

Norbert Halmen

Vernetzungsgrad unter der Lupe

Zerstörungsfreie Prüfung mit unilateraler NMR



Norbert Halmen

Vernetzungsgrad unter der Lupe

Norbert Halmen

Vernetzungsgrad unter der Lupe

Zerstörungsfreie Prüfung mit unilateraler NMR



Würzburg
University Press

Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Fakultät für Chemie und Pharmazie, 2020

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Martin Bastian, Prof. Dr. Ann-Christin Pöpler

Eingereicht unter dem Titel: Einsatz unilateraler NMR zur zerstörungsfreien Prüfung des Vernetzungsgrades von Klebstoffen und vernetzten Kunststoffformteilen

Impressum

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Würzburg University Press

Universitätsbibliothek Würzburg

Am Hubland

D-97074 Würzburg

www.wup.uni-wuerzburg.de

© 2021 Würzburg University Press

Print on Demand

Coverdesign: Silke Korbl

ISBN 978-3-95826-160-0 (print)

ISBN 978-3-95826-161-7 (online)

DOI 10.25972/WUP-978-3-95826-161-7

URN urn:nbn:de:bvb:20-opus-233506



This document – excluding the cover – is licensed under the Creative Commons License Attribution-ShareAlike 4.0 International (CC BY-SA 4.0):

<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

This CC license does not apply to third party material (attributed to another source) in this publication.



The cover page is licensed under the Creative Commons License

Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International (CC BY-NC-ND 4.0):

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Vorwort

In seiner am Kunststoff-Zentrum SKZ in Würzburg entstandenen Arbeit „Einsatz unilateraler NMR zur zerstörungsfreien Prüfung des Vernetzungsgrades von Klebstoffen und vernetzten Kunststoffformteilen“ greift Norbert Halmen ein aktuelles Thema der Materialprüfung auf, das in den verschiedensten Anwendungsbereichen von nachvernetzten Spezialkunststoffen bis zu Klebeverbindungen relevant ist: Die zerstörungsfreie Bestimmung des Vernetzungsgrades von Polymermaterialien.

Die von ihm genutzte unilaterale NMR (durch die Arbeiten von Bernhard Blümich in Aachen auch als NMR-Mouse bekannt) stellt gewissermaßen eine auf die Materialprüfung angepasste Sonderform der in der Medizin seit einigen Jahrzehnten etablierten Magnetresonanztomografie dar. Hier wie dort wird ausgenutzt, dass die Relaxationszeiten angeregter Protonenspins im Magnetfeld stark von der Beweglichkeit der unmittelbaren molekularen Umgebung abhängen. Im Gegensatz zu klassischen MRT-Systemen oder der als Labormethode seit langem etablierten NMR-Spektroskopie wird die Probe nicht in einen sie umschließenden Magneten eingebracht, sondern es kann eine flächenhafte Probe außerhalb des NMR-Sensors untersucht werden.

Herr Halmen hat diese Methode vor allem auf zwei Materialklassen angewandt: strahlenvernetztes Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht (UHMWPE) – einen vor allem in medizinischen Anwendungen wie z. B. Hüftimplantaten etablierten Werkstoff – und die Aushärtung von Klebeverbindungen durch eine Reihe von Reaktivklebstoffen.

Im Fall von UHMWPE kann die NMR-Messung den Vernetzungsgrad wesentlich schneller und mit weniger Aufwand bestimmen als dies bei den etablierten Ansätzen (durch nasschemische Analysen oder durch Abriebtests möglich ist).

Beim Abbinden von Klebstoffen kann die Reaktion mittels der unilateralen NMR zeitaufgelöst verfolgt werden. Gleichzeitig zeigt sich bei dieser Anwendung jedoch auch, dass es für den breiten praktischen Einsatz der unilateralen NMR immer noch Grenzen und Optimierungspotenziale gibt. Hier hat Herr Halmen Problempunkte wie z. B. die Anfälligkeit der Messungen gegenüber Temperaturänderungen im Raum oder auch in der Probe sowie das manchmal limitierte Signal-Rausch-Verhältnis sorgfältig identifiziert und Ansätze zu ihrer Verringerung und Kontrolle entwickelt, unter anderem durch die Entwicklung von angepassten Auswerteverfahren. So ist es ihm schließlich gelungen, gute Korrelationen zu anderen Analysemethoden wie DSC, DEA und Rheologie herzustellen.

Die Arbeit steht in der Tradition des SKZ, vielversprechende neue Messtechniken aufzugreifen und sie für den Bedarf in der polymerverarbeitenden Industrie weiter zu entwickeln. Der Bedarf für zerstörungsfreie Prüftechniken für Eigenschaften wie Vernetzung und Aushärtegrad ist hoch und wird durch steigende Anforderungen an Sicherheit und Qualität von Kunststoffprodukten in den kommenden Jahren weiter zunehmen. Im Falle der unilateralen NMR konnte Herr Halmen mit seiner

Vorwort

Arbeit einen guten ersten zerstörungsfreien Ansatz für eine schnelle Untersuchung der Vernetzung von Kunststoffen bereitstellen. Gleichzeitig zeigt sie jedoch auch den Forschungs- und Entwicklungsbedarf auf, der bis zu einem routinemäßigen Einsatz der Methode in der Praxis noch zu bewältigen ist. Der Fokus auf eine reale Anwendung und die industrienähe „Forschung, die ankommt“ sind dabei ganz im Sinne der Zuse-Gemeinschaft, der das SKZ angehört.

Ich wünsche den Lesern viel Spaß beim Lesen dieses Buches und dem Entdecken der spannenden Möglichkeiten, welche die zerstörungsfreie unilaterale NMR für die Untersuchung von Klebstoffen und vernetzten Kunststoffen bereithält.

Dr. rer. nat. habil. Nikolaus Nestle
BASF SE
Ludwigshafen, den 8.6.2021

*« Je suis de ceux qui pensent que la science est d'une grande beauté.
Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un technicien :
il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui
l'impressionnent comme des contes de fées. »*

Marie Curie

Kurzfassung

Der Aushärtegrad von Klebstoffen ist ein zentrales Qualitätsmerkmal, welches zahlreiche Materialeigenschaften beeinflusst und daher auch für die Klebeverbindungen von entscheidender Bedeutung ist. Gleiches gilt für den Vernetzungsgrad von strahlenvernetzten Kunststoffformteilen, wie sie im Implantatbereich eingesetzt werden. Die zerstörungsfreie Prüfung (ZfP) dieser Kenngrößen ist nach wie vor von großem Interesse, sowohl von industrieller als auch Forschungsseite, allerdings bisher nicht Stand der Technik.

Mit der unilateralen oder einseitigen Kernspinresonanz (uNMR, engl. unilateral nuclear magnetic resonance oder oft auch single-sided NMR genannt) steht seit einigen Jahren ein Verfahren zur Verfügung, welches das Potenzial hat, die genannte Problematik zu lösen. Eine industrielle Umsetzung erfolgte bis dato jedoch nicht. Gründe hierfür können das Fehlen von anwendungsspezifischem Basiswissen oder die Scheu vor dem Einsatz einer vermeintlich komplizierten Technik sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einsatz dieses Messverfahrens zur ZfP des Vernetzungs- und Aushärtegrades an verschiedenen Materialsystemen evaluiert. Neben strahlenvernetztem Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht (UHMWPE-Xc) wurden eine Auswahl an verschiedenen Klebstoffen mit unterschiedlichen Reaktionsmechanismen und deren Klebeverbindungen untersucht.

Die Ergebnisse der uNMR-Messungen wurden mit verschiedenen praxisrelevanten Referenzmethoden zur Charakterisierung vernetzter Kunststoffe, Klebstoffe und Klebeverbindungen verglichen und hinsichtlich ihrer Aussagekraft bewertet.

In das verwendete uNMR-System wurde eine Temperaturüberwachung für die Magnete und die untersuchten Probekörper integriert. Damit wurden die Temperatureffekte verschiedener Standard-Messesequenzen und der eingesetzten reaktiven Materialien sowie der Einfluss der Umgebungstemperatur betrachtet.

Für die Auswertung der uNMR-Messungen wurden unterschiedliche Auswerteverfahren verglichen. Einerseits wurden Multiparameter-Fits zur Bestimmung der charakteristischen Relaxationszeiten unter Berücksichtigung verschiedener Materialphasen verwendet. Andererseits kamen echobasierte Methoden (Gruppierung, Echosummen, Gewichtung) zum Einsatz.

Anhand der Resultate konnte demonstriert werden, dass sich normierte Echosummen sehr gut zur Quantifizierung der Aushärtung von Klebstoffen – direkt in der Klebeverbindung – und zur Charakterisierung des Vernetzungszustands von UHMWPE-Xc eignen. Durch die zusätzliche Betrachtung der Echosummenverhältnisse konnten auch gezielt Materialkomponenten mit bestimmten T_{2eff} -Relaxationszeiten beschrieben werden.

Die uNMR-Ergebnisse zeigten gute Korrelationen mit den verwendeten Referenzverfahren (Dynamische Differenzkalorimetrie, Dielektrische Analyse, rheologische Untersuchungen im Platte/Platte-Rheometer). Darauf basierend konnten entsprechende Vergleichsmodelle entwickelt werden. Die Resultate verdeutlichen Anwendern

Kurzfassung

von Klebstoffen und vernetzten Kunststoffformteilen die Einsatzmöglichkeiten der uNMR zur zerstörungsfreien Qualitätssicherung.

Abstract

The degree of curing is a central quality feature of adhesives, which influences numerous material properties and is therefore of crucial importance for adhesive bonds. The same applies to the degree of cross-linking of radiation-cross-linked plastic components as used in the field of medical implants. The non-destructive testing of this property is still of great interest, both from the industrial and research perspective, but not possible yet.

With unilateral or single-sided nuclear magnetic resonance (uNMR) a method that has the potential to solve this problem has been available for several years. However, this method has not been implemented on an industrial scale up to now. Reasons for this may be the lack of application-specific knowledge or the reluctance to use an allegedly complicated technology.

Within the scope of this work the application of this measuring technique for non-destructive testing of the degree of cross-linking and curing on different material systems was evaluated. Besides radiation-cross-linked polyethylene with ultra-high molecular weight (UHMWPE-Xc) a selection of different adhesives with various reaction mechanisms and their adhesive bonds were investigated.

The results of the uNMR measurements were compared to a variety of reference methods commonly used in practice to characterize cross-linked plastics, adhesives and bonded joints and evaluated with regard to their informative value.

Temperature monitoring for the magnets and the test specimens was integrated into the uNMR system in order to monitor the temperature effects of various standard measuring sequences and the employed reactive materials as well as the influence of the ambient temperature.

For the evaluation of the uNMR measurements, different methods were compared to one another. On the one hand, multi-component fits were employed to determine the characteristic relaxation times, taking into account different material phases. On the other hand, echo-based methods (binning, echo sums, weighting) were used.

It could be demonstrated that normalized echo sums are very well suited for quantifying the curing of adhesives – directly in the bond – and for characterizing the degree of cross-linking of UHMWPE-Xc. Material components with specific T_{2eff} relaxation times can also be described in a targeted manner, by also considering the echo sum ratios.

The uNMR results showed a good correlation with the applied reference methods (differential scanning calorimetry, dielectric analysis, rheological investigations in plate/plate rheometer). On this basis corresponding comparison models could be developed. These illustrate the potential applications of uNMR for non-destructive quality assurance to users of adhesives and cross-linked plastic components.

Publikationen

Während der Promotion sind Teile dieser Arbeit in folgenden Publikationen veröffentlicht worden:

1. N. Halmen, C. Kugler, T. Hochrein, P. Heidemeyer und M. Bastian, „Determination of the Degree of Cross-Linking and Curing with Single-Sided NMR“, in *Proceedings Sensor 2017*, (Nürnberg, 30. Mai–1. Juni 2017), AMA Service GmbH, Hrsg., Ser. AMA Conferences 2017, Wunstorf, 2017, S. 561–566, ISBN: 978-3-9816876-4-4. DOI: 10.5162/sensor2017/P1.2.
2. N. Halmen, C. Kugler, E. Kraus, B. Baudrit, T. Hochrein und M. Bastian, „Schnelle Vernetzungs- und Aushärtegradbestimmung mit unilateraler NMR“, in *Technomer 2017, 25. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren*, (Chemnitz, 9.–10. Nov. 2017), Technische Universität Chemnitz, Hrsg., 2017, S. 74, ISBN: 978-3-939382-13-3.
3. N. Halmen, „Unilaterale NMR zur Bestimmung von Vernetzungsgrad und Aushärtung“, in *13. Würzburger Fachtagung Analytik in der Polymertechnik*, (Würzburg, 5.–6. Dez. 2017), SKZ – Das Kunststoff-Zentrum, Hrsg., 2017.
4. N. Halmen, C. Kugler, E. Kraus, B. Baudrit, T. Hochrein und M. Bastian, „Single-Sided NMR for the Measurement of the Degree of Cross-Linking and Curing“, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, Jg. 7, Nr. 1, S. 21–30, 2018. DOI: 10.5194/jsss-7-21-2018.
5. N. Halmen, C. Kugler, E. Kraus, B. Baudrit, T. Hochrein und M. Bastian, *Vernetzungsgrad und Aushärtung schnell bestimmt, Prozessnahe Qualitätssicherung mittels unilateraler NMR*, 1. Auflage, Ser. SKZ – Forschung und Entwicklung. Aachen: Shaker Verlag, 2018, 94 S., ISBN: 978-3-8440-5951-9.
6. H. Leicht, N. Halmen, D. Hoffmann, G. Schober, E. Kraus, T. Hochrein und M. Bastian, „Drum prüfe, was sich ewig verbindet, Möglichkeiten und Grenzen der zerstörungsfreien Prüfung in der Kunststofffügetechnik“, *Kunststoffe*, Jg. 03, S. 112–116, 2019.
7. H. Leicht, N. Halmen, D. Hoffmann, G. Schober, E. Kraus, B. Baudrit, T. Hochrein und M. Bastian, „Klebstellen bei Kunststoffen zerstörungsfrei prüfen, Möglichkeiten und Grenzen verschiedener Verfahren“, in *JAHRBUCH Dichten. Kleben. Polymer. 2020*, S. Kiefer und K.-F. Berger, Hrsg., Mannheim: ISGATEC, 2020, S. 380–390, ISBN: 978-3-946260-03-5.
8. N. Halmen, L. Mittelberg, E. Kraus, B. Baudrit, T. Hochrein und M. Bastian, „Cure Monitoring using Single-Sided NMR“, in *Proceedings SMSI 2020 Conference, Sensor and Measurement Science International*, (Nürnberg), AMA Service GmbH, Hrsg., Ser. AMA Conferences 2020, Wunstorf, 2020, S. 218–219, ISBN: 978-3-9819376-2-6. DOI: 10.5162/SMSI2020/P1.12.

Publikationen

9. N. Halmen, U. Hack, L. Mittelberg, E. Kraus, B. Baudrit, T. Hochrein und M. Bastian, „Zerstörungsfreie Prüfung von Klebeverbindungen durch den Einsatz unilateraler NMR“, in *ZfP heute, Wissenschaftliche Beiträge zur Zerstörungsfreien Prüfung 2020*, Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung e. V., Hrsg., Berlin, 2020, S. 34–38, ISBN: 978-3-947971-10-7.

Abkürzungen

1K	Einkomponentig
2K	Zweikomponentig
CAT	Zentrifugal-Adhäsions-Test, engl. centrifugal adhesion testing
CPMG	Carr, Purcell, Meiboom und Gill (Namen von Autoren)
DEA	Dielektrische Analyse
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie, engl. differential scanning calorimetry
DVS	Deutscher Verband für Schweißen und verwandte Verfahren e. V.
EP-Harz	Epoxidharz
FID	Freier Induktionsabfall, engl. free induction decay
FVK	Faserverbundkunststoff
GAK	Gemeinschaftsausschuss Klebtechnik
HF-Puls	Hochfrequenzpuls
HF-Spule	Hochfrequenzspule
IR	Infrarot
IVK	Industrieverband Klebstoffe e. V.
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LED	Leuchtdiode, engl. light emitting diode
MRT	Magnetresonanztomografie
NDP	Niederdruckplasma
NMR	Magnetische Kernspinresonanz, engl. nuclear magnetic resonance
NMR-MOUSE	NMR-MO bile Un iversal S urface E xplorer
OF	Oberfläche
PA	Polyamid

Abkürzungen

PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PE-X	Vernetztes PE
PE-Xa	Peroxidvernetztes PE
PE-Xb	Silanvernetztes PE
PE-Xc	Elektronen- oder γ -strahlenvernetztes PE
PI	Polyimid
PMMA	Polymethylmethacrylat
POM	Polyoxymethylen
PUR	Polyurethan
RT	Raumtemperatur
RWTH	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
SKZ	SKZ – Das Kunststoff-Zentrum
SNR	Signal-Rausch-Verhältnis, engl. signal-to-noise ratio
TC	Thermoelement, engl. thermo couple
THz	Terahertz
UHMWPE	Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht, engl. ultra-high-molecular-weight polyethylene
UHMWPE-Xc	Strahlenvernetztes UHMWPE
uNMR	Unilaterale Kernspinresonanz, engl. unilateral nuclear magnetic resonance
US	Ultraschall
UV	Ultraviolett
VUV	Vakuum-Ultraviolett
ZfP	Zerstörungsfreie Prüfung

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	i
Kurzfassung	v
Abstract	vii
Publikationen	ix
Abkürzungen	xi
1 Einleitung	1
1.1 Industrielle Bedeutung aushärtender und vernetzter Materialien	1
1.1.1 Klebstoffe	1
1.1.2 Vernetztes Polyethylen	2
1.2 Qualitätskriterium: Aushärte- bzw. Vernetzungsgrad	2
1.3 Bedarf für zerstörungsfreie Prüfung	3
1.4 Zielsetzung dieser Arbeit	5
2 Theoretische Grundlagen	7
2.1 Klebstoffe und Klebeverbindungen	7
2.1.1 Vor- und Nachteile des Klebens	7
2.1.2 Chemischer Aufbau und Einteilung der Klebstoffe	7
2.1.3 2K-Epoxidharz-Klebstoffe	8
2.1.4 2K-Polyurethan-Klebstoffe	9
2.1.5 Strahlungshärtende und -aktivierbare 1K-Klebstoffe	10
2.1.6 Einflussfaktoren bei Klebeverbindungen	10
2.2 Vernetzung von Polyethylen zu PE-X	12
2.3 Unilaterale magnetische Kernspinresonanz	13
2.3.1 Grundlagen der magnetischen Kernspinresonanz	13
2.3.2 Bestimmung der Relaxationszeiten T_1 und T_2	15
2.3.3 Messtechnische Nutzung der NMR	17
2.3.4 Zerstörungsfreie Prüfung mit unilateraler NMR	17
2.3.5 Auswertung der Messsignale der NMR-Relaxometrie	20
3 Stand der Technik und Wissenschaft	23
3.1 Nasschemische Vernetzungsgradbestimmung	23
3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie	24
3.3 Rheologische Prüfung	25
3.4 Dielektrische Analyse	26
3.5 Zugscherprüfung und Zentrifugal-Adhäsionsprüfung	28
3.6 Kernspinresonanz	29

3.7	Weitere zerstörungsfreie Prüfverfahren im Forschungsstadium	30
4	Experimentelles	33
4.1	Verwendete Materialien	33
4.1.1	Strahlenvernetztes UHMWPE	33
4.1.2	Klebstoffe und Klebeverbindungen	33
4.2	Verwendete Prüfmethoden und Messsysteme	37
4.2.1	Nasschemische Vernetzungsgradbestimmung von UHMWPE-Xc	37
4.2.2	Dynamische Differenzkalorimetrie	37
4.2.3	Rheologische Untersuchung	38
4.2.4	Dielektrische Analyse	39
4.2.5	Zugscherprüfung	41
4.2.6	Zentrifugal-Adhäsionsprüfung	42
4.2.7	Unilaterale Kernspinresonanz	42
4.2.8	Temperaturüberwachung von NMR-Mouse und Proben	46
4.2.9	Verwendete Software zur Auswertung der NMR-Daten	47
5	Temperatureffekte bei uNMR-Messungen und LED-Belichtung	51
6	Vernetzungsgradbestimmung von UHMWPE-Xc	57
6.1	Nasschemische Untersuchung	57
6.2	Dynamische Differenzkalorimetrie	58
6.3	Unilaterale Kernspinresonanz	60
6.3.1	T_1 -Zeiten	60
6.3.2	T_{2eff} -Zeiten und Amplitudenverhältnisse	61
6.3.3	Binning von Echos	67
6.3.4	Echosummen und Echosummenverhältnisse	69
6.3.5	Homogenität der Vernetzung und Tiefenprofile	72
6.4	Modell zur Überwachung und Vorhersage des Vernetzungsgrades	74
6.5	Bewertung der Vernetzungsgradbestimmung von UHMWPE-Xc mit unilateraler NMR	75
7	Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen	77
7.1	Dynamische Differenzkalorimetrie	77
7.2	Platte/Platte-Rheometer	78
7.3	Dielektrische Analyse	81
7.4	Zugscherprüfung und Zentrifugal-Adhäsionsprüfung	85
7.5	Unilaterale Kernspinresonanz	88
7.5.1	T_1 -Zeiten	89
7.5.2	T_{2eff} -Zeiten und Amplitudenverhältnisse	90
7.5.3	Binning von Echos	96
7.5.4	Echosummen und Echosummenverhältnisse	100
7.5.5	Profilmessungen	109
7.6	Modelle zur Überwachung und Vorhersage des Aushärtegrades	110
7.6.1	uNMR-Aushärtemodell auf Basis von Echosummen	110
7.6.2	DSC-basierte Vergleichsmodelle	115

7.6.3 Rheologiebasierte Vergleichsmodelle	117
7.6.4 DEA-basierte Vergleichsmodelle	120
7.7 Bewertung der Aushärtegradbestimmung von Klebstoffen mit unilateraler NMR	124
8 Zusammenfassung	127
A DSC-Messungen	129
B Rheometer-Messungen	137
C DEA-Messungen	139
D uNMR-Messungen	147
E Fitparameter der uNMR-Modelle	153
Literaturverzeichnis	157
Abbildungsverzeichnis	171
Tabellenverzeichnis	179
Danksagung	181

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Industrielle Bedeutung aushärtender und vernetzter Materialien

In der industriellen Fertigung von Kunststoffbauteilen kommt eine große Bandbreite unterschiedlicher Materialien zum Einsatz. Zu diesen zählen auch vernetzte und durch Vernetzung aushärtende Materialien. Hier sind neben Duroplasten, welche u. a. als Matrixmaterial für faserverstärkte Kunststoffe (FVK) oder in Klebstoffen zum Einsatz kommen, auch Elastomere und chemisch oder physikalisch vernetzte Thermoplaste zu nennen. Im Rahmen dieser Arbeit stehen zwei dieser Materialsysteme, Klebstoffe und physikalisch vernetzte Thermoplaste, im Fokus der Untersuchungen.

1.1.1 Klebstoffe

Das Kleben besitzt als fortschrittliche Fertigungstechnologie in der industriellen Anwendung über zahlreiche Wirtschaftszweige hinweg einen immensen Stellenwert. Gegenüber anderer Fügeverfahren, wie dem Schweißen, Schrauben oder Nieten, besitzt das Kleben einige entscheidende Vorteile (vgl. Abschnitt 2.1.1) und ermöglicht eine wirtschaftliche und langzeitstabile Kombination unterschiedlicher Werkstoffe. [1]

Die wichtigsten Einsatzgebiete für Klebstoffe sind das Baugewerbe, die Papier-, Holz-, Möbel- und Verpackungsindustrie, die Elektronikfertigung sowie der Anlagen-, Geräte- und Maschinenbau. Bei letzterem stechen insbesondere Luft- und Raumfahrtindustrie sowie der Fahrzeug- und Schienenbau hervor. [1, 2]

Für den Industrieverband Klebstoffe e. V. (IVK) zählt die Klebtechnik zu den Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts. Dies spiegelt sich im jahrelangen Wachstumskurs der deutschen Klebstoffindustrie wider. Laut IVK erzielte die deutsche Klebstoffindustrie bezogen auf alle Klebstoffsysteme (Klebstoffe, Klebebänder, Dichtstoffe und zementäre Baustoffe) in den letzten Jahren allein auf dem deutschen Markt im Schnitt jährliche Umsätze von mehr als 3,8 Mrd. EUR (2016: 3,7 Mrd. EUR, 2017: 3,85 Mrd. EUR, 2018: 4 Mrd. EUR). Das weltweite Umsatzvolumen betrug 2017 sogar 11,9 Mrd. EUR. Die Jahresproduktion von Klebstoffen in Deutschland beläuft sich auf 955 kt. Die durch den Einsatz von Klebstoffsystemen deutscher Hersteller in nahezu allen genannten Industriebranchen und im Baubereich generierte indirekte Wertschöpfung von über 400 Mrd. EUR im Inland bzw. mehr als 1 Bio. EUR weltweit untermauert die wirtschaftliche Bedeutung des Klebens. [2, 3]

1 Einleitung

Angetrieben durch Zukunftstrends, wie die E-Mobilität und die Reduktion von CO₂-Emissionen, aber auch den Wunsch nach neuen und innovativen Produktdesigns wird der Bedarf an Klebstoffen weiter steigen. Dabei wird die Thematik Leichtbau – v. a. auch im Bereich der E-Auto-Batterien – eine treibende Kraft sein [3].

Um eine hohe Qualität der Klebeverbindungen – insbesondere in sicherheitsrelevanten Bereichen, wie z. B. der Luft- und Raumfahrt oder dem Fahrzeugbau – zu gewährleisten, ist der Einsatz von Qualitätssicherungsverfahren unerlässlich.

1.1.2 Vernetztes Polyethylen

Durch Vernetzung von Standardthermoplasten wie z. B. Polyethylen (PE) können deren mechanische, thermische und chemische Eigenschaften gezielt optimiert werden. Die vernetzten Thermoplaste können dadurch in Fertigungsbereichen eingesetzt werden, welche sonst den teureren technischen oder Hochleistungsthermoplasten vorbehalten sind. [4]

Die Haupteinsatzbereiche von vernetztem Polyethylen (PE-X) sind Rohre mit Schwerpunkt im Gas, Wasser- und Heizungsbereich, Kabelisolierungen und Formteile für den Automobilbereich, den Gerätebau sowie Elektrotechnik [4, 5]. Von Forencis Research wurde das weltweite Marktvolumen für PE-X für das Jahr 2019 auf 6,2 Mrd. USD geschätzt. Bis 2025 soll dieses um 5,4 % pro Jahr weiter steigen [6].

Darüber hinaus wird strahlenvernetztes PE mit ultrahohem Molekulargewicht (UHMWPE-Xc) in der Medizintechnik eingesetzt. Es ist mittlerweile der am häufigsten verwendete Werkstoff für Lager und Pfannen bei Hüftgelenksimplantaten. Durch die Vernetzung wird ein verminderter Abrieb bei reduzierten Haft- und Gleitreibungseigenschaften erreicht. Der Einsatz in Implantaten für andere Gelenke, wie Knie, Schulter, Ellbogen, Knöchel sowie für die Wirbelsäule ist aktueller Forschungsgegenstand. [5, 7, 8]

PE-X kann aufgrund der Vernetzung – analog wie ein Duroplast – nicht mehr aufgeschmolzen werden kann. Somit ist das Recycling von Fehlchargen nicht mehr möglich [4]. Daher ist eine zuverlässige Qualitätskontrolle zur Ausschussvermeidung essenziell. Bei UHMWPE-Xc im klinischen Einsatz ist zudem die Patientengesundheit maßgeblich von der Qualität des Werkstücks abhängig.

1.2 Qualitätskriterium: Aushärte- bzw. Vernetzungsgrad

Die Vernetzung von Kunststoffen bezeichnet die Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks aus linearen bzw. teilvernetzten Makromolekülen oder niedermolekularen Verbindungen. Der Vernetzungsgrad dient dabei als Maß zur quantitativen Beschreibung des Polymernetzwerkes. Er wird daher auch zur Einteilung der Kunststoffe in Thermoplaste (nicht oder kaum vernetzt), Elastomere (weitmaschig vernetzt) und Duroplaste (engmaschig und stark vernetzt) genutzt. Da der Vernetzungsprozess direkten Einfluss auf die thermischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften der vernetzten Polymere hat, stellt der Vernetzungsgrad ein entscheidendes Qualitätskriterium dar. [4]

Analog dazu ist bei der Verwendung chemisch härtender Klebstoffe deren Aushärtung – neben der richtigen Vorbehandlung der Fügepartner – eines der wichtigsten Qualitätsmerkmale für eine Klebeverbindung. Der Aushärtegrad beeinflusst entscheidend die Kohäsion der Klebschicht und damit die mechanischen Eigenschaften der gesamten Klebeverbindung, wie z. B. E-Modul, Festigkeit sowie die Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit. [1]

1.3 Bedarf für zerstörungsfreie Prüfung

Es existieren verschiedene Ansätze für die Vernetzungsgradprüfung und die Untersuchung der Klebstoffaushärtung bzw. der Festigkeit von Klebeverbindungen. Die Wahl des eingesetzten Prüfverfahrens wird oftmals durch den jeweiligen Anwender und die Applikation definiert. Zwar liefern die bis dato verwendeten Prüfmethoden aufgrund des großen Erfahrungsschatzes verlässliche Ergebnisse, jedoch wird dabei in der Regel zerstörend und stichprobenartig geprüft. Darüber hinaus können die Messung und Quantifizierung des Vernetzungs- bzw. Aushärtegrades im Labor nach wie vor einige Stunden in Anspruch nehmen. Dies erzeugt einerseits hohe Kosten durch die Zerstörung von Bauteilen. Andererseits ist bei der Stichprobenprüfung keine Bewertung der Qualität der restlichen Bauteile möglich. Daher kann ein negatives Stichprobenergebnis unter Umständen dazu führen, dass ganze Chargen eines Produkts als Ausschuss deklariert werden, obwohl evtl. nur ein geringer Bruchteil der Charge fehlerhaft ist. Gleichzeitig werden die industriellen Herstellungszeiten vernetzter Materialsysteme immer kürzer, was die Menge ungeprüfter Bauteile immer erhöht. Für die Unternehmen ergeben sich dadurch Kosten durch verlorene Wertschöpfung und eine verringerte Ressourceneffizienz. Zudem besteht bei stichprobenartiger Kontrolle stets das Risiko, dass fehlerhafte Bauteile unentdeckt in die Anwendung gelangen und so zu teuren Rückrufaktionen und Folgeschäden sowie zu einem erheblichen Imageverlust des Unternehmens führen.

Ein extremes Beispiel stellt die nach wie vor industriell standardmäßig eingesetzte nasschemische Bestimmung des Vernetzungsgrades von PE-X dar. Für dieses Verfahren ist der Einsatz des gesundheitsschädlichen Lösungsmittels Xylol sowie eine Mindestdauer von 11 h (Kochen und Trocknen) vorgeschrieben [9]. Da kein Prüfintervall für Test in Chargen in der Norm festgesetzt ist, wird dies von den Herstellern je nach Laborausstattung festgelegt. Oftmals liegt dieses im Stundenbereich. Bei den üblichen Produktionsmengen von mehreren Hundert kg pro Stunde kommt es somit zu großen Mengen ungeprüften Materials. Sollte der Laborwert der Stichprobe den notwendigen Mindestvernetzungsgrad nicht erreichen, sind je nach Produktionsgröße große Mengen PE-X-Ware nachzuprüfen oder im schlimmsten Fall – aufgrund der fehlenden Rezyklierbarkeit – als Ausschuss zu deklarieren und zu entsorgen.

Um kürzere Messzeiten zu ermöglichen und zudem die Verwendung des gesundheitsschädlichen Lösungsmittels zu vermeiden, besteht von Seiten der Rohrhersteller und Anlagenbauer seit Jahren die Bestrebung alternative Prüfverfahren zu Produktionsüberwachung einzusetzen. Daraus resultierend existiert mit der DIN 16728

1 Einleitung

eine Norm, welche die Bestimmung des Vernetzungsgrades von PE-X-Rohren mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) beschreibt. [10, 11]

Das Verfahren ist zwar schneller und kommt ohne Lösungsmittel aus, allerdings bleibt der Nachteil der zerstörenden Stichprobenprüfung. Darüber hinaus wird das für Implantate eingesetzte UHMWPE-Xc durch diese Norm nicht abgedeckt. Da sich dieses Material aufgrund der hohen Molmasse (mittlere Molmasse von 3.000 – 6.000 kg/mol) nur schwer mit Xylol lösen lässt [4], ist zusätzlich auch die nasschemisch Vernetzungsgradbestimmung nur mit großen Unsicherheiten möglich. Auch die oftmals verwendeten Abriebtests [7, 8] ermöglichen lediglich eine indirekte Aussage über den Vernetzungsgrad. Somit bleibt die ZfP des Vernetzungsgrades – idealerweise in Form einer 100 %-Produktionskontrolle – insbesondere für UHMWPE-Xc nach wie vor erstrebenswert.

Von gleichermaßen großer Bedeutung ist eine prozessnahe Überwachung der Qualität von Klebeverbindungen, welche maßgeblich von den jeweiligen Applikationsbedingungen abhängt (vgl. Abschnitt 2.1.6). Da sich die Herstellerangaben zu Verarbeitungszeiten und erzielbaren Festigkeiten von Klebstoffen selten direkt auf spezifische Anwendungen übertragen lassen, werden für die Auslegung der Klebschicht und deren Aushärtezeit meist große Sicherheitsfaktoren verwendet [1]. Dies hat entsprechend längere Taktzeiten, erhöhten Materialeinsatz und eine Reduktion der gesamten Wertschöpfung zur Folge. Durch den Einsatz von ZfP-Verfahren könnte bei gleichbleibender Qualität hinsichtlich der Klebeverbindung ein Zeitgewinn erzielt werden.

Die Charakterisierung und Überwachung der Aushärtung von Klebstoffen bzw. Duroplasten erfolgt vorwiegend mit Laborverfahren wie der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC, engl. differential scanning calorimetry) [4, 12–18], dielektrischen Analyse (DEA) [4, 15, 17–26], Infrarot (IR)-Spektroskopie [12, 17, 27–31], Terahertz (THz) [32–34], NMR mit Tischspektrometern [19, 35, 36] sowie rheologischen Untersuchungen, z. B. mittels DMA [12, 14, 15, 17, 37] oder Platte/Platte-Rheometer [31, 38–42]. Die genannten Prüfverfahren eignen sich aus vielfältigen Gründen selten bis gar nicht für die prozessnahe Überwachung der Klebstoffaushärtung in Klebeverbindungen. Sie sind entweder zerstörend, benötigen eine sehr spezifische Probengeometrie, besitzen eine zu geringe Eindringtiefe, sind nicht robust genug gegenüber rauen Produktionsbedingungen und haben hohe Systemkosten. Zwar könnte die beim Herstellungsprozess von duroplastischen FVK etablierte DEA genutzt werden, indem ein Sensor mit direktem Kontakt zur Klebschicht eingebracht wird, allerdings würde dies eine potenzielle Schwachstelle in der Klebeverbindung darstellen und wäre mit konstruktivem Mehraufwand verbunden.

Sobald eine Klebeverbindung vorliegt, werden ausschließlich stichprobenartig zerstörende Verfahren genutzt. Zu den etablierten Verfahren zur zuverlässigen und reproduzierbaren Bewertung von Klebeverbindungen zählen die normierte Zugscherprüfung [1, 43, 44] und der Zentrifugal-Adhäsions-Test (CAT, engl. centrifugal adhesion testing) [44, 45].

Bei der Prüfung von Klebeverbindungen stoßen selbst industriell weit verbreitete ZfP-Methoden an ihre Grenzen. Oftmals sind deren Eindringtiefen zu gering, Messungen an komplexen Bauteilgeometrien nicht möglich oder die Kosten zu hoch. Für

einen kosteneffizienteren Einsatz von Klebstoffen und ein größeres Anwendervertrauen in die Klebtechnik wird ein ZfP-Verfahren benötigt, welches den Aushärtungszustand zeit- und ortsaufgelöst direkt an der Klebeverbindung messen kann [15, 46]. Da Klebstoffe in nahezu allen Wirtschaftszweigen zum Einsatz kommen, ist dieser Bedarf branchenübergreifend gleichermaßen vorhanden.

Bereits 2012 wurde durch den Deutschen Verband für Schweißen und verwandte Verfahren e.,V. (DVS) mit der DVS-Forschungsagenda „Fügen von Kunststoffen“ explizit aufgezeigt, dass zu diesem Thema noch Forschungsbedarf besteht [47]. Auch in der bis 2025 ausgelegten „Roadmap Klebtechnik“ des Gemeinschaftsausschusses Klebtechnik (GAK) von 2016 wird die Zukunftsrelevanz zerstörungsfreier Qualitätssicherung – insbesondere unter dem Aspekt der 100 %-Serienkontrolle und der Praxistauglichkeit – deutlich hervorgehoben [46]. Dies wird auch nochmals durch aktuelle Forschungsaktivitäten mit verschiedenen Messtechniken wie THz [34, 48], luftgekoppeltem Ultraschall (US) [49–51] oder uNMR [18, 52–54] untermauert.

Eine tiefere Beschreibung der jeweils genannten Messverfahren folgt im Stand der Technik und Wissenschaft in Abschnitt 3.

1.4 Zielsetzung dieser Arbeit

Obwohl verschiedene Messtechnologien theoretisch das Potenzial für eine zerstörungsfreie Vernetzungsgradbestimmung von (UHMW)PE-X und die Überwachung der Aushärtung von Klebeverbindungen besitzen, erfolgte bisher noch keine industrielle Umsetzung. Im Vorfeld dieser Forschungsarbeit waren lediglich die bisher genannten Forschungsansätze bekannt.

Als äußerst vielversprechend erscheint hierbei der Einsatz der uNMR. Mit diesem Verfahren werden Kernspin-Relaxationszeiten gemessen. Da diese sensibel auf die molekulare Beweglichkeit sind, kann damit die Vernetzung eines Materials bewertet werden. Die Anwendbarkeit wurde z. B. für Elastomere, PE-X und Duroplaste bzw. Klebstoffe bereits demonstriert [18, 52, 54–56]. uNMR-Systeme sind deutlich kompakter als klassische Benchtop-NMR-Geräte und bieten aufgrund einer speziellen Messgeometrie die Möglichkeit berührungsfrei in verschiedenen Tiefenebenen zu messen (vgl. Abschnitt 2.3.4). Zudem sind sehr kurze Messzeiten im Sekundenbereich möglich. Somit bietet die uNMR die entscheidenden Grundvoraussetzungen für eine zerstörungsfreie Qualitätssicherung von Klebeverbindungen und vernetzten Kunststoffformteilen.

Neben den eingangs aufgeführten Publikationen im Rahmen dieser Forschungsarbeit [18, 53, 57–63] war zum Zeitpunkt der Anfertigung lediglich eine weitere Veröffentlichung zur Vernetzungsgradbestimmung von PE-X mit uNMR bekannt [52]. Im Hinblick auf die Anwendung des Verfahrens bei UHMWPE-Xc waren außer den eigenen Arbeiten [18] keine weiteren Veröffentlichungen bekannt. Gleichmaßen standen bei der Untersuchung der Aushärtung von Harzen und Klebstoffen deren Einsatz in Klebeverbindungen nicht im Fokus [18, 52, 54, 55].

