: NMR-Messung mit vielen Mittelungen – Messdauer 30 Minuten.
 Orangene Rechtecke: NMR-Messung mit wenigen Mittelungen – Messdauer 3 Minuten.

Für die vorliegenden PE-Xa Proben ließen sich die Vernetzungsgrade mittels NMR-Messung sehr gut bestimmen.

Für die strahlenvernetzten PA66 Proben, wurde die Möglichkeit untersucht, über berechnete RMI Werte Rückschlüsse auf den Vernetzungsgrad zu ziehen. Die gemessenen RMI-Daten sind in *Abbildung 51* und in Vergrößerung in *Abbildung 52* dargestellt.

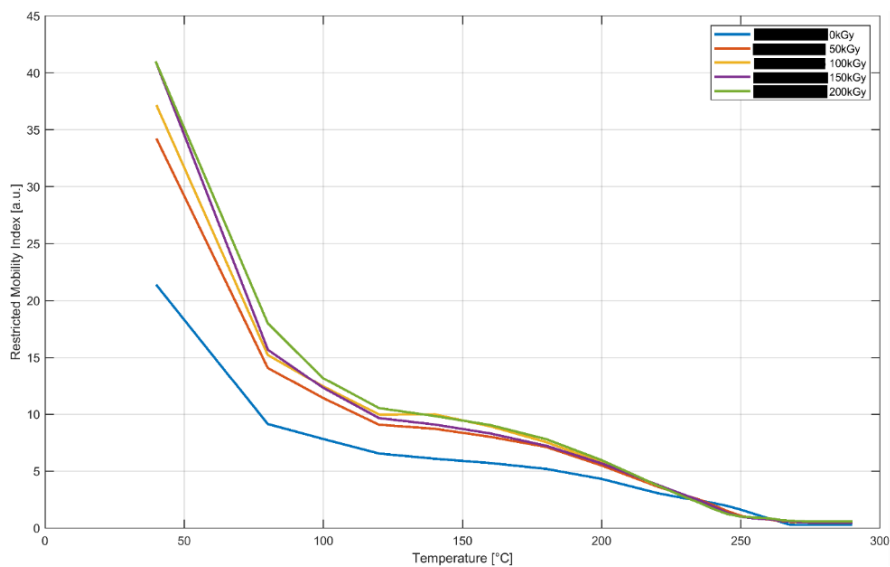


Abbildung 51: RMI-Kurven (ohne Normierung auf den RMI-Wert bei 40°C) der unterschiedlich stark strahlenvernetzten PA66 Proben (Strahlendosis: 0kGy - 200kGy)

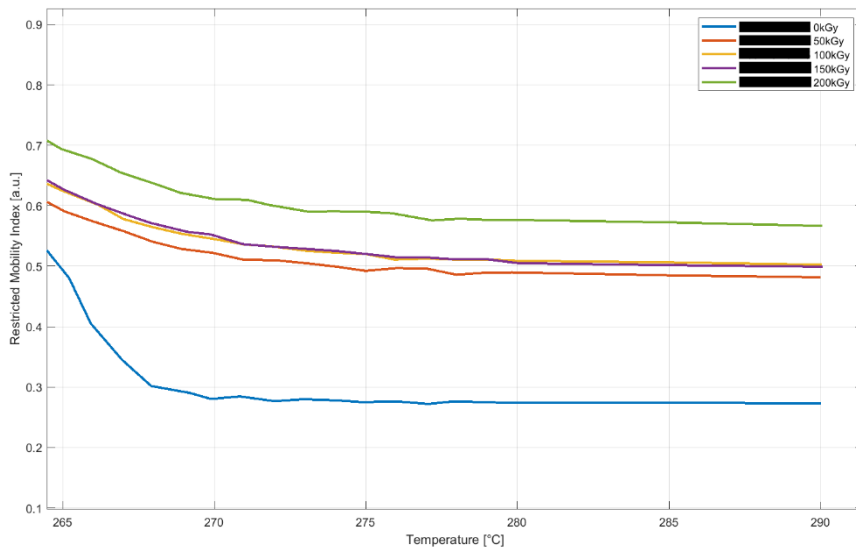


Abbildung 52: Zoom in den Bereich von 265°C bis 290°C der RMI-Kurven (ohne Normierung auf den RMI-Wert bei 40°C) der unterschiedlich stark strahlenvernetzten PA66 Proben (Strahlendosis: 0kGy - 200kGy).

Die RMI-Kurven zeigen eine nach Vernetzungsgrad trennbare Verlaufsordnung. Jedoch ist zu beachten, dass die RMI-Kurve für Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur des Kunststoffes, neben dem Vernetzungsgrad zusätzlich durch den Kristallinitätsgrad stark beeinflusst wird. Zur Vernetzungsgradbestimmung muss daher der RMI-Wert des aufgeschmolzenen Kunststoffes (ab ca. 270 °C) herangezogen werden. Leider standen keine bezüglich des Vernetzungsgrades quantitativ charakterisierten Proben zur Verfügung, wodurch eine direkte Kalibrierung nicht möglich war. Dennoch ist auch für strahlenvernetzte Kunststoffe das Potenzial zur Vernetzungsgradbestimmung mit dem HT-NMR Messverfahren erkennbar.

Über den Vernetzungsgrad hinaus sollte nach einer Kalibrierung auch die Bestimmung von Kristallinität möglich sein: Der Verlauf der temperaturabhängigen RMI-Kurve unterhalb des Schmelzpunktes wird von Vernetzungsgrad und Kristallinität beeinflusst. Durch eine Kalibrierung der Messung mit Proben bekannten Vernetzungsgrades sollte daher für weitere Proben eines Kunststofftyps die Kristallinität bestimmbar sein.

Zusammengefasst zeigt die HT-NMR großes Potenzial zur unkomplizierten schnellen Bestimmung von Vernetzungsgraden. Um den kompletten Bereich der Vernetzung abzudecken und auch die Robustheit dieses Verfahrens abschätzen zu können, müssen in weiteren Arbeiten jedoch mehr und unterschiedlich stark vernetzte Proben vermessen werden, um ein abschließendes Urteil zu fällen. Diese Arbeiten sollten auch durch eine präzise Referenzanalytik (z. B. nasschemische Verfahren) zur Bestimmung von Vernetzungsgraden begleitet werden.

6. Feuchtegehalt

Die Feuchtigkeit von Materialien kann durch DSC-Messungen bestimmt werden, was jedoch schwierig ist, da aufgrund der geringen eingesetzten Probenmenge und dem dadurch bedingten geringen enthaltenen absoluten Anteil an Feuchtigkeit das Wärmestromsignal einer feuchten Probe nur wenig von einer trockenen Referenz abweicht. Feuchtigkeitsmessungen erfordern bei der Auswertung von DSC-Kurven daher ein geschultes Auge. Um zu testen ob die HT-NMR hier Vorteile bietet, wurde versucht an einer PA6-Probe den Feuchtegehalt mit dem Verfahren zu bestimmen. Dazu wurde die Probe über mehrere Tage in ein Wasserbad gegeben, um sie vollständig mit Wasser zu sättigen. Eine zweite Probe wurde für den gleichen Zeitraum in

einen Behälter mit Trockenperlen gegeben, um das PA6 möglichst gut zu trocknen und eine trockene Referenzprobe zu erhalten.