Ziel dieser Arbeit ist es daher, aufbauend auf dem Stand der Forschung, die Anwendbarkeit der uNMR zur zerstörungsfreien Qualitätssicherung von Aushärteverläu-

1 Einleitung

fen beim Kleben von Kunststoffen zu demonstrieren. Ebenso soll eine Prüfmöglichkeit des Vernetzungsgrades für medizintechnisch eingesetztes UHMWPE-Xc aufgezeigt werden, welche eine Alternative zu den bisherigen ungenauen Laborverfahren darstellt.

Durch den Vergleich mit ausgewählten praxisrelevanten Referenzmessverfahren werden die Vorteile und Grenzen der uNMR systematisch evaluiert. Auf dieser Basis werden für die genannten messtechnischen Anwendungsfälle Auswertemodelle beschrieben, welche Anwendern eine Vorhersage des Vernetzungsgrades von UHMWPE-Xc und des Aushärteverlaufs von Klebstoffen in Klebeverbindungen ermöglichen.

Damit soll die Grundlage für eine zukünftig lückenlose und zerstörungsfreie Qualitätssicherung von Klebeverbindungen bzw. Implantatwerkstoffen aus UHMWPE-Xc geschaffen werden.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Klebstoffe und Klebeverbindungen

2.1.1 Vor- und Nachteile des Klebens

Das Kleben ist ein stoffschlüssiges Fügeverfahren zum Verbinden von gleichartigen oder unterschiedlichen Werkstoffen mit Hilfe eines Verbindungswerkstoffs – dem Klebstoff. Es zeichnet sich durch einige spezifische Vorteile gegenüber anderer Fügeverfahren aus. Hierzu gehören die flächige Kraftübertragung und gleichmäßige Spannungsverteilung, sodass keine punktuellen Schwächungen der Füge­teile entstehen, wie z. B. beim Nieten oder Schrauben. Im Gegensatz zum Schweißen und Löten wird der Werkstoff auch nicht durch hohe Temperaturen belastet bzw. verändert. Darüber hinaus bietet das Kleben mit einer großen Palette an Klebstoffen die Möglichkeit eine Vielzahl von Werkstoffen mit teilweise unterschiedlichen Eigenschaften in zahlreichen Geometrien zu verbinden. Diese Designfreiheit wird v. a. zur Gewichtseinsparung im Leichtbau genutzt und lässt sich hervorragend in automatisierte Fertigungsprozesse integrieren. [1, 15]

Gleichzeitig existieren aber auch Grenzen für den Einsatz des Klebens. Je nach Klebstofftyp ist nur eine begrenzte thermische Beständigkeit gegeben. Zudem zeigen sowohl die Klebschicht als auch die oberflächennahe Grenzschicht bei Klebeverbindungen eine starke Abhängigkeit von Umwelteinflüssen und ein dadurch bedingtes Alterungsverhalten. Darüber hinaus gilt es – insbesondere bei der automatisierten Fertigung – neben der richtigen Auftragung des Klebstoffs auch deren spezifische Aushärtezeiten zu beachten. Beim Kleben von Kunststoffen ist zudem in den meisten Fällen eine Vorbehandlung der Oberfläche (OF) der Füge­teile für eine entsprechende Benetzung der Substrate mit den Klebstoffen erforderlich. Hinzu kommen noch die in Abschnitt 1.3 erwähnten Einschränkungen bei der Qualitätssicherung von Klebeverbindungen. [1, 15]

2.1.2 Chemischer Aufbau und Einteilung der Klebstoffe

Die DIN EN 923 definiert einen Klebstoff als „nichtmetallischen Stoff, der Füge­teile durch Flächenhaftung (Adhäsion) und innere Festigkeit (Kohäsion) verbinden kann“ [64].

Eine gängige Einteilung der Klebstoffe erfolgt nach deren Abbinde­mechanismus. Dabei wird zwischen chemisch aushärtenden Reaktionsklebstoffen, physikalisch abbindenden Klebstoffen und reaktiven Schmelzklebstoffen unterschieden. [1, 15]

Die Basis von Reaktionsklebstoffen bilden Monomere mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche sich über eine chemische Reaktion zu einem Polymer – der Klebschicht – vernetzen können. Die Eigenschaften der Klebschicht sind dabei maßgeblich vom chemischen Aufbau der Monomere, den Reaktionsmechanismen der Polymerisation und der finalen Netzwerkstruktur abhängig. [1, 15]

Reaktionsklebstoffe werden in flüssigem Zustand aufgetragen und härten zeitabhängig entweder bei Raumtemperatur (RT) (kalthärtend) oder erhöhten Temperaturen (warmhärtend) durch Polyaddition, Polymerisation oder Polykondensation zu einer festen Klebschicht. Sie bestehen entweder aus zwei chemisch miteinander reagierenden Komponenten (2K) oder einer Komponente (1K), deren Reaktionspartner durch Umgebungseinflüsse generiert wird. [1, 15]

Bei physikalisch abbindenden Klebstoffen findet keine chemische Reaktion statt. Diese bestehen aus bereits vollständig polymerisierten Makromolekülen (1K-Systeme), welche durch ein Lösungsmittel oder Temperatur bzw. Druck wieder verflüssigt werden. Nach Verdunsten des Lösungsmittels bzw. Abkühlen des Schmelzklebstoffs liegt eine feste Klebschicht vor. [1, 15]

Eine Kombination der beiden Abbindemechanismen stellen reaktive Schmelzklebstoffe dar, die diese nach der Abkühlung zusätzlich noch über eine chemische Reaktion weiter aushärten [1, 15].

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Reaktionsmechanismen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Klebstoffe beschrieben. Dies sind kalthärtende 2K-Klebstoffe auf Basis von Epoxidharzen (EP-Harz) oder Polyurethanen (PUR) sowie durch Strahlung aktivierbare und -härtende 1K-Klebstoffe.

2.1.3 2K-Epoxidharz-Klebstoffe

EP-Harze gelten als wichtigster Vertreter der Reaktionsklebstoffe und typisches Beispiel für 2K-Polyadditionsklebstoffe. Namensgeber für diese Materialien ist die in der Molekülstruktur enthaltene Epoxidgruppe, welche aufgrund der besonderen Anordnung zweier Kohlenstoffatome und eines Sauerstoffatoms sehr reaktionsfreudig ist. Zu den wichtigsten Epoxidharzen gehören diejenigen auf Basis von Bisphenol A, aliphatische Epoxide, cycloaliphatische Diepoxide und epoxidierte Fettsäuren. Für die Polyadditionsreaktion ist neben den EP-Harzen eine zweite Komponente (Härter) notwendig, die über ein sogenanntes bewegliches Wasserstoffatom verfügt. Mit diesem kann die Epoxidgruppe geöffnet werden. Dabei wird eine Hydroxylgruppe gebildet und die zusätzlich entstehenden freien Valenzen ermöglichen die Verbindung von Harz und Härter. In der Praxis gängige Härter sind Amine, Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und hydroxylhaltige Harze. Die Polyadditionsreaktion von 2K-EP-Harz-Klebstoffen ist beispielhaft für die Aminhärtung in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Moleküle von Harz und Härter bilden bei der chemischen Reaktion in alternierender Reihenfolge ein festes Makromolekül – die Klebschicht – aus. Aufgrund mehrerer möglichen reaktiven Gruppen pro Monomermolekül erfolgt die Aushärtung in einem dreidimensionalen Netzwerk. Die EP-Harz-Klebschichten zeigen je nach Kombination aus Harz und Härter eine hohe Kohäsionsfestigkeit und haften gut an den meisten Werkstoffen. [1, 15]

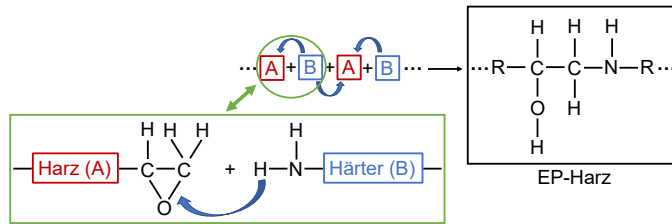


Abbildung 2.1: Reaktionsschema der Polyaddition eines EP-Harzes mit Aminhärtung. Aus Harz (A) und Härter (B) entsteht ein dreidimensionales Netzwerk (nach [1, 15]).

Bei 2K-Klebstoffen ist zum Erzielen der bestmöglichen Festigkeit die Einhaltung des richtigen Mischungsverhältnisses von großer Bedeutung. Nur dadurch kann eine vollständige Aushärtung ohne in der Klebschicht verbleibende Restmonomere erfolgen – sofern dies nicht durch sterische Hinderung unterbunden wird. Die erzielbare Festigkeit und Elastizität als auch die Reaktionsgeschwindigkeit – und somit die Verarbeitungszeit (Topfzeit) – des Klebstoffs können über die chemische Struktur von Harz und Härter gesteuert werden. Maßgeblich dafür ist die Wasserstoffbeweglichkeit bzw. die Nukleophilie der zugehörigen funktionellen Gruppe. Ein weiterer Einflussfaktor ist zudem die Reaktionstemperatur. [1, 15]

2.1.4 2K-Polyurethan-Klebstoffe

PUR-Klebstoffe stellen eine weitere Gruppe häufig verwendeter durch Polyaddition härtender Reaktionsklebstoffe dar. Eine Komponente sind dabei Harze mit reaktiver Isocyanat-Gruppe (kumulierte Doppelbindung Stickstoff-Kohlenstoff-Sauerstoff). Als Härter mit beweglichem Wasserstoffatom werden üblicherweise Polyole (Polyalkohole), die zahlreiche Hydroxid-Gruppen aufweisen, verwendet. Bei der Polyadditionsreaktion erfolgt eine Aufspaltung der Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und die Bildung einer Urethan-Gruppe. Bei dieser sind der Wasserstoff an den Stickstoff und das Härtermolekül über den Sauerstoff an den Kohlenstoff gebunden. Da sowohl die Isocyanate als auch die Polyole zahlreiche funktionelle Gruppen enthalten, erfolgt eine dreidimensionale Vernetzung zu einer Polyurethan-Klebschicht. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

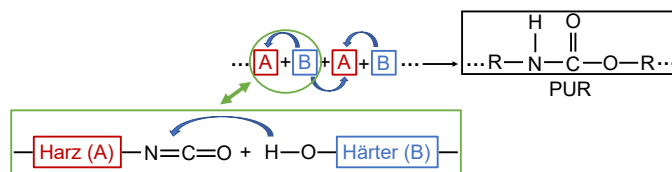


Abbildung 2.2: Reaktionsschema der Polyaddition von PUR. Aus Harz (A) und Härter (B) entsteht ein dreidimensionales Netzwerk (nach [1, 15]).

Als Härter kommen oftmals Polyesterpolyole zum Einsatz, da deren Estergruppen die Adhäsionseigenschaften der Klebstoffe aufgrund der hohen Polarität positiv beeinflussen. Eine Alternative stellen Polyetherpolyole dar, welche im Vergleich zu

Polyesterpolyolen niedrigviskoser und somit leichter zu dosieren sind. Wie bei den EP-Harz-Klebstoffen können die Reaktionsgeschwindigkeit und die Eigenschaften der Klebschicht auch bei PUR-Klebstoffen über die Auswahl der chemischen Struktur der beiden Komponenten und die Temperatur beeinflusst werden. Ebenso ist auch hier die Einhaltung des korrekten stöchiometrischen Verhältnisses essenziell. [1, 15]

2.1.5 Strahlungshärtende und -aktivierbare 1K-Klebstoffe

Strahlungshärtende bzw. -aktivierbare 1K-Klebstoffsysteme basieren auf Acrylaten oder Methacrylaten, deren funktionelle Gruppen eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweisen. Durch Aufspalten dieser Doppelbindung werden freie Valenzen erzeugt. Erfolgt dies bei einer großen Zahl von gleichartigen Monomeren können diese über eine Polymerisationsreaktion zur Klebschicht vernetzten. Auch Monomere ohne entsprechende C=C-Doppelbindung können über den Einbau von Acrylat- bzw. Methacrylatgruppen für die Strahlungshärtung zugänglich gemacht werden. Beispiele hierfür sind Epoxi- oder Urethanacrylate. [1, 15]

Um die eingebrachte Strahlung in die zur Spaltung der C=C-Doppelbindung notwendigen Energie umzuwandeln, werden die Monomere mit Photoinitiatoren modifiziert. Diese organischen Verbindungen lassen sich in zwei Klassen unterteilen: radikalbildende und kationische Photoinitiatoren.

Erstere bilden durch Photospaltung oder Wasserstoffabspaltung freie Radikale, deren Energie ausreichend hoch ist, um die C=C-Doppelbindung aufzuspalten und somit die Polymerisation in Gang zu setzen. Dies wird auch als Strahlungshärtung bezeichnet, da bereits durch einmalige Bestrahlung eine vollständige Aushärtung der Klebschicht erreicht wird. Vorteil dieser Variante sind hohe Reaktionsgeschwindigkeiten, die kurze Taktzeiten bei der Fertigung ermöglichen. Die Photoinitiatoren werden auf die verwendete Strahlungsquelle angepasst. In der Praxis sind Wellenlängen vom ultravioletten (UV) bis in den sichtbaren Bereich gängig. Eine wichtige Voraussetzung ist zudem, dass mindestens eines der Füge-teile für die entsprechenden Wellenlängen transparent ist. [1, 15]

Die kationischen Photoinitiatoren, meistens Oniums-salze, bilden bei Bestrahlung starke Lewis-Säuren. Diese sind in der Lage die Ringe der üblicherweise als Monomere verwendeten cycloaliphatischen Verbindungen zu öffnen und somit eine fortschreitende Polymerisation auszulösen. In diesem Zusammenhang wird die Bestrahlung als Lichtaktivierung bezeichnet, da sie zum Start der zeit- bzw. temperaturabhängigen Aushärtereaktion dient. Der größte Vorteil kationisch härtender Klebstoffe besteht darin, dass Füge-teile nach vorheriger Aktivierung der Klebstoffe fixiert werden können und die Polymerisation somit auch in für Strahlung unzugänglichen Regionen erfolgen kann. [1, 15]

2.1.6 Einflussfaktoren bei Klebeverbindungen

Die Qualität einer Klebeverbindung wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Die nachfolgenden Betrachtungen dienen zur Übersicht und erfolgen ausschließlich für

das Kleben von Kunststoffen, da diese im Rahmen der Arbeit betrachtet wurden. Für weiterführende Informationen sei auf die jeweiligen Literaturquellen verwiesen.

Die Adhäsion des Klebstoffs am Füge­teil bzw. Substrat bestimmt maßgeblich die Festigkeit der Klebeverbindung. Diese besteht einerseits aus der mechanischen Adhäsion, bei der sich der flüssige Klebstoff mit rauen und porösen OF formschlüssig verbinden kann. Hinzu kommt noch die spezifische Adhäsion, welche auf zwischenmolekularen Bindungen durch Dipol- und Dispersionskräfte sowie Wasserstoffbrückenbindung beruht. Da diese Kräfte nur eine sehr geringe Reichweite von 0,1 – 1 nm besitzen, muss sichergestellt werden, dass sich die Klebstoffmoleküle an der Grenzfläche des Substrats befinden. [1, 15, 65, 66]

Dies setzt einerseits eine möglichst kontaminationsfreie OF als auch eine hinreichende Benetzung dieser durch den Klebstoff voraus. Flüssige bzw. niederviskose Klebstoffe sind hierbei von Vorteil, jedoch nicht zwingend erforderlich. Die Benetzung hängt andererseits zusätzlich von dem Unterschied der OF-Energien von Klebstoff und Substratmaterial ab. Allgemein sollte die OF-Energie des Füge­teils für eine gute Benetzung deutlich größer sein als die OF-Spannung des Klebstoffs. Da Kunststoff-OF oftmals niederenergetisch sind, muss für eine entsprechende Benetzung der Substrate mit dem Klebstoff zunächst eine physikalische oder chemische OF-Vorbehandlung erfolgen, welche zusätzlich die Adhäsionsfestigkeit und Langzeitfestigkeit der Klebeverbindungen steigern können. [1, 15, 65, 66]

Mögliche Verfahren zur Aktivierung und Vorbehandlung von Kunststoffoberflächen sind z. B. Beflammen, Corona, Atmosphären- oder Niederdruckplasma (NDP) sowie der Einsatz von Vakuum-Ultravioletter (VUV) Strahlung. Mit diesen OF-Vorbehandlungsverfahren können gezielt funktionelle Gruppen an der OF erzeugt und die OF-Energie des Substrats erhöht werden. [15, 67, 68]

Das zweite wichtige Kriterium für die Festigkeit der Klebeverbindung ist die Kohäsion der Klebschicht. Sie ist abhängig von der Vernetzung der Klebstoffmoleküle durch Haupt- und Nebervalenzbindungen und bestimmt die Formbeständigkeit des Klebschicht gegenüber mechanischer und thermischer Belastung. Unter der Voraussetzung, dass eine optimale Adhäsion des Klebschicht am Substrat durch OF-Vorbehandlung erzeugt wurde, ist die Kohäsionsfestigkeit und damit der richtige Aushärtegrad der entscheidende Faktor für die Festigkeit der Klebeverbindung. [15, 66]

Das Zusammenspiel von Adhäsion und Kohäsion bei einer Klebeverbindung ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt.

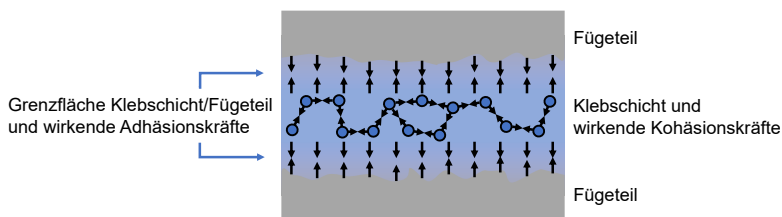


Abbildung 2.3: Schema einer Klebeverbindung und der wirkenden Adhäsions- und Kohäsionskräfte (nach [1]).

2.2 Vernetzung von Polyethylen zu PE-X

Bei PE handelt es sich um einen teilkristallinen Thermoplast aus linearen (oder teilweise verzweigten) Makromolekülen, die sich in amorphen und kristallinen Phasen anordnen [4]. Die dreidimensionale Vernetzung der linearen Molekülketten des PE erfolgt durch Radikale. Diese können mit unterschiedlichen Verfahren erzeugt werden. Die drei gängigsten Verfahren bestehen im Einsatz von Peroxiden (PE-Xa) bzw. Silanen (PE-Xb) im Herstellungsprozess oder der nachträglichen Bestrahlung fertiger Formteile mit Elektronen- oder γ -Strahlung (PE-Xc). [4, 5]

Bei der Strahlenvernetzung kann es bei nichteingefärbten PE-Formteilen zu einer Gelbfärbung durch die bei der Zerstörung von Molekülketten entstehende Abbauprodukte kommen [69–71].

PE-X weist im Vergleich zu PE höhere Werte für Spannungsrissbeständigkeit, Tieftemperatur-Schlagzähigkeit und Kriechwiderstand auf. PE-X kann allerdings aufgrund der Vernetzung nicht mehr aufgeschmolzen werden. Dadurch ist es thermisch höher belastbar. [4, 5]

Bei der Vernetzung des teilkristallinen Werkstoffs PE ist zudem dessen Kristallinität von Bedeutung. Die Vernetzung findet hauptsächlich in den amorphen Bereichen von PE statt [5, 72]. Die einzelnen kristallinen Bereiche werden durch ein Netzwerk aus vernetzten amorphen Bereichen verbunden. Dies ist in Abbildung 2.4 beispielhaft im Vergleich zu einem ausgehärteten Duroplast gezeigt. Je nach Vernetzungsverfahren unterscheiden sich die Kristallinität und der erzielbare Vernetzungsgrad von PE-X. Erfolgt die Vernetzung während der Verarbeitung im amorphen Schmelzustand, wird die Ausbildung der Kristallinität durch die vernetzten Bereiche im Material gestört und kann sich nicht wie beim unvernetzten PE ausbilden [72–75]. Bei der nachträglichen Strahlenvernetzung von Rohren oder Formteilen wird deren vorhandene Kristallinität nicht verändert [5]. Im Falle von PE-X-Rohren existiert mit der DIN 16892 eine Norm, welche je nach Vernetzungsart einen Mindestvernetzungsgrad vorgibt. Dieser beträgt bspw. für PE-Xa 75 % und für PE-Xc 60 % [4, 76].

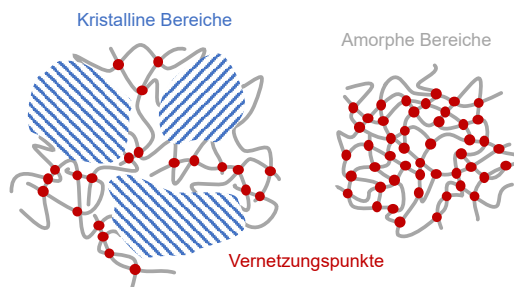


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Vernetzung bei teilkristallinem PE (links) und ausgehärtetem Duroplast (rechts) (in Anlehnung an [5]).

2.3 Unilaterale magnetische Kernspinresonanz

2.3.1 Grundlagen der magnetischen Kernspinresonanz

Die NMR bezeichnet den physikalischen Effekt, durch den Atomkerne in einem Material in einem konstanten Magnetfeld elektromagnetische Wechselfelder absorbieren und wieder emittieren können. Die Atomkerne orientieren sich aufgrund ihrer magnetischen Momente entlang des äußeren Magnetfeldes. Werden die Atomkerne durch elektromagnetische Strahlung aus dieser Orientierung ausgelenkt, bewirkt das statische Magnetfeld B_0 ein Drehmoment senkrecht zur Rotationsachse der Eigenrotation der Atomkerne (Spin), sodass diese eine Präzessionsbewegung ausführen. Diese sogenannte Larmorpräzession ist in Abbildung 2.5 dargestellt. [77, 78]

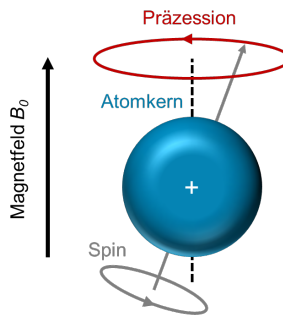


Abbildung 2.5: Präzession eines Kernspins um die Magnetfeldachse.

Die Larmorfrequenz ω_L ist dabei die Frequenz, mit der der Kernspin um die Magnetfeldrichtung präzediert. Sie ergibt sich aus dem gyromagnetischen Verhältnis des Kerns γ und der Magnetfeldstärke B_0 . Für ein Proton (^1H , $\gamma_H = 42.577 \text{ MHz/T}$) gilt [79] gilt [77, 78, 80]:

$$\omega_L = \gamma_H B_0 \quad . \quad (2.1)$$

Bei Kernen mit Spin $\frac{1}{2}$ sind im Magnetfeld zwei Orientierungen der magnetischen Momente, entlang (\uparrow) und entgegen (\downarrow) der Magnetfeldrichtung, möglich. Bei RT tragen nur etwa 10^{18} der 10^{23} magnetischen Momente zur makroskopischen Magnetisierung eines Materials bei. Im thermodynamischen Gleichgewicht folgt die Anzahl der Kernmomente mit den jeweiligen Orientierungen der Boltzmannverteilung [78, 81]:

$$\frac{n_{\downarrow}}{n_{\uparrow}} = e^{-\hbar \omega_L / (k T)} \quad (2.2)$$

mit der Boltzmannkonstante k , dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum \hbar und der Temperatur T . Der Besetzungsunterschied der Spinzustände ist dabei umso größer, je stärker das Magnetfeld ist. Bei einer Magnetfeldstärke von $0,47 \text{ T}$ (Magnetfeldstärke des in dieser Arbeit verwendeten Messsystems, vgl. Abschnitt 4.2.7) und 23°C sind bei 10^8 magnetischen Momente lediglich 52 mehr in Feldrichtung ausgerichtet. Aber bereits dieser geringe Unterschied ist aufgrund der hohen Anzahl

an Kernmomenten ausreichend, um in Summe eine makroskopische Magnetisierung in Magnetfeldrichtung zu erhalten [78, 81].

Das Spinsystem lässt sich durch ein hochfrequentes, elektromagnetisches Wechselfeld B_1 (HF-Puls) mit der Larmorfrequenz resonant anregen. Dadurch wird die makroskopische Magnetisierung M aus ihrer Ruhelage ausgelenkt bzw. die Kernmomente ändern ihre Orientierung zum Magnetfeld. M präzediert dabei mit der Larmorfrequenz. Bei Betrachtung in einem dreidimensionalen Raum mit B_0 in z -Richtung bedeutet dies, dass Magnetisierung nicht mehr nur ausschließlich longitudinale Anteile in Feldrichtung (M_z) enthält, sondern auch transversale Anteile ($M_{x/y}$) senkrecht zur Feldrichtung. Abhängig von Stärke und Dauer des HF-Pulses nimmt M_z ab und $M_{x/y}$ zu und die Magnetisierung lässt sich um einen beliebigen Flipwinkel α auslenken. Die in der xy -Ebene rotierenden magnetischen Momente emittieren ein elektromagnetisches Wechselfeld, welches mit einer Antennenspule als induzierte Wechselspannung gemessen werden kann. Die maximale Spannung wird bei einem 90° -Puls ($\alpha = 90^\circ$) erzielt, bei dem magnetische Moment vollständig aus der z -Richtung in die xy -Ebene gedreht wird. Die Amplitude des Signals ist zudem abhängig von der Magnetfeldstärke, da diese sowohl das magnetische Moment als auch die Rotationsfrequenz in der xy -Ebene beeinflusst. Daher wird für ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis (SNR, engl. signal-to-noise ratio) oftmals ein möglichst großes Magnetfeld verwendet. Die Amplitude wird aber auch durch die Spindichte (Anzahl der Wasserstoffkerne pro Volumeneinheit) des jeweiligen Materials bestimmt. [77, 81]

Aufgrund der Dissipation von Energie vom Spinsystem zur molekularen Umgebung und des Kohärenzverlusts einer großen Anzahl präzedierender Spins kehrt die Magnetisierung wieder in den thermodynamischen Gleichgewichtszustand zurück. Dieser Vorgang wird als Relaxation bezeichnet. Für Systeme mit Spin $\frac{1}{2}$ können diese beiden Prozesse mit den Bewegungsgleichungen der Magnetisierungskomponenten nach Bloch beschrieben werden [80, 81]:

$$\frac{dM_x(t)}{dt} = \gamma \left(\vec{M}(t) \times \vec{B}(t) \right)_x - \frac{M_x(t)}{T_2} \quad (2.3)$$

$$\frac{dM_y(t)}{dt} = \gamma \left(\vec{M}(t) \times \vec{B}(t) \right)_y - \frac{M_y(t)}{T_2} \quad (2.4)$$

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \gamma \left(\vec{M}(t) \times \vec{B}(t) \right)_z - \frac{M_z(t) - M_0}{T_1} \quad (2.5)$$

mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ , dem Magnetfeld B und der Magnetisierung M als Funktion der Zeit t sowie der Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 – diese wird oftmals auch als Spindichte bezeichnet. Die longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 beschreibt Zeitdauer zur Wiederherstellung des Gleichgewichtszustands nach der Boltzmannverteilung. Die transversale bzw. Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 (in Festkörpern: $T_2 \ll T_1$) ist ein Maß für die Abnahme der transversalen Magnetisierung durch den Kohärenzverlust. [77, 78, 81]

Für Spin-Systeme mit höherer Ordnung kommen noch weitere Relaxationszeiten hinzu. Allgemein werden die Relaxationszeiten in einem bestimmten Spin-System

durch die Spin-Wechselwirkungen sowie Geometrie und Zeitskala der molekularen Bewegung bestimmt. Somit sind die Relaxationszeiten und ihre Veränderung gute Indikatoren für die atomare Struktur sowie Wechselwirkungen innerhalb eines Materials. [78, 81, 82]

2.3.2 Bestimmung der Relaxationszeiten T_1 und T_2

Zur Bestimmung der transversalen Magnetisierung und der T_2 -Zeit existieren verschiedene Methoden. Eine davon ist die Messung des freien Induktionsabfalls (FID, engl. free induction decay). Dabei wird direkt nach einem 90° -Puls das beim Abfall der Magnetisierung emittierte Signal detektiert. Die Signalamplitude bzw. transversale Magnetisierung fällt in einem homogenen Feld exponentiell mit T_2 ab. Bedingt durch zeitabhängige und -invariante lokale Inhomogenitäten des Magnetfeldes kommt es zusätzlich zu einer Dephasierung der Spins, d. h. diese präzedieren nicht mehr alle mit der Larmorfrequenz. Dadurch ergibt sich eine effektive Relaxationszeit $T_2^* < T_2$. [77, 78, 81]

Die Dephasierung ist reversibel und kann durch den Einsatz von Spin-Echos umgekehrt werden. Dazu kann für Systeme mit Spin $\frac{1}{2}$ z. B. die Echosequenz nach Hahn verwendet werden [83]. Bei dieser wird zunächst durch einen 90° -Puls die transversale Magnetisierung aufgebaut. Die darauffolgende Dephasierung der Kernmomente wird durch einen 180° -Puls (Längere Pulsdauer bzw. -stärke) nach einer Echozeit T_E umgekehrt. Die gesamte transversale Magnetisierung – abzüglich des T_2 -Abfalls – kann nach der Zeit $2 \cdot T_E$ gemessen werden. Um den Abfall der Magnetisierung zu messen, können mehrere Hahn-Echo-Sequenzen mit unterschiedlichen T_E verwendet werden. Ein effizienterer Ansatz ist die Nutzung von Multi-Echo-Sequenzen. Die gängigste ist dabei die Sequenz nach Carr, Purcell, Meiboom und Gill (CPMG) [84, 85]. Bei dieser werden ein 90° -Puls und beliebig viele aufeinanderfolgende 180° -Pulse mit kurzen Echo-Zeiten verwendet. Somit können während eines Messdurchlaufs direkt mehrere Echo-Signale bei verschiedenen Echo-Zeiten aufgezeichnet werden. Die CPMG-Sequenz ist schematisch in Abbildung 2.7 in Abschnitt 2.3.4 dargestellt. Mit der Magnetisierung M_0 im thermischen Gleichgewicht ergibt sich transversale Magnetisierung: [77, 81, 86]

$$M_{CPMG}(t) = M_0 e^{-t/T_2} . \quad (2.6)$$

Alternativ ist auch die Solid-Echo-Sequenz (auch als OW4 bekannt) nach Ostroff und Waugh [87] möglich. Diese nutzt statt 180° -Pulsen 90° -Pulse und findet oft bei Festkörpern Anwendung, da sie neben der Dephasierung auch die dipolare Wechselwirkung refokussiert.

Um unerwünschte Magnetisierungsanteile aufgrund von nicht perfekten 180° -Pulsen sowie fehlerhafte Messsignale durch akustisches Klingeln bei der Anwendung des 180° -Pulses und Totzeiteffekte der Spule auszulöschen ist ein Phasenwechsel (engl. phase cycling) der 90° - und 180° -Pulse notwendig. Dabei werden unterschiedliche Phasen beim Senden und Empfangen verwendet. Üblicherweise erfolgt dies durch definierte Phasenaddition oder -subtraktion nach einem festen Schema. Der Erfolg des Phasenwechsels ist daran zu erkennen, dass der Realteil des gemessenen

komplexen Spannungssignals maximal und der Imaginärteil bestenfalls gleich Null ist. [77, 81, 86]

T_1 dient als Anhaltswert für die optimale Wartezeit (engl. repetition time) zwischen verschiedenen CPMG-Sequenzen. Diese sollte bestenfalls fünfmal so groß wie die T_1 -Zeit des Materials sein, damit sich die longitudinale Magnetisierung vollständig erholen kann. Je länger die Wartezeit allerdings ist, desto länger dauert die gesamte Messung. Der anderthalb- bis zweifache Wert von T_1 gilt als akzeptabler Kompromiss zwischen Messdauer und Signalstärke. Dabei ist zu beachten, dass die bestmögliche Wartezeit bei Substanzen mit unterschiedlichen T_1 -Zeiten von der längsten T_1 -Zeit bestimmt wird. Ebenso kann mit einer längeren Wartezeit ein übermäßiges Erwärmen der Spule vermieden werden. [56, 81, 86, 88]

Da die longitudinale Magnetisierung nicht direkt gemessen werden kann, sind spezielle Messsequenzen für die Bestimmung der T_1 -Zeit notwendig. Diese funktionieren üblicherweise in drei Schritten. Im Präparationsschritt wird zuerst mit HF-Pulsen die longitudinale Magnetisierung aus der Ruhelage gebracht. Darauf folgt eine Wartezeit, in der sich die Magnetisierung wieder erholen kann. Beim abschließenden Messschritt wird entweder das FID oder eine CPMG-Sequenz genutzt, um die longitudinale in transversale Magnetisierung umzuwandeln und zu erfassen. Die CPMG-Sequenz bietet insbesondere in inhomogenen Feldern den Vorteil, dass die einzelnen Echoamplituden zur Steigerung der Sensitivität addiert werden können (engl. co-adding). Zur Ermittlung der T_1 -Zeit sind mehrere Experimente mit verschiedenen Erholzeiten notwendig, die ein Vielfaches von T_1 als Zeitspanne abdecken. Die beiden gängigsten Sequenzen zur Bestimmung von T_1 sind die Inversionserholung (engl. inversion recovery) [89] und die Sättigungserholung (engl. saturation recovery) [90].

Beim Inversion-Recovery-Experiment wird im Präparationsschritt ein 180° -Puls zur Umkehrung der longitudinalen Magnetisierung genutzt. Zwischen den einzelnen Experimenten ist eine Wartezeit von mindestens $5 \cdot T_1$ für die vollständige Wiederherstellung der longitudinalen Magnetisierung erforderlich. Dies verlängert die Gesamtexperimentdauer deutlich. Darüber hinaus ist die richtige Bestimmung der unbekanntes T_1 -Zeit von einer guten Schätzung des Wertes abhängig. [81, 86, 89]

Die Saturation-Recovery-Sequenz nutzt statt eines 180° -Puls im Präparationsschritt eine aperiodische und ungerade Abfolge von (z. B. fünf) 90° -Pulsen, um die longitudinale Magnetisierung vollständig zu zerstören bzw. die transversale Magnetisierung zu maximieren („sättigen“). Der Vorteil hierbei ist, dass zwischen den einzelnen Experimenten keine Erholzeit für die longitudinale Magnetisierung notwendig ist. Zudem hat eine ungenaue Schätzung der T_1 -Zeit nicht so einen großen Einfluss wie bei der Inversionserholung. [81, 86, 90]

Die longitudinale Relaxationszeit T_1 kann über folgende Gleichung bestimmt werden:

$$M_{IR/SR}(t) = M_0 (1 - a e^{-t/T_1}). \quad (2.7)$$

Dabei ist $a = 2$ für die Inversion- und $a = 1$ für die Saturation-Recovery-Sequenz [86]. Beim Einsatz in inhomogenen Feldern und aufgrund von nicht-idealen Spulen wird die vollständige Inversion bzw. Sättigung der Magnetisierung nicht erreicht. Dies führt zu einem zusätzlichen Offset in der Magnetisierungskurve aus Gl. (2.7).

T_1 kann damit aber dennoch korrekt berechnet werden. In inhomogenen Feldern hat sich die Saturation-Recovery-Sequenz als effizienter erwiesen, da sowohl die Inhomogenitäten des Grundmagnetfeldes als auch des Wechselfeldes der Spule zur Zerstörung der longitudinalen Magnetisierung während des Präparationsschrittes beitragen. [81, 86]

2.3.3 Messtechnische Nutzung der NMR

Die beiden am häufigsten eingesetzten Messtechniken auf Basis der NMR sind die NMR-Spektroskopie und die bildgebende Magnetresonanztomografie (MRT). Erste gehört zu den Standardmethoden zur Charakterisierung von Flüssigkeiten bzw. gelösten Materialien und Festkörpern. Zur Erzielung hoher Messgenauigkeiten kommen in der NMR-Spektroskopie hohe Messfrequenzen von 300 bis 1.000 MHz zum Einsatz. Die entsprechenden Magnetfelder von 7 bis 23,5 T werden durch supraleitende Magnete realisiert, welche mit flüssigem Helium gekühlt werden müssen. Auch deswegen sind Hochfeld-NMR-Spektrometer von Anbietern wie Bruker, Varian oder Jeol in Anschaffung und laufenden Kosten sehr teuer. Zudem besitzen sie hohe Sicherheitsanforderungen aufgrund der Magnetfelder. Primärer Einsatzort solcher Systeme sind große Auftragslabore oder die Forschung. Die MRT kommt größtenteils in der medizinischen Diagnostik, aber auch zur Bauteilprüfung zum Einsatz und verwendet Magnetfelder zwischen 0,2 und 3 T. Da im Rahmen dieser Arbeit lediglich NMR-Relaxationskurven ausgewertet wurden, sei für tiefergehende Informationen zur NMR-Spektroskopie und MRT auf die entsprechende Literatur verwiesen. [77, 78, 81, 91, 92]

In den letzten Jahren konnten sich verstärkt kostengünstigere Niederfeld-NMR-Systeme (≤ 1 T) verschiedener Hersteller etablieren. Durch die Nutzung rauscharmer Elektronik sowie wartungsarmer Seltenerdpermanente besitzen solche Geräte nur noch Tischgröße. Einige Beispiele für diese sogenannten Benchtop-NMR-Systeme sind das Fourier 80 von Bruker [93], die Spinsolve-Systeme von Magritek [94] sowie das X-Pulse und MQC+ von Oxford Instruments [95, 96] für die NMR-Spektroskopie. Als reine NMR-Relaxometer sind die minispec-Reihe von Bruker [97] sowie das magspec von Pure Devices [98] konzipiert. [99][100]

2.3.4 Zerstörungsfreie Prüfung mit unilateraler NMR

Eine Sonderform der NMR stellt die uNMR dar. Im Gegensatz zur NMR-typischen Bauform, bei der die Probe in ein möglichst homogenes Magnetfeld zwischen den Magneten eingebracht wird, erfolgen die Messungen bei der uNMR im inhomogenen Randstreufeld der Magnete. Erste uNMR-Systeme mit Permanentmagneten wurden bereits in den 1950er-Jahren zur Bohrloch-Analyse bei der Erdölgewinnung eingesetzt [81, 100]. Die beiden bekanntesten Beispiele moderner uNMR-Systeme sind die an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen entwickelte und von Magritek vertriebene NMR-Mouse (**M**obile **U**niversal **S**urface **E**xplorer) [101–103] sowie der minispec Profiler von Bruker [104].

Durch die gezielte Kombination mehrerer Niederfeld-Permanentmagneten kann deren inhomogenes Streufeld B_0 so gestaltet werden, dass die Feldlinien in einem bestimmten Bereich parallel zur OF der Magnete verlaufen – ähnlich wie in einem homogenen Magnetfeld. Durch den Einsatz einer geeigneten Hochfrequenzspule (HF-Spule) kann ein sogenanntes sensitives Volumen mit definierten Abstand zu den Magneten angeregt und das entsprechende NMR-Signal aus diesem detektiert werden. Da das sensitive Volumen (vgl. Gl. (2.8)) an einer festen Position – einige Millimeter über den Magneten – ist, können Materialproben durch dieses bewegt werden und somit orts aufgelöst in verschiedenen Tiefenebenen vermessen werden. Durch diesen einseitigen zerstörungsfreien Probenzugang und die somit entfallende Probenpräparation ergibt sich der größte Vorteil solcher Messsysteme. Die kompakte Bauweise ermöglicht zudem eine gewisse Mobilität. Das Funktionsprinzip eines uNMR-Systems ist angelehnt an die Profile NMR-Mouse PM5 von Magritek in Abbildung 2.6 dargestellt. [101, 105–107]

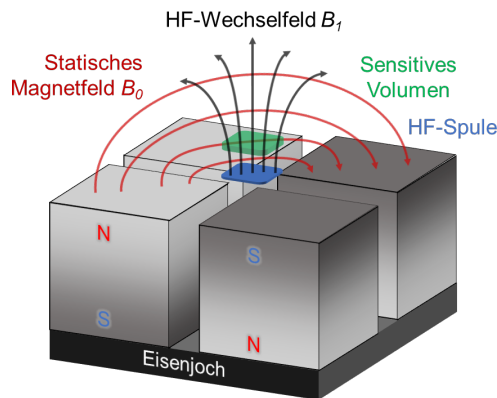


Abbildung 2.6: Funktionsprinzip der uNMR anhand der NMR-Mouse mit beispielhaften Feldlinien (nach [106, 107]).

Der Vorteil der Zerstörungsfreiheit wird aber mit einem Verlust der Sensitivität im Vergleich zu Niederfeld-NMR-Systemen mit geschlossenem Design erkauft. Zudem sind die Totzeiten der HF-Spule meist in der Größenordnung oder länger als das FID der meisten Materialien, wie z. B. Polymere. Für die Messung der transversalen Magnetisierung sind daher Spin-Echos erforderlich. Meistens kommt die CPMG-Sequenz zum Einsatz. Diese ist in Abbildung 2.7 einschließlich der jeweiligen Zeiten (Totzeit der Spule, Echozeit, Aufnahmezeit, Pulsdauer) und einer schematischen Darstellung der Wirkung auf die Magnetisierung dargestellt. [81, 86]

Durch die Mittelung über eine größere Anzahl von Echosequenzen kann das SNR auf Kosten der Messdauer verbessert werden. Gleichzeitig sollten die Echozeiten so kurz wie möglich gewählt werden, um eine größere Anzahl an Messpunkten pro CPMG-Sequenz zu erhalten. [56, 86, 108]

Bei der uNMR wird aufgrund der starken Inhomogenitäten des Grundfeldes B_0 sowie des Wechselfeldes der HF-Spule B_1 eine effektive transversale Relaxationszeit T_{2eff} gemessen (vgl. Abschnitt 2.3.2). Im Gegensatz zu Messungen in geschlossenen Magnetsystemen ergibt sich oftmals eine längere Zeit $T_{2eff} > T_2$. Da T_{2eff} auch

2.3 Unilaterale magnetische Kernspinresonanz

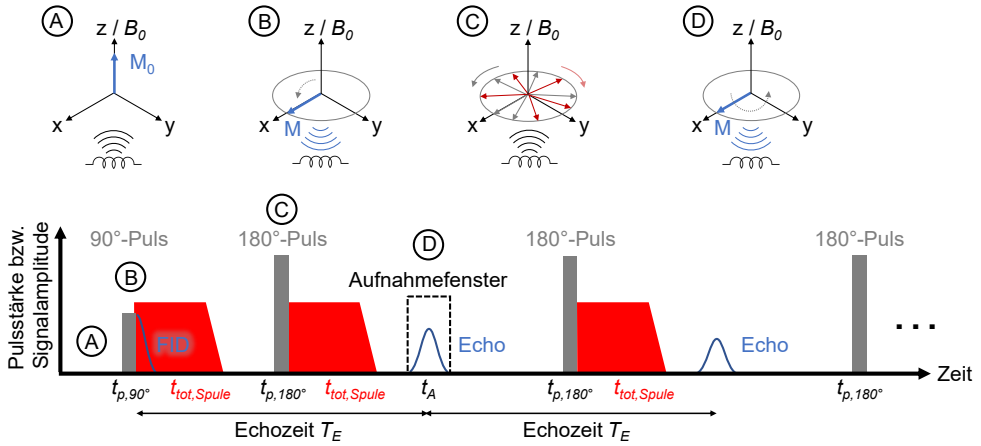


Abbildung 2.7: Zeitlicher Ablauf der CPMG-Sequenz und Effekt auf die Magnetisierung. Durch den 90° -Puls wird die Magnetisierung aus dem Gleichgewichtszustand (A) in die x-y-Ebene gebracht (B). Das FID kann aufgrund der Totzeit der Spule nicht gemessen werden. Die Dephasierung der Spins (C) kann durch einen 180° -Puls umgekehrt werden, sodass ein Echosignal gemessen werden kann (D) (nach [81, 86]).

durch T_1 beeinflusst wird, spielt v. a. das Verhältnis von T_1 und T_2 des jeweiligen Materials eine große Rolle. Je größer dies ist, desto stärker weicht T_{2eff} von T_2 ab. [56, 81, 86, 105]

Ein wichtiger Faktor bei der Messung in verschiedenen Tiefen ist auch die Tiefenauflösung. Das von der HF-Spule angeregte sensitive Volumen ergibt sich aus der Gradientenstärke G_0 der Magnete in Tiefenrichtung, dem gyromagnetischen Verhältnis γ , der lateralen Abmessung l der Spule und der Frequenzbandbreite Δf bzw. der Zeitdauer t_p eines HF-Pulses:

$$V = l^2 \Delta z = \frac{l^2}{\gamma G_0} \Delta f = \frac{l^2}{\gamma G_0 2 t_p} . \quad (2.8)$$

Für die Messung geringer Schichtdicken haben sich Seltenerdpermanentmagnete mit starken Gradienten als vorteilhaft erwiesen. Für die Dicke der Messschicht Δz ist neben dem Gradienten auch die Länge des Aufnahmezeitfensters t_A zwischen den einzelnen Echos entscheidend:

$$\Delta z = (\gamma G_0 t_A)^{-1} . \quad (2.9)$$

Diese ergibt sich aus Anzahl der Messpunkte (komplexe Spannungswerte) und deren Zeitabstand (in der engl. Standardliteratur mit dwell time bezeichnet). [86, 107, 109, 110]

Allgemein stellt bei der Verwendung von Seltenerdpermanentmagneten die starke Temperaturabhängigkeit der magnetischen Feldstärke eine Herausforderung dar. Je nach Temperatur der Magnete ändert sich somit auch die zur optimalen Anregung notwendige Frequenz und die Position des sensitiven Volumens. Dies gilt es bei den Messungen zu beachten. Eine wie in Benchtop-Systemen übliche Temperierung der

Magnete auf feste Temperaturen ist bei uNMR-Geräten im Hinblick auf Kompaktheit und Mobilität nicht zielführend. [86, 111]

Bei einseitigen NMR-Systemen handelt es sich meistens um Relaxometer. Durch spezielle Designs kann die Magnetfeldhomogenität auf ein für NMR-Spektroskopie ausreichendes Maß verbessert werden [111, 112]. Darüber hinaus eignen sich die Systeme aufgrund des starken Feldgradienten gut für Diffusionsmessungen [86, 100, 105, 113].

2.3.5 Auswertung der Messsignale der NMR-Relaxometrie

Ein allgemein üblicher Ansatz zur Auswertung des gemessenen Signalabfalls einer CPMG-Pulssequenz besteht darin, an diesen eine ausgewählte Modellfunktion anzupassen und die jeweiligen Fitparameter zur Materialcharakterisierung zu nutzen. Hierfür ist es sinnvoll, die Anzahl der Echos pro Sequenz ausreichend hoch zu wählen, sodass das Signal vollständig relaxieren bzw. das Rauschlevel erreichen kann. Die Signalverläufe vieler Materialien folgen selten dem in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen reinen Exponentialverlauf. Zur Beschreibung mehrerer Signalbeiträge kann das zeitabhängige Messsignal $A(t)$ durch eine Summe von Weibull- ($1 > p > 2$) bzw. Exponentialfunktionen ($p = 1$) angenähert werden:

$$A(t) = \sum_i A_{0,i} e^{-(t/T_{2eff,i})^p} . \quad (2.10)$$

Dabei ist $A_{0,i}$ die Amplitude der Komponente i zum Zeitpunkt $t = 0$. Die Größe des Signalbeitrags einer Komponente kann über die relativen Amplituden r_i beschrieben werden:

$$r_i = \frac{A_{0,i}}{\sum_i A_{0,i}} . \quad (2.11)$$

Ein Beispiel hierfür ist der Fit mit einer bi-exponentiellen Funktion bei teilkristallinen Polymeren, wie z. B. PE. Den unbeweglichen kristallinen und starren amorphen Bereichen wird hierbei dem mit $T_{2eff,kurz}$ schnell abklingenden Signalanteil zugeordnet, während der durch $T_{2eff,lang}$ bestimmte langsame Signalabfall die mobilen amorphen Bereiche beschreibt:

$$A(t) = A_{0,kurz} e^{-t/T_{2eff,kurz}} + A_{0,lang} e^{-t/T_{2eff,lang}} . \quad (2.12)$$

Die Kristallinität $G_{K,NMR}$ lässt sich aus dem Verhältnis der Amplituden berechnen:

$$G_{K,NMR} = \frac{A_{0,kurz}}{A_{0,kurz} + A_{0,lang}} . \quad (2.13)$$

Es existieren auch Ansätze mit einem Fit aus drei Exponentialfunktionen, welche zusätzlich noch die Grenzfläche gesondert betrachten. Da ein Fit mit vier (oder mehr) Parametern für Rauscheffekte anfällig ist, wird in der Literatur die Verwendung der skalierten gestreckten Exponentialfunktion als gute Alternative beschrieben:

$$A(t) = A_0 \exp^{-(t/T_{2eff})^p / p} . \quad (2.14)$$

Für einen Exponential- und Skalierungsfaktor von $p = 1$ ergibt sich ebenfalls eine Exponentialfunktion und für $p = 2$ eine Gaußverteilung. Die resultierende T_{2eff} -Zeit entspricht dabei $T_{2eff,lang}$. Durch die Reduzierung um einen Fitparameter ist die Funktion weniger rauschanfällig, aber auch nicht mehr so intuitiv interpretierbar wie der bi-exponentielle Fit. Grundsätzlich können die beiden Fitfunktionen auch für die Aushärtung von Klebstoffen bzw. Duroplasten angewendet werden. Die beiden Phasen sind dabei der vernetzte und der unernetzte Materialanteil. [19, 36, 52, 56, 81, 86, 105, 114, 115]

Mit Hilfe der inversen Laplace-Transformation kann aus der Summe von Exponentialfunktionen nach Gl. (2.10) mit $p = 1$ die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten T_{2eff} berechnet werden. Da es sich bei Berechnung der inversen Laplace-Transformation um ein schlecht konditioniertes Problem handelt, können sich mehrere Verteilungsfunktionen ergeben, welche den Signalabfall gut abbilden. Aufgrund dieser Mehrdeutigkeit der Ergebnisse ist deren Interpretationen herausfordernd und nicht immer zielführend. Für die Auswertung von Messungen mit geringem SNR ist die inverse Laplace-Transformation ebenfalls wenig geeignet. Daher wurde dieses Auswerteverfahren im Rahmen dieser Arbeit nicht eingesetzt. [54, 105, 113]

Eine einfache Methode zum Vergleich unterschiedlicher CPMG-Signalabfälle ohne die Notwendigkeit eines Fits ist die Verwendung von Echosummen. Hierzu werden die Signalamplituden einer definierten Anzahl von Echos addiert. Die Summe aller Echos ist hierbei proportional zum Integral über das auf die maximale Amplitude A_0 normierte Signal $A(t)$ und stellt einem amplitudengewichteten Mittelwert von T_{2eff} dar:

$$\int_0^{\infty} \frac{A(t)}{A(0)} dt = \sum_i r_i T_{2eff,i} = \langle T_{2eff} \rangle. \quad (2.15)$$

r_i sind die relativen Amplituden der Komponenten (vgl. Gl. (2.11)). Die Echosummen bieten den Vorteil einer erhöhten Sensitivität auch bei verrauschten Signalen und ermöglichen zudem eine Aussage über die Spindichte des Materials. Allerdings sind die Beiträge der Spindichte und Relaxationszeiten nicht klar trennbar, da $A(0)$ nicht exakt bekannt ist. [56, 105, 116]

Mit Hilfe von Echosummenkontrasten lassen sich die Einflüsse unterschiedlicher T_{2eff} -Zeiten aufgrund unterschiedlicher Materialparameter im Messsignal auflösen. Hierzu kann die Gewichtungsfunktion w (engl. weighting) als Verhältnis von Echosummen bzw. Signalintegralen aus aufeinanderfolgenden Zeitbereichen verwendet werden: [56, 105]

$$w = \frac{\int_0^{t_1} A(t) dt}{\int_{t_1}^{t_2} A(t) dt}. \quad (2.16)$$

Eine weitere Variante zur direkten Auswertung der Echos stellt deren Gruppierung (engl. binning) dar. Dabei wird anstelle der einzelnen Echowerte deren Zeit- und Amplitudenmittelwert und die zugehörigen Standardabweichungen verwendet. Beim kumulativen Binning werden Gruppen (engl. bins) unterschiedlicher Echoanzahl verglichen, welche stets mit dem ersten Echo beginnen. Mit zunehmender Anzahl an

2 Theoretische Grundlagen

Echos pro Bin wird aber auch der Fehler der Zeit größer und der Mittelwert weicht systematisch vom Signalverlauf ab. Um diese beiden Probleme zu umgehen, kann sequenzielles Binning genutzt werden. Dazu erfolgt die Gruppierung über Echos aus definierten, aufeinanderfolgenden Zeitbereichen. Die Zuordnung der Bins zu spezifischen Materialeigenschaften bleibt aber auch bei dieser Auswertevariante herausfordernd. [117]

Kapitel 3

Stand der Technik und Wissenschaft

3.1 Nasschemische Vernetzungsgradbestimmung

Die Quantifizierung des Vernetzungsgrades von PE-X wird in der Norm DIN EN ISO 10147 [9] beschrieben und wird industriell nach wie vor flächendeckend angewendet.

Bei diesem Verfahren wird der Vernetzungsgrad anhand des Verhältnisses von unlöslichem, vernetztem Masseanteil zu löslichem, unvernetztem Masseanteil bestimmt. Hierzu werden definierte Späne aus dem Querschnitt eines Rohres oder Formteils mit einer Dicke von $(0,20 \pm 0,02)$ mm und einer von Masse $> 0,2$ g entnommen. Diese werden anschließend für $(8,0 \pm 0,5)$ h in siedendem Xylol (Siedebereich $137 - 144$ °C) gelagert. Die Beigabe von 1 % Volumenanteil Antioxidationsmittel verhindert thermischen Abbau bzw. eine weitere Vernetzung. Nach einer mindestens dreistündigen Trocknung wird der nicht gelöste Materialrest gewogen. [9]

Der Vernetzungsgrad G_V wird aus der Masse des leeren Probenbehälters m_1 , des Behälters mit Probekörper (m_2) sowie mit Rückstand nach dem Lösen (m_3) berechnet [9]:

$$G_V = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100[\%]. \quad (3.1)$$

Dieses Verfahren ist aufgrund der Probekörperherstellung mit einem Mikrotom aufwändig. Zudem ist das Lösungsmittel Xylol gesundheitsschädlich. Um zu verhindern, dass die heißen Dämpfe eingeatmet oder durch die Haut absorbiert werden, ist entsprechende Schutzausrüstung und die Arbeit unter einem Laborabzug zwingend erforderlich. [5, 9]

Zwar können mit diesem Verfahren bei sorgfältiger Probenpräparation und je nach Messgenauigkeit der verwendeten Waage Genauigkeiten im Sub-Prozent-Bereich erreicht werden, allerdings ist die Gesamtdauer des Messprozesses sehr lang.

Beim Einsatz des Verfahrens zur Vernetzungsgradbestimmung von UHMWPE-Xc sollte zudem beachtet werden, dass die Löslichkeit von UHMWPE aufgrund der sehr großen Molmasse eingeschränkt ist [4]. Dadurch kann der als vernetzter Materialanteil interpretierte Rückstand nach Lagerung in Xylol auch ungelöste, aber nicht vernetzte Bestandteile enthalten. Daher wird industriell die nasschemische Untersuchung von UHMWPE-Xc entweder nicht oder nur unter Inkaufnahme großer Unsicherheiten verwendet.

Der Aushärtegrad von Duroplasten bzw. Klebstoffen ist ebenfalls über das Verhältnis von unlöslichem und löslichem Massenanteil bestimmbar – ein geeignetes Lösungsmittel vorausgesetzt. Die Ergebnisse werden aber durch Füllstoffe verfälscht. In der Praxis wird das Verfahren für diese Materialklasse kaum eingesetzt. [12]

3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die DSC ist heutzutage das Standardverfahren zur thermischen Untersuchung von Kunststoffproben. Neben der Analyse von Glasübergangstemperaturen, Kristallisationsgraden oder Schmelztemperaturen kann mit ihr auch der aktuelle Aushärtezustand eines Duroplasts bzw. Klebstoffs quantifiziert werden [4, 12–18].

Bei der DSC werden eine Probe (in einem Aluminiumtiegel) und eine Referenzprobe (leerer Aluminiumtiegel) bei gleichem, definiertem Temperaturprofil untersucht, welches in der Regel aus Aufheizung und Abkühlung besteht. Als Messgröße dient die Differenz der spezifischen Wärme beider Proben als Funktion der Temperatur. Bei der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie werden Proben- und Referenztiegel gemeinsam in einem Ofen erwärmt. Das Funktionsprinzip ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Der Temperaturunterschied beider Tiegel ist dabei proportional zur spezifischen Wärmekapazität der untersuchten Probe. Ebenso können mit diesem Verfahren endo- und exotherme Prozesse detektiert werden. [4, 15, 118]

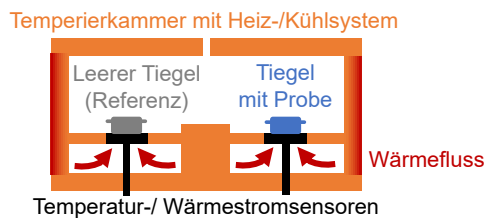


Abbildung 3.1: Funktionsprinzip der DSC (nach [4]).

Oftmals finden während der Messung zwei Zyklen bestehend aus Aufheizung und Abkühlung statt. Aus dem ersten kann auf die thermische und mechanische Vorgeschichte der Probe geschlossen werden. Daraus kann einerseits anhand des endothermen Aufschmelzens von Kristalliten der Kristallisationsgrad teilkristalliner Thermoplaste ermittelt werden. Dieser ist aufgrund der Wechselwirkung mit dem Vernetzungsgrad PE-X von zusätzlicher Bedeutung (vgl. Abschnitt 2.2). Andererseits ist die Bestimmung des Aushärtegrades und eine Bewertung der Reaktionskinetik von Duroplasten und Klebstoffen möglich. Die zweite Aufheizung mit definierter Abkühlung wird zur Materialcharakterisierung genutzt, da hierdurch Verarbeitungseinflüsse ausgeschlossen werden. [4, 15]

Bei der Untersuchung harzbasierter Materialien kann bei der ersten Aufheizung in der Regel ein exothermer Peak gemessen werden, dessen Fläche (Reaktionsenthalpie) mit zunehmender Aushärtung abnimmt. Zur Quantifizierung der Aushärtegrades $G_{A,DSC}$ mit der DSC kann die Reaktionsenthalpie ΔH_r einer gemessenen Probe im Vergleich zu Gesamtreaktionsenthalpie ΔH_g einer frisch angesetzten Klebstoff- bzw. Duroplastprobe verwendet werden [12]:

$$G_{A,DSC} = \left(1 - \frac{\Delta H_r}{\Delta H_g}\right) \cdot 100 [\%]. \quad (3.2)$$

Darüber hinaus steigt die Glasübergangstemperatur T_g mit zunehmendem Aushärtegrad [12].

Bei der DSC handelt es sich um ein zerstörendes Laborverfahren bei dem nur geringe Probenmengen (0,1 bis 40 mg [4, 118]) untersucht werden. Da die Proben einzeln präpariert und gemessen werden, kann die quantitative Bestimmung des Aushärtegrades über größere Zeitintervalle sehr aufwändig werden. Zudem stellen Effekte wie die Nachvernetzung von Duroplasten bzw. Klebstoffen (erschwerte Definition einer vollständigen Aushärtung) und flüchtige, reaktive Bestandteile (fehlerhaft berechnete Enthalpien aufgrund von Gewichtsverlust) eine besondere Herausforderung dar [4, 12].

3.3 Rheologische Prüfung

Über die Bestimmung der rheologischen Eigenschaften von Duroplast- bzw. Klebstoffproben kann deren Aushärtungszustand bestimmt werden. Dabei wird die zu untersuchende Probe in der Regel oszillierenden Deformationen mit kleiner Auslenkung ausgesetzt und die für die Auslenkung benötigte Kraft gemessen. Die Messungen erfolgen entweder bei festen Temperaturen oder mit einem Temperaturprofil. Entsprechende Messungen sind dabei mit unterschiedlichen Messprinzipien möglich. Eines davon ist das Kegel/Platte- bzw. Platte/Platte-Rheometer. Dabei wird die flüssige Probe zwischen zwei rotationssymmetrischen, parallelen Platten bzw. einer Platte und einem Kegel eingebracht. Eine Platte ist fixiert, während die andere bzw. der Kegel um die senkrechte Achse rotiert (vgl. Abbildung 3.2). [31, 38–42]

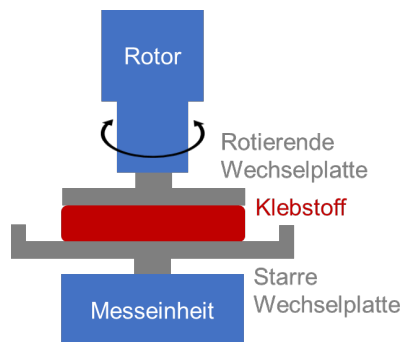


Abbildung 3.2: Funktionsprinzip eines Platte/Platte-Rheometers mit Wechselplatten (angelehnt an [4]).

Mit diesen Verfahren kann der komplexe Schermodul einer Probe ermittelt werden. Dieser setzt sich zusammen aus dem Speichermodul G' , welche angibt, wie viel der in einen Körper eingebrachten mechanischen Energie zurückgewonnen werden kann, sowie dem Verlustmodul G'' , als Anteil der irreversibel in Wärme umgewandelt wurde. Durch den mechanischen Verlustfaktor $\tan \delta_m$ wird das Verhältnis des durch die

innere Reibung entstandenen Energieverlustes zur Energiespeicherung beschrieben [15]:

$$\tan \delta_m = \frac{G''}{G'}. \quad (3.3)$$

Der zeitliche Verlauf von Speicher- und Verlustmodell erlaubt eine Bewertung des Aushärtezustands. So findet beim oftmals als Gelpunkt bezeichneten Kreuzungspunkt der beiden Moduln der Übergang des „flüssigen“ Harzes zum Festkörper statt [38].

Zudem kann im Oszillationsmessmodus die komplexe Viskosität η^* aus komplexer Schubspannung τ^* und komplexer Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}^*$ bestimmt werden:

$$\eta^* = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*}. \quad (3.4)$$

Die bei bestimmten Temperaturen und Messfrequenzen ermittelten Informationen über die viskosen und elastischen Eigenschaften der Proben erlauben einen Rückschluss auf die Aushärtung. Ebenso kann die Veränderung des Aushärtegrades während des Aushärtevorgangs in Abhängigkeit der Zeit und der Umgebungsbedingungen gemessen werden. [38, 119]

Das in der DIN 16726 beschriebene Verfahren zur Korrelation des Vernetzungsgrades mit dem Speichermodul beruht auf dem gleichen Prinzip [11]. Dabei werden aus PE-X-Rohren entnommene Prüfkörper im Platte/Platte-Rheometer untersucht.

Eine weitere Prüfmöglichkeit stellt die DMA an einer Streifenprobe unter Schub- bzw. Scherbelastung dar [12, 14, 15, 17, 37]. Allerdings erfordert dieses Verfahren eine Mindestaushärtung der Proben, sodass nicht der komplette Aushärteverlauf verfolgt werden kann.

Rheologische Untersuchungen können bei der Klebstoffentwicklung zur Ermittlung der Verarbeitungsparameter eines Klebstoffs eingesetzt werden. Für die Prüfung geklebter Produkte sind sie jedoch nur eingeschränkt geeignet und ermöglichen keine zerstörungsfreie Prüfung. Daher besitzen sie in der Qualitätsüberwachung geklebter Produkte praktisch keine Relevanz. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Platte/Platte-Rheometer zur rheologischen Charakterisierung der Klebstoffe als Referenzverfahren eingesetzt.

3.4 Dielektrische Analyse

Die dielektrischen Eigenschaften von Materialien lassen sich mit der DEA bestimmen. Hierzu wird eine Probe zwischen zwei Elektroden eingebracht und ein elektrisches Wechselfeld angelegt. Dadurch richten sich Dipole und Ionen in Feldrichtung aus. Das Verfahren funktioniert ausschließlich für polare Molekülgruppen. [4, 15]

Die Elektroden sind entweder gegenüberliegende Platten oder spezielle interdigitierende Kamm-Sensoren [120]. Letztere haben den Vorteil, dass sie durch die spezielle Feldanordnung eine Messung mit einseitigem Probenzugang ermöglichen. Aufgrund der geringeren Eindringtiefe ist ein direkter Probenkontakt notwendig.

Kamm-Sensoren eignen sich insbesondere für Duroplaste und Klebstoffe. Dabei kommen sowohl Einweg- als auch prozesstaugliche Mehrweg-Sensoren zum Einsatz. In Abbildung 3.3 ist das Funktionsprinzip der DEA dargestellt.

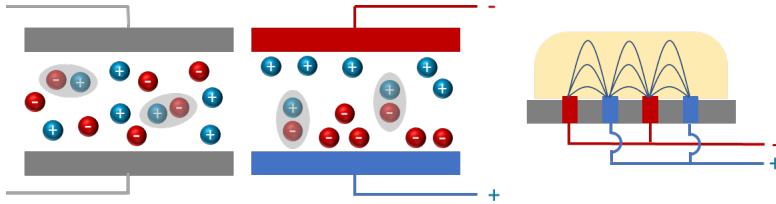


Abbildung 3.3: Funktionsprinzip der DEA mit Plattenbau in ausgeschaltetem (links) und eingeschaltetem Zustand (Mitte) sowie einseitigem Sensor (rechts) (nach [4, 120]).

Die Dipole im untersuchten Material oszillieren mit der Frequenz des Wechselfeldes, allerdings mit einer Phasenverschiebung. Diese und die zugehörige Signalamplitude sind abhängig von der Beweglichkeit der Ionen und Dipole. In flüssigen oder niederviskosen Proben können die Teilchen dem Feld aufgrund der hohen Mobilität auch bei hohen Frequenzen folgen und wieder vollständig relaxieren. Mit zunehmender Aushärtung wird das Material aber viskoser und die Beweglichkeit der Ladungsträger wird verringert. Daraus resultiert eine Abnahme der Signalamplitude und eine zunehmende Phasenverschiebung.

Damit sind Rückschlüsse auf die komplexe dielektrische Permittivität ϵ möglich. Deren Realteil ϵ' hängt mit der Signalamplitude zusammen und der Imaginärteil ϵ'' ist ein Maß für die bei der Dipolausrichtung bzw. Ionenbewegung dissipierte Energie. Aus der Phasenverschiebung des Signals ergibt sich der dielektrische Verlustfaktor $\tan \delta_e$, welcher das Verhältnis von Real- und Imaginärteil darstellt:

$$\tan \delta_e = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} . \quad (3.5)$$

Zudem ist die Verlustzahl ϵ'' proportional zur Ionenleitfähigkeit σ . Aufgrund der guten Korrelation mit der rheologisch bestimmten Viskosität wird üblicherweise der Kehrwert von σ , die Ionenviskosität μ , zur Charakterisierung des Aushärteverhaltens eines Duroplasts bzw. Klebstoffs verwendet. Die Ionenviskosität besitzt ihr Minimum beim Start der Vernetzungsreaktion und erreicht bei vollständiger Aushärtung ein Plateau. [4, 15, 121]

Die Reaktivität und Aushärtung der Klebstoffe kann sowohl anhand der Ionenviskosität als auch des Verlustfaktors bewertet werden. Zur Quantifizierung des Aushärtegrades können analog zur Rheometer-Messung Anfangs- und Plateau-Endwert herangezogen werden. Die entsprechende Funktion nach Mortensen et al. ist in Gl. (3.6) enthalten [25]:

$$A_{DEA} = \frac{\lg \mu - \min(\lg \mu)}{\max(\lg \mu) - \min(\lg \mu)} + A_T . \quad (3.6)$$

Dabei ist A_T ein Korrekturterm für Temperatureinflüsse.

Die DEA gehört zu den etablierten Verfahren zur Überwachung der Aushärtung und Bewertung der Reaktionskinetik von Klebstoffen und Duroplasten in Abhängigkeit der Materialtemperatur und findet auch in der Überwachung und Steuerung von industriellen Prozessen Anwendung [4, 15, 17–26]. Darüber hinaus sind auch kombinierte Messungen von DEA und Rheometer bzw. DMA möglich [120]. Für die Anwendung in Klebeverbindungen müssten die Sensoren jedoch in die Klebefuge eingebracht werden, was oftmals nicht gewünscht ist.

3.5 Zugscherprüfung und Zentrifugal-Adhäsionsprüfung

Es existieren verschiedene Möglichkeiten Klebeverbindungen zu prüfen. Diese unterscheiden sich in der Geometrie der Prüfkörper und deren Beanspruchung. Als Standardprüfung hat sich dabei die Zugscherprüfung nach DIN EN 1465 etabliert. Bei diesem Verfahren wird eine Überlappklebung aus zwei Probekörpern mit den Abmessungen $100\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ und der Stärke $1,6\text{ mm}$ sowie einem Überlapp von $12,5\text{ mm}$ hinsichtlich Zug-Scherbelastung geprüft. Ein Zugscherprobekörper und die Krafrichtungen sind in Abbildung 3.4 dargestellt. [1, 15, 43, 44]



Abbildung 3.4: Zugscherprobekörper und Krafrichtungen bei der Prüfung (nach [44]).

Die Zugscherfestigkeit τ_B kann aus der Maximalkraft F_{max} beim Bruch und der Klebfläche A_K berechnet werden:

$$\tau_B = \frac{F_{max}}{A_K} . \quad (3.7)$$

Da bei der Zugscherprüfung die gesamte Klebeverbindung betrachtet wird, ist nach jeder Prüfung eine Bewertung des Bruchbildes erforderlich. Je nach Verhältnis von Kohäsionsfestigkeit der Klebschicht und Adhäsionsfestigkeit des Klebstoffs an der Grenzfläche zum Substrat können unterschiedliche Brüche entstehen. Man unterscheidet zwischen Adhäsiv- (Ablösung der Klebschicht vom Substrat), Kohäsiv- (Bruch in der Klebschicht bei Benetzung beider Fügepartner) und Mischbrüchen (Bruch in der Klebschicht bei teilweiser Ablösung vom Substrat). Zusätzlich kann es durch ungünstige Spannungsverteilungen im Prüfkörper während der Prüfung zu einem Substratbruch neben der Klebfläche kommen, welcher keine Aussage über die Klebschicht erlaubt. Dies kann durch dickere Prüfkörper und einer Variation der Klebfläche mit entsprechendem Mehraufwand umgangen werden. Die Zugscherprüfung eignet sich gut für vergleichende Untersuchungen der Klebfestigkeit und Alterungsbeständigkeit unterschiedlicher Paarungen von Klebstoffen und Substrat-OF (sowie deren Vorbehandlung). [1, 15, 44]

Eine Bewertung des Aushärtezustands der Klebschicht kann somit lediglich an kohäsiv gebrochenen Prüfkörpern erfolgen.

Mit dem CAT-Verfahren existiert eine zusätzliche Option zur Untersuchung von Klebeverbindungen hinsichtlich der Zugfestigkeit. Das von der LUM GmbH, Berlin, entwickelte Messprinzip verwendet eine computergesteuerte Zentrifuge zur Erzeugung von Zugkräften. Das dazugehörige Messsystem kann die Kurzzeit-, Langzeit- und dynamischen Eigenschaften von Klebeverbindungen in einer temperierten Prüfkammer bestimmen. Darüber hinaus ist auch die Ermittlung der Zugfestigkeit nach DIN EN 15870 [122] möglich. Für die Durchführung werden definierte Prüfgewichte (in Führungshülsen) auf die Prüfkörper geklebt und anschließend in die Zentrifuge eingesetzt. Die Gerätesoftware zeichnet die Kraftverläufe und Bruchkräfte während der Messung auf. Die Abreißkraft F_{max} ergibt sich aus dem definierten Abstand von der Rotationsachse und der dem Prüfgewicht entsprechenden Zentrifugalkraft. Die Zugfestigkeit lässt sich mit der Klebfläche A_K des Prüfgewichts analog zu Gl. (3.7) berechnen. Der schematische Aufbau des Messprinzips ist in Abbildung 3.5 gezeigt. [44, 45, 122]

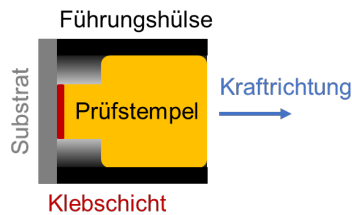


Abbildung 3.5: Funktionsprinzip des CAT mit Krafrichtung bei der Prüfung (nach [44]).

Das Verfahren zeichnet sich im Vergleich zur Norm-Zugprüfung durch eine höhere Freiheit bei der Wahl der Substratgeometrie und einen großen materialunabhängigen Messbereich aus. Zusätzlich können mechanische Eigenschaften sowohl in Abhängigkeit der Temperatur als auch unter komplexen dynamischen Belastungen ermittelt werden. Einschränkend können jedoch weder Bruchdehnung noch Dehnungs- und Spannungsverläufe gemessen werden. Auch bei diesem Verfahren lassen sich die Bruchflächen nachträglich hinsichtlich der Versagensart bewerten. [44, 45]

Für eine Bewertung der Klebstoffaushärtung sollten ebenfalls kohäsive Brüche erzielt werden. Ein direkter Vergleich mit der Zugscherfestigkeit ist aufgrund des abweichenden Belastungskollektiv bei Zugscherprüfungen nicht möglich. Allerdings sollten die Zugfestigkeitswerte aufgrund der günstigeren Belastung senkrecht zur Klebschicht bei gleicher Klebschichtdicke höher sein als die Zugscherfestigkeiten [15].

3.6 Kernspinresonanz

Eine allgemein gültige oder genormte Prüfvorschrift zur Vernetzungs- bzw. Aushärtgradprüfung oder -überwachung durch Einsatz der NMR existiert bis dato nicht. Allerdings belegen verschiedene Veröffentlichungen der letzten Jahre die gute Korrelation der charakteristischen Relaxationszeiten (T_1 und T_2) mit dem mit diversen

Referenzverfahren bestimmten Vernetzungsgrad vernetzter Kunststoffbauteile bzw. dem Aushärtegrad von Duroplasten und Klebstoffen.

PE-Xc wurde in diesem Zusammenhang sowohl mit einem Niederfeld-NMR-Tischsystem [123] als auch mit uNMR untersucht [18, 52]. Zur Beschreibung des Vernetzungsgrades dienten in diesen Arbeiten die T_2 -Zeiten oder Echosummen. Dabei wurde auch der Einfluss der Kristallinität betrachtet. Für eine genaue Quantifizierung des Vernetzungsgrades ist dabei eine hohe Sensitivität der Messsysteme erforderlich, was insbesondere bei uNMR eine Herausforderung darstellt.

Die Überwachung und Charakterisierung der Aushärtung von Duroplasten mit NMR erfolgte oftmals für EP-Harze. Hierfür kamen sowohl Festkörper-NMR [124], Niederfeld-Systeme [19, 35, 36] als auch uNMR [18, 54] zum Einsatz. Ebenso existieren Untersuchungen zu Klebstoffen auf EP-Harz und PUR-Basis [18], einem lichthärtenden Acrylat-Klebstoff [52] sowie einer UV-härtenden Beschichtung auf Acrylatbasis [125]). Neben Echosummen wurden auch die in Abschnitt 2.3.5 beschriebenen exponentiellen bzw. Weibull-Fits für die Bestimmung der T_2 -Zeiten der ausgehärteten und unernetzten Regionen genutzt. Weiterhin ist auch die Verwendung der Amplitudenverhältnisse der jeweiligen Phasen möglich [18, 36].

Beschränkt man die Betrachtungen auf den Einsatz von uNMR zur Untersuchung von Polymeren, sind neben dem Kunststoff-Zentrum – SKZ (Würzburg), in welchem diese Forschungsarbeit entstand, noch einige weitere Institutionen zu nennen. Hierzu zählt an erster Stelle die RWTH Aachen mit vielfältigen Aktivitäten zu Elastomeren, PE (Morphologie und Alterung) und vereinzelt Klebstoffen [52, 56, 105, 115, 126]. Ebenso wurde die uNMR am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) eingesetzt, z. B. zur Betrachtung der Polymerisation von Furfurylalkohol unter Nutzung der inversen Laplace-Transformation [127]. Am Leibniz-Institut für Polymerforschung (Dresden) wurde ein uNMR-System an einen Extruder adaptiert, um die Eigenschaften von Polymerschmelzen zu charakterisieren [128]. Zudem hat das Fraunhofer-Institut für zerstörungsfreie Prüfverfahren (Saarbrücken) die uNMR zur Untersuchung von Elastomeren verwendet [129]. Darüber hinaus widmet sich auch das College of William & Mary (Williamsburg, VA, USA) [54, 125] der Überwachung des Aushärtegrades von Harzen und Beschichtungen mittels uNMR. Von Unternehmensseite sind zudem Veröffentlichungen von der BASF SE, Ludwigshafen, bekannt [99, 117].

Die genannten Arbeiten wurden alle im Labormaßstab bzw. im Rahmen von Forschungsarbeiten durchgeführt. Obwohl das Potenzial der uNMR zur Prozessüberwachung bereits erkannt wurde, sind keine Veröffentlichungen zu industriellen Applikationen bekannt.