An den beiden Proben wurden die T_2 -Relaxationskurven mittels einer CPMG-Sequenz gemessen (Abbildung 53).

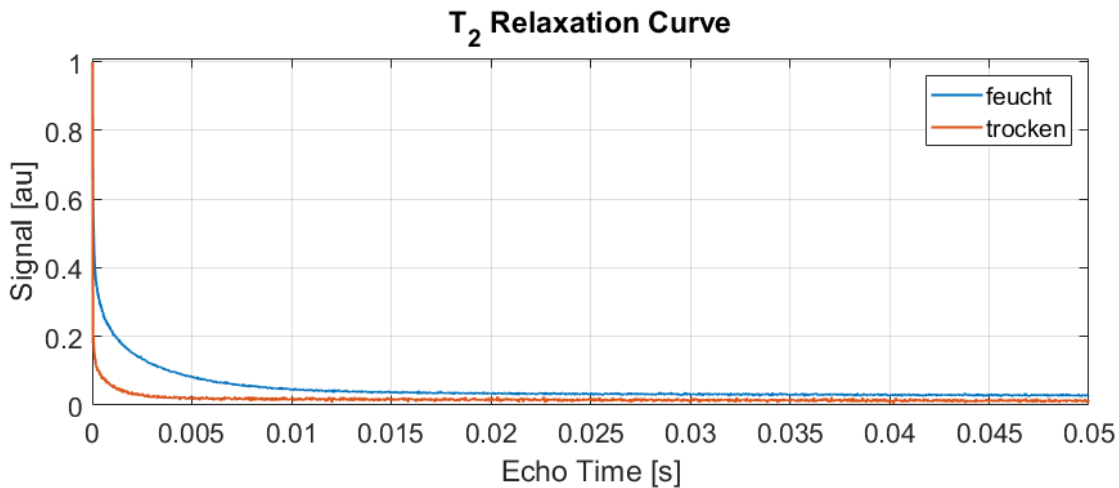


Abbildung 53: T_2 -Relaxationszeitkurven einer trockenen PA6-Probe (orange) und einer feuchten PA6-Probe (blau).

Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Relaxationszeitkurven der trockenen und der feuchten Probe zu erkennen. Mit der Inversen-Laplace-Transformation lassen sich die Relaxationszeit-Spektren der T_2 -Kurven berechnen (Abbildung 54). An diesen Spektren kann der Anteil des Wassers an der Fläche unter der Kurve abgelesen und nach Kalibrierung absolut quantifiziert werden.

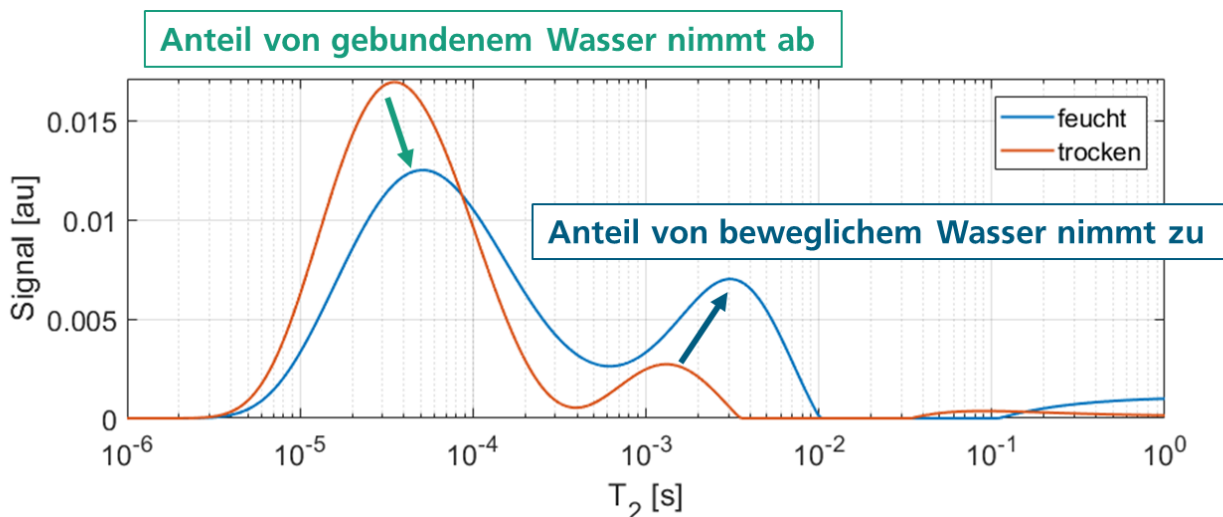


Abbildung 54: T_2 -Relaxationszeit-Spektren einer trockenen PA6-Probe (orange) und einer feuchten PA6-Probe (blau).

7. Unterscheidung firmenspezifischer Materialien mit gleichem Polymertypus

Am Beispiel des Polymers PA 66 wurde untersucht, ob mittels der HT-NMR Unterschiede in den RMI-Kurven eines Kunststofftyps von verschiedenen Herstellern detektiert werden können.

Es wurden PA 66 Varianten von vier verschiedenen Herstellern untersucht (Abbildung 55, Abbildung 56, Abbildung 57, Abbildung 58).

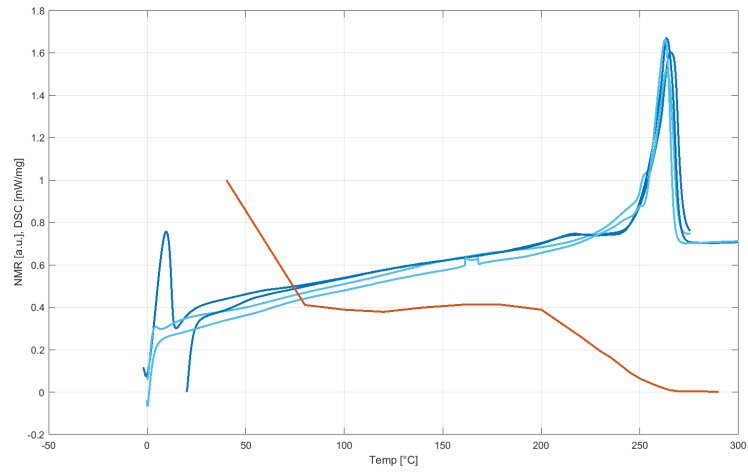


Abbildung 55: Darstellung der RMI-Kurve (orange) und der DSC-Kurven (dunkelblau: 1. Durchlauf, hellblau: 2. Durchlauf), PA 66 Hersteller A

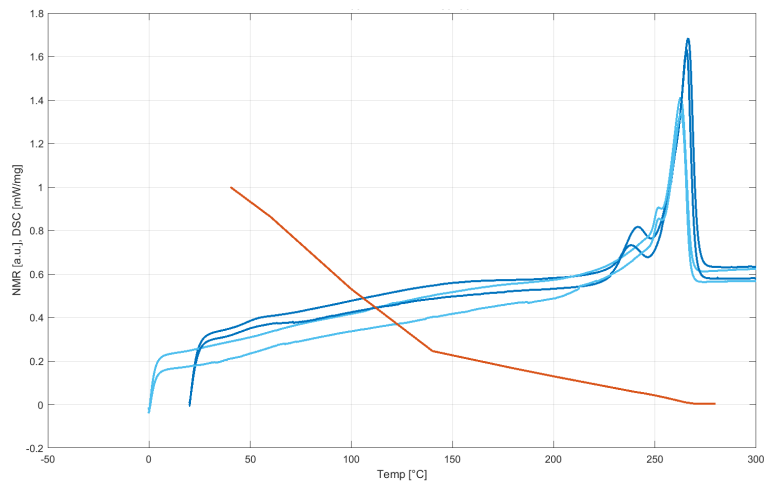


Abbildung 56: Darstellung der RMI-Kurve (orange) und der DSC-Kurven (dunkelblau: 1. Durchlauf, hellblau: 2. Durchlauf), PA 66 Hersteller B