3.7 Weitere zerstörungsfreie Prüfverfahren im Forschungsstadium

Da sich der Vernetzungs- bzw. Aushärtegrad in vielfältiger Weise auf die Materialeigenschaften auswirkt, können neben der uNMR auch noch weitere ZfP-Verfahren zu dessen Überwachung eingesetzt werden. Die beiden vielversprechendsten Möglichkeiten sind die THz-Technik unter Verwendung des veränderlichen Brechungsindex

3.7 Weitere zerstörungsfreie Prüfverfahren im Forschungsstadium

und Absorptionskoeffizienten des Harzes bzw. Klebstoffs [32, 34, 48] und die luftgekoppelte US-Prüfung [49–51], bei der Schallgeschwindigkeit und -dämpfung mit dem Aushärtegrad korrelieren. Die beiden Verfahren werden insbesondere bei FVK, aber auch bei Klebstoffen eingesetzt. Beide Verfahren besitzen wie die uNMR eine grundsätzliche Eignung für den Prozesseinsatz und befinden sich ebenfalls parallel in der Erprobung im Rahmen aktueller Forschungsaktivitäten. Die beiden Alternativen sind der Vollständigkeit halber aufgeführt, werden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht vergleichend betrachtet.

Kapitel 4

Experimentelles

4.1 Verwendete Materialien

4.1.1 Strahlenvernetztes UHMWPE

Für die Untersuchungen wurden von der Celanese GmbH, Frankfurt a. M., Platten aus UHMWPE mit den Abmessungen 90 mm × 90 mm und einer Dicke von 10 mm bereitgestellt. Diese wurden von der BGS Beta-Gamma-Service GmbH, Wiehl, durch Elektronenbestrahlung vernetzt.

Dabei wurden die jeweiligen Platten unterschiedlichen Energiedosen ausgesetzt. Da UHMWPE-Xc für den medizinischen Einsatz mit Energiedosen zwischen 50 und 100 kGy bestrahlt wird [7, 8], wurden die Proben für diese Arbeit mit Energiedosen von 10 bis 100 kGy in Schritten von 10 kGy vernetzt.

Die verwendeten Platten sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Die in Abschnitt 2.2 beschriebene zunehmende Gelbfärbung der Platten mit steigender Energiedosis ist ab einer Energiedosis von 60 kGy erkennbar.

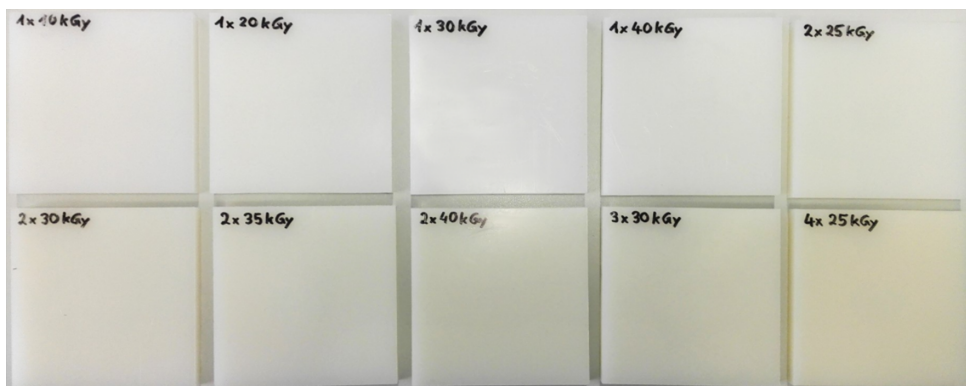


Abbildung 4.1: Untersuchte UHMWPE-Xc-Proben. Oben: von links nach rechts 10 – 50 kGy, unten: 60 – 100 kGy.

4.1.2 Klebstoffe und Klebeverbindungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Auswahl unterschiedlicher Klebstoffe mit industrieller Relevanz sowie deren Klebeverbindungen mit unterschiedlichen Substraten betrachtet. Zu diesen gehören vier durch Polyaddition härtende 2K-Klebstoffe, drei auf EP-Harz-Basis mit unterschiedlicher Aushärtekinetik sowie einer auf PUR-Basis.

Zusätzlich wurden auch ein lichthärtender sowie ein lichtaktivierbarer kationisch härtender 1K-Klebstoff untersucht. Die verwendeten Klebstoffe wurden von der Firma DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA, Windach, zur Verfügung gestellt.

Eine Übersicht der wichtigsten Herstellerangaben zu den Klebstoffen ist in Tabelle 4.1 enthalten. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde jedem Klebstoff ein eigenes Farbschema zugeordnet, welches bei der Ergebnisdarstellung in dieser Arbeit genutzt wird. Die angegebenen Hand- bzw. Funktionsfestigkeiten entsprechen einer Zugscherfestigkeit von 1 – 2 MPa bzw. > 10 MPa. Die Endfestigkeit variiert je nach Klebstoff und verwendetem Substrat. In der Tabelle sind je nach Verfügbarkeit in den Datenblättern Zugscherfestigkeiten (in Anlehnung an DIN EN 1465 [43]), Druckscherfestigkeiten (nach DELO-Norm 5 [136])) sowie die Zugfestigkeit (in Anlehnung an DIN EN ISO 527 [137]) für Klebungen zwischen Glas, Polycarbonat (PC) und Polymethylmethacrylat (PMMA) enthalten. Auf die Angabe der Festigkeitswerte mit Substraten aus Aluminium und Edelstahl wurde aufgrund fehlender Relevanz für diese Arbeit verzichtet.

Bei den angegebenen Zeitpunkten zum Erreichen bestimmter Festigkeiten ist zu beachten, dass die Aushärtereaktion sowohl von der Temperatur als auch von der Geometrie der Klebefuge abhängig ist. Je nach Materialmenge und Möglichkeit zur Wärmeabgabe an die Umgebung, können höhere Reaktionstemperaturen auftreten, was wiederum die Reaktion beschleunigt. Die Zeitangaben dienen als Richtwert für die Dauer der Aushärtungsüberwachungen. Die Dosierung der Klebstoffe erfolgte nach Herstellerempfehlung, z. B. unter Verwendung von Statikmischern bei den 2K-Systemen.

Für die uNMR-Messungen wurden Klebeverbindungen mit unterschiedlichen Substratmaterialien hergestellt. Ziel war es, durch die Verwendung definierter Probe- körpergeometrien und Klebschichtdicken reproduzierbare Messergebnisse zu erzielen. Dabei sollte zusätzlich durch den Einsatz geringer Materialmengen in den dünnen – aber dennoch praxisrelevanten – Klebschichten hohe Reaktionstemperaturen vermieden werden. Einerseits wurden verschiedene Deckgläser aus Borsilikatglas verwendet, da darin keine NMR-aktiven Atome enthalten sind und somit die Messungen nicht gestört werden. Andererseits kamen für mehr Praxisnähe Substrate aus PC und PMMA zum Einsatz. Diese beiden Materialien gelten als gut klebbar bei Adhäsionsklebungen [15]. Die Substrate wurden vor der Applikation des Klebstoffs mit Isopropanol gereinigt. Die Einstellung der Klebschichtdicke erfolgte durch Einbringen von Glaskugeln bzw. einer Angelschnur aus Polyamid (PA) mit definierten Durchmessern. Der Signalbeitrag der Angelschnur im NMR war im Vergleich zum Klebstoff vernachlässigbar. Die etwa kreisförmige Klebschicht hatte eine Fläche von $(380 \pm 30) \text{ mm}^2$ bei der Verwendung der schmalen Laborgläsern und $(500 \pm 200) \text{ mm}^2$ bei den größeren Substraten aus PC und PMMA.

Glaskugeln und Laborglas bzw. PC und PMMA kamen ebenfalls bei den DEA-Messungen zur Einstellung definierter Schichtdicken zum Einsatz. Für Zugscherprüfung bzw. CAT wurden jeweils PC und PMMA mit den in der Norm bzw. durch den Gerätehersteller geforderten Abmessungen verwendet. Die verwendeten Substrate und deren Abmessungen sowie die Hilfsmaterialien sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Die Ungenauigkeiten der Dicken sind fertigungstechnisch bedingt. Die Schwankungen

Tabelle 4.1: Verwendete Klebstoffe und Herstellerangaben zu Aushärte- und Belichtungszeiten. Die Bezeichnungen beruhen auf bestimmten von DELO vorgegebenen Zugscherfestigkeiten (handfest: 1–2 MPa, funktionsfest: > 10 MPa, endfest: Maximalwert, je nach Klebstoff). Die Farbcodierung der Klebstoffe wird für die Ergebnisdarstellung verwendet.

Klebstoff	Materialbasis	Aushärtungszeiten bei 23 °C
DELO-DUOPOX 03 rapid [130]	2K-EP-Harz	<ul style="list-style-type: none"> • Handfestigkeit: 11 min • Funktionsfestigkeit: 2 h • Endfestigkeit: 24 h • Zugscherfestigkeit PC/PC: ca. 5 MPa • Druckscherfestigkeit PC/PC: ca. 17 MPa • Zugfestigkeit: 31 MPa
DELO-DUOPOX SJ8665 [131]	2K-EP-Harz	<ul style="list-style-type: none"> • Handfestigkeit: 3,5 h • Funktionsfestigkeit: 5 h • Endfestigkeit: 7 d • Zugfestigkeit: 46 MPa
DELO-DUOPOX AD840 [132]	2K-EP-Harz	<ul style="list-style-type: none"> • Handfestigkeit: 7 h • Funktionsfestigkeit: 16 h • Druckscherfestigkeit Glas/Glas: ca. 29 MPa • Zugfestigkeit: 30 MPa
DELO-PUR 9895 [133]	2K-PUR	<ul style="list-style-type: none"> • Handfestigkeit: 5,5 h • Funktionsfestigkeit: 24 h • Endfestigkeit: 72 h • Zugfestigkeit: 10 MPa
DELO- PHOTOBOND AD491 [134]	Modifiziertes Urethanacrylat, lichthärtend	<ul style="list-style-type: none"> • Mind. 3 s mit 400 nm bei Intensität 200 mW/cm² • Druckscherfestigkeit (DELO-Norm 5): 25 MPa (Glas/Glas), 28 MPa (PC/PC), 10 MPa (PMMA/PMMA) • Zugfestigkeit: 20 MPa
DELO- KATIOBOND 4594 [135]	Modifiziertes EP-Harz, lichtaktivierbar	<ul style="list-style-type: none"> • Belichtung (30 °C): Mind. 11 s (empf. 60 s) mit 460 nm bei Intensität 200 mW/cm² (400 nm ebenfalls möglich) • Nach Belichtung: Endfestigkeit: 24 h • Druckscherfestigkeit (DELO-Norm 5): 25 MPa (Glas/Glas), 28 MPa (PC/PC), 10 MPa (PMMA/PMMA) • Zugfestigkeit: 31 MPa

4 Experimentelles

Tabelle 4.2: Substrate für Klebeverbindungen und Hilfsmaterialien für die jeweiligen Verfahren.

Material	Abmessungen /mm (Länge × Breite)	Dicke bzw. Durchmesser / μm
Glas	76 × 26	1.000 ± 20
Glas	60 × 24	100 ± 20 / 145 ± 15
Glas	64 × 48	210 ± 20
Glas	25 × 25 (DEA)	100 ± 20
PC / PMMA	60 × 45	1.000 ± 20
PC / PMMA	25 × 25 (DEA)	1.000 ± 20
PC / PMMA	100 × 24,5 (Zugscher)	3.000 ± 100 (PC) / 4.000 ± 100 (PMMA)
PC / PMMA	25 × 25 (CAT)	2.500 ± 100 / 5.000 ± 100
Glaskugeln	–	90 ± 10 / 190 ± 10
PA-Angelschnur	–	200 ± 20
Cu-Draht	–	100 ± 10

in den lateralen Abmessungen der Substrate waren vernachlässigbar klein bzw. für die NMR-Messungen nicht relevant, solange das sensitive Volumen komplett mit Klebstoff ausgefüllt war.

In Abbildung 4.2 sind beispielhaft einige repräsentative Klebeverbindungen der Klebstoffe mit Glas bzw. PC und PMMA gezeigt.

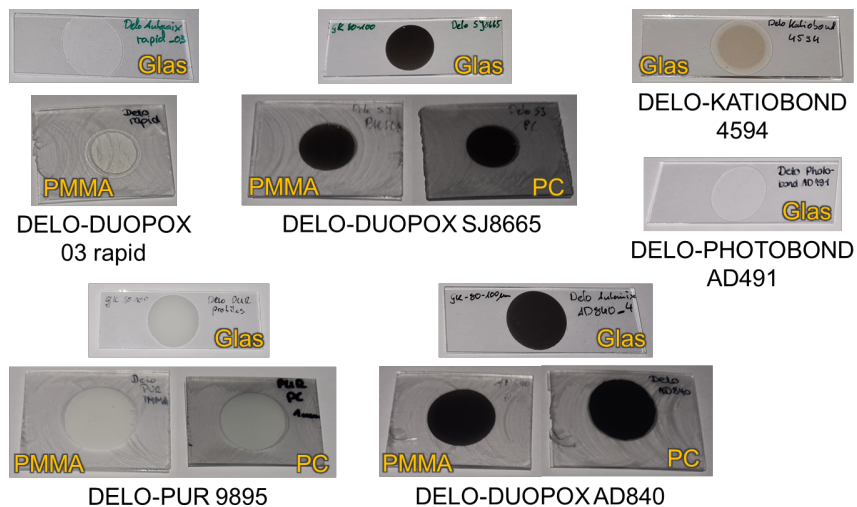


Abbildung 4.2: Beispiele der verwendeten Klebeverbindungen mit Glas, PC und PMMA.

Für die Lichtaushärtung bzw. Aktivierung der kationischen Härtung der 1K-Klebstoffe wurde die LED (engl. light emitting diode, Leuchtdiode)-Aushärtungslampe DELOLUX 20/400 (Wellenlänge 400 nm) mit dem Steuergerät DELO-UNIPRO Light (DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA) eingesetzt.

4.2 Verwendete Prüfmethode und Messsysteme

Um die Eignung der uNMR zur Vernetzungs- und Aushärtegradbestimmung bewerten zu können, wurde zusätzlich eine Auswahl der in der Praxis gängigen bzw. normierten Prüfverfahren als Referenz verwendet.

Der Vernetzungsgrad von UHMWPE-Xc wurde mittels nasschemischer Analyse bestimmt. Darüber hinaus wurde die Kristallinität der Proben mit der DSC untersucht.

Der Aushärtegrad und die Reaktionskinetik der Klebstoffe wurden thermisch (DSC), rheologisch (Platte/Platte-Rheometer) und dielektrisch (DEA) charakterisiert. Für die 1K-Klebstoffe stellte die DEA aufgrund des fehlenden Zugangs für die Beleuchtung in DSC und Rheometer das einzige Referenzverfahren dar.

Die verschiedenen Klebeverbindungen wurden in Anlehnung an DIN EN 1465 [43] auf Zugscherfestigkeit und mittels CAT auf Zugfestigkeit geprüft.

Um die Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit der verschiedenen Messverfahren bewerten zu können, wurden die Untersuchungen sämtlicher Materialien mindestens dreimal wiederholt. Bei den Klebstoffen erfolgte dies an verschiedenen Tagen.

4.2.1 Nasschemische Vernetzungsgradbestimmung von UHMWPE-Xc

Trotz der Messunsicherheiten bei der Anwendung mit UHMWPE-Xc stellt die nasschemische Vernetzungsgradprüfung das einzige direkte Verfahren dar. Die vernetzten Platten wurden analog zu der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Methode nach DIN EN ISO 10147 [9] geprüft. Es wurden vier verschiedene Positionen der Platten, jeweils in den Ecken, untersucht, um einen Anhaltspunkt für die Homogenität der Vernetzung zu erhalten. Um eine Verfälschung der Messung durch Materialveränderung bei der Plattenherstellung zu vermeiden, wurden die Späne aus Stellen mit jeweils einem Abstand von 10 mm zum Rand der Platten entnommen. Die Probenentnahme (Dünnschnitte mittels Skalpell) erfolgte nach den zerstörungsfreien uNMR-Messungen.

4.2.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Für die DSC-Messungen wurde eine DSC 204 F1 Phoenix der Firma NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, mit Standardprobentiegeln verwendet.

Für UHMWPE-Xc wurden zwei Heizläufe gewählt, da damit sowohl die Bestimmung der Kristallinität in der ersten Aufheizung (Vorgeschichte) als auch ein Rückschluss auf die Vernetzung in der zweiten Aufheizung möglich sind.

4 Experimentelles

Da der Aushärtegrad der Klebstoffe bereits anhand der Reaktionsenthalpien in der ersten Aufheizung bestimmt werden kann, wurde hier auf eine zweite Aufheizung verzichtet. Zur Erzielung unterschiedlicher Aushärtegrade wurden die frisch angemischten Klebstoffe in den Tiegeln bei RT ausgehärtet und nach definierten Zeiten in der DSC vermessen. Es wurden nur die Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665, DELO-DUOPOX AD840 und DELO-PUR 9895 untersucht, da die Aushärtung des DELO-DUOPOX 03 rapid noch vor Ende des DSC-Programms abgeschlossen war und weil zudem für die 1K-Klebstoffe keine Belichtungsmöglichkeit in der DSC gegeben war.

Die Temperaturprofile und Probenmengen für die untersuchten Materialien sind in Tabelle 4.3 enthalten.

Tabelle 4.3: DSC-Temperaturprogramme und Probenmenge für UHMWPE-Xc und 2K-Klebstoffe.

Materialsystem	UHMWPE-Xc	2K-Klebstoffe
Probenmenge /mg	10	15
Temperaturbereich / °C	0 – 170	– 30 – 290
Heizrate /(K/min)	10	20
Abkühlrate /(K/min)	10	30
Heizläufe	2	1

4.2.3 Rheologische Untersuchung

Die rheologischen Untersuchungen der Klebstoffe erfolgten mit einem Haake Mars III-Rheometer (Thermo Fischer Scientific Inc., Schwerte) und den in Tabelle 4.4 enthaltenen Parametern. Als Messtemperatur wurde 25 °C eingestellt, da diese im Vergleich zu 23 °C im nicht-klimatisierten Messlabor besser stabil gehalten werden konnte. Auch bei den Messungen im Rheometer wurde auf die 1K-Klebstoffe verzichtet, da kein Zugang für die Belichtung vorhanden war.

In Abbildung 4.3 sind beispielhaft einige der verwendeten Wechselplatten dargestellt.



Abbildung 4.3: Verwendete Wechselplatten für die Messungen im Platte/Platte-Rheometer.

Tabelle 4.4: Einstellungen des verwendeten Rheometers.

Rheometeraufbau	Platte/Platte
Plattendurchmesser /mm (Einweg-Wechselplatten)	20
Messspalt /mm	0,5
Messmodus	Oszillation
Frequenz /Hz	1
Deformation /%	0,5
Temperatur /°C	25

4.2.4 Dielektrische Analyse

Zu Beginn der Forschungsarbeiten erfolgten die dielektrischen Untersuchungen mit einer DEA 288 Epsilon (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb) und Einweg-Kammsensoren IDEX 115/35 in Aluminium-Probenschalen. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde auf das Nachfolgemodell DEA 28 Ionic und die kleineren Kammsensoren Mini-IDEX 100/35 gewechselt. In beiden Fällen wurde die Temperatur mit einem Thermoelement (TC, engl. thermo couple) vom Typ J (Fe-CuNi, max. Temperatur 260 °C) überwacht. IDEX-Sensor und TC wurden beide mit dem Klebstoff bedeckt. Die Überwachung der Klebstoffaushärtung erfolgte jeweils bei RT bei den Frequenzen 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz.

Bei den Messungen mit den Mini-IDEX-Sensoren wurde zudem die Klebstoffdicke durch die Verwendung von Glaskugeln (Menge: 5 – 10 Stk., Durchmesser: 90 ± 10 μm) und den in Tabelle 4.2 aufgeführten Substraten eingestellt. Dadurch sollte der Vergleich mit den NMR-Messungen an den Klebeverbindungen erleichtert werden – insbesondere hinsichtlich des lichterhärtenden bzw. -aktivierbaren Klebstoffs. Ein ähnlicher Aufbau war für das TC aufgrund der größeren Dicke nicht möglich, so dass immer zu beachten war, dass die Temperatur der Klebschicht auf dem Sensor und auf dem TC aufgrund unterschiedlicher Materialmenge nicht exakt übereinstimmt.

In Abbildung 4.4 sind exemplarisch die Probenschalen mit eingeklebten und von Klebstoff bedeckten Mini-IDEX-Sensoren und TC für drei der verwendeten Klebstoffe gezeigt.

Auch der Abstand der LED-Aushärtungslampe wurde für eine bessere Vergleichbarkeit auf die Gegebenheiten des verwendeten uNMR-Systems (vgl. Abschnitt 4.2.7) angepasst. Da dessen Magnetfeld bis zu einer Höhe von ca. 12 cm deutlich spürbar ist, wurde die LED-Lampe mit einem Sicherheitsabstand von 15 cm über der Klebeverbindung betrieben. Der Messaufbau mit LED-Lampe ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Im Vorfeld wurde von DELO geprüft, ob bei diesem Abstand und den verwendeten Substraten die Mindestlichtintensität zum Aktivieren bzw. Aushärten von Klebstoffen von 25 mW/cm^2 in der Klebschicht ankommt. Die Ergebnisse bei

4 Experimentelles

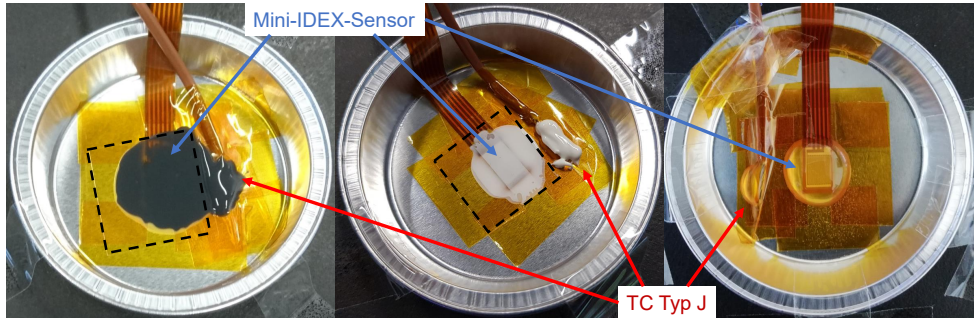


Abbildung 4.4: In Aluminiumschalen eingeklebte DEA-Sensoren (Mini-IDEX) und Typ J-TC für die Klebstoffe DELO-DUOPOX AD840 (links), DELO-PUR 9895 (Mitte) und DELO-PHOTOBOND AD491 (rechts). Der schwarz gestrichelte Rahmen in den ersten beiden Bildern deutet das verwendete Deckglas an.

maximaler Lampenleistung sind in Tabelle 4.5 dargestellt. Somit kann der gewählte Arbeitsabstand für alle Substrate verwendet werden.

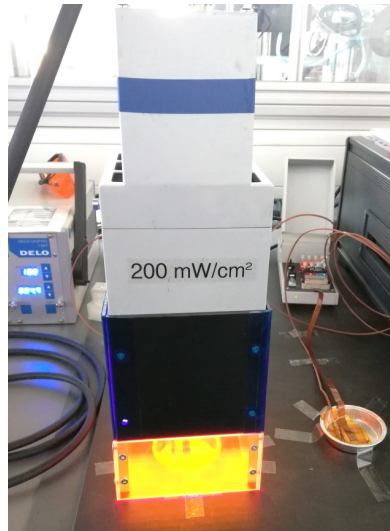


Abbildung 4.5: LED-Aushärtungslampe mit Lichtschutzeinhausung für 15 cm Abstand mit aktiver Belichtung.

Tabelle 4.5: Lichtintensitäten hinter Substratmaterialien bei Bestrahlung mit LED-Aushärtungslampe DELO-LUX 20/400 (100 % Leistung) im Abstand von 15 cm.

Material	Dicke / μm	Lichtintensität /(mW/cm^2)
Glas	100 / 1.000	32 ± 2 (für beide Dicken)
PC	1.000	29 ± 2
PMMA	1.000	32 ± 2

4.2.5 Zugscherprüfung

Die Zugscherfestigkeiten der Klebeverbindungen wurden in Anlehnung an DIN EN 1465 mit der Universal-Prüfmaschine Zwick Z250 (ZwickRoell GmbH & Co. KG, Ulm) untersucht.

Als Probekörper dienten die in Tabelle 4.2 genannten Zugstäbe. Die Klebfläche der Zugstäbe wurde jeweils mit einer am SKZ verfügbaren Vorrichtung auf $24,5 \text{ mm} \times 12,5 \text{ mm} = 306,25 \text{ mm}^2$ mit einer Dicke von $(100 \pm 10) \mu\text{m}$ (Cu-Draht) eingestellt. Die Substrate wurden zunächst mit Isopropanol und ionisierter Luft gereinigt. Anschließend erfolgte direkt vor dem Kleben eine OF-Vorbehandlung mit dem VUV-Strahler EsciJet172 55-130 (Ushio Deutschland GmbH, Steinhöring) bzw. in der NDP-Anlage Pico mit Generator Typ B (Diener electronic GmbH + Co. KG, Ebhausen). Die VUV-Vorbehandlung erfolgte durch Verfahren des Substrats durch den aufgeweiteten Strahl des VUV-Lasers (Wellenlänge: 172 nm, Abstand: 5 mm, Strahlungsintensität: 20 mW/cm^2) mit einer Geschwindigkeit von 400 mm/min. Die NDP-Vorbehandlung wurde mit einer Generatorleistung von 100% (500 W) und dem Prozessgas O_2 (Gasfluss ca. 10 sccm) bei einem Kammerdruck von 0,3 mbar sowie einer Vorbehandlungszeit von 30 s durchgeführt. Die Auswahl der jeweiligen Parameter erfolgte anhand der Ergebnisse von Kontaktwinkelmessungen mit Wasser (p. a. Reinheit), jedoch erfolgte keine detaillierte Parameterstudie. Die Klebeverbindungen wurden direkt im Anschluss an die OF-Vorbehandlung hergestellt. Die Zugversuche wurden bei einer Temperatur von 23 °C mit einer Prüfgeschwindigkeit von 20 mm/min, einer Vorkraft von 5 N durchgeführt. In Abbildung 4.6 ist exemplarisch die Prüfvorrichtung bei der Prüfung einer PMMA/PMMA-Klebeverbindung mit DELO-DUOPOX SJ8665 gezeigt.

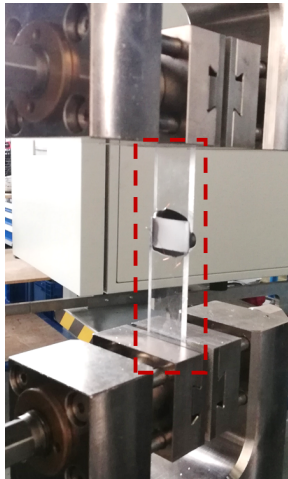


Abbildung 4.6: In Universalprüfmaschine eingespannte Zugscherprobe der Klebeverbindung von PMMA/PMMA mit DELO-DUOPOX SJ8665 (markiert durch den rot gestrichelten Rahmen).

Für die Prüfung waren nur Klebeverbindungen mit einer gewissen Klebstoffaushärtung – meist nach Erreichen der Handfestigkeit nach Herstellerangaben nutzbar.

4 Experimentelles

Abschließend erfolgte eine Bewertung des Bruchbildes. Auf die Untersuchung der 1K-Klebstoffe mit diesem Prüfverfahren wurde verzichtet, da nach der Durchstrahlung der dicken Zugstäbe die Mindestintensität der Strahlung zur vollständigen Aushärtung der Klebstoffe wahrscheinlich nicht gegeben gewesen wäre.

4.2.6 Zentrifugal-Adhäsionsprüfung

Für die Messung der Zugfestigkeit mittels CAT wurde ein Adhesion Analyser LU-MiFrac 200 (LUM GmbH) verwendet. Die verwendeten Prüfungsgewichte aus V2A (korrosionsbeständiger CrNi-Stahl) hatten eine Masse von 37 g und ermöglichten eine Klebfläche von $78,54 \text{ mm}^2$. Die Gewichte wurden auf die in Tabelle 4.2 genannten quadratischen Substrate geklebt. Die Dicke der Klebschicht wurde mit Glaskugeln auf $(90 \pm 10) \mu\text{m}$ eingestellt. Auch hier erfolgten vor dem Kleben eine Reinigung und OF-Vorbehandlung der Substrate (vgl. Abschnitt 4.2.5). Abbildung 4.7 zeigt beispielhaft einen Prüfkörper, bei dem der Prüfstempel mit DELO-DUOPOX AD840 auf PC geklebt wurde. Die Prüfung erfolgte bei einer Kammertemperatur von 25°C mit einer Beschleunigung des Rotors von $16,7 \text{ s}^{-2}$. Wie bei der Zugscherprüfung war auch für die CAT-Versuche eine gewisse Grundhaushärtung der Klebschicht notwendig und es erfolgte eine Bruchbildbewertung.



Abbildung 4.7: CAT-Prüfkörper: V2A-Prüfgewicht mit DELO-DUOPOX AD840 auf PC geklebt.

4.2.7 Unilaterale Kernspinresonanz

Die uNMR-Untersuchungen an allen Materialien erfolgten mit einem Messsystem der Magritek GmbH, Aachen. Dieses besteht aus dem Messkopf mit offenem Magnetsystem Profile NMR-MOUSE PM5, dem Spektrometer Kea² sowie einem Hochpräzisionslift zum vertikalen Verfahren des Magnetsystems und wird über die Software Prospa gesteuert. Das Messsystem ist in Abbildung 4.8 dargestellt und die technischen Daten der NMR-Mouse PM5 sind in Tabelle 4.6 aufgeführt.

Das HF-Wechselfeld unterliegt einer natürlichen abstandsabhängigen Dämpfung. Um die Sensitivität der Messungen, d. h. die Signalamplitude, zu erhöhen, kann die HF-Spule näher am sensitiven Volumen positioniert werden. Hierzu können zwischen den Magneten und der Deckplatte mit integrierter HF-Spule Abstandshalter (engl. Spacer) aus Polyoxymethylen (POM) mit einer Dicke $(2,0 \pm 0,1) \text{ mm}$ eingebracht werden. Der Gewinn an Sensitivität erfolgt allerdings auf Kosten der maximalen Messtiefe. Dieses Wechselspiel wird in Abbildung 4.9 gezeigt.

Bei der Platzierung des Messsystems wurde darauf geachtet äußere Störeinflüsse, wie z. B. Metall, Stromleitungen sowie Funkquellen mit ähnlicher Frequenz wie die Messfrequenz, weitestgehend zu minimieren. In der Software Prospa wird die

4.2 Verwendete Prüfmethoden und Messsysteme

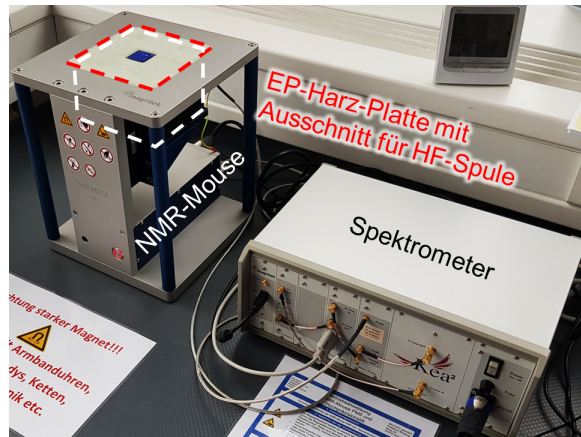


Abbildung 4.8: Verwendetes uNMR-Messsystem: NMR-Mouse PM5 (weiß gestrichelte Umrandung) mit Hochpräzisionsluft. Die EP-Harz-Platte mit Ausschnitt für die HF-Spule (rot gestrichelt) dient als Probenhalter.

Tabelle 4.6: Spezifikationen der verwendeten Profile NMR-Mouse PM5.

Magnetmaterial	Neodym-Eisen-Bor
Curie-Temperatur /°C	80
Feldstärke /T	0,47
Messfrequenz B_1 /MHz	20,17
Gradientenstärke G_0 /(kHz/mm) bzw. (T/m)	1.030 bzw. 24,2
Totzeit der Spule /μs	11
Laterale Auflösung (Spulengröße) /mm²	13 × 13 = 169
Maximale Messtiefe /mm	5,3
Tiefenauflösung /μm	≥ 10

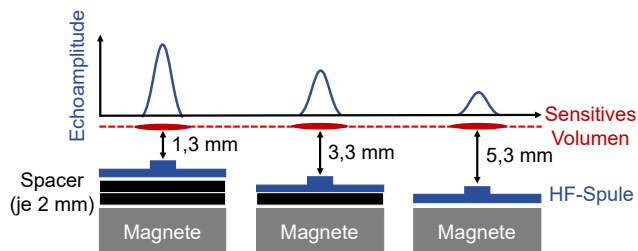


Abbildung 4.9: Erhöhung der Sensitivität der NMR-Mouse PM5 durch Nutzung von Spacern. Die maximale Messtiefe wird dabei verringert. Die Lage des sensitiven Volumens wird durch die Magnete bestimmt.

Funktion „Monitor Noise“ bereitgestellt, welche das aktuelle Rauschlevel anhand eines Kennwertes wiedergibt. Solange dieser zwischen eins und zwei liegt, sind problemlos Messungen mit dem System möglich.

Darüber hinaus sind Funktionen zur Ermittlung der optimalen Messfrequenz (Larmorfrequenz), zur Messung von CPMG-Sequenzen und Tiefenprofilen (CPMG in unterschiedlichen Messtiefen) sowie für die Bestimmung der T_1 -Zeit mit der Saturation-Recovery-Sequenz vorhanden. In diesen können zahlreiche Parameter variiert werden. Für die Erzeugung der Echos sind dies die Verstärkung und Dauer der HF-Pulse, die Anzahl der Echos pro CPMG-Sequenz, die Echozeit T_E , die Anzahl der Scans (Mittelung), die Warte- bzw. Wiederholzeit zwischen einzelnen CPMG-Sequenzen und die Anzahl der CPMG-Experimente mit den genannten Einstellungen. Die Aufnahmedauer pro Echo und damit auch die Tiefenauflösung (vgl. Gl. (2.9) in Abschnitt 2.3.4) können über die Anzahl der Abtastpunkte und deren Zeitabstand gesteuert werden. Durch den Echo Shift wird das Aufnahmezeitfenster so verschoben, dass das Echosignal vollständig erfasst werden kann. Die Option des Phase Cycling sollte dabei stets aktiviert sein. Bei der Saturation-Recovery-Funktion existieren darüber hinaus noch Parameter für die initiale Schätzung der T_1 -Zeit und den Zeitbereich der zu untersuchenden Wartezeiten. Bei Profilmessungen können die Anfangs- und Endtiefe sowie die Schrittweiten und die gewünschte Tiefenauflösung eingestellt werden. Um letztere zu erreichen, passt Prospa die Anzahl der Abtastpunkte und ggf. die Echozeiten automatisch an.

Die jeweiligen Parameter wurden für jedes untersuchte Material individuell optimiert. Um die Relaxation des NMR-Signals mit möglichst vielen Echos abzubilden, wurden die Echozeiten so kurz wie möglich eingestellt. Diese waren durch die Totzeit der Spule und die Spacer-Konfiguration nach unten begrenzt. Die Wartezeit wurde auf Basis der jeweils ermittelten T_1 -Werte der Materialien angepasst. Um eine übermäßige Erwärmung der HF-Spule durch schnelle Schaltzyklen zu vermeiden, wurde auch bei Materialien mit kurzen T_1 -Zeiten eine ausreichend lange Wartezeit zum Abkühlen der Spule verwendet. Die Anzahl der Scans wurde in Abhängigkeit vom untersuchten Material festgelegt. In Tabelle 4.7 ist eine Übersicht über die verwendeten Einstellungen für die CPMG-Sequenz enthalten. Sämtliche uNMR-Messungen wurden bei RT durchgeführt.

Bei den UHMWPE-Xc-Platten lag neben der Bestimmung des Vernetzungsgrades auch ein Augenmerk auf der Homogenität der Platten. Daher wurden diese an unterschiedlichen Positionen und in verschiedenen Messtiefen untersucht. Bei der Untersuchung von UHMWPE-Xc konnte für besseres SNR eine höhere Scan-Anzahl genutzt werden, da hier die Messdauer keine entscheidende Rolle spielte.

Der Fokus bei der Untersuchung der Klebeverbindungen lag auf der lückenlosen Überwachung des kompletten Aushärteverlaufs. Da sich die Relaxationszeiten mit dem Aushärtungszustand über die Zeit ändern, hat die Reaktionskinetik der jeweiligen Klebstoffe einen großen Einfluss auf die Messparameter. Diese sollten über die komplette Messung hinweg identisch sein, um eine Auswertung mit Echosummen zu ermöglichen. Dies kann bei der Anzahl der Echos einen Kompromiss notwendig machen, sodass das Abklingverhalten im flüssigen Zustand möglichst gut abgebildet werden kann, aber gleichzeitig im festen Zustand nicht nur Rauschen gemessen wird.

Tabelle 4.7: Verwendete Parameter der CPMG-Messungen mit der NMR-Mouse PM5.

Anzahl der verwendeten Spacer	0	1	2
Pulsdauer /μs	8	4,5	2,5
Minimale Echozeit /μs	41	35	30
Signalphase (R_x Phase) /$^\circ$	120	125	130
Verschiebung des Aufnahme Fensters /μs	0,3	0,2	-0,1
Höhe des sensitiven Volumens /mm	5,3	3,3	1,3
Signalverstärkung (R_x Gain) /dB	31		
Verstärkung 90$^\circ$-Puls /dB	-7		
Verstärkung 180$^\circ$-Pulse /dB	0		
Anzahl der komplexen Abtastpunkte in Aufnahme Fenster	16		
Zeitlicher Abstand der Abtastpunkte (Dwell time) /μs	0,5		
Aufnahmezeit t_{acq} /μs	0,8		
Höhe des sensitiven Volumens (bei verwendeter t_{acq} /μm	121		
Warte- bzw. Wiederholzeit (Repetition time) /ms	500 – 2.000		
Anzahl der Echos	64 – 300		
Anzahl der Scans (Mittelung)	2 – 128		

Ebenso wird mit jedem Scan über verschiedene Aushärtezustände gemittelt. Daher sollten auch die Anzahl der Scans und die Wartezeit auf die Aushärtezeit der Klebstoffe angepasst werden, um den Verlauf der Aushärtung bestmöglich abbilden zu können. Dabei gilt auch zu beachten, dass zwischen Herstellung der Klebeverbindung und Start der Messung einige Minuten vergehen, in denen die Aushärtung bereits abläuft. Der dabei entstandene Fehler ist jedoch systematisch und fällt bei langen Aushärtezeiten kaum ins Gewicht. Um die Abweichung bei schnell aushärtenden Klebstoffen zu minimieren, wurde auf eine zügige und möglichst reproduzierbare Präparation geachtet. Zudem wurden die Zeitspannen zwischen Präparation und Messbeginn stets dokumentiert.

Bei uNMR-Messungen an Klebeverbindungen ist zudem die richtige Positionierung der Probe entscheidend. Die messbare Signalamplitude ist maximal, sobald sich die Klebschicht komplett im sensitiven Volumen befindet bzw. dieses vollständig ausfüllt – je nach Dicke und Tiefenauflösung. Die Höhe des sensitiven Volumens betrug bei den meisten Messungen aufgrund des verwendeten Aufnahme Fensters 121 μ m (vgl. Tabelle 4.7). Daher wurde vor der Präparation (vgl. Abschnitt 4.1.2) neuer Klebeverbindungen und Messbeginn der Aushärtung zunächst mit bereits vorhandenen Testklebschichten die Position des sensitiven Volumens bestimmt. Dies war mit

dem Lift sehr präzise möglich. Da dieser zu Beginn der Untersuchungen noch nicht zur Verfügung stand, erfolgte die Einstellung der Abstände mit den in Tabelle 4.2 aufgeführten Laborgläsern für feine sowie eigens angefertigten PMMA-Platten für größere Abstände. Aufgrund der möglichen Dickenschwankungen der Deckgläser waren die ermittelten Abstände mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Daher erfolgten Tiefenprofilmessungen ausschließlich mit dem Präzisionslift. Dabei konnten auch temperaturbedingte Schwankungen der Position des sensitiven Volumens aufgelöst werden (vgl. Abschnitt 7.5.5).

4.2.8 Temperaturüberwachung von NMR-Mouse und Proben

Da die Temperatur die uNMR-Messungen auf vielfältige Weise beeinflussen kann, wurden verschiedene Methoden zur Temperaturüberwachung eingesetzt. Dabei wurden sowohl die Magnet-, Spulen- als auch die Probentemperatur betrachtet.

Die optimale Messfrequenz und die Position des sensitiven Volumens hängen entscheidend von der Temperatur der Magnete ab. Zudem wird deren Magnetisierung beim Erreichen der Curie-Temperatur unwiederbringlich zerstört. Um auf eine zu starke Erwärmung der temperaturempfindlichen Seltenerdpermanentmagnete, z. B. aufgrund erhöhter Reaktionstemperaturen von Klebstoffen oder der Beleuchtung mit der LED-Aushärtungslampe (vgl. Abschnitt 4.2.4), reagieren zu können, wurde auf jeden Magnet ein TC vom Typ K (NiCr-Ni, $-20 - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) geklebt. Als Position wurden die innenliegenden Ecken gewählt, da diese in direkter Nähe zur HF-Spule und der darüber befindlichen Probe sind. Das Auslesen der Temperaturen erfolgte mit einem Pico TC-08 USB-Datenlogger (Pico Technology, Cambridgeshire, UK, Messgenauigkeit $\pm 0,2\%$ und $\pm 0,5\text{ K}$). Zusätzlich wurde in Anlehnung an die POM-Spacer eigens ein Spacer aus PA6 mit einer Dicke von $(2,0 \pm 0,1)\text{ mm}$ konstruiert, welcher einerseits eine Verkipfung des Spulendeckels durch die TCs verhindern soll und andererseits für eine thermische Entkopplung von Magneten und Spulendeckel sorgt. In Abbildung 4.10 links sind die aufgeklebten TCs und der neue Spacer gezeigt.

Darüber hinaus erfolgte eine bildgebende Echtzeit-Überwachung der OF-Temperatur der untersuchten Proben sowie der HF-Spule bei der Durchführung der unterschiedlichen Messsequenzen mit der IR-Kamera thermoIMAGER TIM 230 mit BI-SPECTRAL Technologie (Micro-Epsilon Messtechnik GmbH & Co. KG, Ortenburg). Diese wurde in ausreichendem Abstand zur NMR-Mouse auf einem Stativ fixiert. Für die beim eingestellten Emissionskoeffizienten $\epsilon_T = 0,95$ gemessene Temperatur diente ein neben der Spule angebrachtes Klebeband aus Polyimid (PI) als Referenz. Für stichprobenartige Temperaturmessungen kam zudem das IR-Handthermometer Voltcraft IR 650-12D (Conrad Electronic SE, Hirschau) mit gleichem ϵ_T zum Einsatz. Der Emissionskoeffizient sollte eigentlich je nach Material angepasst werden. Die Werte der meisten Kunststoffe liegen jedoch in einem Bereich von $0,9 - 1,0$ und bei Messungen unterhalb von $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist der Fehler innerhalb der Messgenauigkeit der verwendeten Thermokamera ($\pm 2\%$ und $\pm 2\text{ K}$) bzw. des IR-Thermometers ($\pm 2\%$ und $\pm 3\text{ K}$) [138]. Da zudem die Kenntnis über relative Temperaturveränderungen ausreichend waren, wurde der zuvor genannte Wert von ϵ_T für alle Messungen beibehalten. Der Messaufbau mit Thermokamera ist in Abbildung 4.10 rechts dargestellt.



Abbildung 4.10: Temperaturüberwachung des uNMR-Messsystems. Links: Auf den Magneten angebrachte Typ K-TCs mit Spezialspacer zur thermischen Entkopplung, rechts: IR-Kamera zur Überwachung der OF-Temperatur von HF-Spule und Proben sowie Aufbau mit LED-Aushärtungslampe.

4.2.9 Verwendete Software zur Auswertung der NMR-Daten

Die Bestimmung der T_1 -Zeiten erfolgte mit der Software Prospa. Die Fits ließen sich direkt nach der Messung visuell bewerten und wurden zusätzlich mit einer Unsicherheit ausgegeben. Ebenso kann Prospa die Ergebnisse der CPMG-Messung mit einer bi-exponentiellen Funktion nach Gl. (2.12) fiten. Da dies allerdings für jede Messung einzeln erfolgt, teilweise physikalisch unlogische Werte liefert und keine weiteren Einstellmöglichkeiten besitzt, wurden die CPMG-Sequenzen nicht mit Prospa ausgewertet.

Die Datenverarbeitungs- und Auswertesoftware OriginPro (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA) bietet zahlreiche Optionen für Fits und liefert dabei auch reproduzierbare Ergebnisse. Für große Datenmengen wird die Auswertung jedoch ebenfalls aufwändig, da die Messergebnisse von Prospa zunächst aufbereitet werden müssen.

Aus diesem Grund wurde mit der Software MATLAB (The MathWorks, Inc., Natick, MA, USA) im Rahmen der Forschungsarbeit eine Funktion entwickelt, welche die Messergebnisse von Prospa importiert, Echosummen, Bins und Fits berechnet und diese für die Weiterverarbeitung in OriginPro in entsprechenden ASCII-Dateien zusammenfasst. Voraussetzung für die Fits ist die Nutzung der Curve Fitting Toolbox von MATLAB. Die Funktion „NMRMouseEvaluation“ läuft wie folgt ab:

- Zu Beginn darf der Nutzer einen oder mehrere mit Prospa erzeugten Messdatenordner auswählen. Die nachfolgenden Schritte werden sukzessive für alle ausgewählten Messungen wiederholt.

4 Experimentelles

- Zunächst wird die Parameter-Datei (acqu.par) geprüft und ermittelt, ob es sich um eine reine CPMG-Messung oder eine Profilmessung handelt. Die beiden Messtypen besitzen unterschiedliche Datenstrukturen in den Datenordnern.
- Anschließend werden die Messdaten eingelesen und anhand des Änderungsdatums der Messdateien erfolgt eine zeitliche Einordnung der Messungen – dies ist insbesondere für die Klebstoffe wichtig. Bei Profilmessungen erfolgt zudem eine Zuordnung der jeweiligen Messtiefen.
- Die CPMG-Sequenzen aller Messungen werden auf fehlerhafte erste Echos geprüft (zu hoher Imaginäranteil des Signals) und diese ggf. verworfen.
- Aus den einzelnen Echos werden Echosummen sowie kumulative und sequenzielle Bins der für verschiedene Echoanzahlen bzw. -kombinationen berechnet.
- Die Echos der CPMG-Sequenz werden mit der gestreckten exponentiellen (Gl. (2.14)) oder bi-exponentiellen Funktion (Gl. (2.12)) gefittet.
 - Dafür kommt das Non-Linear Least Squares-Verfahren mit MATLAB-eigenem Trust-Region-Algorithmus zum Einsatz. Auf die Wahl einer robusten Fit-Einstellung wurde aus Geschwindigkeitsgründen verzichtet. Zudem zeigten sich keine extremen Ausreißer in den Messdaten.
 - Die verwendete Fitfunktion sowie die unteren und oberen Grenzwerte und Startwerte der Fitparameter können im Skript der Funktion eingestellt werden.
 - Beim Fitten zeitlich aufeinanderfolgender CPMG-Sequenzen werden die Fitwerte des vorhergehenden Fits jeweils als neuer Startwert gesetzt.
- Die Ergebnisse der Berechnungen werden grafisch über die Messdauer dargestellt. Dies sind:
 - Echosumme aller aufgenommenen Echos
 - zwei sequenzielle Bins (z. B. Echos 1 – 8 und 65 – 128)
 - Fitparameter
 - Bestimmtheitsmaß R^2 des Fits
- Abschließend werden die folgenden separaten ASCII-Dateien erstellt:
 - Parameter
 - Echosummen
 - Ergebnisse der Fits
 - Kumulative Bins
 - Sequenzielle Bins
 - Rohdaten der CPMG-Sequenz

Die beschriebenen Funktionalitäten sind in einem vereinfachten Struktogramm in Abbildung 4.11 dargestellt.

Die entwickelte MATLAB-Funktion erzeugt vergleichbar gute Fits wie OriginPro [18] und bietet aufgrund der vollständig automatisierten Auswertung – insbesondere bei Messreihen mit mehr als 1.000 Einzelmessungen – einen deutlichen Zeitvorteil. Die finale Auswertung und grafische Darstellung der in MATLAB generierten Daten erfolgte wieder in OriginPro.

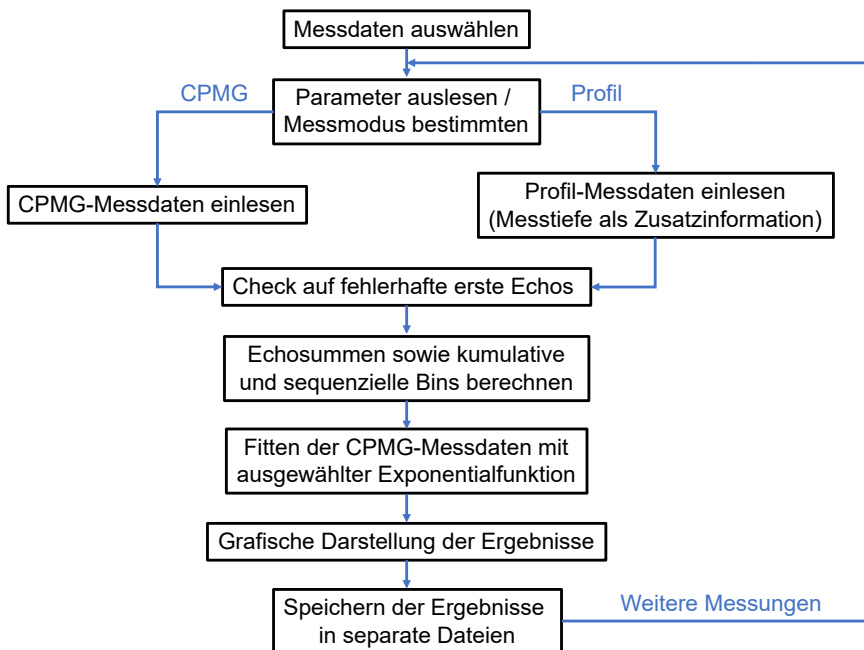


Abbildung 4.11: Struktogramm des verwendeten Auswertalgorithmus auf MATLAB-Basis.

Kapitel 5

Temperatureffekte bei uNMR-Messungen und LED-Belichtung

Im Rahmen der Untersuchungen wurden die mit den TCs gemessenen Magnettemperaturen bei Durchführung der Saturation-Recovery- und der CPMG-Sequenz mit verschiedenen Parametern überwacht. Zusätzlich wurde evaluiert, ob der Betrieb der LED-Aushärtungslampe die Magnettemperaturen signifikant erhöht. Darüber hinaus wurde in Langzeitversuchen der Einfluss der Umgebungstemperatur betrachtet.

Weiterhin wurden mit der IR-Kamera verschiedene Positionen auf der OF des Messsystems untersucht. Dies waren die Mitte der HF-Spule und das PI-Referenzklebeband beim Test verschiedener Sequenzen bzw. die aufliegende Probe. Zudem erfolgte zum Vergleich eine Betrachtung der EP-Harz-Probenhalterplatte an einer unbelichteten sowie einer belichteten Stelle beim Einsatz der LED-Aushärtungslampe.

Eine Erwärmung der Spule ergibt sich üblicherweise durch eine hohe Anzahl an Echos und Scans und einer kurzen Wiederholzeit. Da für die meisten Messungen die gleiche Anzahl an Echos verwendet wurde, lag der Fokus der Untersuchungen v. a. auf dem Einfluss der Anzahl der Scans und der Wiederholzeit. Ebenso ist die Anzahl der Experimente und die damit verbundene potenzielle Spulenerwärmung ein Einflussfaktor für die Temperatur von Proben in direktem thermischem Kontakt. Die jeweiligen Extrema der Einstellungen sind in den verschiedenen Parametersätzen in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1: Parametersätze der NMR-Messungen während der Temperaturüberwachung mit der IR-Kamera.

Parametersatz	A	B	C	D
Experiment	Saturation-Recovery		CPMG	
Anzahl der Echos	256	128	256	256
Anzahl der Scans	64	32	128	40
Wiederholzeit /ms	500	1.500	500	1.000
Experimente	1*	1*	10	10

* ein Experiment bestand aus 10 Wiederholungen mit verschiedenen Wiederholzeiten

Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2 zeigen die Verläufe der mit den TCs und der Thermokamera aufgenommenen Temperaturen (jeweils ein Messpunkt im Mittelpunkt der HF-Spule und mittig im rechten Bereich der EP-Harz-Platte) bei Saturation Recovery-Sequenzen mit dem Parameterätzen A und B. Zusätzlich dazu ist das Falsch-

5 Temperatureffekte bei uNMR-Messungen und LED-Belichtung

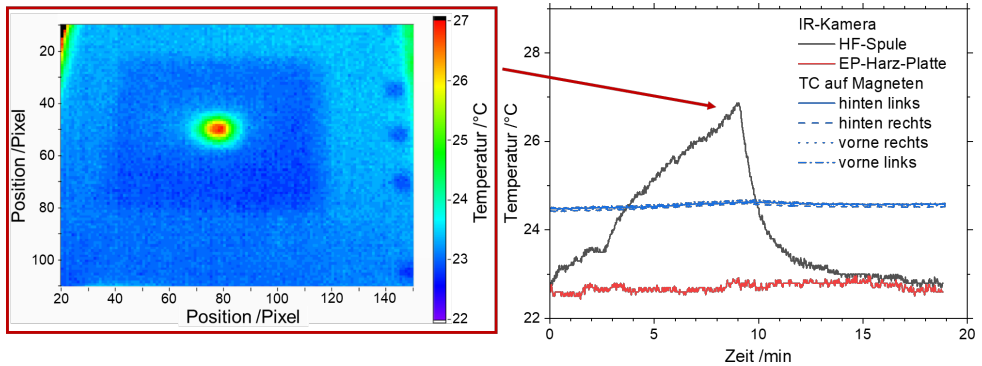


Abbildung 5.1: Mit IR-Kamera gemessener Temperaturverlauf von HF-Spule und EP-Harz-Platte sowie Magnettemperaturen (TC) während der Saturation-Recovery-Sequenz (T_1) mit dem Parametersatz A und Falschfarbbild zum Zeitpunkt des Temperaturmaximums der HF-Spule.

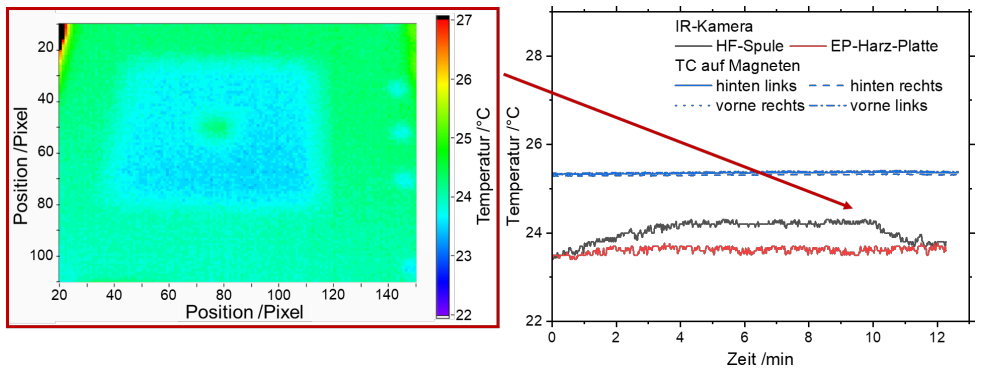


Abbildung 5.2: Mit IR-Kamera gemessener Temperaturverlauf von HF-Spule und EP-Harz-Platte sowie Magnettemperaturen (TC) während der Saturation-Recovery-Sequenz (T_1) mit dem Parametersatz B und Falschfarbbild zum Zeitpunkt des Temperaturmaximums der HF-Spule.

farbenbild der IR-Kamera zum Zeitpunkt des Temperaturmaximums der HF-Spulen dargestellt.

Darin ist zu erkennen, dass die Sequenz A zu einer Erhöhung der Spulentemperatur um etwa 4 K führt, während sich die EP-Harz-Platte nicht merklich erwärmt. Ebenfalls unverändert ist die Temperatur auf den Magneten. Bei der Sequenz B ist die Spulenerwärmung deutlich geringer. Nach Ende der Messsequenz kühlt die Spule wieder komplett auf das Anfangsniveau ab. Die unterschiedlichen Grundniveaus der Temperaturen von Magneten und IR-Bildern lassen sich durch die unterschiedlichen Messarten erklären, aber liegen noch im Rahmen der jeweiligen Messgenauigkeiten. Ebenso lieferten die HF-Spule und das PI-Referenzband bei allen Versuchen bei dem verwendeten ϵ_T gleiche Werte.

In Abbildung 5.3 und Abbildung 5.4 sind die Temperaturverläufe der CPMG-Sequenzen (Parametersätze C und D) sowie die zugehörigen Thermografiebilder der Temperaturmaxima der HF-Spule dargestellt.

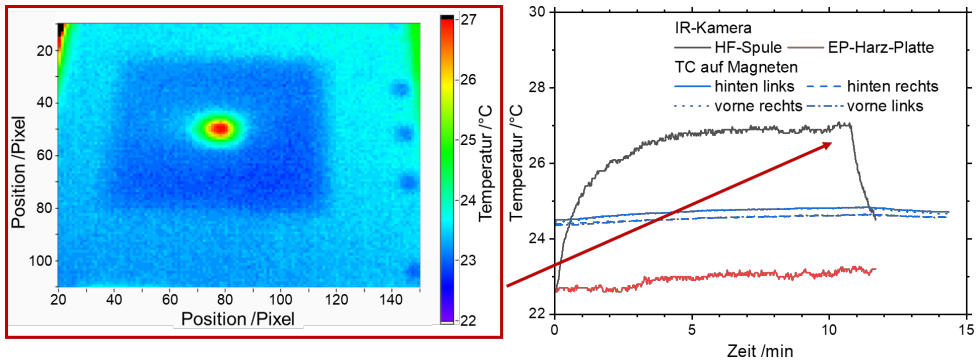


Abbildung 5.3: Mit IR-Kamera gemessener Temperaturverlauf von HF-Spule und EP-Harz-Platte sowie Magnettemperaturen (TC) während der CPMG-Sequenz mit dem Parametersatz C und Falschfarbbild zum Zeitpunkt des Temperaturmaximums der HF-Spule.

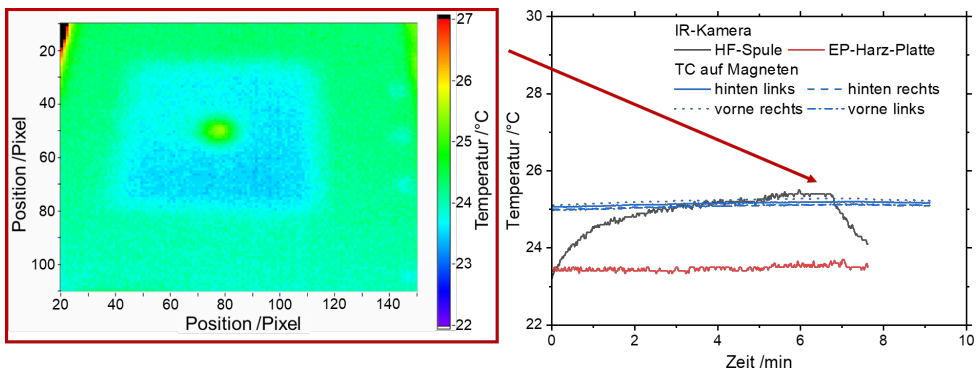


Abbildung 5.4: Mit IR-Kamera gemessener Temperaturverlauf von HF-Spule und EP-Harz-Platte sowie Magnettemperaturen (TC) während der CPMG-Sequenz mit dem Parametersatz D und Falschfarbbild zum Zeitpunkt des Temperaturmaximums der HF-Spule.

Hierbei zeigt sich ein ähnlicher Effekt wie bei den Saturation-Recovery-Messungen mit einer Erwärmung um etwa 4 K. Die Temperatur der Spule steigt dabei zu Beginn stärker an und sinkt nach Ende der Sequenz wieder schnell. Dies verdeutlicht aber auch, dass Proben in direktem thermischen Kontakt, wie z. B. die UHMWPE-Xc-Platten bei Messungen in größeren Messtiefen durch die Spule lokal erwärmt werden können.

Für die Untersuchung der Auswirkungen der Belichtung mit der LED-Aushärtungslampe wurde eine Belichtungsdauer von 60 s gewählt. Diese war etwa doppelt so lang, wie die für die Aushärtung bzw. Aktivierung der 1K-Klebstoffe verwendete Dauer. In Abbildung 5.5 sind die jeweiligen Temperaturverläufe nach Aktivieren und Entfernen der Lampe zu erkennen. Der Messpunkt der Belichtungsfläche wurde mittig im rechten Bereich der EP-Harz-Platte gewählt. Als Referenz für die nicht belichtete Platte dient ein Messpunkt mittig am rechten Rand.

Die beiden scharfen Peaks der Temperaturmessung der HF-Spule entstehen bei der Platzierung und Entfernung der LED-Aushärtungslampe (OF-Temperatur der Hand). Der erste Anstieg der Spulentemperatur ist in diesem Fall die Erwärmung der Schutzeinhausung der Lampe, welche die Spule im IR-Bild verdeckt. Nach Entfernen

5 Temperatureffekte bei uNMR-Messungen und LED-Belichtung

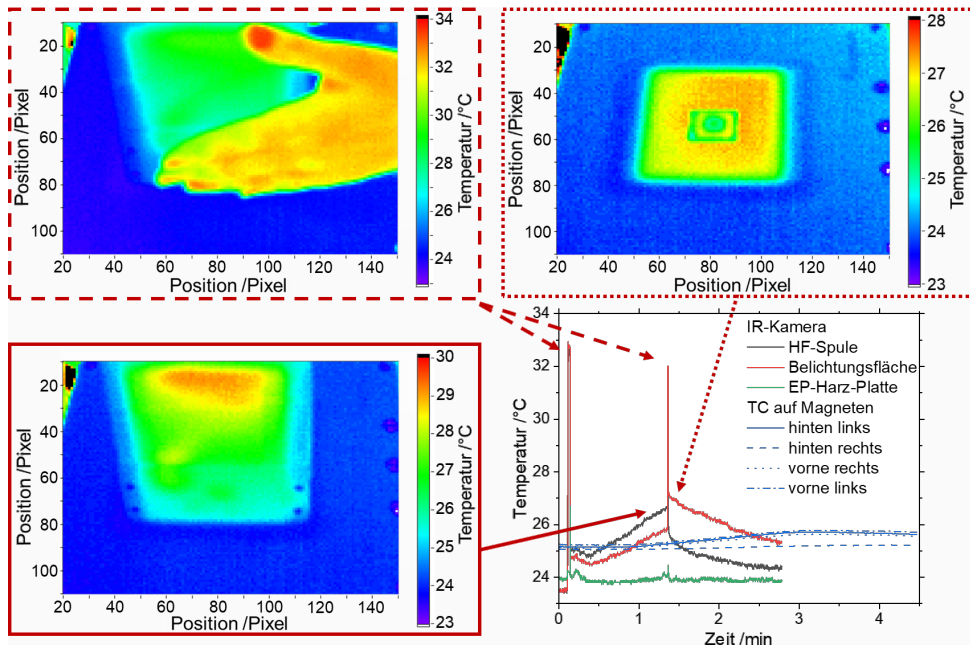


Abbildung 5.5: Temperaturverläufe von HF-Spule, EP-Harzplatte und TCs bei Belichtung mit LED-Aushärtungslampe für 60 s. Der erste Temperaturanstieg wird an der Schutzeinhausung der Lampe gemessen. Beim Aufstellen und Entfernen der Lampe samt Schutzeinhausung wurde die Handtemperatur kurzzeitig erfasst. Das Abkühlen der HF-Spule und EP-Harz-Platte ist nach etwa 1,5 min zu sehen.

der Lampe kann das Abkühlen der Spule beobachtet werden. Die Spule hat sich durch die Belichtung um etwa 3,5 K erwärmt. Es zeigen sich zudem Unterschiede zwischen der belichteten Fläche der EP-Harz-Platte und deren unbelichtetem Rand. Ein positives Ergebnis der Untersuchungen ist die nahezu unveränderte Temperatur der Magnete, welche sich lediglich um weniger als 1 K erhöhte. Eine für die uNMR-Messungen störende Verschiebung des sensitiven Volumens kann bei diesen geringen Veränderungen ausgeschlossen werden. In Abbildung 5.6 ist weiterhin der Temperaturverlauf einer Klebeverbindung von DELO-PHOTOBOND AD941 nach Belichtung gezeigt.

Der Temperaturverlauf der Probe zeigt, dass trotz Verwendung dünner Klebschichten durch die Belichtung und stattfindende Aushärtereaktion eine Erwärmung der Probe um 5 K stattgefunden hat. Diese sollte sich auch durch ein erhöhtes NMR-Messsignal äußern. Die Magnettemperaturen blieben von der Erwärmung unbeeinflusst. Einen wichtigen Beitrag hierfür dürfte auch die thermische Entkopplung durch die spezielle Spulenplatte liefern.

Um den Einfluss schwankender Umgebungstemperaturen auf die uNMR-Messungen zu untersuchen, wurden die Magnettemperaturen während der Aushärtung der 2K-Klebstoffe über mehrere Tage überwacht. Diese in Abbildung 5.7 gezeigten Langzeituntersuchungen zeigen größere periodische Schwankungen, welche direkt auf die RT zurückzuführen sind.

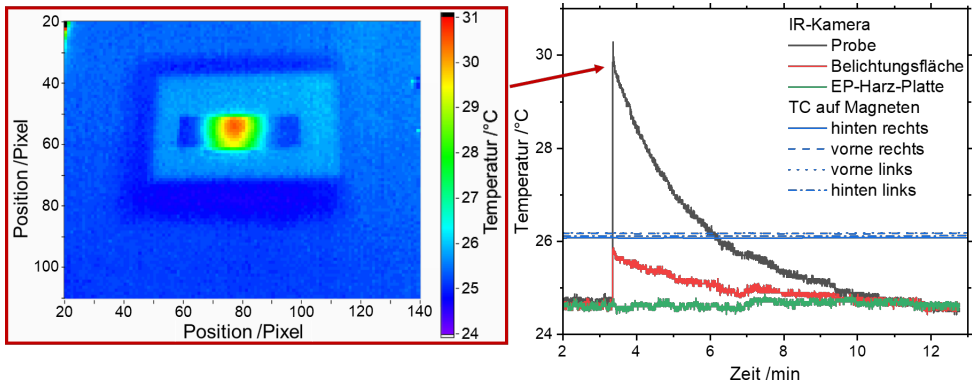


Abbildung 5.6: Temperaturverläufe von Klebeverbinding Glas/Glas mit DELO-PHOTOBOND AD491 sowie EP-Harzplatte und TCs nach Belichtung (2×8 s) mit LED-Aushärtungslampe. Der scharfe Peak bei ca. 3,5 min stammt vom Entfernen der LED-Lampe.

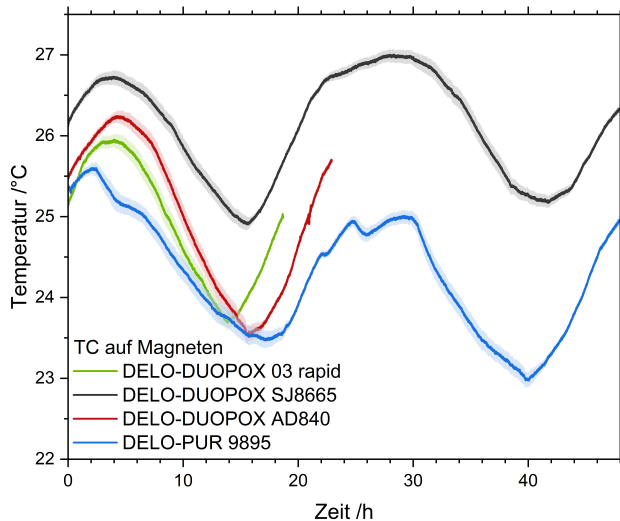


Abbildung 5.7: Langzeitmessung der Magnettemperaturen während der Aushärtung der 2K-Klebstoffe über mehrere Tage.

Bei längeren Messaufnahmen über einige Tage kann dies zu einer Verschiebung der Larmorfrequenz der Magnete bzw. der Position des sensitiven Volumens und somit zu Verfälschungen des Messsignals führen (vgl. Abschnitt 7.5.5). Dies kann durch die Platzierung des Messsystems in einem klimatisierten Raum oder durch die aktive Temperierung der Magnete vermieden werden. Beide Methoden waren jedoch im Rahmen der Untersuchungen nicht möglich. Bei Berücksichtigung der Messgenauigkeit waren die Effekte allerdings im Zeitbereich der Aushärteuntersuchungen über einige wenige Stunden vernachlässigbar. Aus diesem Grund wurde auch auf weitere Maßnahmen zur aktiven Temperierung der Magnete, wie z. B. den Einsatz einer laminaren Luftströmung, zusätzlicher thermischer Entkopplung oder isolierender Schichten, verzichtet.

5 Temperatureffekte bei uNMR-Messungen und LED-Belichtung

Während der Temperaturuntersuchungen zeigten sich zudem Einflüsse durch die TCs auf das mittels „Monitor Noise“-Funktion messbare Störsignal (hochfrequente Hintergrundsignale). Diese traten allerdings erst nach Repositionierung der TCs auf, z. B. nach Messsequenzen ohne Spacer. Der Noise-Wert stieg dabei auf Werte von etwa 1,5. Eine mögliche Erklärung ist dabei die Antennenwirkung der Leitungen des TC, welche sich je nach Ausrichtung unterscheiden kann. Weiterhin könnten die Bestandteile der Typ K-TCs, die ferromagnetischen Materialien NiCr und Ni ein weiterer Grund sein. Deren Magnetisierung wird über die Zeit ebenfalls durch das Magnetfeld B_0 ausgerichtet. Bei Veränderung der Position und der Ausrichtung der Drähte liegt diese Magnetisierung nicht mehr in Feldrichtung und stellt somit ein ggf. Störsignal dar. Im Laufe der Zeit richtete sich die Magnetisierung aber wieder aus und der Noise-Wert sank wieder auf Werte von 1,1 bzw. 1,2 – obwohl die Leitungen der TC dabei in ihrer Position nicht mehr verändert wurden. Für weitere Entwicklungsstufen des Messsystems würde sich eine feste Integration der TC in den Spacer oder den Spulendeckel anbieten, um diesen potenziellen Störeffekt zu vermeiden.

Kapitel 6

Vernetzungsgradbestimmung von UHMW-PE-Xc

Die Untersuchungen an den UHMWPE-Xc-Platten erfolgten an fünf verschiedenen Positionen und in unterschiedlichen Tiefenebenen. In Abbildung 6.1 sind die entsprechenden Positionen und eine Tiefenebene schematisch dargestellt. Die zerstörenden Untersuchungen mit der nasschemischen Methode und der DSC an den Positionen 2 bis 5 erfolgten nach den uNMR-Messungen.

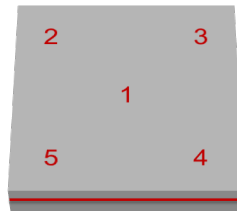


Abbildung 6.1: Probenpositionen der UHMWPE-Xc-Proben und schematische Darstellung der Messtiefe (rote Linie).

6.1 Nasschemische Untersuchung

In Abbildung 6.2 sind die Ergebnisse der nasschemischen Vernetzungsgradbestimmung der unterschiedlich stark bestrahlten UHMWPE-Xc-Proben aufgelöst nach den jeweiligen Messpositionen gezeigt.

Dabei ist einerseits zu erkennen, dass der Vernetzungsgrad erwartungsgemäß mit zunehmender Energiedosis zunimmt. Die Vernetzungsgradwerte für die Proben mit 10 kGy und 20 kGy bilden hierbei eine Ausnahme. Hier zeigt sich das in Abschnitt 3.1 genannte Phänomen der Messwertverfälschung aufgrund der hohen Molmassen. Erst ab einer gewissen Kettenlängenverkürzung durch längere Bestrahlung wird die nasschemische Vernetzungsgradbestimmung etwas zuverlässiger. Allerdings streuen die Werte der einzelnen Positionen stark. Bei separater Betrachtung der jeweiligen Messpositionen über alle Proben hinweg ist der zunehmende Trend des Vernetzungsgrades jeweils vorhanden. Dies könnte einerseits auf eine lokal inhomogene Vernetzung bei der Elektronenbestrahlung hinweisen. Andererseits kann auch eine größere Messunsicherheit bei der nasschemischen Bestimmung für die Schwankungen verantwortlich sein. Aus diesem Grund erfolgen weitere Darstellung stets in Abhängigkeit der gut definierten Energiedosis.

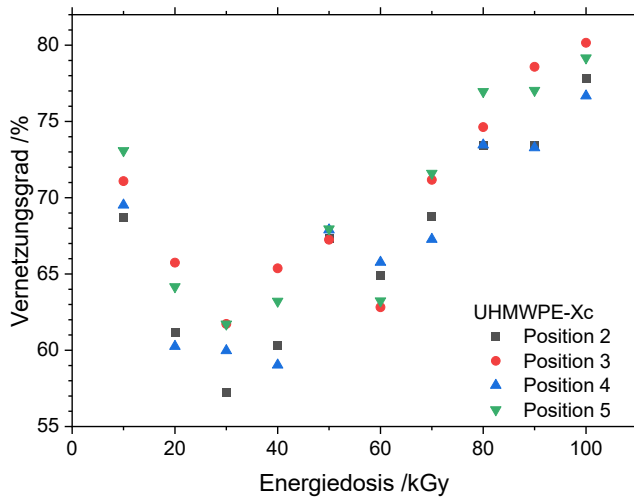


Abbildung 6.2: An verschiedenen Positionen der UHMWPE-Xc-Proben nasschemisch bestimmte Vernetzungsgrade.

6.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Kristallinität der UHMWPE-Xc-Platten wurde mit der DSC an Probenstücken der gleichen Positionen wie bei den nasschemischen Untersuchungen bestimmt. Die Berechnung der Kristallinität erfolgte anhand der Peakflächen und des in der DSC-Gerätesoftware hinterlegten Referenzwertes für PE. Die DSC-Signalverläufe für die jeweiligen Platten und Positionen sind in den Abbildungen A.1 bis A.10 im Anhang A gezeigt.

Die ermittelten Kristallinitäten der UHMWPE-Xc-Proben sind in Abbildung 6.3 in Abhängigkeit von der Energiedosis für den ersten (Vorgeschichte) und zweiten (Materialeigenschaften) Heizlauf dargestellt. Es erfolgt erneut eine separate Auftragung der verschiedenen Positionen.

Die in der ersten Aufheizung bestimmten Kristallinitäten geben den Ursprungszustand der jeweiligen Platten wieder. Dabei ist eine leicht ansteigende Kristallinität zu erkennen. Diese kann z. B. durch unterschiedliche Abkühlraten bei der Plattenherstellung zustande gekommen sein. Die Strahlenvernetzung sollte keinerlei Einfluss auf die Kristallinität haben. In der zweiten Aufheizung wurde (mit wenigen Ausnahmen) eine nahezu konstante Kristallinität gemessen. Um den Einfluss der Vernetzung aufzulösen, kann die Differenz der in der ersten und zweiten Aufheizung bestimmten Kristallinitäten betrachtet werden. Diese ist in Abbildung 6.4 aufgelöst nach den jeweiligen Positionen dargestellt.

Der Differenzbetrag der Kristallinitäten nimmt mit steigender Energiedosis zu. Dies deutet auf eine entsprechend stärkere Vernetzung hin, welche die Ausbildung der ursprünglichen Kristallinität aufgrund der vernetzten Bereiche behindert. Daher ist der Unterschied zum Ausgangszustand umso größer je stärker die Proben bestrahlt bzw. vernetzt wurden. Auch hier ist eine gewisse Streuung über die jeweiligen Positionen zu erkennen. Diese kann sowohl durch lokale Inhomogenitäten der Probe

als auch durch die Genauigkeit der DSC-Messung (und Auswertung) bedingt sein. Aufgrund dieser Streuung ist es nicht zielführend, nur Messungen an einer Position zu bewerten. Daher werden die nachfolgenden Betrachtungen an allen fünf Positionen (angeordnet nach Abbildung 6.1) durchgeführt und jede der Positionen erhält zur besseren Vergleichbarkeit zusätzlich eine eigene Farbcodierung.

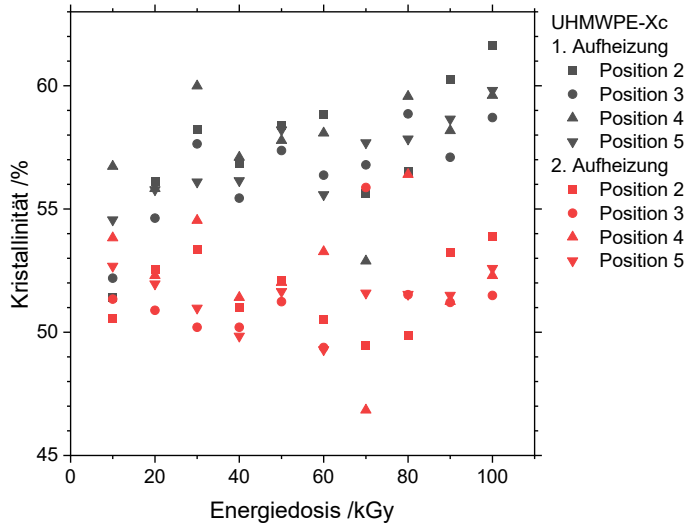


Abbildung 6.3: Mit der DSC beim ersten und zweiten Aufheizen bestimmte Kristallinitäten der UHMWPE-Xc-Proben.