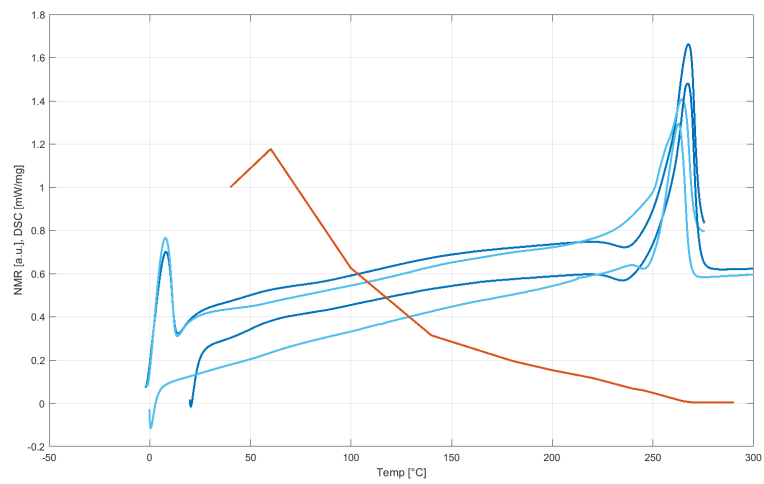


Abbildung 57: Darstellung der RMI-Kurve (orange) und der DSC-Kurven (dunkelblau: 1. Durchlauf, hellblau: 2. Durchlauf), PA 66 Hersteller C

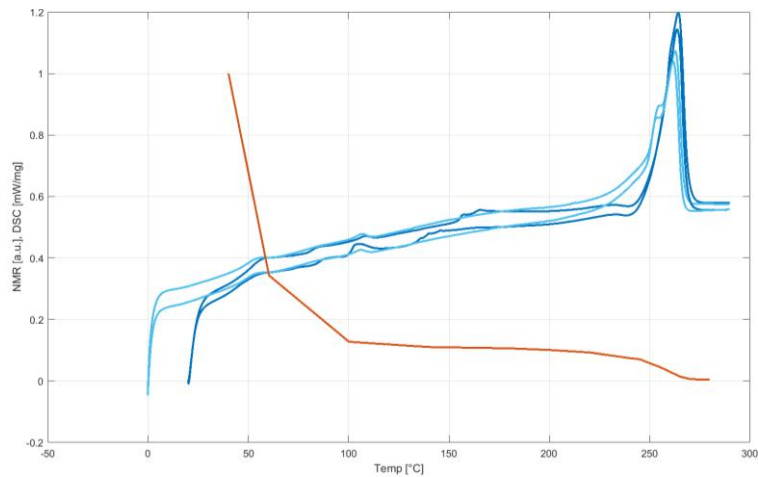


Abbildung 58: Darstellung der RMI-Kurve (orange) und der DSC-Kurven (dunkelblau: 1. Durchlauf, hellblau: 2. Durchlauf), PA 66 Hersteller D

An den RMI-Kurven ist zu erkennen, dass es deutliche Unterschiede im Kurvenverlauf zwischen den Herstellern gibt, obwohl die Schmelztemperatur bei allen PA 66 Kunststoffen vergleichbar ist. Es ist somit möglich die RMI-Kurven zur Unterscheidung verschiedener Ausführungen eines Kunststofftyps zu verwenden.

Arbeitspaket 7: Validierung der Auswertemodelle und Materialdatenbankerstellung [bearbeitet durch FE1(SKZ) und FE2 (Fraunhofer)] (03.06.2024 – 03.12.2024 + 6 Monate)

Zielsetzung und Hintergrund

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes erfolgte die Überprüfung der Übertragbarkeit der erarbeiteten Auswertemethoden auf „fremde“ aber artgleiche Kunststoffmaterialien. Hierzu wurden in Abstimmung mit dem pbA jeweils zwei geeignete technische Thermoplaste und Duroplaste ausgewählt und Proben beschafft bzw. hergestellt. Diese wurden mittels HT-NMR als Blindversuch ohne Kenntnis der Referenzergebnisse gemessen und die in AP6 entwickelten Auswertemodelle zur Charakterisierung angewendet. Die Tests in diesem Arbeitspaket wurden im Technikum des SKZ durchgeführt, um die Robustheit des Systems gegen äußere Einflüsse (Metall und elektromagnetische Strahlung in der unmittelbaren Messumgebung, Umgebungstemperatur, Vibrationen, Staub etc.) abzuschätzen.

Weiterhin erarbeitete das SKZ mit Unterstützung von Fraunhofer anhand der Wünsche und Bedürfnisse der Mitglieder des pbA ein Datenbanksystem für die mit der HT-NMR gemessenen Materialdaten. In dieser Datenbank können die verschiedenen Ergebnisse der HT-NMR- und Referenzmessungen sowie die verschiedenen Auswertemodelle und ggf. die Auswerteschritte integriert werden.

Ergebnisse

Das HT-NMR System wurde erfolgreich während zwei pbA-Sitzungen vor Ort in den Räumen des SKZ aufgebaut und in Betrieb genommen. Die Ausschussmitglieder konnten mitgebrachte Proben untersuchen und

die Ergebnisse der Auswertung vergleichen. Die vor Ort erzielten Messergebnisse sind im Rahmen der Messgenauigkeit die gleichen, wie die unter Laborbedingungen am Fraunhofer erzielten Ergebnisse.

Durch die in diesem Projekt implementierte eigenständige Kalibrierung des Messsystems (Messfrequenz, Magnet-Homogenität, Pulskalibrierung) ist das HT-NMR-System sehr stabil gegenüber externen Einflüssen.

ERSTELLUNG EINER DATENBANK

Im Rahmen des Projektes wurden alle generierten Daten tabellarisch zur weiteren Verwendung festgehalten. Zusammen mit weiteren Daten werden sie als Teil der Datenbank für Arbeitspaket 7 genutzt und sind im Anhang zusammengefasst.

Arbeitspaket 8: Parameter- und Modelloptimierung [bearbeitet durch FE1 und FE2 (Fraunhofer)] (02.12.2024 – 28.02.2025 + 6 Monate)

Zielsetzung und Hintergrund

Auf Basis der Ergebnisse aus Arbeitspaket 7 erfolgt eine Bewertung der Leistungsfähigkeit des Demonstrators im Vergleich mit den im Projektrahmen verwendeten Referenzverfahren. Insbesondere die technischen Aspekte der Genauigkeit bzw. Sensitivität und Reproduzierbarkeit aber auch die Wirtschaftlichkeit der HT-NMR-Messungen (Zeit- und Kostenaufwand pro Messung) stehen dabei im Fokus. Es wurden Vorschläge für eine Optimierung des Systemdesigns (Magnete, Prüfkopf, Elektronik, Software) unter den Aspekten der Sicherheit (Magnetfeld), Zuverlässigkeit und Leistungsfähigkeit erarbeitet. Diese können nach Abschluss des Forschungsvorhabens als Hilfestellung für die Weiterentwicklung bestehender NMR-Systeme für Hochtemperaturanwendungen durch Messgerätehersteller dienen.