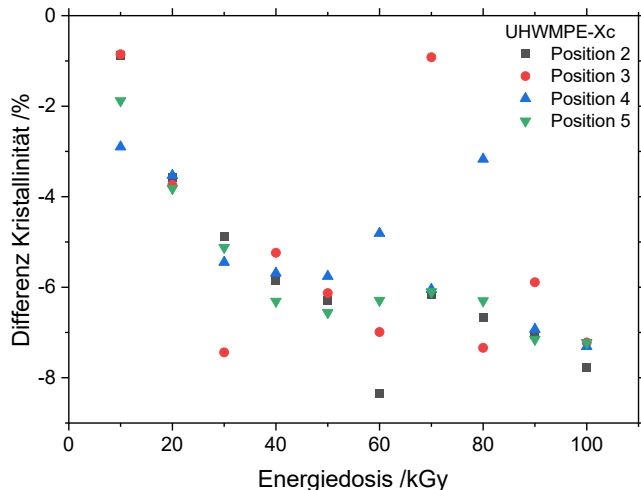


Abbildung 6.4: Differenz der mit der DSC bestimmten Kristallinitäten aus erster und zweiter Aufheizung.

6.3 Unilaterale Kernspinresonanz

6.3.1 T_1 -Zeiten

Die Saturation-Recovery-Sequenz verwendet verschiedene, teilweise sehr kurze Wiederholzeiten, sodass sich die HF-Spule (wie in Abschnitt 5 gezeigt) erwärmt. Um direkten Probenkontakt und somit eine potenzielle Erwärmung der Proben zu vermeiden, wurden die T_1 -Zeiten in einer Messtiefe von 2,2 mm bestimmt. Bei dem Messaufbau mit 3,3 mm maximaler Messtiefe blieb somit ein Abstand von 1 mm zur thermischen Entkopplung. Da ein Wärmefluss in die Proben beim Durchlauf der Messsequenz dennoch nicht ausgeschlossen werden konnte, erfolgte stichprobenartig zu Beginn und am Ende der Messungen jeweils eine Erfassung der OF-Temperatur der jeweiligen Messposition (über der HF-Spule) mit dem IR-Handthermometer.

Abbildung 6.5 zeigt die T_1 -Zeiten der verschiedenen Platten an unterschiedlichen Positionen. Die Messungen wurden in der Messtiefe von 2,2 mm durchgeführt. Die (Fit-)Fehler der einzelnen Positionen stammen direkt aus der Software Prospa.

Im Mittel ist über alle Positionen ein Anstieg der T_1 -Werte mit zunehmender Energiedosis bzw. Vernetzungsgrad zu erkennen. Allerdings schwanken die Werte der jeweiligen Positionen sehr stark. Dies könnte, wie bereits bei der DSC, ein Hinweis auf lokale Inhomogenitäten sein. Ursache hierfür können sowohl kristalline als auch vernetzte Bereiche bei den stärker bestrahlten Proben sein. Für die CPMG-Messungen wurden basierend auf den ermittelten T_1 -Werten Wiederholzeiten von mindestens einer Sekunde verwendet.

Die mit dem IR-Handthermometer überwachte OF-Temperatur der jeweiligen Messpositionen erhöhte sich während der Messsequenz im Schnitt um 0,5 K und maximal um 2 K. Die Veränderungen lagen somit im Rahmen der Messgenauigkeit des IR-Handthermometers.

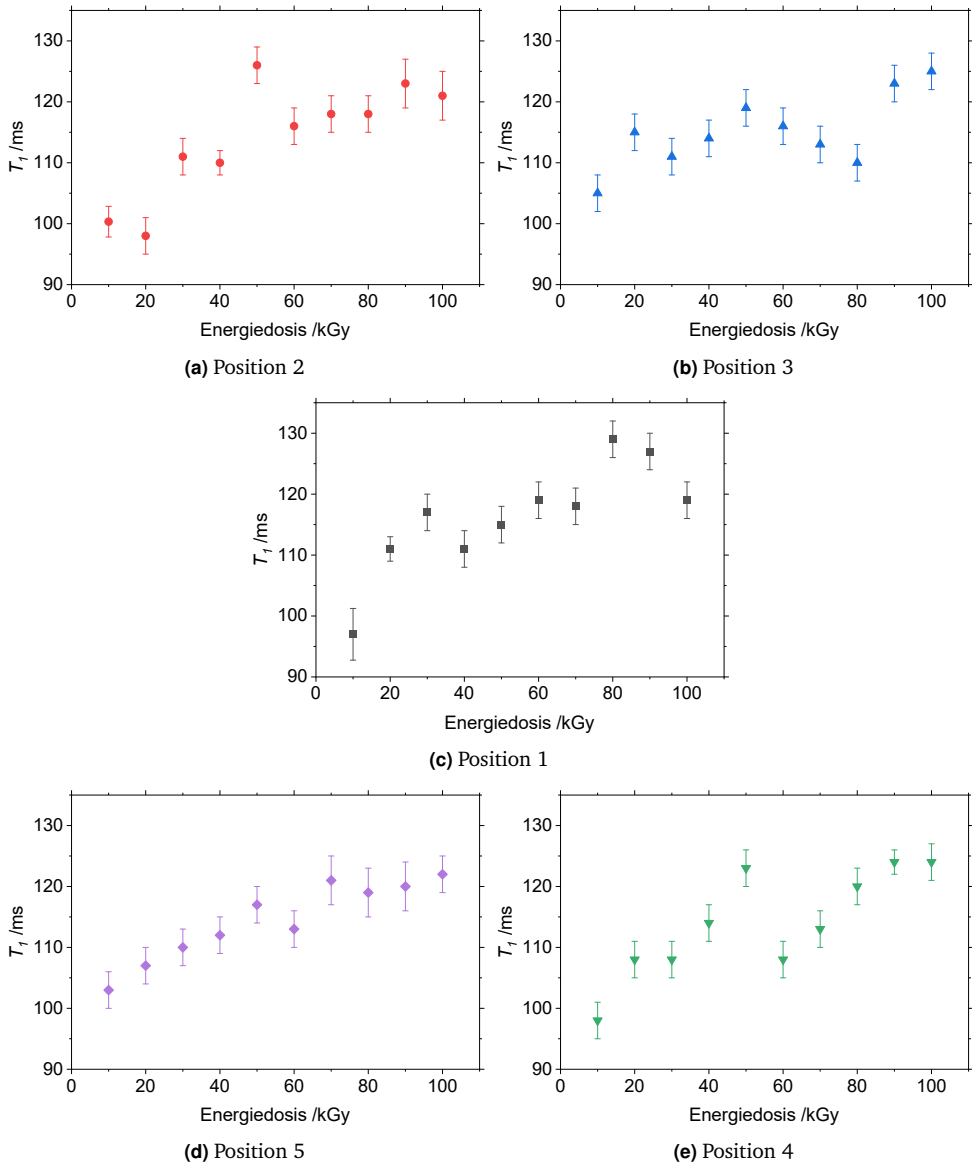


Abbildung 6.5: An verschiedenen Positionen gemessene T_1 -Zeiten der unterschiedlich stark bestrahlten UHMWPE-Xc-Platten bei einer Messtiefe von 2,2 mm.

6.3.2 T_{2eff} -Zeiten und Amplitudenverhältnisse

In Abbildung 6.6 sind jeweils exemplarisch die Ergebnisse einer CPMG-Sequenz an Position 1 (Messtiefe 2,2 mm) von vier unterschiedlich stark bestrahlten UHMWPE-Xc-Platten gezeigt. Die Relaxationskurve der mit 10 kGy bestrahlten Probe wurde beispielhaft mit der bi-exponentiellen Funktion aus Gl. (2.12) gefittet. Das Ergebnis

ist ebenfalls unter Angabe des Fitparameter und des Bestimmtheitsmaßes R^2 in Abbildung 6.6 enthalten.

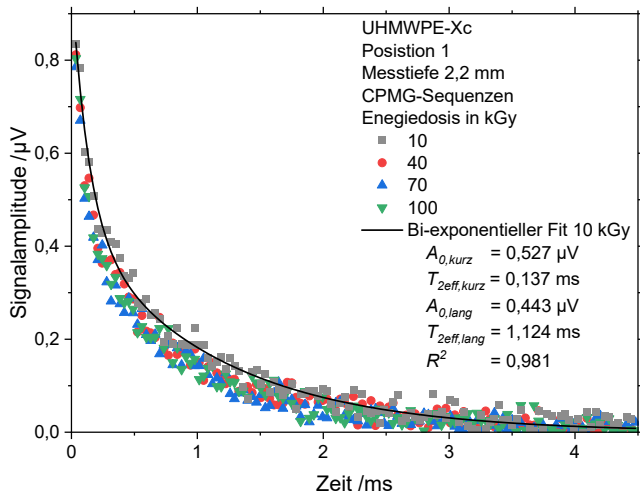


Abbildung 6.6: Beispielhafte CPMG-Signalverläufe unterschiedlich stark bestrahlter UHMWPE-Xc-Proben und bi-exponentieller Fit der Ergebnisse für 10 kGy.

Beim Vergleich der jeweiligen Messkurven sind nur sehr geringe Unterschiede in der Steilheit zu erkennen. Um die Relaxation trotz der eingeschränkten Sensitivität des uNMR-Messsystems bewerten zu können sind entsprechende Auswerteverfahren notwendig.

Zur Bestimmung der T_{2eff} -Zeiten der UHMWPE-Xc-Proben wurde die in Gl. (2.12) beschriebene bi-exponentielle Fitfunktion verwendet. Dabei liegt die Annahme zugrunde, dass vernetzte sowie kristalline Bereiche sehr kurze T_{2eff} -Zeiten besitzen und mit den amorphen Regionen zwei unterschiedliche Phasen darstellen.

Die Ergebnisse der Fits für $T_{2eff,kurz}$ und $T_{2eff,lang}$ für die verschiedenen Positionen in der Messtiefe von 2,2 mm sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Die gezeigten Ergebnisse sind jeweils die Mittelwerte aus zehn Messungen mit entsprechender Standardabweichung.

Wie bereits aus den CPMG-Ergebnissen zu erkennen, sind beim untersuchten UHMWPE-Xc v. a. kurze T_{2eff} -Zeiten dominant. Die ermittelten Werte von $T_{2eff,kurz}$ ändern sich im Rahmen der Messunsicherheit nur wenig bis gar nicht mit zunehmender Vernetzung. Im Gegensatz dazu ist bei den langen T_{2eff} -Zeiten ein abklingendes Verhalten zu erkennen. Dies ist ein Indiz für die zunehmende Vernetzung, welche mit einer Abnahme der amorphen Bereiche mit längeren T_{2eff} -Zeiten einhergeht. Im Vergleich zur nasschemischen Untersuchung entsprechen auch die Ergebnisse für die Energiedosen 10 kGy und 20 kGy dem erwarteten niedrigen Vernetzungsgrad.

Die lediglich nach unten beschränkten Vier-Parameter-Fits liefern gut reproduzierbare Ergebnisse. Lediglich bei Position 4 der mit 60 kGy bestrahlten Platte schwanken die R^2 -Werte stärker. Die Streuung der T_{2eff} -Werte der jeweiligen Positionen kann wie bereits bei den DSC- und T_1 -Messungen auf eine gewisse Inhomogenität der Ver-

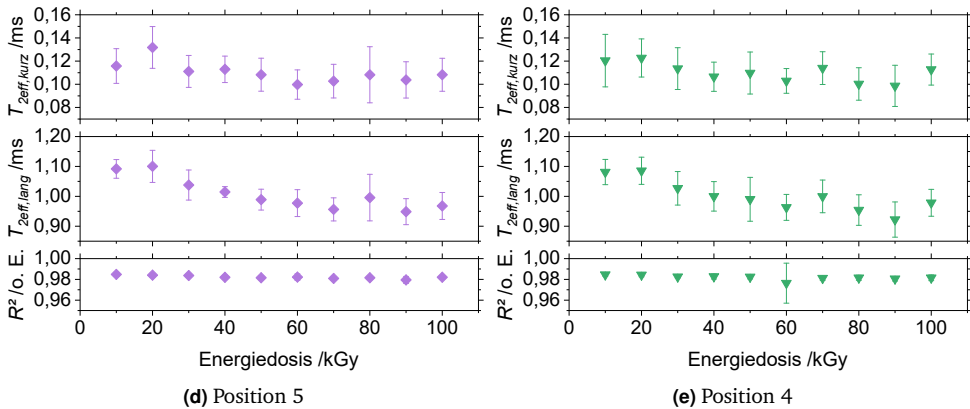
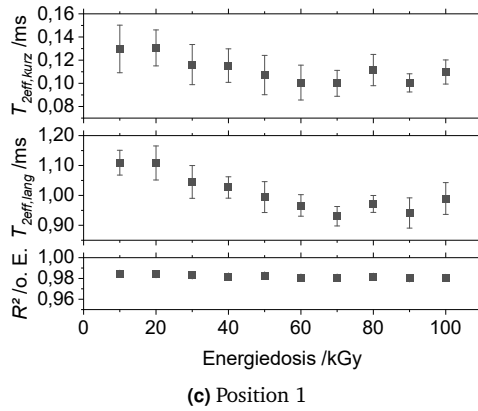
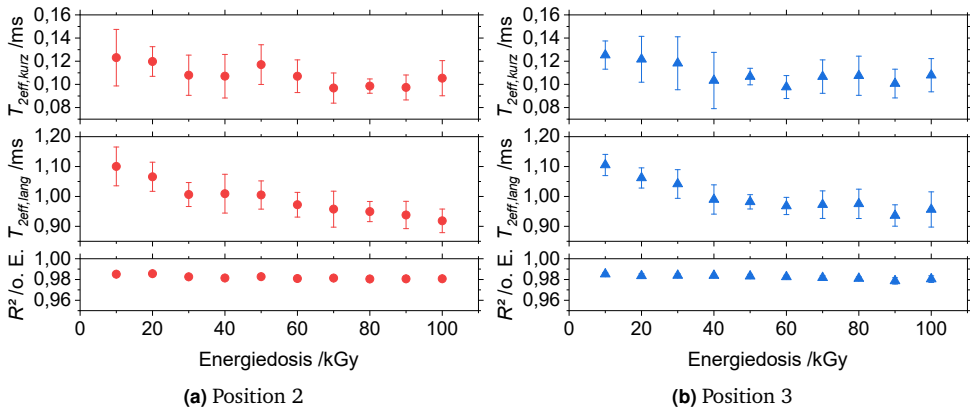


Abbildung 6.7: Mit bi-exponentiellem Fit bestimmte Relaxationszeiten $T_{2eff,kurz}$ und $T_{2eff,lang}$ für alle Positionen der unterschiedlich vernetzten UHMWPE-Xc-Platten bei einer Messtiefe von 2,2 mm. Die Fehlerbalken von R^2 sind meistens kleiner als die Markierungspunkte.

netzung hindeuten. Gleichzeitig lässt der verwendete Fit aber auch viele verschiedene Lösungen für die Parameter zu, welche die gleiche Fitkurve ermöglichen. Dies führt zu einer gewissen Unsicherheit, insbesondere bei den verwendeten rauschbehafteten

ten CPMG-Ergebnissen. Im Rahmen der Fehlergrenzen und über die verschiedenen Positionen hinweg ist somit keine klare Trennung der einzelnen Energiedosen bzw. Vernetzungsgrade über die Relaxationszeiten möglich.

Neben den T_{2eff} -Zeiten können auch die gefitteten Amplituden ausgewertet werden. Aus deren Verhältnis lässt sich analog zu Gl. (2.13) die NMR-Kristallinität berechnen. Diese ist in Abbildung 6.8 für die jeweiligen Proben und Positionen dargestellt.

Die NMR-Kristallinität zeigt einen mit der Energiedosis ansteigenden Trend. Dieser ähnelt sowohl in Verlauf als auch in der Größenordnung der Kristallinität, welche in der ersten Aufheizung in der DSC bestimmt wurde (vgl. Abbildung 6.3). Bei den NMR-Ergebnissen ist allerdings zu beachten, da auch der zunehmende Vernetzungsgrad und der höhere Anteil von Bereichen mit kurzen T_{2eff} -Zeiten ebenfalls in das Ergebnis eingehen. Das Amplitudenverhältnis ist also ein Maß für den Anteil kristalliner und vernetzter Bereiche. Bei bekannter Kristallinität kann auf den Vernetzungsgrad zurückgeschlossen werden. Im Rahmen dieser Untersuchungen ist allerdings aufgrund der großen Fehlerbereiche der Amplituden keine eindeutige Trennung der Vernetzungszustände möglich. Die Schwankungen der Mittelwerte der einzelnen Positionen sind zudem in den höher vernetzten Bereichen deutlich größer, da in diesen Bereichen mit geringer Signalamplitude der Einfluss des Rauschens höher ist.

Zusätzlich zur bi-exponentiellen Fitfunktion wurde die in Abschnitt 2.3.5 genannte skalierte gestreckte Exponentialfunktion (vgl. Gl. (2.14)) verwendet. In Abbildung 6.9 sind die Ergebnisse der T_{2eff} -Zeit und R^2 -Wertes für alle Positionen bei der Messtiefe 2,2 mm gezeigt.

Die T_{2eff} -Werte zeigen einen deutlicheren mit zunehmender Energiedosis abfallenden Trend als die $T_{2eff,lang}$ -Werte bei Verwendung des bi-exponentiellen Fits. Allerdings ist keine direkte Zuordnung zu den einzelnen Phasen möglich. Es handelt sich eher um eine mittlere T_{2eff} -Zeit, in der die Abnahme der amorphen Bereiche zum Tragen kommt. Die Amplitude A (ca. $1 \mu\text{V}$) und der Potenzfaktor p (ca. 0,5) änderten sich im Rahmen der Standardabweichung der zehn gemittelten Messungen pro Position kaum. Die Fitwerte der unterschiedlichen Positionen und Platten sind ebenfalls gut reproduzierbar (Position 4 der 60 kGy-Platte streut hier ebenfalls stärker).

Die T_{2eff} -Zeiten aus beiden Varianten der Multiparameter-Fits zeigen ähnliche abnehmende Trends mit steigender Vernetzung. Allerdings ist die Unsicherheit der jeweiligen Werte zu groß, um die einzelnen Energiedosen anhand der uNMR-Ergebnisse zu trennen. Ebenso erlauben die Fit-Ergebnisse keine Aussage über mögliche Inhomogenitäten des untersuchten Probenmaterials.

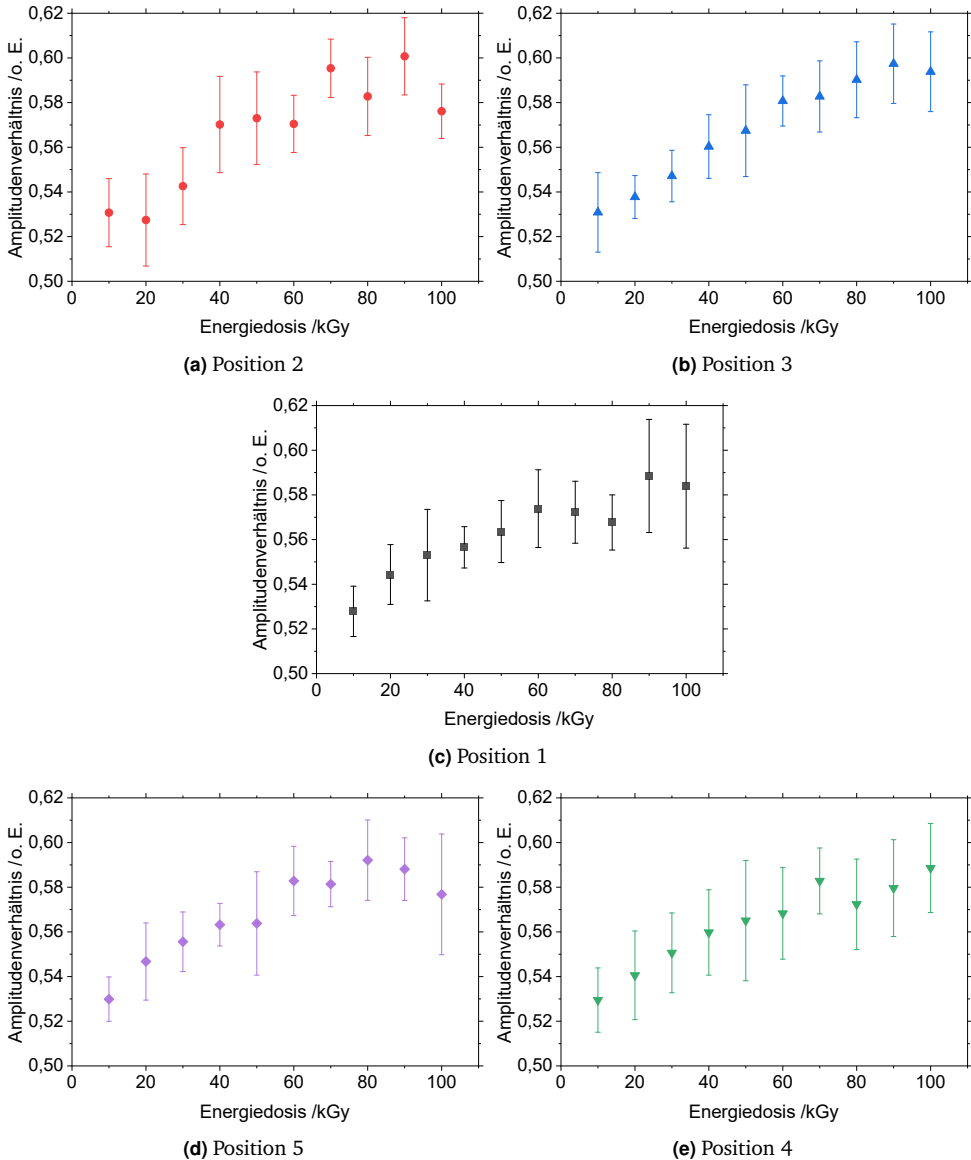


Abbildung 6.8: Verhältnisse der gefitteten Amplituden aller Positionen der unterschiedlich stark bestrahlten UHMWPE-Xc-Proben bei einer Messtiefe von 2,2 mm.

6 Vernetzungsgradbestimmung von UHMWPE-Xc

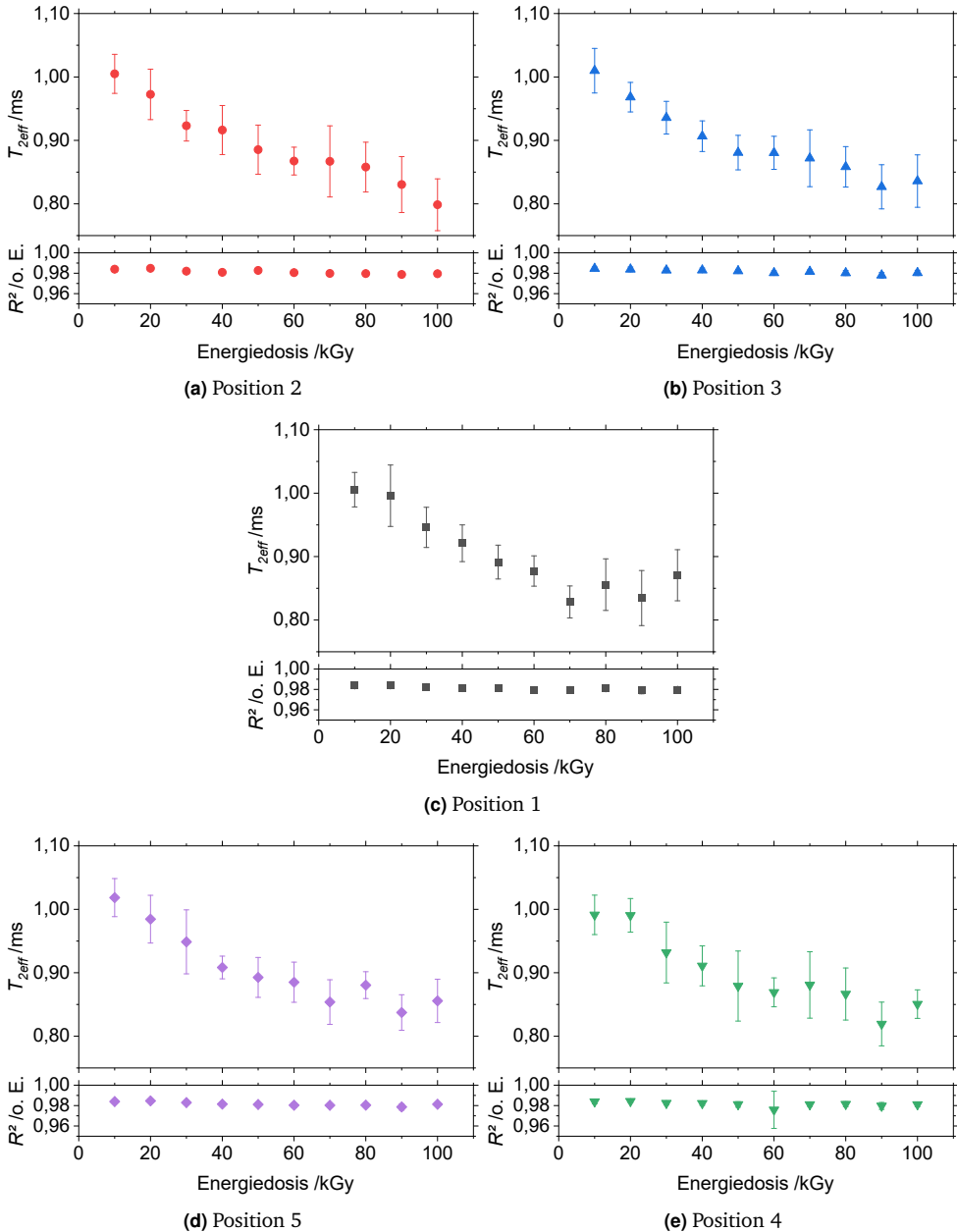


Abbildung 6.9: Aus dem Fit mit skaliert gestreckter Exponentialfunktion bestimmte T_{2eff} -Zeiten der verschiedenen UHMWPE-Xc-Proben bei einer Messtiefe von 2,2 mm. Die Fehlerbalken von R^2 sind in den meisten Fällen kleiner als der Durchmesser der Markierungspunkte.

6.3.3 Binning von Echos

Für die Auswertung der rauschbehafteten Daten der uNMR bietet sich der Einsatz von Binning an. Die Auswahl der Echos, über die gemittelt wird, kann dabei beliebig erfolgen. Um die zwei Phasen mit kurzen und langen T_{2eff} -Zeiten abzubilden, wurden hier exemplarisch sequenzielle Bins über die ersten acht Echos sowie über die Echos 33 – 64 betrachtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.10 dargestellt.

Die Mittelwerte beider Gruppen zeigen jeweils einen leicht abfallenden Trend mit zunehmender Vernetzung bis etwa 70 kGy und bleiben danach auf konstantem Niveau. Allerdings lassen sich die einzelnen Energiedosen aufgrund der großen Fehlerbalken nicht trennen. Die Größe der Fehlerbalken ist allerdings ein Maß dafür, in welchen Bereichen die Signale der betrachteten Echos am stärksten Abklingen. Während die letzten 32 Echos keine größeren Veränderungen aufweisen, sind die Veränderungen bei den ersten acht Echos deutlich zu erkennen. Dies liegt v. a. an den kurzen Relaxationszeiten des Materials an den betrachteten Positionen. Bei dieser Darstellungsform weisen die jeweiligen Positionen kaum Unterschiede auf, was nochmals ein Hinweis auf den Einfluss von Rauschen in den schwankenden Ergebnissen der T_{2eff} -Fits des vorherigen Abschnitts liefert.

6 Vernetzungsgradbestimmung von UHMWPE-Xc

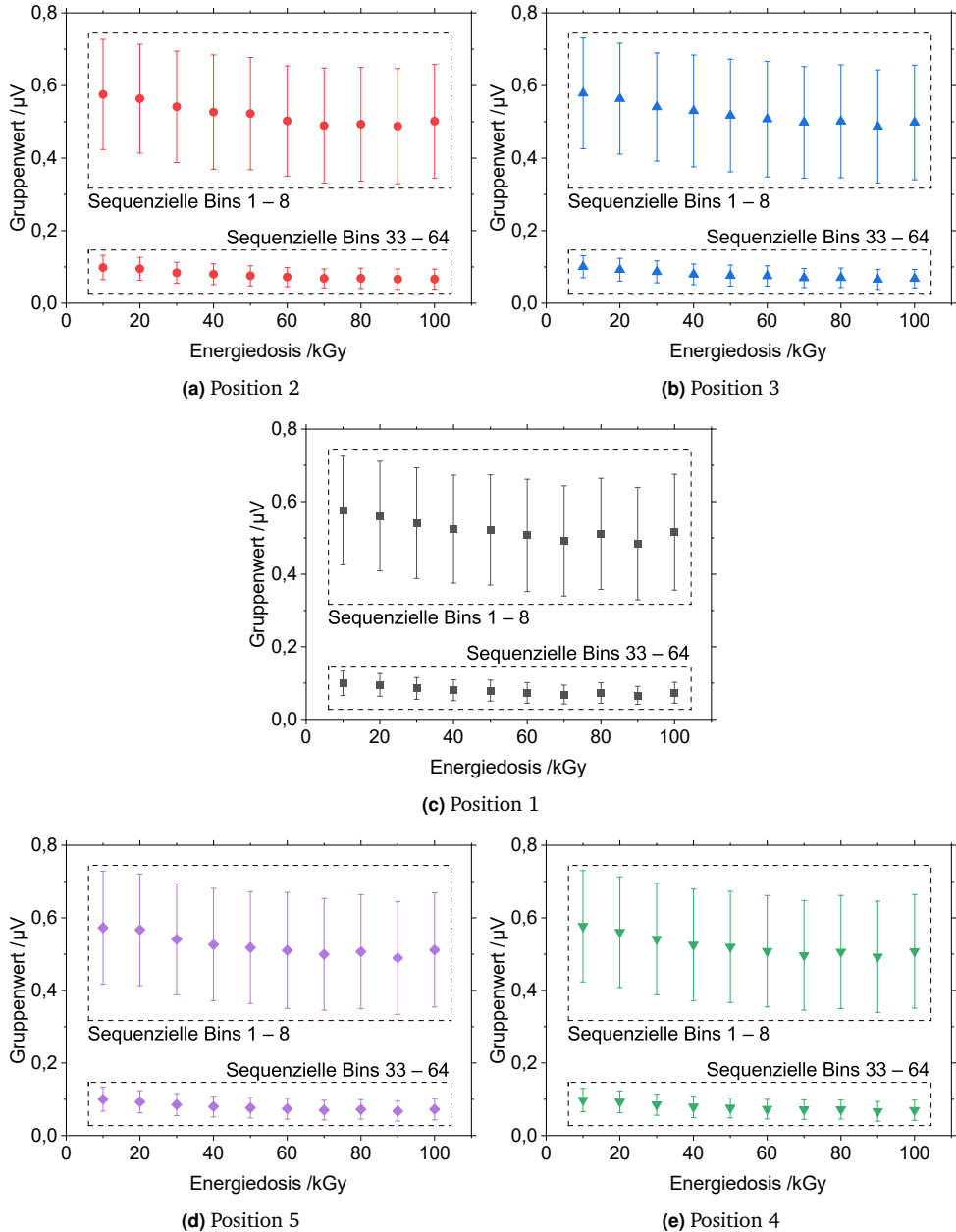


Abbildung 6.10: Sequenzielle Bins der ersten acht Echos sowie der Echos 33 – 64 für alle Positionen der untersuchten UHMWPE-Xc-Platten bei einer Messtiefe von 2,2mm.

6.3.4 Echosummen und Echosummenverhältnisse

Da für die vergleichende Betrachtung mit Echosummen keine vollständige Relaxation auf das Rauschlevel notwendig ist, erfolgte die Auswertung über die ersten 64 Echos. Damit konnte der Einfluss des Rauschens bei höheren Echos vermieden werden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Werte auf den maximalen Echosummenwert der jeweiligen Position normiert. Die Ergebnisse aller Positionen der untersuchten UHMWPE-Xc-Proben sind in Abbildung 6.11 dargestellt.

Die normierten Echosummen zeigen den gleichen abnehmenden Trend mit zunehmender Energiedosis wie bei der Auswertung der T_{2eff} -Zeiten über Fitfunktionen. Die Ergebnisse sind sehr gut reproduzierbar und die Fehlergrenzen (Standardabweichung) deutlich geringer, sodass eine bessere Trennung der verschiedenen Energiedosen und damit Vernetzungszustände möglich ist. Erst im Bereich ab 70 kGy weichen einzelne Positionen stärker voneinander ab. Die Schwankungen im stärker bestrahlten Bereich resultieren mit großer Wahrscheinlichkeit aus dem höheren Anteil von Echos mit Signal auf Rauschniveau und einer damit einhergehenden größeren Messunsicherheit.

Ein Grund für diese definierten und gut reproduzierbaren Ergebnisse ist die bereits in Gl. (2.15) beschriebene Mittelung über alle T_{2eff} -Zeiten, bei der die Amplituden als zusätzliche Gewichtung eingehen. Dadurch profitiert diese Methode auch von der hohen Spindichte des untersuchten Materials, welche sich in höheren Amplituden äußert.

Um zu untersuchen, welche T_{2eff} -Bestandteile für die Abnahme der Echosumme verantwortlich sind, kann die Gewichtungsfunktion nach Gl. (2.16) verwendet werden. Um den Bereich kurzer und langer T_{2eff} -Zeiten getrennt zu betrachten, wurde das entsprechende Verhältnis der Echosummen der ersten und letzten 32 Echos betrachtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.12 für die jeweiligen Positionen dargestellt.

Es ergibt sich ein ähnlicher ansteigender Trend mit zunehmender Energiedosis wie bereits bei den Amplitudenverhältnissen des bi-exponentiellen Fits. Dies verdeutlicht ebenfalls die Abnahme der Signalanteile mit langen T_{2eff} -Zeiten, welche über deren Amplitude in die Echosumme eingeht. Im Vergleich zum Amplitudenverhältnis sind die Fehlerbalken der jeweiligen Positionen etwas geringer. Mit zunehmender Energiedosis wirken sich die Rauscheffekte aber auch auf die Messgenauigkeit aus. Der Gewichtungswert kann ebenfalls als Maß für die Unterschiede zwischen den einzelnen Bereichen herangezogen werden.

Alternativ kann statt der Gewichtungsfunktion auch das Echosummenverhältnis genutzt werden. Durch diese Form der Darstellung werden die Zeitbereiche kurzer T_{2eff} -Zeiten im Vergleich zu allen T_{2eff} -Zeiten analog zur NMR-Kristallinität bewertet. Die berechneten Verhältnisse der Echosummen der ersten 32 und aller 64 Echos sind in Abbildung 6.13 aufgetragen.

In dieser Darstellungsform zeigt sich ein vergleichbarer Trend wie bei der Gewichtung, aber mit geringeren Fehlerbalken, der wieder eine Unterscheidung einzelner Energiedosen ermöglicht. Durch die Nutzung aller Echos als Wert im Nenner wird der Einfluss des Rauschens etwas reduziert. Zudem kann durch die Wahl der Anzahl der

6 Vernetzungsgradbestimmung von UHMWPE-Xc

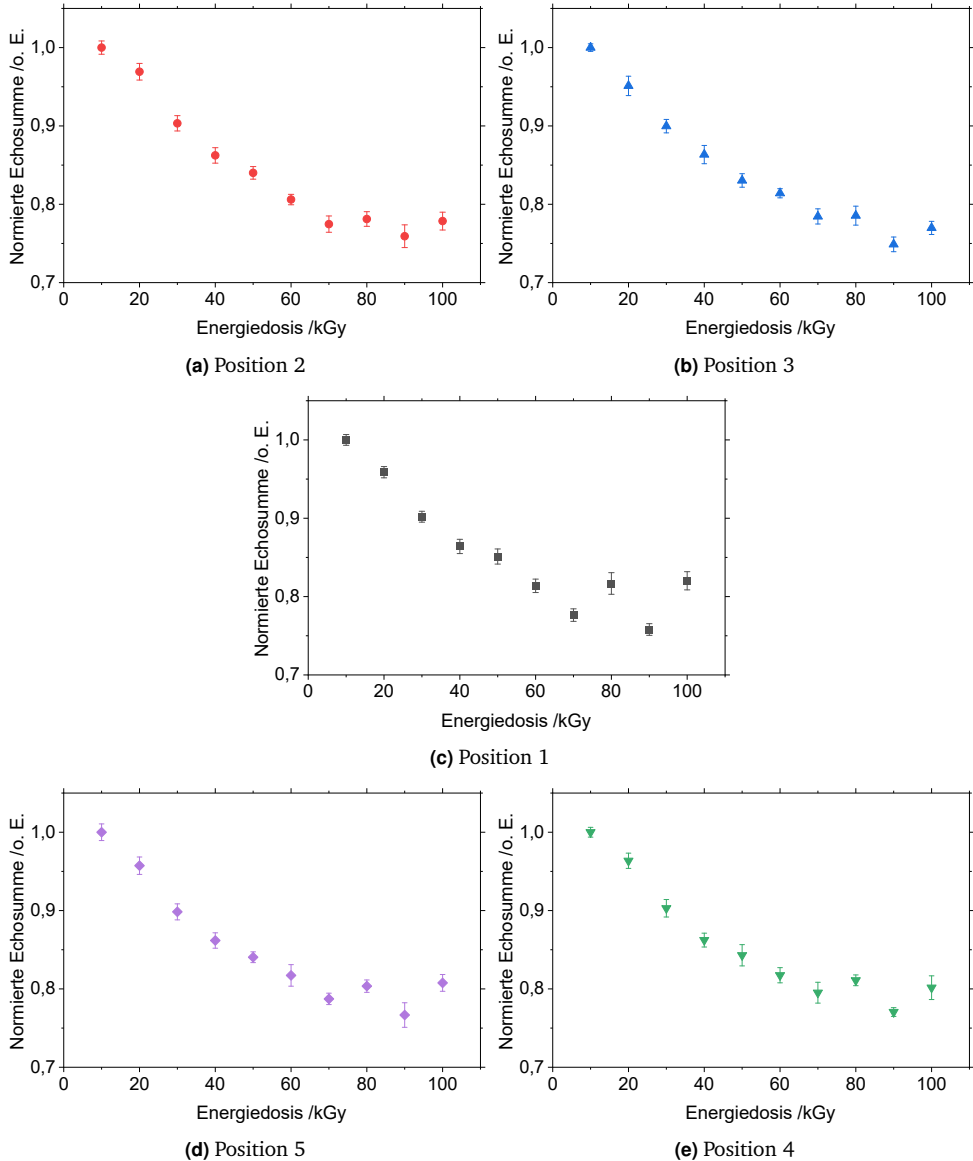


Abbildung 6.11: Normierte Echosummen der ersten 64 Echos aller Positionen der unterschiedlich stark bestrahlten UHMWPE-Xc-Platten bei einer Messtiefe von 2,2 mm.

aufsummierten Echos im Zähler die Gewichtung zugunsten bestimmter Zeitbereiche der T_{2eff} -Zeit verändert werden.