Ergebnisse

Basierend auf den im Projekt gewonnenen Erkenntnissen wurde eine Tabelle zur Gegenüberstellung verschiedener Messverfahren mit der HT-NMR erstellt (Tabelle 4):

Tabelle 4 Gegenüberstellung der Anwendbarkeit verschiedener Messverfahren

Messverfahren		Messverfahren				HT-NMR
		DSC	Rheo- logische Prüfung	DEA (Labor bzw. Prozess)	Benchtop-NMR	
Kenngröße						
(Mittlere) Systemkosten in Tsd. EUR		65	40	40	65	65*
Probenpräparation nötig		Ja	Ja	Ja/Nein	Nein	Ja/Nein
Schwierigkeit Handhabung		–	o	o	+	+
Untersuchte Materialmenge		Wenige mg	Einige g	wenige g	Einige g	Einige g
Messdauer		Min. – Std.	Min. – Std.	Sek. – Min.	Sek. – Min.	Sek. – Min.
Messungen bei 300 °C		+	o	o	–	+
Aus- sage	Materialbestandteile	–	–	–	+	+
	Schmelzprozesse	+	–	+	o	+

Aushärteprozesse	+	+	+	+	+
Kristallinität	+	-	-	+	+**
Vernetzungsgrad PE-X	o	-	o	+	+
Feuchte	-	-	-	o	+
Polymerabbau	+	-	o	o	+**

Legende: + = einfach / kurz / gut, o = mäßig / mittel, - = aufwändig / lang / schlecht,
* = erwartet und im Rahmen des Vorhabens zu überprüfen
** = erwartet, im Rahmen eines Folgevorbahens zu überprüfen

Es konnten so gut wie alle Hypothesen bzgl. Bestimmbarkeit von Kenngrößen aus dem Antrag bestätigt werden. Die Bestimmung von Kristallinität über die HT-NMR erfordert jedoch zukünftig tiefergehende Analysen, ebenso die Bestimmung von Polymerabbau, welcher nicht im Rahmen des Projektes analysiert werden konnte. Im Angesicht wachsender Recyclingansprüche ist die Nachfrage und Notwendigkeit eines Messsystems zur Bestimmung des Polymerabbaus und der Qualität von Rezyklaten jedoch enorm. Der Forschungsbedarf in diesem Bereich wird auch seitens der wirtschaftlichen Teilnehmer als hoch angesehen.

Zur Beantwortung der Frage, ob eine HT-NMR Messung schneller und vergleichbar genau ist, wie eine DSC lässt sich sagen, dass die HT-NMR nicht schneller ist aber bei manchen Fragestellungen eine genauere Aussage geben kann: So erfordert die Ermittlung der Glasübergangstemperatur aus DSC-Daten eine langwierige Auswertung, während die Auswertung von HT-NMR-Daten vergleichsweise einfach durchzuführen ist. Bei manchen Fragestellungen z. B. dem Vernetzungsgrad von PE-X können mit der HT-NMR Aussagen getroffen werden, die über die DSC nicht direkt ermittelbar sind.

Die Messsequenzen und -parameter wurden im Laufe des Projektes ständig optimiert. Wie in den vorherigen Arbeitspaketen herausgearbeitet wurde, stellt sich die MaSE-CPMG als optimale Messsequenz heraus. Sie liefert stabile, reproduzierbare und genaue Messergebnisse in der kürzesten Messdauer und tastet dabei den kompletten Signalverlauf der schnell abfallenden Signalkurven von Kunststoffen zeitlich dicht ab, so dass alle Einflüsse auf die für dieses Projekt relevanten Kenngrößen (Materialbestandteile, Schmelzprozesse, Aushärteprozesse, Kristallinität, Vernetzungsgrad von PE-X oder Feuchtigkeitsgehalt) auf das NMR-Signal erfasst werden können.

Insgesamt bietet die HT-NMR Zugang zu Materialkenngrößen, die üblicherweise von drei Messsystem, der DSC, DEA und dem Rheometer, erfasst werden. Zwar misst die HT-NMR nicht alle Daten, die die anderen Messgeräte liefern können, aber für einige Messaufgaben ist es möglich, dass die HT-NMR einen Ersatz für diese drei Messmodalitäten in einem Gerät bieten kann.

Um die Betriebskosten der HT-NMR weiter zu verringern ist es sinnvoll den Durchmesser der Probenöffnung zukünftig auf ein Standardmaß von 10 mm zu erhöhen. Damit sind keine teuren, speziell gefertigten Glas-Probenröhrchen mehr nötig und es können günstige Standardröhrchen verwendet werden. Zudem wird mit einer Vergrößerung des Probenvolumens die Amplitude des NMR-Signals erhöht, da das NMR-Signal proportional zur Probenmenge ist. Damit kann die Anzahl der Mittelungen reduziert werden, die nötig sind, um eine ausreichende Signalstärke für eine stabile Auswertung zu erhalten. D.h. die Messdauer kann hierdurch weiter reduziert werden.

Beim Aufheizen der Kunststoffe deutlich über deren Schmelztemperatur bzw. der spezifizierten maximalen Temperatur kommt es zu Reaktionen mit dem umgebenden Luftsauerstoff. Dies führt zu einer Materialveränderung, zumindest an der Oberfläche der Proben. Um einen möglichen Einfluss einer solchen Reaktion auf das NMR-Signal auszuschließen, ist es möglich das Probenröhrchen mit einem Schutzgas zu fluten und luftdicht zu verschließen, bevor die Temperaturzyklen durchfahren werden.

Beim Aufbau des NMR-Magneten, speziell im Bereich um das Probenvolumen, sollte darauf geachtet werden möglichst keine Kunst- oder Klebstoffe zu verwenden, die in der NMR ein Signal liefern. Es können beim Aufheizen auf hohe Temperaturen selbst kleine Mengen an Kunststoff, die sonst bei Raumtemperatur für die NMR „unsichtbar“ sind, ein Signal erzeugen welches das Messsignal der Probe beeinflussen kann.

Die maximal erreichbare Temperatur im Probenraum sollte idealerweise auf über 400°C erhöht werden. Damit wären nahezu alle technischen Kunststoffe mit diesem System messbar. Erste Vorversuche mit der Temperiereinheit ohne Magnet bis Temperaturen von 450°C wurden schon erfolgreich durchgeführt.

Arbeitspaket 9: Ergebnistransfer und Dokumentation

Zielsetzung und Hintergrund

Über die vollständige Projektlaufzeit hinweg erfolgte eine kontinuierliche Dokumentation aller Ergebnisse. Zudem beinhaltete das Arbeitspaket die Umsetzung der geplanten Maßnahmen zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft, u. a. durch regelmäßige Information des pbA und Veröffentlichungen. Auch wurde das Messsystem Vertretern des pbA in Workshops präsentiert, um Verwertungsmöglichkeiten für die Ergebnisse und Maßnahmen für deren Überführung in Richtlinien und Normen zu diskutieren. Weiterhin wurden im Rahmen des AP die Zwischenberichte sowie der Abschlussbericht verfasst. In Form von Handlungsempfehlungen für den Einsatz der HT-NMR zur Kunststoffanalytik wurden die Forschungsergebnisse für die Nutzung durch Unternehmen aufbereitet. Dies dient als Grundlage für die Erstellung bzw. Erweiterung von Richtlinien bzw. Normen nach Projektende.

Ergebnisse

Es wurden verschiedene Transfermaßnahmen durchgeführt. Für eine Übernahme des Messverfahrens in Normen und Richtlinien wird weiterer Forschungsbedarf gesehen. Die Handlungsempfehlungen für die Wirtschaft wurden im Rahmen von zwei Workshops vermittelt.

2 Zusammenfassung

Im Rahmen der Untersuchung wurden sowohl Technische- als auch Standard-Thermoplaste erfolgreich mittels HT-NMR bei Temperaturen bis 300°C vermessen, wobei der Basispolymertyp, die Schmelztemperatur und die Glasübergangstemperatur bestimmt werden konnten. Es war ebenso möglich, Polymere verschiedener Hersteller mittels HT-NMR zu unterscheiden. Die Anwendung der HT-NMR bei der Qualitätskontrolle und Wareneingangsanalyse kann KMU und andere Unternehmen daher beim Lieferkettengesetz und Recycling unterstützen. Im durchgeführten Projekt wurde das Gerät mit einer maximalen Proben temperatur von 300°C geplant. Daher konnten keine Messungen an Hochleistungsthermoplasten vorgenommen werden, welche eine höhere Proben temperatur erfordern. Erste Vorversuche um die Proben temperatur auf bis zu 450°C zu erhöhen sind jedoch vielversprechend. Damit sollten nahezu alle Hochleistungsthermoplaste untersucht werden können.

Über die genannten Arbeiten hinaus, wurden weitere Versuche durchgeführt, um testweise weitere Materialeigenschaften zu bestimmen:

Es wurden Polymerblends analysiert mit dem Ziel der Identifikation des Blendtyps. Dies war nur mittels Vergleich mit einer Referenzmaterialmessung möglich. Eine Identifizierung der einzelnen Blendbestandteile ohne Referenzprobe gelingt mit den aktuellen Auswerte- und Messmodi noch nicht.

Auch die Aushärtung von Klebstoffen (1K-Systeme, Epoxyklebstoffe, Acrylate und Urethanklebstoffe) wurde untersucht.

In Absprache mit dem pbA wurden zudem der Glasfaseranteil von Thermoplasten, Feuchtegehalt, Vernetzungsgrad und Kristallinität mittels HT-NMR untersucht.

Mithilfe der HT-NMR konnte der Feuchtegehalt erfolgreich und genauer als mittels DSC analysiert werden.

Darüber hinaus wurden Messungen an vernetzten Kunststoffen durchgeführt, um den Vernetzungsgrad zu bestimmen. Die Bestimmung der Vernetzungsgrades ist mittels HT-NMR, nach einer Kalibrierung mit Referenzmaterialien, möglich und weitgehend genau – sogar die Vernetzungsmethode konnte identifiziert werden (Strahlenvernetzt oder chemisch vernetzt). Üblicherweise wird der Vernetzungsgrad nasschemisch bestimmt, was die Arbeit mit giftigen Chemikalien (wie Toluol), Zeit und ein vollausgestattetes Labor erfordert. Insbesondere für KMU wäre die deutlich einfachere Vernetzungsgradbestimmung mit der HT-NMR eine große Erleichterung. Allerdings ist diese Messmethode noch nicht in das Normenregelwerk eingeflossen.

Für Thermoplaste kann der Kristallinitätsgrad mittels HT-NMR bestimmt werden, jedoch existiert noch kein adäquates Rechenmodell zur quantitativen Bestimmung desselben. Die Bestimmung der Kristallinität mittels DSC ist eine Standardmethode, erfordert jedoch die manuelle Auswertung der Spektren.

Seitens des pbA wurde angeregt, dass eine Bestimmung des Comonomeranteils von Kunststoffen interessant und für die Verarbeiter relevant wäre, jedoch ist dessen Analyse nicht trivial, sodass dies nicht im Rahmen des Projektes analysiert werden konnte. Der Comonomeranteil wird üblicherweise über eine Gelpermeationschromatographie analysiert, welche ebenfalls entsprechender Ausstattung und Labore bedarf. Gelingt die Comonomeranalyse mittels HT-NMR würden KMU und anderen Unternehmen eine einfach zugängliche Methode bereitstehen. Es wird hier weiterer Forschungsbedarf gesehen.

Der Glasfaseranteil kann über die Signalstärke der HT-NMR-Messung abgeleitet werden, da Glasfasern in der NMR kein Signal liefern. Es konnte festgestellt werden, dass ein erhöhter Glasfaseranteil mit einer Reduktion des NMR-Signals bei gleichem Volumen der Probe einhergeht.

Im Folgenden werden die technischen Vorteile der HT-NMR gegenüber den Referenzanalytik-Methoden DEA, DSC und Rheometer dargelegt.

Verglichen mit den angewendeten Referenzmethoden ist ein berührungsloses, zerstörungsfreies messen möglich, welches z. B. die Anwendung der HT-NMR als Inline-Analyse für die Extrusion ermöglichen würde (Bautechnisch kann ein Extrusionsstrang während der Extrusion durch das Messgerät durchgeführt werden). Durch die Messung größerer Probenmengen ist die Probenpräparation verglichen mit der DSC einfacher und die Messgenauigkeit höher, da ein größeres Lot gewählt werden kann. Die Messdaten sind verglichen mit DEA-Messungen und DSC-Messungen einfach zu interpretieren. Schließlich ist es möglich, die Schmelztemperatur, die Glasübergangstemperatur, den Vernetzungsgrad, Aushärtekurven und den Feuchtigkeitsgehalt mit einem Messgerät zu messen, statt wie bisher eine Kombination vieler Messgeräte zu verwenden.

Das vorgestellte NMR-System repräsentiert eine Innovation, da es als erstes NMR-Tisch-System weltweit Messungen von bis zu 300 °C ermöglicht. Das Gerät ermöglicht die Erfassung von Messdaten, die ansonsten nur durch den Einsatz von drei handelsüblichen Messsystemen (DSC, DEA, Rheometer) zu erheben wären.

Die HT-NMR weist demnach diverse Vorteile gegenüber den Einzelmessverfahren auf und kann bei Materialherstellern, Verarbeitern und Recyclern sowie bei Prüfdienstleistern gewinnbringend eingesetzt werden.

Ausblick

Im Rahmen der ersten Versuche war eine genaue Bestimmung des Vernetzungsgrades möglich. Basierend auf der hohen Nachfrage im pbA ist das Interesse an dieser Messung sehr hoch. Es wird daher hoher Forschungsbedarf bei der genaueren Bestimmung des Vernetzungsgrades gesehen. Eine Bestimmung des Vernetzungsgrades mit einer Ungenauigkeit von maximal 2 % wird von seitens des pbA als zielführend erachtet, was bislang selbst mit nasschemischen Verfahren noch nicht erreicht wird.

Ebenso wäre die Anwendung von HT-NMR als Inline-Messtechnik für Kunststoffschmelzen denkbar, wobei die berührungslose Messtechnik und der Geräteaufbau im Mittelpunkt der Analyse stehen. Ziel dieser Untersuchung ist es, die Möglichkeiten und Herausforderungen solcher Verfahren zu erörtern und ihre Anwendbarkeit in verschiedenen Kontexten zu evaluieren. In diesem Zuge könnte auch die Anwendung des HT-NMR für höhere Temperaturen bis 450°C adressiert werden, um den Anwendungsbereich der HT-NMR für Thermoplaste zu maximieren.