Die Verwendung von Echosummen stellt eine gute Möglichkeit dar, Informationen aus NMR-Relaxationsdaten zu gewinnen, ohne dafür Multiparameter-Fits und die mit diesen verbundenen Fitunsicherheiten zu verwenden. Insbesondere beim Einsatz der uNMR mit geringer Sensitivität im Vergleich zu Systemen mit homogenen Feldern

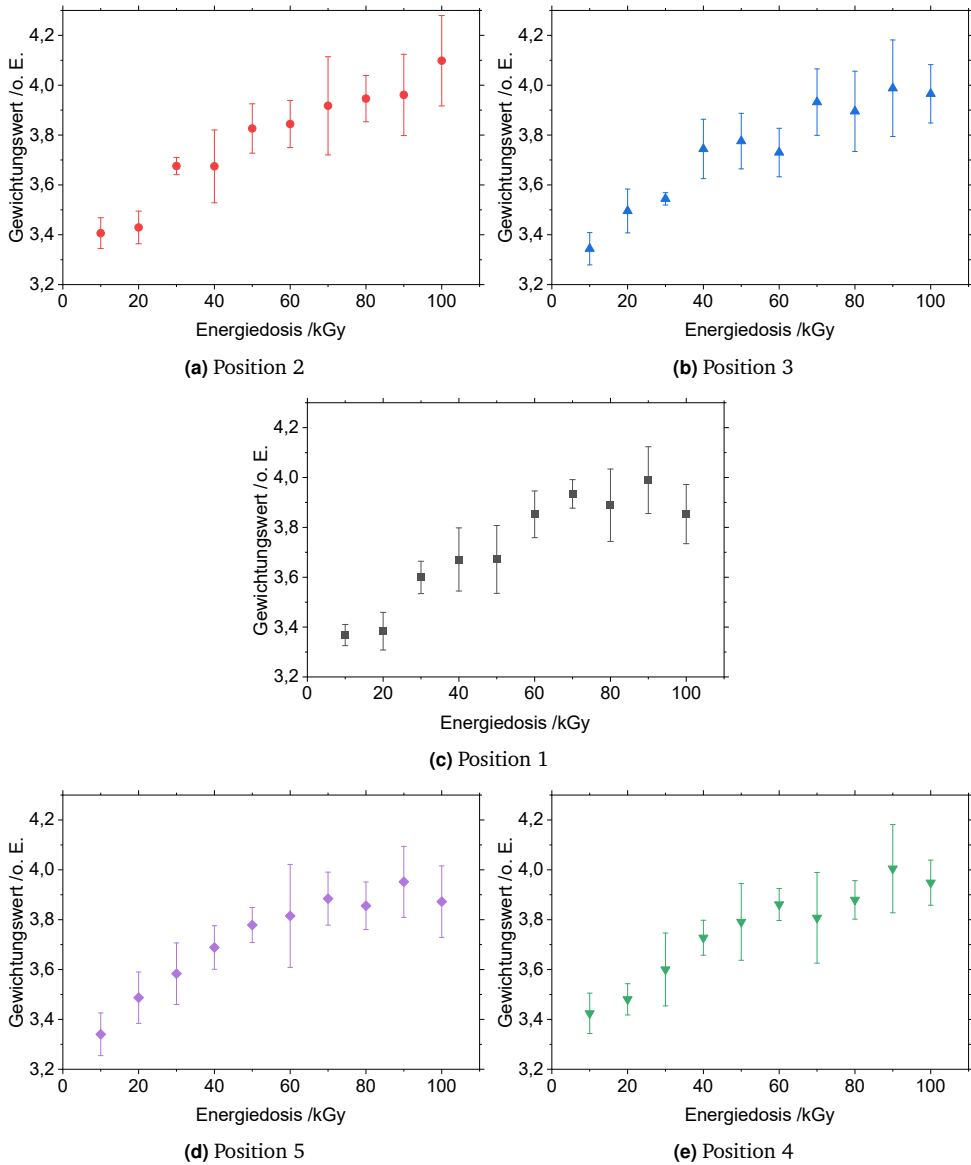


Abbildung 6.12: Gewichtung der Echosummen der ersten 32 Echos und der Echos 33 – 64 aller Positionen der untersuchten UHMWPE-Xc-Proben bei einer Messtiefe von 2,2 mm.

und wenn der Fokus hauptsächlich auf vergleichenden Messungen liegt, stellen Echosummen und deren Verhältnisse ein hilfreiches Werkzeug dar. Dabei ist es sinnvoll nur über Echos zu summieren, deren Signalwert deutlich über dem Rauschlevel liegt. Alternativ kann aber auch in gewissen Grenzen das SNR der Messungen durch deutlich längere Messzeiten und konstante Messbedingungen verbessert werden.

6 Vernetzungsgradbestimmung von UHMWPE-Xc

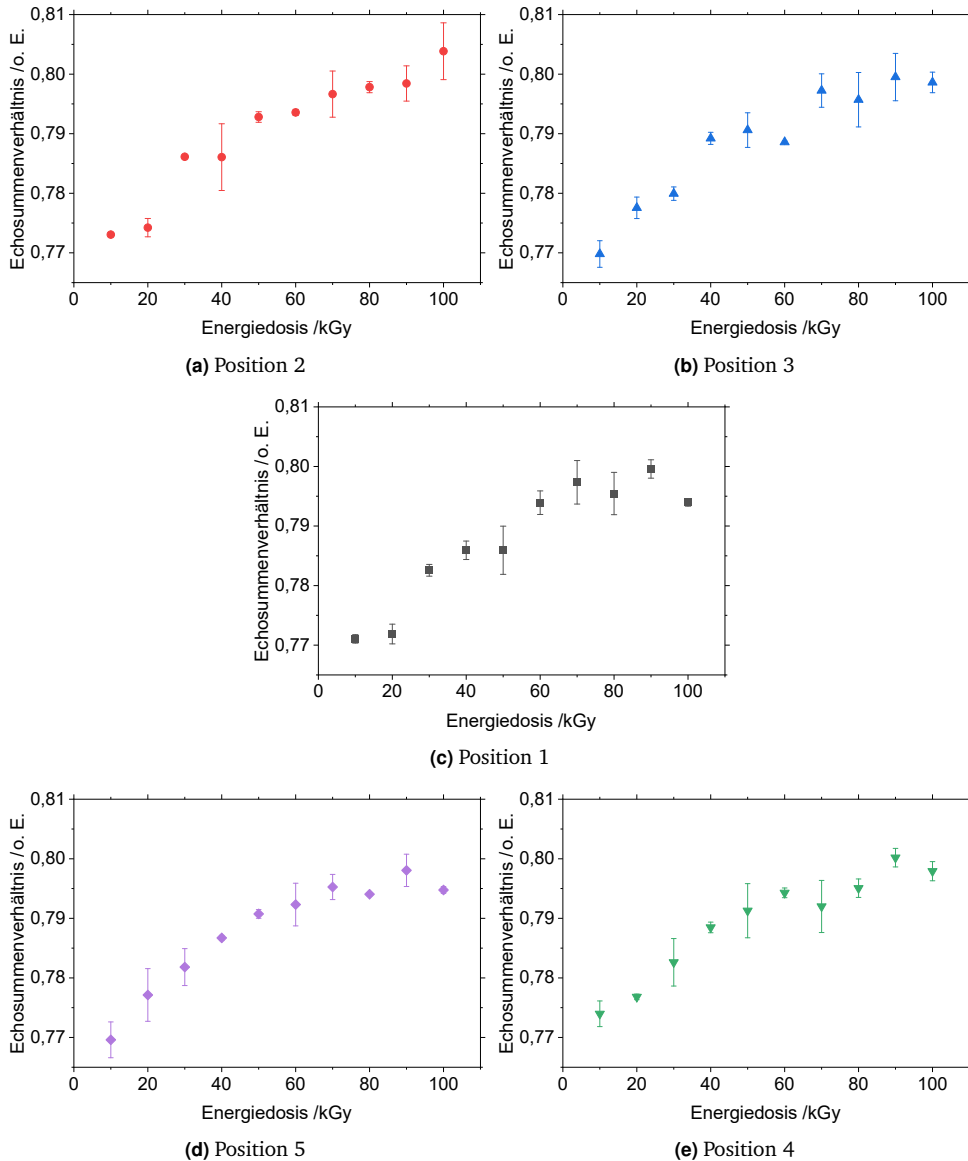


Abbildung 6.13: Verhältnisse der Echosummen der ersten 32 Echos und aller 64 Echos für die verschiedenen Positionen der untersuchten UHMWPE-Xc-Platten bei einer Messtiefe von 2,2 mm.

6.3.5 Homogenität der Vernetzung und Tiefenprofile

Die Ergebnisse der UHMWPE-Xc-Proben bei der uNMR-Messung (zehn Wiederholungen) waren an den fünf verschiedenen Positionen sowohl bei der Verwendung von Fits als auch von Echosummen gut reproduzierbar. Beim Vergleich verschiedener Positionen zeigten sich jedoch je nach Auswerteverfahren unterschiedliche Werte.

Eine mögliche Ursache für diese Unterschiede können Inhomogenitäten der Proben sein. Diese können entweder durch kleinste lokale Schwankungen des Elektronenstrahlprofils oder durch unterschiedliche Kristallinitäten an den gemessenen Stellen bedingt sein. Allerdings kann es sich auch um zufällige Schwankungen im Rahmen der Messgenauigkeit der verwendeten Messverfahren handeln. Um diesen Aspekt genauer zu beleuchten können die jeweiligen Methoden miteinander verglichen werden.

Die Ergebnisse der nasschemischen Messung suggerieren eine systematische Inhomogenität der Platten über die verschiedenen Vernetzungszustände hinweg. Die Werte der Positionen 3 und 5 sind jeweils immer höher. Dabei sollte jedoch beachtet werden, dass die Methode für UHMWPE-Xc nur bedingt geeignet ist. Entsprechend lässt sich dieser Trend weder durch die DSC-Resultate noch durch die uNMR-Ergebnisse reproduzieren. Die in der DSC gemessenen Schwankungen sind aufgrund jeweils nur eines Messpunktes pro Position zudem nur bedingt aussagekräftig. Die mit Multiparameter-Fits bestimmten T_{2eff} -Zeiten der uNMR-Messungen liegen im Rahmen der Messgenauigkeit über alle Positionen hinweg bei vergleichbaren Werten. Auch bei der Verwendung von normierten Echosummen zeigt sich ein ähnliches Bild mit deutlich geringeren Fehlergrenzen. Lediglich bei den Energiedosen ab 70 kGy sind die Schwankungen aufgrund des höheren Einflusses durch Rauscheffekte wieder größer. Unter der Annahme einer ausreichenden Sensitivität bei den durchgeführten uNMR-Messungen liegt die Vermutung nahe, dass die untersuchten Platten aus UHMWPE-Xc deutlich homogener sind als zunächst angenommen. Für eine exaktere Aussage sind allerdings noch weitere Untersuchungen notwendig, insbesondere für den Zusammenhang zwischen Kristallinität und Vernetzungsgrad.

Zusätzlich zu den Betrachtungen in lateraler Richtung wurden bei Position 1 auch jeweils Tiefenprofile aufgenommen. In Abbildung 6.14 sind exemplarisch die Ergebnisse von vier verschiedenen Messtiefen für alle Proben gezeigt. Als Darstellungsform wurden die normierten Echosummen gewählt, da diese gut reproduzierbare Ergebnisse auf Basis aller T_{2eff} -Information ermöglichen.

Der mit zunehmender Energiedosis abnehmende Trend der normierten Echosumme ist auch hier zu erkennen, wobei dieser mit zunehmender Messtiefe immer flacher verläuft.

Die erzielbare Energiedosis in bestimmten Tiefenebenen eines Materials hängt dabei von dessen Dichte und der Elektronenenergie ab. Für PE zeigt sich aufgrund der Kollision von Primär- und Sekundärelektronen zunächst ein mit der Tiefe ansteigender Wert der Energiedosis bis zu einer bestimmten Maximaltiefe. Danach sinkt die erzielbare Dosis mit zunehmender Eindringtiefe exponentiell ab. Die laterale Position des Maximums hängt von der Elektronenenergie ab. Bei niederenergetischer Elektronenstrahlung wird die größte Energiedosis in der Nähe der Oberfläche erzielt, während das Maximum bei höheren Energien in tieferen Materialschichten liegt. [139–141]

Berücksichtigt man diese tiefenabhängige Abschwächung der Elektronenstrahlen beim Durchdringen der Platten mit der hohen Anzahl an Molekülketten, ist die hier gezeigte geringere Vernetzung mit zunehmender Eindringtiefe wahrscheinlich.

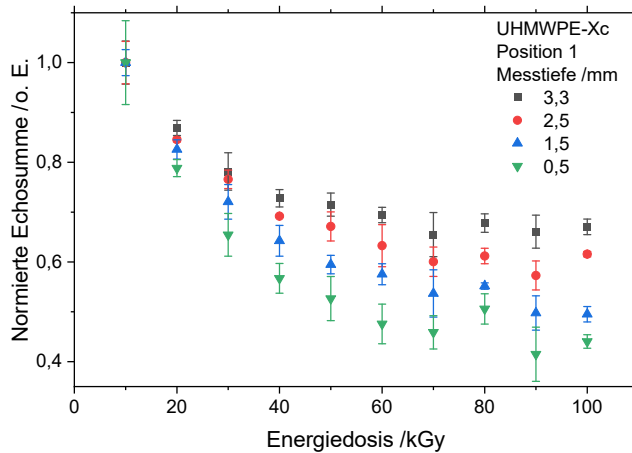


Abbildung 6.14: Vergleich der normierten Echosummen in verschiedenen Messtiefen an Position 1 aller untersuchten UHMWPE-Xc-Platten.

6.4 Modell zur Überwachung und Vorhersage des Vernetzungsgrades

Da die Echosummen sämtliche Informationen zu den T_{2eff} -Zeiten der UHMWPE-Xc-Proben enthalten und zudem im Vergleich mit den Fits im Rahmen dieser Arbeit die am besten reproduzierbaren Ergebnisse lieferten, bilden sie eine gute Basis zur Erstellung eines Korrelationsmodells. Analog zur Aushärtung in DSC oder DEA kann mit der Echosummen S sowie deren Minimum (S_{min}) und Maximum (S_{max}) ein „NMR-Vernetzungsgrad“ berechnet werden:

$$G_{V,NMR} = 1 - \frac{S - S_{min}}{S_{max} - S_{min}}. \quad (6.1)$$

Ein direkter Vergleich des hier berechneten mit dem nasschemisch bestimmten Vernetzungsgrad von UHMWPE-Xc ist aufgrund der großen Ungenauigkeiten des Referenzverfahrens wenig zielführend. Allerdings kann die gut einstellbare Energiedosis als Alternative herangezogen werden. Unter der Annahme, dass die Strahlung in den Platten exponentiell abgeschwächt wird und dass sich ab einer bestimmten Energiedosis keine weitere Vernetzung mehr erzielen lässt, wurde die in Gl. (6.2) gegebene Exponentialfunktion zum Fitten der Verläufe der nach Gl. (6.1) bestimmten Vernetzungsgrade verwendet:

$$G_{V,NMR}(D) = (1 - e^{-\alpha D})^p. \quad (6.2)$$

Dabei ist D die Energiedosis und α ein Materialfaktor, der ein Maß für die Vernetzung und Strahlungsabschwächung darstellt. Die Einflüsse durch die Messgeometrie und -tiefe der uNMR sollen mit dem Potenzfaktor p beschrieben werden. Die Ergebnisse der Fits sind in Abbildung 6.15 über alle Positionen dargestellt. Die Fitparameter sind in Tabelle E.1 im Anhang E enthalten.

6.5 Bewertung der Vernetzungsgradbestimmung von UHMWPE-Xc mit unilateraler NMR

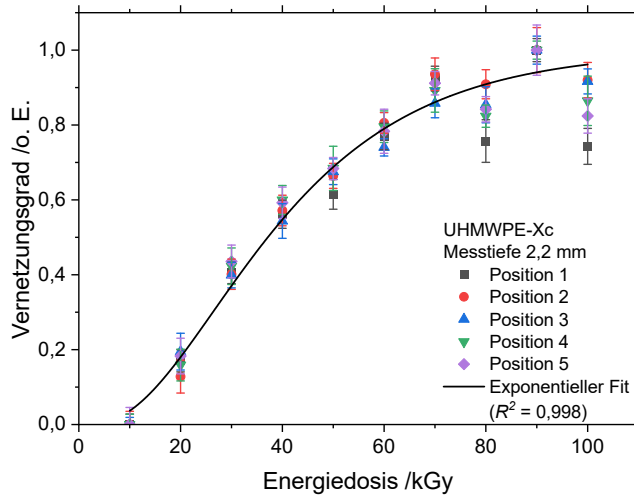


Abbildung 6.15: Exponentielles Korrelationsmodell für normierte Echosumme und Energiedosis für das verwendete UHMWPE-Xc.

Durch Verwendung der Modellfunktion kann über die normierte Echosumme auf die zur Bestrahlung verwendete Energiedosis und damit auch auf den Vernetzungsgrad geschlossen werden. Die Fehlergrenzen lassen sich über die Fehler der einzelnen Fitparameter abschätzen. Die eigentliche Unsicherheit ist aufgrund der Messgenauigkeit des uNMR-Messsystems sehr wahrscheinlich höher – insbesondere bei den stark vernetzten Proben.

6.5 Bewertung der Vernetzungsgradbestimmung von UHMWPE-Xc mit unilateraler NMR

Dass die nasschemische Vernetzungsgradbestimmung im Falle von UHMWPE-Xc nur stark eingeschränkt geeignet ist, konnte im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden (vgl. Abschnitt 6.1). Das in der Praxis oftmals übliche Referenzieren allein auf die Energiedosis liefert jedoch keine Aussage zum Vernetzungszustand des Materials.

Die Verwendung von NMR-Echosummen stellt eine gute Alternative zur nasschemischen Vernetzungsgradbestimmung dar. Die Sonderform der uNMR bietet zudem noch den Vorteil der ZfP. Insbesondere für die Überwachung von in der Medizintechnik relevantem UHMWPE-Xc ist die Sensitivität der verwendeten NMR-Mouse PM5 vollkommen ausreichend.

Dabei ist zu beachten, dass die gezeigten Ergebnisse nur für den verwendeten Materialtyp gelten. Eine Validierung mit weiteren UHMWPE-Materialtypen als auch ein Abgleich mit den Ergebnissen weiterer Alternativverfahren zur nasschemischen Vernetzungsgradbestimmung, wie z. B. Abriebtests [7, 8], ist jedoch empfehlenswert. Ebenso ist für zukünftige uNMR-Untersuchungen auch eine Betrachtung unterschiedlicher Probertemperaturen denkbar, v. a. da das Messsignal mit steigen-

6 Vernetzungsgradbestimmung von UHMWPE-Xc

der Temperatur zunimmt. Hierfür ist entsprechend eine Temperaturstabilisierung des uNMR-Messsystems eine Voraussetzung. Weiterführende Untersuchungen mit anderen UHMWPE-Typen zur Untersuchung und Bestätigung des gezeigten Zusammenhangs sind Teil aktueller Forschungsaktivitäten.

Durch die Anwendung der uNMR als ZfP-Verfahren bietet sich für Hersteller bzw. Strahlenvernetzter von Implantaten die Chance für eine verbesserte Qualitätssicherung bei gleichzeitiger Kostenreduktion durch weniger zerstörend geprüfte Bauteile. Hiervon profitieren auch die Patienten.

In den folgenden Abschnitten wird die Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen durch den Einsatz von uNMR thematisiert.

Kapitel 7

Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

7.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Mit der DSC wurde die Aushärtung der Klebstoffe wie in Abschnitt 3.2 beschrieben aus den Peakflächen der DSC-Kurven berechnet. Die Abbildungen A.11 bis A.13 im Anhang A zeigen jeweils exemplarisch ausgewählte DSC-Kurven, welche während einer Aushärtung der Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665, DELO-DUOPOX AD840 und DELO-PUR 9895 gemessen wurden. In Abbildung 7.1 ist der Verlauf der Flächen der exothermen Peaks für die genannten Klebstoffe und in Abbildung 7.2 die daraus berechnete Aushärtung nach Gl. (3.2) dargestellt.

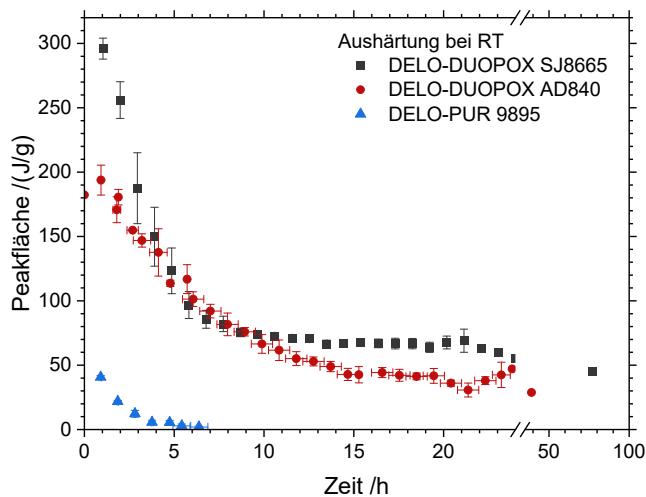


Abbildung 7.1: Flächen der exothermen Peaks der DSC-Kurven der Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665, DELO-DUOPOX AD840 und DELO-PUR 9895.

Die Kinetik der verschiedenen Klebstoffe ist in beiden Darstellungsformen jeweils gut erkennbar. Ebenso weisen die jeweiligen Materialien unterschiedliche Größenordnungen der Peakflächen auf. Da dies in die Berechnung der Aushärtung eingeht, ergeben sich hierfür unterschiedliche Verläufe. DELO-DUOPOX SJ8665 zeigt bis zum Zeitpunkt der Funktionsfestigkeit (5,5 h) einen steilen Verlauf, welcher danach bis zur Endfestigkeit (24 h) abflacht. Diesen zweigeteilten Verlauf zeigen die Ergebnisse mit DELO-DUOPOX AD840 trotz vermeintlich gleichem Reaktionsmechanismus nicht.

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

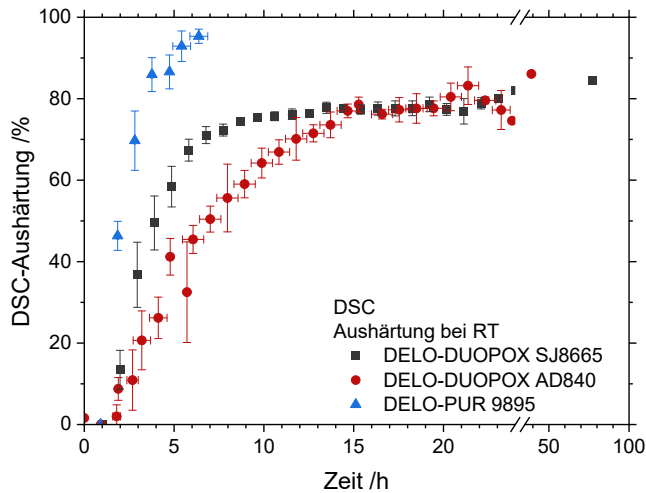


Abbildung 7.2: Aus den DSC-Peakflächen berechnete Aushärtung der Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665, DELO-DUOPOX AD840 und DELO-PUR 9895.

Hier ist der Verlauf relativ gleichförmig bis zur Funktionsfestigkeit (16 h). Bei DELO-PUR 9895 waren nach dem Zeitpunkt der Handfestigkeit die Peakflächen bereits nicht mehr auswertbar. Dementsprechend ist auch die Aushärtung von 100 % zu diesem Zeitpunkt nach Gl. (3.2) erreicht. Die Ergebnisse der DSC-Messungen sind insgesamt gut reproduzierbar. Eine gewisse Ungenauigkeit bzgl. der Bestimmung der genauen Aushärtezeit ergibt sich jedoch aufgrund der Probenpräparation.

Die DSC bietet eine gute Möglichkeit zur Bewertung des Aushärtezustands der Klebstoffe. Der zerstörende Stichprobencharakter bei der Quantifizierung des Aushärtegrades und der präparative Aufwand verdeutlichen jedoch, warum das Verfahren bevorzugt bei der Klebstoffentwicklung und weniger zur Aushärtungsüberwachung zum Einsatz kommt.

7.2 Platte/Platte-Rheometer

Im Platte/Platte-Rheometer wurde die Aushärtung der 2K-Klebstoffe anhand der komplexen Viskosität verfolgt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.3 gezeigt. Dadurch ist aufgrund der guten Korrelation auch eine direkte Vergleichbarkeit mit der Ionenviskosität der DEA gegeben. Zur besseren Vergleichbarkeit der verschiedenen schnellen Klebstoffe wird eine logarithmische Zeitskala verwendet.

Auch über die Viskosität lassen sich die einzelnen Klebstoffe anhand ihrer Kinetik gut unterscheiden. Die Klebstoffe auf EP-Harz-Basis (DELO-DUOPOX 03 rapid, DELO-DUOPOX SJ8665, DELO-DUOPOX AD840) zeigen dabei einen steilen Anstieg bis etwa zu den jeweiligen Zeiten der Handfestigkeit und verlaufen danach flacher bis hin zu einem Plateau bei etwa dem Zeitpunkt der Funktionsfestigkeit. DELO-PUR 9895 verläuft gleichförmig bis hin zur Zeit der Funktionsfestigkeit.

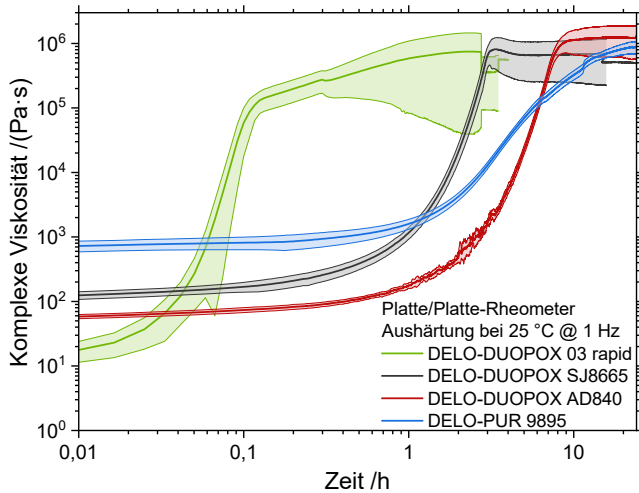


Abbildung 7.3: Mit dem Platte/Platte-Rheometer gemessene komplexe Viskositäten der untersuchten 2K-Klebstoffe. Die farbigen Bereiche markieren die Fehlergrenzen der jeweiligen Klebstoffe.

Der anfangs breitere Fehlerbereich bei DELO-DUOPOX 03 rapid resultiert mit hoher Wahrscheinlichkeit aus den variierenden Aushärtzuständen beim Messbeginn. Da der Klebstoff sehr schnell aushärtet, wirken sich Zeitunterschiede bei der Probenpräparation im Rheometer deutlich stärker aus. Die Schwankungen der Viskosität im Zeitbereich von 1 – 5 h beim Klebstoff DELO-DUOPOX AD840 sind auf Messartefakte des Rheometers zurückzuführen, welche im weiteren Kurvenverlauf wieder verschwinden. Ein Zusammenhang mit der lokalen Aushärtung des Klebstoffs kann nicht ausgeschlossen werden, jedoch wurde dies im Rahmen dieser Forschungsarbeit nicht vertieft untersucht.

Die Ergebnisse der Klebstoffe sind im Bereich des Viskositätsanstiegs bis hin zur Handfestigkeit bzw. Funktionsfestigkeit bei DELO-PUR 9895 gut reproduzierbar. Es gibt jedoch Unterschiede in den erzielbaren Größenordnungen der Viskositätsplateaus, was zu entsprechend breiteren Fehlerbereichen führt. Da die Rheometerplatten aufgrund der hohen Aushärtung nur noch kleine Bewegungen vollziehen können, wirken sich mögliche Fehlerquellen, wie z. B. unterschiedliche lokale Durchmischung der Klebstoffe oder deren Adhäsion an den Platten, deutlich auf das Messsignal aus. Dadurch können möglicherweise auch die bei den Klebstoffen DELO-DUOPOX 03 rapid und DELO-DUOPOX SJ8665 vereinzelt auftretenden Einbrüche der Viskositätswerte in den hohen Viskositätsbereichen erklärt werden, welche zu einem leichten Absinken des Mittelwertes und einem breiteren Fehlerbereich führen. Hier ist die Auflösungsgrenze des Rheometers erreicht und eine Bewertung des weiteren Aushärteverlaufs ist nicht mehr oder nur mit großen Unsicherheiten möglich.

Für eine materialspezifische Quantifizierung des Aushärtegrades können Anfangs- (niedrigste Viskosität) und Endwert (Plateau) der Viskosität verwendet werden – analog zur Bestimmung der Aushärtung in der DEA aus Gl. (3.6) (ohne Temperaturkorrektur). Aufgrund der großen Streuung der Viskositätswerte ist die so ermittelte Aushärtung ebenfalls mit großen Fehlern behaftet und es entsteht der

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

Eindruck, die Kinetik der einzelnen Klebstoffe sei unterschiedlich. Insbesondere bei DELO-DUOPOX 03 rapid erscheint dieser Effekt extrem. Die auf diese Weise berechnete Aushärtung im Rheometer ist der Vollständigkeit halber in Abbildung B.1 im Anhang B dargestellt.

Der Aushärtezustand der Klebstoffe kann darüber hinaus auch über Speicher- und Verlustmodul charakterisiert werden. Deren Kreuzungspunkt, der Gelpunkt, welcher den Übergang von flüssig zu fest kennzeichnet, ergibt einen Verlustfaktor von 1 (vgl. Gl. (3.3)). Die in Abbildung 7.4 dargestellten Verlustfaktoren der Klebstoffe DELO-DUOPOX 03 rapid, DELO-DUOPOX SJ8665 und DELO-DUOPOX AD840 erreichen diesen Wert in etwa zu den Handfestigkeitszeiten oder kurz vorher. Für DELO-PUR 9895 wird hierfür der zweite Schnittpunkt mit der Hilfslinie bewertet. Die Schwankungen des Klebstoffs DELO-DUOPOX AD840 sind auch in dieser Auftragung im gleichen Zeitbereich bis 5 h deutlich zu erkennen. Bei längeren Zeiten nehmen die Messartefakte analog zu den komplexen Viskositätsmessungen wieder ab.

Durch rheologische Untersuchungen von Klebstoffen sind zahlreiche Aussagen über deren Materialeigenschaften möglich. Allerdings sind sowohl die Notwendigkeit einer sorgfältigen Präparation als auch der je nach Klebstoff unterschiedliche Auswerteaufwand Gründe, weswegen das Verfahren auch eher in der Klebstoffentwicklung als bei der Aushärteüberwachung Verwendung findet. Letzteres ist v. a. auch durch den zerstörenden Stichprobencharakter bedingt.

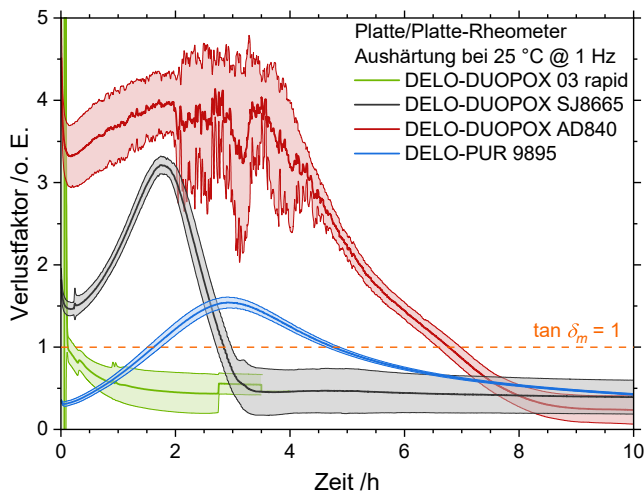


Abbildung 7.4: Mit dem Platte/Platte-Rheometer bestimmte Verlustfaktoren der untersuchten 2K-Klebstoffe. Die farbigen Bereiche markieren die Fehlergrenzen der jeweiligen Klebstoffe.

7.3 Dielektrische Analyse

Der offene Aufbau der DEA ermöglichte es die Aushärtung aller Klebstoffsysteme ohne Einschränkungen zu überwachen. Die Lichtaktivierung bzw. -aushärtung mit der LED-Aushärtungslampe erfolgte mit zwei aufeinanderfolgenden Belichtungsphasen mit einer Dauer von je 8 s. Mit dieser Belichtungsvariante zeigten sich beim Klebstoff DELO-PHOTOBOND AD491 auch bei zusätzlicher Belichtung keine weiteren sprunghaften Anstiege der Ionenviskosität. Für DELO-KATIOBOND 4594 wurde aus Vergleichsgründen die gleiche Belichtungsdauer gewählt. Die Belichtung erfolgte sowohl durch Glas als auch PC und PMMA als Substrat.

In Abbildung 7.5 sind die zeitlichen Verläufe der Ionenviskosität der Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665, DELO-DUOPOX AD840, DELO-PUR 9895 und DELO-KATIOBOND 4594 bei der Messfrequenz von 1 Hz gezeigt. Diese Frequenz wurde aufgrund der guten Korrelation mit den Rheometer-Messungen bei gleicher Frequenz [18] vorwiegend für die Auswertung verwendet. Der zugehörige Verlustfaktor ist in Abbildung 7.6 dargestellt.

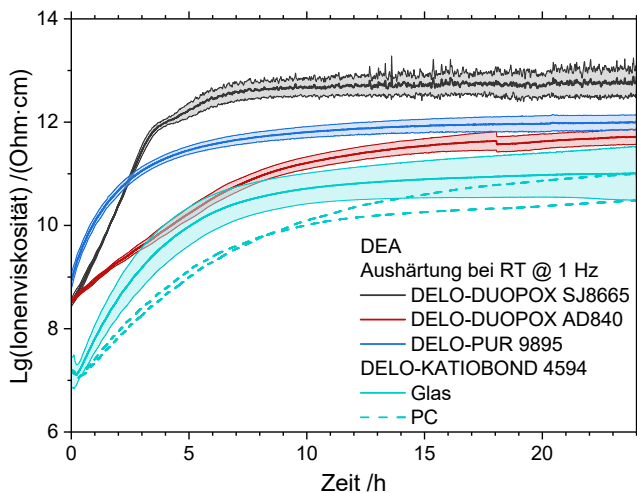


Abbildung 7.5: Mit der DEA während der Aushärtung gemessene Ionenviskositäten der Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665, DELO-DUOPOX AD840, DELO-PUR 9895 und DELO-KATIOBOND 4594. Bei letzterem wurde neben Glas auch PC als Substrat verwendet.

Die entsprechenden Ergebnisse bei 1 Hz für den schnellhärtenden DELO-DUOPOX 03 rapid sowie den lichthärtenden DELO-PHOTOBOND AD491 mit verschiedenen Belichtungszeitpunkten sind in Abbildung 7.7 bzw. Abbildung 7.8 gezeigt.

Die Ionenviskosität steigt je nach Kinetik der Klebstoffe unterschiedlich steil an. Die Steigung der Ionenviskositätskurven wird zu den jeweiligen Zeiten der Handfestigkeit der Klebstoffe flacher und erreicht ein Plateau. Die Ionenviskositäten einiger Klebstoffe, wie z. B. bei DELO-DUOPOX 03 rapid, DELO-DUOPOX AD840 und DELO-PUR 9895 steigen auch nach Erreichen der Funktionsfestigkeitszeiten weiter an. Dies deutet darauf hin, dass die Klebstoffe für die DEA bei dieser Messfrequenz

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

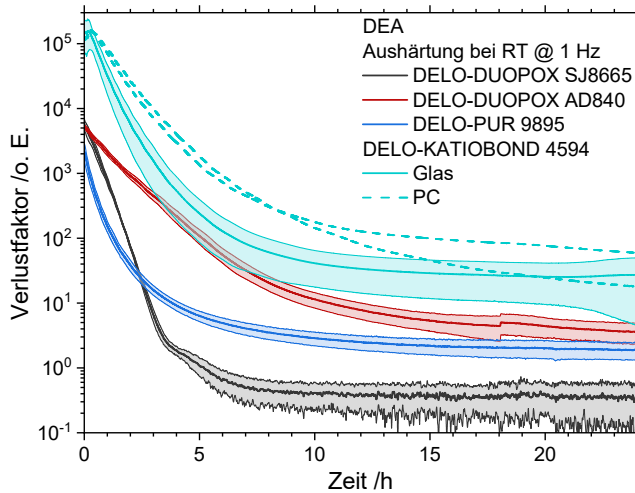


Abbildung 7.6: Mit der DEA während der Aushärtung gemessene Verlustfaktoren der Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665, DELO-DUOPOX AD840, DELO-PUR 9895 und DELO-KATIOBOND 4594. Bei letzterem wurde neben Glas auch PC als Substrat verwendet.

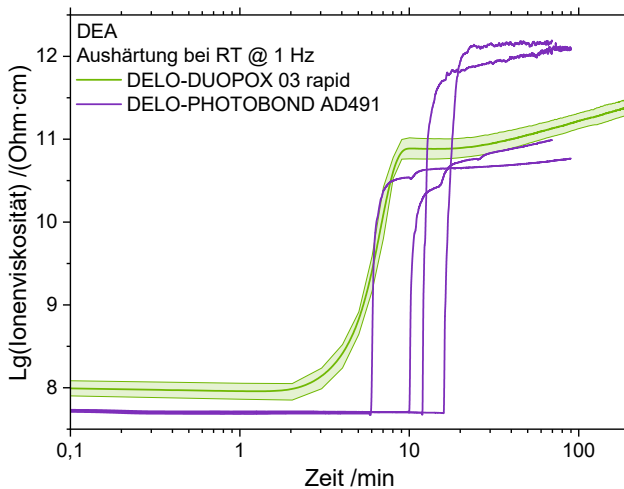


Abbildung 7.7: Mit der DEA während der Aushärtung gemessene Ionenviskositäten der Klebstoffe DELO-DUOPOX 03 rapid und DELO-PHOTOBOND AD491. Bei den Messungen von DELO-PHOTOBOND AD491 wurde zu verschiedenen Zeitpunkten belichtet.

noch nicht ausgehärtet waren. Dies spiegelt sich auch im Verlustfaktor wider. Je nach Messfrequenz wird das Plateau der Ionenviskosität zu unterschiedlichen Zeitpunkten erreicht. Dies ist in den Abbildungen C.1 bis C.12 im Anhang C gezeigt, in denen die Ergebnisse der anderen Frequenzen dargestellt sind.

Die in der DEA gemessenen Aushärtedauern hängen neben der Messfrequenz auch von der Materialmenge auf dem DEA-Sensor sowie der Proben temperatur ab.