Ein ebenso spannendes Feld ist die Analyse von Duroplasten mittels HT-NMR, da die Analyse mittels DEA viel Erfahrung, eine sehr strickte Probenpräparation sowie präzise Versuchsdurchführung erfordert (z.B. sind die DEA-Messungen stoßempfindlich; was in einem Laborumfeld problematisch sein kann). Hier könnte neben der Analyse von Klebstoffen auch die Analyse von Composites sehr interessant sein, da die typische Qualitätskontrolle von Harzsystemen erst nach der Aushärtung und Temperung (ein Prozess von mehreren Tagen) stichprobenartig und durch Analyse mittels DSC erfolgt. Hierfür muss aus dem gefertigten Bauteil eine Stichprobe entnommen werden. Das Gelingen der Aushärtung bleibt bis zum Zeitpunkt der Analyse weitgehend eine Blackbox, bei der sich auf Datenblätter der Hersteller und Gefühl der Mitarbeiter verlassen wird. Daher sind in dieser Branche die Vorbehalte gegen biobasierte Materialien meist groß, da diese, basierend auf ihren

Rohstoffen, abweichende Qualität haben. Das kann mit üblichen Messmethoden nicht immer erkannt werden, was zu Fehlproduktion führt, wenn die Mitarbeiter sich mit den Materialien wenig auskennen.

3 Literatur

- [1] Maus, A., Hertlein, C., & Saalwächter, K. (2006). A Robust Proton NMR Method to Investigate Hard/Soft Ratios, Crystallinity, and Component Mobility in Polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207(13), 1150–1158. <https://doi.org/10.1002/macp.200600169>
- [2] Powles, J. G., & Strange, J. H. (1963). Zero Time Resolution Nuclear Magnetic Resonance Transient in Solids. *Proceedings of the Physical Society*, 82(1), 6. <https://doi.org/10.1088/0370-1328/82/1/303>
- [3] Mauri, M., Thomann, Y., Schneider, H., & Saalwächter, K. (2008). Spin-diffusion NMR at low field for the study of multiphase solids. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 34(1–2), 125–141. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2008.07.001>

4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Hochtemperatur-Probenkopf mit Magnet und Heizsystem.	8
Abbildung 2: Validierung der Temperaturregelung. Als Referenz wurde ein kalibriertes fiberoptisches Thermometer (Weidmann FOTEMP OEM PLUS) verwendet dessen Messspitze direkt auf der Probe im Reagenzglaschen platziert wurde.	9
Abbildung 3: Überblick über die analysierten Thermoplastproben.	12
Abbildung 4: Übersicht über die analysierten Polymere unter Berücksichtigung der Materialklassen (Standard-, technische und Hochleistungspolymere)	13
Abbildung 5: DSC-Messungen unterschiedlich stark vernetzter PA6.6-Zugstäbe mit 25 % Glasfaseranteil. Der Verlauf der ersten Aufheizung ist blau, die zweite Aufheizung schwarz dargestellt.	16
Abbildung 6: Messprinzip DEA: Im elektrischen Wechselfeld (+,-) richten sich die Ionen in der zu untersuchenden Probe aus.	16
Abbildung 7 Linke Y-Achse: Ionenviskosität logarithmisch aufgetragen (Log ion visc), Rechte Y-Achse: Verlustfaktor (Loss f). Beide Messwerte dargestellt im zeitlichen Verlauf (0-15 min) bei verschiedenen Frequenzen (1 Hz- 1 kHz) und für eine Messtemperatur von $T = 150\text{ °C}$ für den Klebstoff EP1	18
Abbildung 8 links: Prüfprinzip am Rheometer, rechts: Verwendetes Prüfgerät MCR 302e von Anton Paar	18
Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf von Speicher- und Verlustmodul über 10 min bei $T = 120\text{ °C}$ für UPACr1	19
Abbildung 10: Beispielhafte Messkurven einer T_1 - Messequenz von Maschinenöl bei unterschiedlichen Temperaturen.	21
Abbildung 11: Beispielhafte Messkurven einer T_2 -CPMG Messequenz von Maschinenöl bei unterschiedlichen Temperaturen.	21
Abbildung 12: Beispiel einer MaSE-CPMG Messkurve bei Durchlauf eines Temperaturzyklus (Polymer: POM). Die MaSE-Kurve (durchgezogene Linien) und die CPMG-Kurve (Punkte ab dem Zeitpunkt nach 10^{-2} Sekunden) fallen mit steigender Temperatur langsamer ab. Ab einer Temperatur von über 160 °C verändert sich die Messkurve nicht mehr wesentlich – ab dieser Temperatur ist der Kunststoff geschmolzen.	23
Abbildung 13: Vergleich einer MaSE-CPMG Messkurve (orange) mit einer Solid-Spin-Echo Messkurve (blau) bei 40 °C (Polymer: ABS)	24
Abbildung 14: Schematische Darstellung der Solid-Echo-Messequenz. Anregungspulse (90° Pulse) sind als solide schwarze Balken dargestellt, Refokussierungspulse (180° Pulse) als unausgefüllte Rechtecke.	24
Abbildung 15: Solid-Echo-Messung an POM bei 40 °C (blau) und 170 °C (orange) mit einem Bruker NMR-System bei der Firma BASF.	26
Abbildung 16: Solid-Echo-Messung an POM bei 40 °C (blau) und 170 °C (gelb) am entwickelten HT-NMR-System.	27
Abbildung 17: Solid-Echo-Komponente der MaSE-Signalkurven unterschiedlicher Kunststoffe, vermessen bei 40 °C . Der CPMG-Echo Teil der Messung ist zur besseren Darstellung nicht abgebildet. Die Herstellernamen der Polymertypen sind aus Gründen der Geheimhaltung geweißt.	28
Abbildung 18: Wiederholte MaSE-Messungen an ABS bei 100 °C .	29
Abbildung 19: MaSE-Signalkurven von unterschiedlich stark strahlen- vernetzten PA66 Proben.	30
Abbildung 20: MaSE-Signalkurven mit beispielhaften Fit von zwei Geraden an die linearen Kurvenbereiche und den daraus berechenbaren deskriptiven skalaren Parametern.	31
Abbildung 21: Exemplarisch dargestellte Einteilung der MaSE-Messkurve in zwei Bereiche, um den Zeitpunkt $t = 15\text{ }\mu\text{s}$. Die x-Achse ist in dieser Darstellung logarithmisch skaliert. (Polymer: POM, Temperatur 40 °C). Aus	

- dem Verhältnis der Mittelwerte des Messsignals im roten und grünen Bereich kann ein repräsentativer Parameter berechnet werden, der Restricted Mobility Index (RMI). Für die dargestellte Kurve errechnet sich der Wert zu $RMI=26.08$. 32
- Abbildung 22: Exemplarisch dargestellte Einteilung der MaSE-Messkurve in zwei Bereiche, um den Zeitpunkt $15 \mu s$. Die x-Achse ist in dieser Darstellung logarithmisch skaliert. (Polymer: POM, Temperatur $200^\circ C$). Aus dem Verhältnis der Mittelwerte des Messsignals im roten und grünen Bereich kann ein repräsentativer Parameter berechnet werden, der Restricted Mobility Index (RMI). Für die dargestellte Kurve errechnet sich der Wert zu $RMI=0.087$. 32
- Abbildung 23: Auf $40^\circ C$ normierter Festigkeitsindex RMI in Abhängigkeit der Temperatur. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich der temperaturabhängige Verlauf des RMI ab ca. $166^\circ C$ deutlich verändert, wobei die fallende Kurve in eine nahezu horizontale Gerade, mit einer Steigung nahe Null, abknickt. Über $166^\circ C$ ändert sich die Festigkeit des vermessenen POM-Kunststoffes nicht mehr, er ist geschmolzen. 33
- Abbildung 24: Beispielhafte DSC-Messkurve (dunkelblau: 1. Durchlauf, hellblau: 2. Durchlauf) im Vergleich mit drei Wiederholungs-Messungen der normierten RMI-Kurve (orange) für ein POM-Polymer. Die Lage des Maximums der DSC-Kurve, welche den Schmelzpunkt des Polymers angibt, korreliert hierbei mit dem Knickpunkt, ab dem die RMI-Kurve nahezu horizontal mit steigender Temperatur verläuft. Dies zeigt, dass über die RMI-Kurve beispielsweise der Schmelzpunkt eines Polymers bestimmt werden kann. 34
- Abbildung 25: Darstellung der RMI-Kurve (orange) und der DSC-Kurven (dunkelblau: 1. Durchlauf, hellblau: 2. Durchlauf) von **PC**, sowie der entsprechenden Kurven von **PC+ABS** (graustufen). Anhand der RMI-Kurven kann man das reine Polymer vom Blend deutlich unterscheiden. 35
- Abbildung 26: Darstellung der RMI-Kurve (orange) und der DSC-Kurven (dunkelblau: 1. Durchlauf, hellblau: 2. Durchlauf) für ein PA6 Polymer. Man kann in der RMI-Kurve den Glasübergang (laut Datenblatt bei $50^\circ C$) und den Schmelzpunkt (laut Datenblatt bei $220-225^\circ C$) des Kunststoffes erkennen. 35
- Abbildung 27: Darstellung der RMI-Kurve (orange) und der DSC-Kurven (dunkelblau: 1. Durchlauf, hellblau: 2. Durchlauf) (Polymer: PC) 36
- Abbildung 28: Vergleich der gemessenen Schmelztemperaturen mit dem NMR- und DSC-Messverfahren mit den Werten aus den Datenblättern. Gemittelt über diverse Hersteller für jeden Kunststofftyp. 37
- Abbildung 29: Darstellung der RMI-Kurve mit einer Temperaturangleichzeit von $t_{an}=90 s$ (orange), der RMI-Kurve mit einer Temperaturangleichzeit von $t_{an}=0 s$ (grün) und der DSC-Kurven (dunkelblau: 1. Durchlauf, hellblau: 2. Durchlauf). Es wurden jeweils drei NMR und zwei DSC-Messungen durchgeführt. (Polymer: POM). Der aus der RMI-Kurve bestimmte Schmelzpunkt verschiebt sich zu höheren Temperaturen bei einer Temperaturangleichzeit von $t_{an}=0 s$ verglichen mit $t_{an}=90 s$. 38
- Abbildung 30: Darstellung der RMI-Kurve mit einer Temperaturangleichzeit von $90 s$ (orange) und der RMI-Kurve mit einer Temperaturangleichzeit von $0 s$ (grün) in Vergrößerung um den Schmelzpunkt. (Polymer: POM) 38
- Abbildung 31: Aufbau zur Messung der Aushärtekurve von UV-härtenden Klebstoffen. Mittels der Lampensteuerung DELOLUX pilot S4T lässt sich die Beleuchtungszeit und Beleuchtungsintensität einstellen. 39
- Abbildung 32 Verlustfaktor und Ionenviskosität bestimmt über eine DEA Messung für die Klebstoffe UP1 und Acr1, UV- und feuchtigkeitshärtende Klebstoffe mit verschiedenen Aushärtemechanismen, über $2500 min$ bei RT. 41

Abbildung 33: Mit der NMR gemessene Aushärtekurve (RMI-Kurve) eines UV- und feuchte-härtenden Klebstoffes (Acr1). In der Zeit von Minute 2 bis 22 (blau hinterlegter Bereich) war die UV-Lampe eingeschaltet.	41
Abbildung 34: Mit der NMR gemessene Aushärtekurve (RMI-Kurve) eines UV und feucht härtenden Klebstoffes (Acr1). In der Zeit von Minute 2 bis 22 (blau hinterlegter Bereich) war die UV-Lampe eingeschaltet. Die weitere Härtung (Steigung der Aushärtekurve nach Abschalten der UV-Lampe) geschieht durch feuchtigkeitsinduzierte Prozesse.	42
Abbildung 35: Mit der NMR gemessene Aushärtekurve (RMI-Kurve) eines feuchte härtenden Klebstoffes mit vorheriger UV-Aktivierung (UP1). In der Zeit von Minute 2 bis 22 (blau hinterlegter Bereich) war die UV-Lampe eingeschaltet.	43
Abbildung 36: Mit der NMR gemessene Aushärtekurve (RMI-Kurve) eines feuchte härtenden Klebstoffes mit vorheriger UV-Aktivierung (UP1). In der Zeit von Minute 2 bis 22 (blau hinterlegter Bereich) war die UV-Lampe eingeschaltet. Die weitere Härtung (Steigung der Aushärtekurve nach Abschalten der UV-Lampe) geschieht durch feuchtigkeits induzierte Prozesse.	43
Abbildung 37: Verlustfaktor und Ionenviskosität für den Klebstoff EP1 bei 130°C (grün), 150°C (blau) und 180°C (rot) über einen Zeitraum von 30 Min.	44
Abbildung 38: Rheometermessungen: Verlust und Speichermodul für EP1, links: bei einer Messtemperatur von 130°C, rechts: bei einer Messtemperatur von 150°C	45
Abbildung 39: Temperaturkurve der Probe (orange). Berechneter RMI-Wert der NMR-Messung (blau) eines warm härtenden Klebstoffes (EP1). Temperaturvorgabe war T=150 °C.	45
Abbildung 40: Temperaturkurve der Probe (orange). Berechneter RMI-Wert der NMR-Messung (blau) eines warm härtenden Klebstoffes (EP1). Vergrößerter Bereich des Zeitintervalls von 0 bis 20 Minuten. Temperaturvorgabe war T=150 °C.	46
Abbildung 41: Verlustfaktor und Ionenviskosität für den Klebstoff UPAc1 bei 120°C (grün), 90°C (blau) und RT (rot) über 30 min.	47
Abbildung 42: Rheometermessungen: Verlust und Speichermodul für UPAc1 bei links: 90°C und rechts: 120°C	48
Abbildung 43: Temperaturkurve der Probe (orange) und errechneter RMI-Wert der NMR-Messung (blau) eines UV- und warmhärtenden Klebstoffes (UPAc1). Die Messung wurde ohne UV-Beleuchtung durchgeführt.	48
Abbildung 44: Berechneter RMI-Wert der NMR-Messung (blau) des UV- und warmhärtenden Klebstoffes UPAc1. Die Messung wurde ohne UV-Beleuchtung durchgeführt. Die Temperaturkurve der Probe ist in orange dargestellt. Vergrößerter Bereich im Zeitintervall von 0 bis 9,5 Minuten.	49
Abbildung 45: DSC-Signale der PE-Xa Rohrproben mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden (10%-75%).	50
Abbildung 46: Korrelation der bekannten Vernetzungsgrade von PE-Xa Rohrproben mit den jeweiligen aus DSC-Messungen ermittelten Schmelzenthalpien der Materialien.	51
Abbildung 47: Solid-Echo-Kurven für unterschiedlich stark chemisch vernetzte (10% - 75%) PE-Xa-Proben bei einer Temperatur von 40°C.	51
Abbildung 48: Solid-Echo-Kurven für unterschiedlich stark chemisch vernetzte (10% - 75%) PE-Xa-Proben bei einer Temperatur von 290°C.	52
Abbildung 49: Solid-Echo-Kurven für unterschiedlich stark strahlenvernetztes PA66 (0kGy - 200kGy) bei einer Temperatur von 40°C.	52