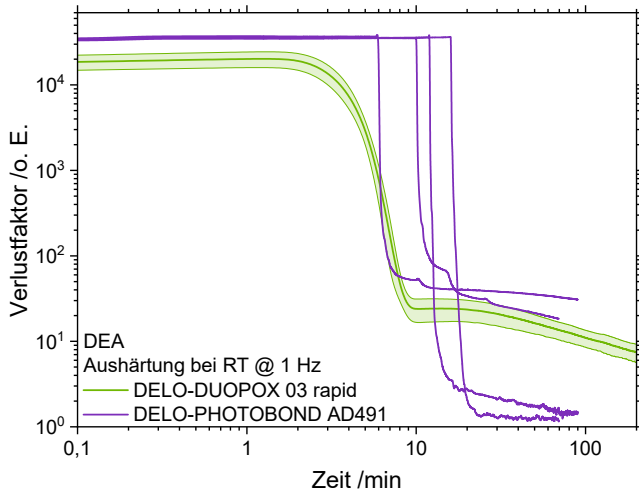


Abbildung 7.8: Mit der DEA während der Aushärtung gemessene Verlustfaktoren der Klebstoffe DELO-DUOPOX 03 rapid und DELO-PHOTOBOND AD491. Bei den Messungen von DELO-PHOTOBOND AD491 wurde zu verschiedenen Zeitpunkten belichtet.

Durch diese Faktoren sind gewisse statistische Schwankungen möglich. Durch die Verwendung definierter dünner Klebschichten konnten aber gut reproduzierbare Ergebnisse für die verschiedenen Klebstoffe erzielt werden. Auch eine übermäßige Erwärmung der Klebstoffe während der Aushärtung konnte somit vermieden werden. Die Anfangs- und Endniveaus waren für jeden der untersuchten Klebstoffe in einem gewissen Rahmen charakteristisch. Die Verläufe der Ionenviskosität ähneln dabei erwartungsgemäß denen der Viskosität im Platte/Platte-Rheometer.

Aus den Ergebnissen des lichtaktivierbaren DELO-KATIOBOND 4594 geht der Einfluss der Belichtung während der Messung hervor. Dieser äußert sich in einer teilweise sehr unterschiedlichen Kinetik. So sind z. B. die Signalverläufe der Versuche mit PC als Deckschicht, bei dem die Intensität der Belichtung geringer war, anfangs etwas flacher. Mit fortschreitender kationischer Aushärtereaktion wird dies wieder ausgeglichen. Unterschiedliche Materialmengen auf dem Sensor könnten zudem für die verschiedenen Anfangsniveaus vor der Aktivierung verantwortlich gewesen sein.

Beim lichthärtenden DELO-PHOTOBOND AD491 sind die verschiedenen Anschlagzeitpunkte der LED-Aushärtungslampe erkennbar, da die Ionenviskosität danach sehr steil zum Endwert ansteigt. In den Verläufen von Ionenviskosität (vgl. Abbildung 7.9) und Verlustfaktor (vgl. Abbildung 7.10) zeigt sich darüber hinaus der Einfluss unterschiedlicher Belichtungsintensität je nach verwendetem Substrat (Glas, PC, PMMA).

Bei Verwendung der Kunststoffsubstrate sind diese teilweise stark verrauscht. Zudem demonstrieren die ersten beiden Signalverläufe bei der Verwendung von Glassubstraten den Effekt einer zu geringen Belichtungsdauer. Der erste wurde nach einer Belichtung mit zwei Phasen von je 8 s Dauer mit größerem Zeitabstand gemessen. Der zweite kam durch Verkürzung der Belichtungsdauer auf zweimal 5 s zustande. Beide Versuche erreichen nach der Belichtung einen geringeren Endwert für die Ionenviskosität im Vergleich zu den anderen Versuchsreihen mit diesem Klebstoff.

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

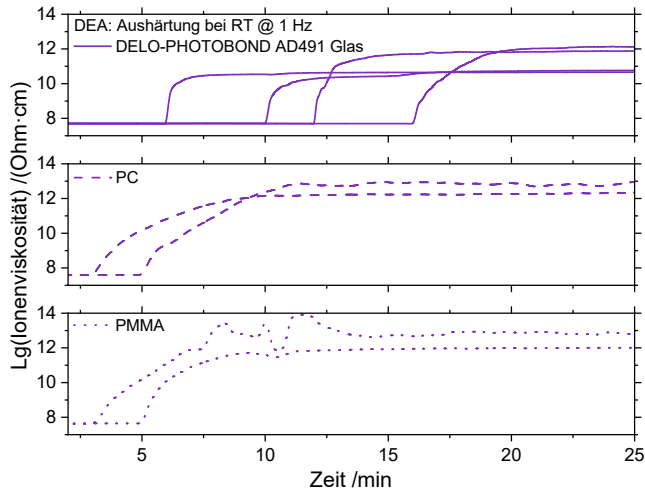


Abbildung 7.9: Mit der DEA gemessene Ionenviskositäten des Klebstoffs DELO-PHOTOBOND AD491 bei Verwendung unterschiedlicher Substrate (Glas, PC, PMMA) und verschiedener Belichtungsvarianten.

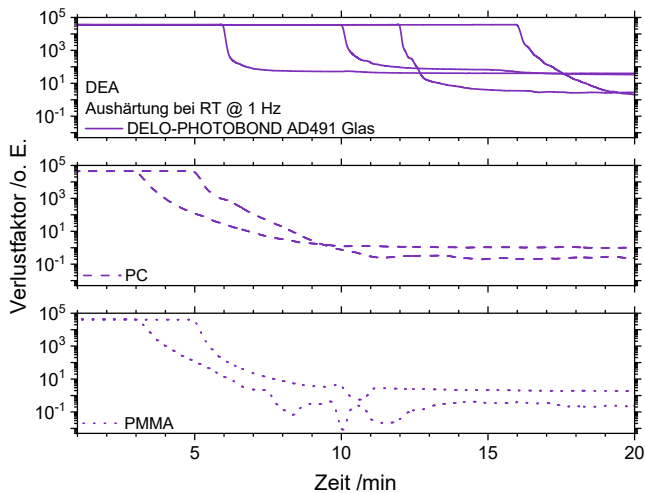


Abbildung 7.10: Mit der DEA gemessene Verlustfaktoren des Klebstoffs DELO-PHOTOBOND AD491 bei Verwendung unterschiedlicher Substrate (Glas, PC, PMMA) und verschiedener Belichtungsvarianten.

Die Aushärtung der Klebstoffe in der DEA kann nach Gl. (3.6) aus den gemessenen Ionenviskositäten berechnet werden. Auf die Temperaturkorrektur wurde verzichtet, da die Materialmengen auf dem DEA-Sensor und dem TC unterschiedlich und somit auch die Temperaturen nur bedingt vergleichbar waren. Wie bereits bei der Aushärtung im Rheometer wird durch die Normierung auf unterschiedliche Endwerte eine Variation in der Kinetik suggeriert, welche jedoch in den Auftragungen der Ionenviskosität nicht vorhanden ist. Für eine korrekte Berechnung sollte der Ionenviskositätswert der maximal erzielbaren Aushärtung verwendet werden. Diese wurde im

Rahmen der an den Klebstoffdatenblättern ausgerichteten Messdauern nicht erreicht. Auf die Verwendung der dafür notwendigen deutlich längeren Messzeiten wurde jedoch verzichtet, da das Erreichen der Funktionsfestigkeit der Klebstoffe für einen Vergleich mit der uNMR ausreichend ist. Die Verläufe der berechneten Aushärtung für die jeweiligen Klebstoffe sind der Vollständigkeit halber in Abbildung C.13 und Abbildung C.14 im Anhang C dargestellt.

Insgesamt stellt die DEA eine gute Überwachungsmethode für die Klebstoffaushärtung dar. Der Schwerpunkt liegt hierbei ebenso eher bei der Entwicklung von Klebstoffen. Allerdings ist auch die Nutzung in speziell mit Sensoren präparierten Klebeverbindungen denkbar, was jedoch bei größeren Stückzahlen aufgrund der notwendigen teuren Sensoren nicht wirtschaftlich ist.

7.4 Zugscherprüfung und Zentrifugal-Adhäsionsprüfung

In Abbildung 7.11 sind die Ergebnisse der Zugscherprüfungen für die Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665 und DELO-DUOPOX AD840 mit den Kombinationen PC/PC und PMMA/PMMA zu verschiedenen Aushärtezeiten gezeigt. Für diese Versuche wurden die Substrate lediglich gereinigt und es erfolgte keine Vorbehandlung.

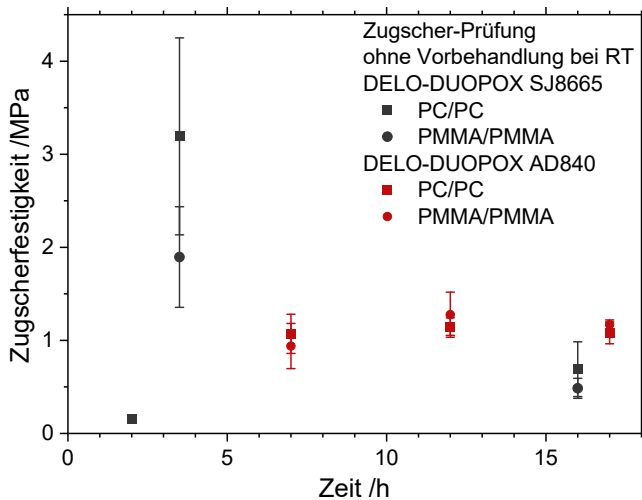


Abbildung 7.11: Zugscherfestigkeiten der Klebeverbindungen PC/PC bzw. PMMA/PMMA mit den Klebstoffen DELO-DUOPOX SJ8665 und DELO-DUOPOX AD840.

Die Ergebnisse liegen allesamt auf einem sehr niedrigen Niveau und deutlich unter den Werten der Datenblätter. Bei der Betrachtung der Bruchbilder zeigte sich erwartungsgemäß, dass größtenteils Adhäsivbrüche vorlagen. Abbildung 7.12 zeigt den Vergleich eines Adhäsivbruchs mit einem Kohäsiv-/Mischbruch.

Um die noch nicht ausreichende Adhäsion zu verbessern und somit die Festigkeit zu erhöhen, wurden die Substrat-OF für die weiteren Versuche per VUV und NDP mit O₂ vorbehandelt. Um die Wirkung der Vorbehandlungen zu überprüfen wurden

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

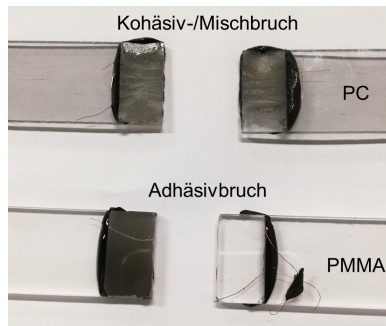


Abbildung 7.12: Vergleich eines adhäsiv sowie eines kohäsiv bzw. gemischt gebrochenen Zugscherprobekörpers.

die Kontaktwinkel der jeweiligen Substrate mit Wasser als Prüfflüssigkeit bestimmt. Die beiden unbehandelten Substrate wiesen einen Kontaktwinkel von etwa 60° auf. Die VUV-Vorbehandlung mit den verwendeten Behandlungsparametern konnte den Winkel lediglich um etwa 2° senken. Die verwendete NDP-Vorbehandlung mit O_2 verbesserte den Wert für PMMA um mehr als 15° und für PC sogar um über 25° . Eine weitere Optimierung der Behandlungsparameter wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Die Ergebnisse der Zugscherversuche für die Klebeverbindungen PC/PC und PMMA/PMMA mit VUV-Vorbehandlung und den 2K-Klebstoffen sind in Abbildung 7.13 bzw. Abbildung 7.14 über die Aushärtezeit dargestellt.

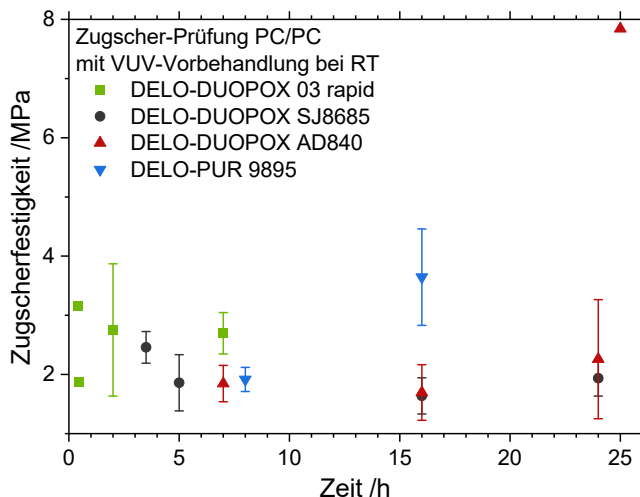


Abbildung 7.13: Zugscherfestigkeiten der Klebeverbindungen PC/PC mit VUV-vorbehandelten Substraten.

Die Zugscherfestigkeiten der Klebeverbindungen konnten durch die VUV-Vorbehandlung im Vergleich zu den unvorbehandelten Proben etwas erhöht werden, lagen aber immer noch unter dem Niveau der Datenblatt-Werte. Auch hier waren wieder vermehrt Adhäsivbrüche zu erkennen. Eine leichte Zunahme der Festigkeit über die Aus-

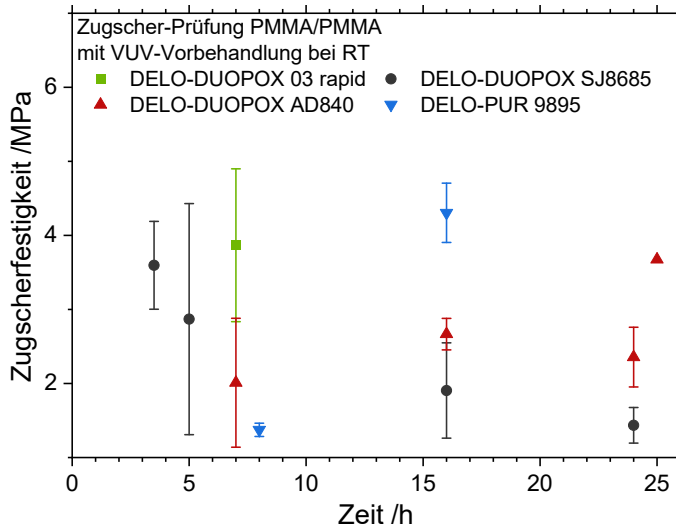


Abbildung 7.14: Zugscherfestigkeiten der Klebeverbindungen PMMA/PMMA mit VUV-vorbehandelten Substraten und allen 2K-Klebstoffen.

härtezeit konnte bei DELO-PUR 9895 gezeigt werden. Beim DELO-DUOPOX SJ8665 nahm die Festigkeit bzw. die Adhäsion mit zunehmender Aushärtezeit ab.

Ein vergleichbares Bild zeigte sich bei den in den CAT-Versuchen ermittelten Zugfestigkeiten. Diese sind in Abbildung 7.15 für die über längere Zeit aushärtenden Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665, DELO-DUOPOX AD840, DELO-PUR 9895 und DELO-KATIOBOND 4594 für unterschiedliche Vorbehandlungen und Substrate gezeigt. Der lichterhärtende Klebstoff DELO-PHOTOBOND AD491 erreichte bei der Klebeverbindung PC/PC nach VUV-Vorbehandlung der Substrate eine Zugscherfestigkeit von $(2,3 \pm 0,4)$ MPa und mit PMMA/PMMA einen Wert von $(4,6 \pm 0,8)$ MPa.

Auch hier ergaben sich relativ geringe Zugfestigkeiten im Vergleich zu den Werten aus den Datenblättern (vgl. Tabelle 4.1). Bei der Bruchbildbewertung zeigten sich unterschiedliche Bilder. Es gab sowohl adhäsive als auch kohäsive sowie Substratbrüche. Einige dieser Bruchbilder sind in Abbildung 7.16 exemplarisch dargestellt. Lediglich DELO-DUOPOX AD840 zeigte mit der Aushärtezeit zunehmende Festigkeiten. Die NDP-Vorbehandlung wirkte sich trotz verbesserter Benetzung der Proben nicht signifikant positiv auf die Festigkeiten aus.

Bzgl. der teilweise geringeren Festigkeitswerte der Klebeverbindungen PC/PC mit den 2K-Klebstoffen auf EP-Harz-Basis erfolgte eine Rücksprache mit DELO. Vom Hersteller kam der Hinweis, dass die in den Härtern der 2K-EP-Harz-Klebstoffen verwendeten Amine die PC-Moleküle angreifen und somit die Adhäsion verschlechtern. Allerdings wurde aber auch durch Caldwell und Jackson gezeigt, dass die Bildung von PUR durch die Reaktion der Amine mit PC die Adhäsion verbessern kann [142]. Die Zugfestigkeiten des Klebstoffs DELO-DUOPOX AD840 mit PC/PC sprechen eher für zweite Theorie. Eine mögliche Erklärung für die schlechtere Haftung an der OF könnte allerdings ein lokal nicht mehr korrektes stöchiometrisches Verhältnis aus

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

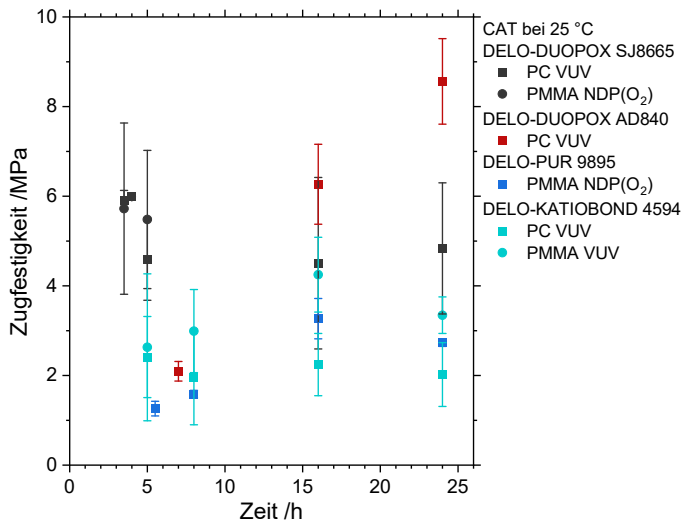


Abbildung 7.15: Mit dem CAT-Verfahren ermittelte Zugfestigkeiten der Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665, DELO-DUOPOX AD840, DELO-PUR 9895 und DELO-KATIOBOND 4594.

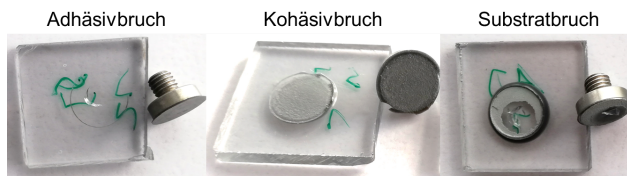


Abbildung 7.16: Beispielhafte Bruchbilder der CAT-Probekörper.

Harz und Härter sein. Die nicht ausreagierten Harzbestandteile könnten die Adhäsion behindern.

Eine Bewertung der zeitabhängigen Klebstoffaushärtung war aufgrund der vielen Adhäsionsbrüche mit der Zugscherprüfung und dem CAT-Verfahren im Rahmen dieser Untersuchungen nicht möglich. Für weiterführende Betrachtungen zur Optimierung der Adhäsion bei den jeweiligen Substrat-/Klebstoffkombinationen ist auch die Nutzung weiterer Referenzverfahren zur Überprüfung der OF-Vorbehandlung empfehlenswert.

7.5 Unilaterale Kernspinresonanz

Die Untersuchung der Klebstoffe mit uNMR unterscheidet sich grundsätzlich von den Messungen an UHMWPE-Xc. Die UHMWPE-Xc-Platten lagen bereits vollständig vernetzt vor und der Vernetzungsgrad änderte sich nicht während der Messung. Die Aushärtungsreaktion der 2K-Klebstoffe beginnt bereits mit dem Mischen der beiden Komponenten im Statikmischer und ändert sich im Verlaufe der uNMR-Messungen. Die nachfolgend angegebenen Messzeiten beziehen sich auf den Start der jeweiligen

Messungen. Die Zeiträume zwischen Beginn des Mischens und Start der Messung wurden dokumentiert und betragen einige wenige Sekunden bis Minuten. Sie stellen eine systematische Messunsicherheit der Messungen dar. Bei den langsam über mehrere Stunden aushärtenden Klebstoffen fallen diese Zeiten nicht ins Gewicht. Beim Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid wurde darauf geachtet, ähnliche Präparationsdauern (ca. 30 s) zu erzielen, damit die jeweiligen Messungen noch vergleichbar waren. Bei den 1K-System wurden die Messungen vor dem Einschalten der LED-Aushärtungslampe begonnen, sodass der Beginn der Aushärtung analog zur DEA mit der Belichtung beobachtet werden konnte.

7.5.1 T_1 -Zeiten

Die Erfassung der charakteristischen T_1 -Zeiten aller Klebstoffe während der Aushärtung gestaltete sich je nach Klebstoffkinetik schwierig. Es erfolgte dabei oftmals eine Mittelung über verschiedene Aushärtezustände. Die Parameter der Saturation-Recovery-Sequenz wurden für die jeweiligen Klebstoffe angepasst.

Die T_1 -Zeiten des lighthärtenden DELO-PHOTOBOND AD491 und des lichtaktivierbaren DELO-KATIOBOND 4594 erfolgte im abgedunkelten Zustand, um eine unerwünschte Aushärtung aufgrund von Tageslicht während der Bestimmung der T_1 -Zeit zu vermeiden.

Über den Verlauf der Aushärtung zeigten die meisten Klebstoffe im Rahmen der Fehlergrenzen keinen oder nur einen leicht ansteigenden Trend. In Tabelle 7.1 sind die T_1 -Zeiten der verwendeten Klebstoffe sowohl im unvernetzten als auch im ausgehärteten Zustand aufgeführt. Letztere wurden jeweils nach einer Mindestdauer entsprechend der Herstellerangaben zum Erreichen der Funktionsfestigkeiten bestimmt. Die Wiederholzeit ($5 \cdot T_1$) der CPMG-Sequenzen zum Aushärtemonitoring wurde anhand der größeren T_1 -Zeit der jeweiligen Klebstoffe gewählt, da bei den Messungen über die gesamte Aushärtung derselbe Parametersatz verwendet wurde.

Tabelle 7.1: T_1 -Zeiten der verwendeten Klebstoffe in unvernetztem und ausgehärtetem (mindestens funktionsfestem) Zustand.

Material	T_1 unvernetzt /ms	T_1 ausgehärtet /ms
DELO-DUOPOX 03 rapid	79 ± 29	159 ± 46
DELO-DUOPOX SJ8665	54 ± 2	49 ± 5
DELO-DUOPOX AD840	45 ± 2	72 ± 19
DELO-PUR 9895	48 ± 1	69 ± 12
DELO-PHOTOBOND AD491	176 ± 8	156 ± 53
DELO-KATIOBOND 4594	63 ± 8	46 ± 19

Bei den Werten handelt es sich um die Mittelwerte mehrerer Messungen (jeweils mindestens drei). Im ausgehärteten Zustand ist der Fehler der T_1 -Zeiten deutlich

größer, da das geringe Restsignal in der Software Prospa schwankende Fitwerte zur Folge hat. Der Fehler des T_1 -Wertes im flüssigen Zustand bei DELO-DUOPOX 03 rapid ergibt sich aus der Mittelung über mehrere Zustände während der schnellen Aushärtung, da die Saturation-Recovery-Sequenz nicht beliebig kurz gewählt werden konnte.

7.5.2 T_{2eff} -Zeiten und Amplitudenverhältnisse

Die unvernetzten Klebstoffe wiesen im Vergleich zum festen UHMWPE-Xc deutlich höhere Signalamplituden und einen längeren Signalabfall auf. Grund hierfür ist die höhere Beweglichkeit der Kernspins in den flüssigen Monomeren. Abbildung 7.17 zeigt exemplarisch einige CPMG-Signalverläufe des Klebstoffs DELO-DUOPOX AD840 während der Aushärtung bei RT.

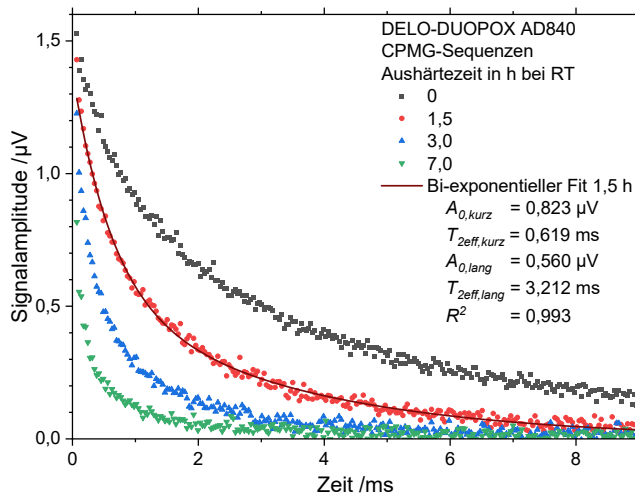


Abbildung 7.17: CPMG-Relaxationskurven des Klebstoffs DELO-DUOPOX AD840 bei vier verschiedenen Aushärtezeiten und bi-exponentieller Fit des Kurvenverlaufs nach 1,5 h Aushärtezeit.

Durch die größere Anzahl an Echos mit einem Signal oberhalb des Rauschlevels konnten die Relaxationskurven auch genauer gefittet werden. Da bei Klebstoffen eine Trennung in die beiden Phasen unvernetzt und ausgehärtet naheliegender ist, wurde hier ebenfalls ein bi-exponentieller Fit angewendet. Dieser ist beispielhaft für einen der Relaxationsverläufe in Abbildung 7.17 enthalten. Es gilt aber zu beachten, dass die Fitkurven zu Vergleichszwecken während des kompletten Aushärteverlaufs über die gleiche Anzahl an Echos berechnet wurden. Dadurch wird der Einfluss des Rauschens im ausgehärteten Zustand deutlich größer.

Nachfolgend sind für die untersuchten Klebstoffe die Verläufe der T_{2eff} -Zeiten und Amplitudenverhältnisse über die Aushärtezeit zusammengestellt. In den Darstellungen wurden jeweils mehrere Messungen ohne Mittelung abgebildet.

Abbildung 7.18 und Abbildung 7.19 zeigen die Zeitverläufe der jeweiligen Fitgrößen für den EP-Harz-Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid.

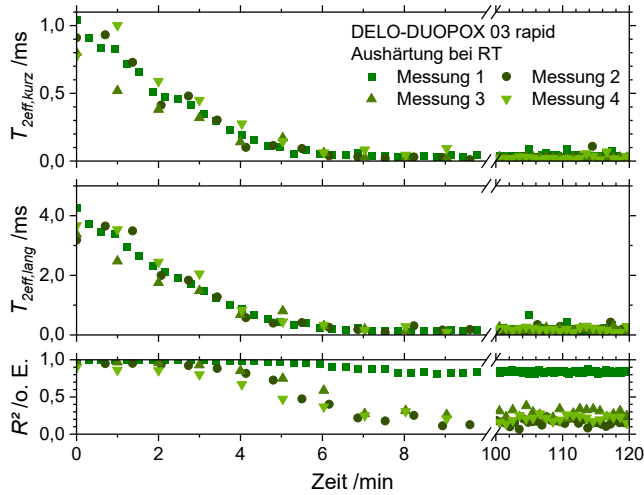


Abbildung 7.18: Zeitlicher Verlauf der mittels bi-exponentiellen Fits bestimmten Relaxationszeiten $T_{2eff,kurz}$ und $T_{2eff,lang}$ für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid.

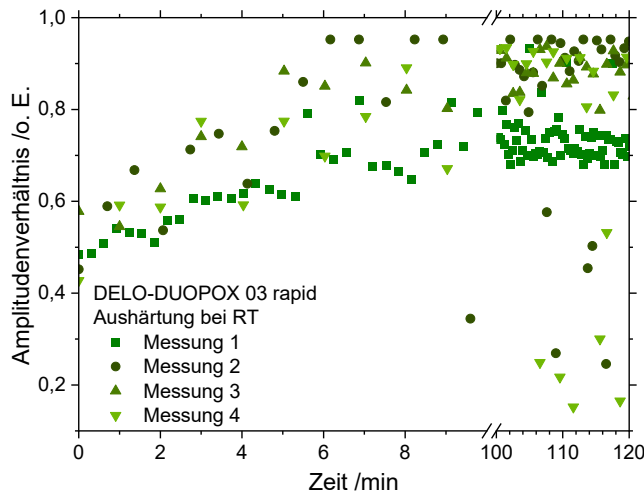


Abbildung 7.19: Zeitlicher Verlauf des Verhältnisses der gefitteten Amplituden für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid.

Bei diesem reaktiven Klebstoff nehmen sowohl die kurzen als auch die langen T_{2eff} -Zeiten gleichförmig bis zum Zeitpunkt von etwa 6 min auf Werte nahe 0 ab. Der Zeitpunkt entspricht etwa der Hälfte der Dauer bis zum Erreichen der Handfestigkeit. Danach bewegen sich die Zeiten auf konstant niedrigem Niveau. Die Werte der vier Messungen liegen sehr nah zusammen, was auf eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen hindeutet. Zudem fällt auf, dass der R^2 -Wert bereits ab etwa 4 min deutlich abnimmt. Ab diesem Zeitpunkt ist das Messsignal bereits sehr gering, sodass

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

die Unsicherheit des Fits entsprechend größer wird. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch in den Amplitudenverhältnissen. Diese steigen teilweise unterschiedlich steil bis zu dem gleichen Zeitpunkt von ca. 6 min an und verlaufen danach auf individuellen Plateaus. Die Messwertschwankungen der Amplitudenverhältnisse sind im höheren Zeitbereich aufgrund des geringen SNR ebenfalls sehr hoch.

Der Anstieg des Amplitudenverhältnisses über die Zeit resultiert wahrscheinlich aus den unterschiedlich schnell abklingenden Signalamplituden der Materialbestandteile mit unterschiedlichen T_{2eff} -Zeiten. Wie aus Gl. (2.13) ersichtlich, erfolgt eine Zunahme des Verhältnisses, wenn die Amplituden $A_{0,lang}$ schneller sinken als die Amplituden $A_{0,kurz}$. Für Klebstoffe bei denen die beweglichen Materialbestandteile im Laufe der Aushärtung zugunsten der vernetzten Anteile abnehmen trifft dies zu (vgl. Abschnitt 7.5.3).

Die Zeitverläufe der T_{2eff} -Zeiten und Amplitudenverhältnisse für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665 aus der Reihe der EP-Harz-Klebstoffe sind in Abbildung 7.20 und Abbildung 7.21 dargestellt.

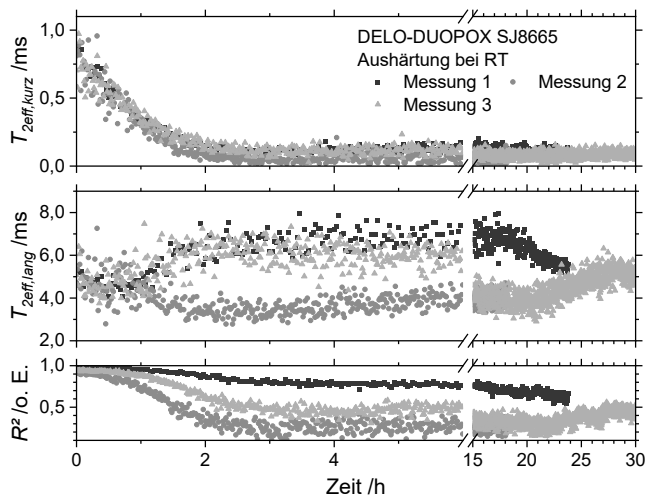


Abbildung 7.20: Zeitlicher Verlauf der mittels bi-exponentiellen Fits bestimmten Relaxationszeiten $T_{2eff,kurz}$ und $T_{2eff,lang}$ für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.

Auch die Messungen dieses Klebstoffs sind gut reproduzierbar. Die T_{2eff} -Zeiten zeigen allerdings einen unerwarteten Verlauf. Während die Werte für $T_{2eff,kurz}$ bis zu einem Zeitpunkt von etwa 2 h (etwa die halbe Handfestigkeitsdauer) auf Werte nahe 0 abklingen, weisen die $T_{2eff,lang}$ -Verläufe keine Veränderung oder teilweise sogar einen leichten Anstieg bis zum selben Zeitpunkt auf. Die $T_{2eff,lang}$ -Zeiten liegen zwischen ca. 4 ms und 7 ms. Grund für den Verlauf könnten unvernetzte Monomer-Reste oder organische Bestandteile des Klebstoffs, welche längere T_{2eff} -Zeiten aufweisen und nicht an der Reaktion bei RT teilnehmen, sein. Auf Letzteres deutet der Hinweis im technischen Datenblatt des Klebstoffs hin, dass sich die physikalischen Kennwerte bei erhöhter Wärmezufuhr verändern können [131]. Die Amplitudenverhältnisse zeigen für alle Messungen einen vergleichbaren Anstieg bis zum Zeitpunkt von 2 h,

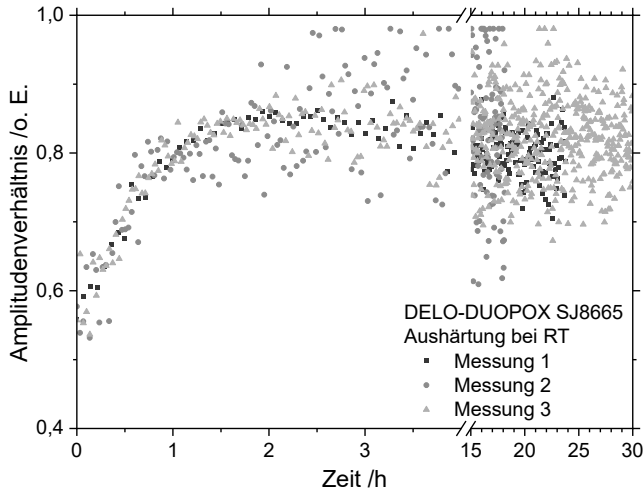


Abbildung 7.21: Zeitlicher Verlauf des Verhältnisses der gefitteten Amplituden für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.

bei dem sie in ein Plateau laufen. Wie bereits bei DELO-DUOPOX 03 rapid nimmt auch hier das Bestimmtheitsmaß ab etwa 1 h für einige Messreihen deutlich ab. Das äußert sich in größeren Schwankungen der Fitergebnisse zu späteren Zeitpunkten. Grund ist auch hier mit hoher Wahrscheinlichkeit das geringer werdende Messsignal.

In Abbildung 7.22 und Abbildung 7.23 sind die Fitergebnisse für die T_{2eff} -Zeiten und Amplitudenverhältnisse für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840 gezeigt.

Die Zeitverläufe dieses 2K-EP-Harz-Klebstoffs weisen einen gleichmäßigen Abfall der kurzen und langen T_{2eff} -Zeiten auf. Während die Werte von $T_{2eff,lang}$ bei ca. 4 h (etwas mehr als die halbe Handfestigkeitsdauer) ein Plateau bei ca. 2 ms erreichen, sinken die $T_{2eff,kurz}$ -Zeiten bis etwa 7 h (Zeitpunkt der Handfestigkeit) auf Werte nahe 0. Die Amplitudenverhältnisse steigen bis etwa 3 h steil an und verlaufen danach etwas flacher bis sie bei etwa 6 h einen konstanten Wert erreichen. Die Messungen sind auch für diesen Klebstoff gut reproduzierbar, allerdings zeigt sich der Einfluss der Anzahl der Scans hier deutlich. Während Messung 1 und 2 mit 128 Scans aufgenommen wurden, erfolgten Messung 3 und 4 lediglich mit 40 Scans. Ziel der Verringerung der Scans, war eine weniger starke Mittelung über mehrere Aushärtezustände. Dies wirkt sich jedoch nachteilig auf die Signal- und schließlich auch die Fitqualität aus. Bei geringer Anzahl der Scans streuen die Werte deutlich stärker. Der Verlauf der R^2 -Werte bestätigt den Effekt.

Abbildung 7.24 sowie Abbildung 7.25 enthalten die Zeitverläufe der T_{2eff} -Werte und Amplitudenverhältnisse für den Klebstoff DELO-PUR 9895.

Die T_{2eff} -Zeiten des 2K-PUR-Klebstoffs im noch unvernetzten Zustand liegen im Vergleich zu den EP-Harz-Klebstoffen bei höheren Werten. Grund hier können Materialbestandteile mit hoher Molekülbeweglichkeit sein. Passend hierzu wird der Klebstoff im technischen Datenblatt als zähelastisch beschrieben [133]. Die kurzen T_{2eff} -Zeiten sinken bis zum Zeitpunkt von etwa 3 h (knapp unter der Hälfte der Handfestigkeitsdauer) auf Werte nahe 0. Die $T_{2eff,lang}$ -Werte fallen bis etwa 2 h

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

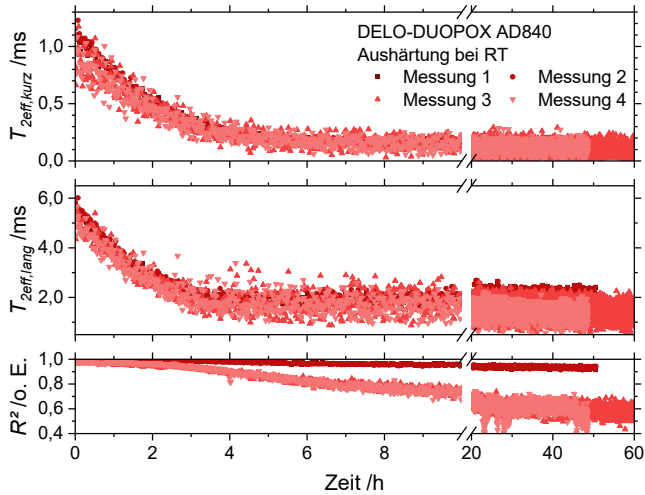


Abbildung 7.22: Zeitlicher Verlauf der mittels bi-exponentiellen Fits bestimmten Relaxationszeiten $T_{2eff,kurz}$ und $T_{2eff,long}$ für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.

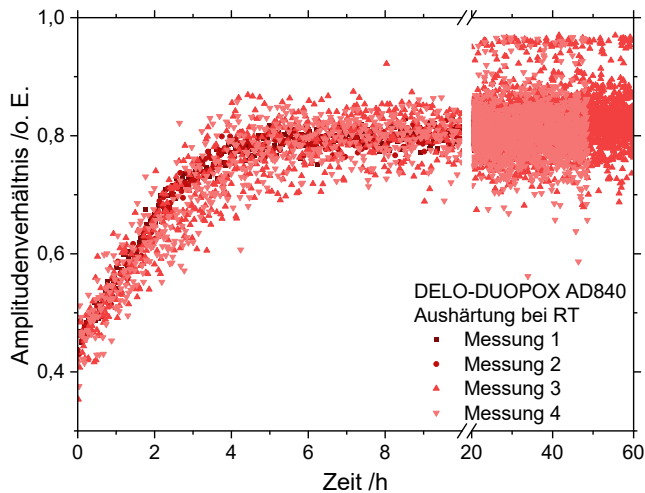


Abbildung 7.23: Zeitlicher Verlauf des Verhältnisses der gefitteten Amplituden für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.

steiler ab und sinken danach sehr langsam auf