Abbildung 50: Vernetzungsgradmessungen an PE-Xa-Proben nach Kalibrierung auf drei Referenzmessungen. Blaue Kreise: NMR-Messung mit vielen Mittelungen – Messdauer 30 Minuten. Orangene Rechtecke: NMR-Messung mit wenigen Mittelungen – Messdauer 3 Minuten. 53

Abbildung 51: RMI-Kurven (ohne Normierung auf den RMI-Wert bei 40°C) der unterschiedlich stark strahlenvernetzten PA66 Proben (Strahlendosis: 0kGy - 200kGy) 53

Abbildung 52: Zoom in den Bereich von 265°C bis 290°C der RMI-Kurven (ohne Normierung auf den RMI-Wert bei 40°C) der unterschiedlich stark strahlenvernetzten PA66 Proben (Strahlendosis: 0kGy - 200kGy). 54

Abbildung 53: T_2 -Relaxationszeitkurven einer trockenen PA6-Probe (orange) und einer feuchten PA6-Probe (blau). 55

Abbildung 54: T_2 -Relaxationszeit-Spektren einer trockenen PA6-Probe (orange) und einer feuchten PA6-Probe (blau). 55

Abbildung 55: Darstellung der RMI-Kurve (orange) und der DSC-Kurven (dunkelblau: 1. Durchlauf, hellblau: 2. Durchlauf), PA 66 Hersteller A 56

Abbildung 56: Darstellung der RMI-Kurve (orange) und der DSC-Kurven (dunkelblau: 1. Durchlauf, hellblau: 2. Durchlauf), PA 66 Hersteller B 56

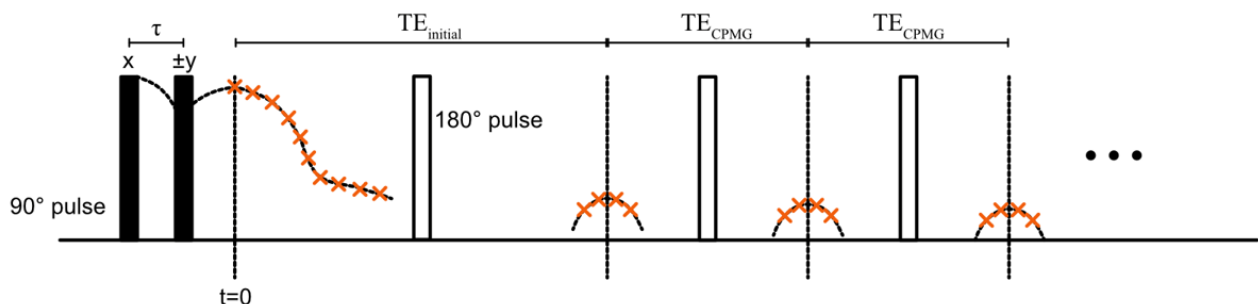
Abbildung 57: Darstellung der RMI-Kurve (orange) und der DSC-Kurven (dunkelblau: 1. Durchlauf, hellblau: 2. Durchlauf), PA 66 Hersteller C 56

Abbildung 58: Darstellung der RMI-Kurve (orange) und der DSC-Kurven (dunkelblau: 1. Durchlauf, hellblau: 2. Durchlauf), PA 66 Hersteller D 57

5 Anhang

5.1 Zusammenfassung der in diesem Projekt gewonnenen relevanten Parameter für die Verwendung der HT-NMR

Pulsdiagramm der Solid-Echo-CPMG-Messequenz:



Optimierte Messparameter für die Solid-Echo-Messequenz zur Berechnung des RMI:

Parameter	Wert
Dauer 90° Pulse	5 μ s
Dauer 180° Pulse	5 μ s
Amplitude der Pulse	Entsprechend der Puls-Kalibrierung
Tau	15 μ s

TE _{initial}	16 ms
TE _{CPMG}	16 ms
TR	3 s
Sampling-Frequenz	2.5 MHz
Datenpunkte Solid-Echo	4096
Datenpunkte-CPMG	64
Anzahl CPMG Echos	128
Anzahl Mittelungen	32
Temperaturangleichzeit	90 s

Temperaturzyklen für die verschiedenen Kunststofftypen:

Kunststoff	Temperaturen [°C]
ABS	[40 80 100 110:5:230]
Biopolymer	[40 60:5:300]
HDPE	[40 80 100 110:5:160]
LDPE	[40 80 100:5:150]
LLDPE	[40 80 100 110 120 130 140 150:5:180]
PA11	[40 80 100 120 140 160 180:5:230]
PA12	[40 80 100 120 140 150:5:220]
PA6	[40 80 100 120 140 160 180 200:5:250]
PA66	[40 80 100 120 140 160 180 200 220 230:5:290]
PBS	[40 80 100 110:5:170]
PBT	[40 80 100 120 140 150 190:5:250]
PC	[40 80 100 120 140 150 160:5:300]
PC + ABS	[40 80 100 150:5:300]
PE	[40 80 100:5:170]
PEBA	[40 80 100 120 130:5:180]
PEKK	[40 80 100 120 140 160 180 200 220 240 250 275:5:300]
PET	[40 80 100 120 140 160 180 200 220 230:5:275]
PHBV	[40 80 100 120 140 150:5:220]
PLA	[40 80 100 120 140:5:200]
POM	[40 80 100 120 130:5:200]
PP	[40 80 100 110:5:200]
PPS	[40 80 100 120 140 160 180 200 220 240 250:5:300]
PS	[40 80 100 120 140 160:5:250]
PVDF	[40 80 100 120 140 150:5:200]
TPO	[40 80 100 110:5:180]
TPS	[40 80:5:180]
TPU	[40 80 100 110:5:180]

Berechnung des RMI:

$$RMI_{temp} = \frac{\langle \text{Mittelwert SolidEcho}(0\mu\text{s} - 15\mu\text{s}) \rangle}{\langle \text{Mittelwert SolidEcho}(0\mu\text{s} - \text{Ende}) \rangle} - 1$$

Berechnung des RMI normiert auf den RMI bei 40°C:

$$RMI_{temp,40} = \frac{RMI_{temp}}{RMI_{40}}$$

Vergleich der gemessenen Schmelztemperaturen mit dem NMR- und DSC-Messverfahren mit den Werten aus den Datenblättern. Gemittelt über diverse Hersteller für jeden Kunststofftyp:

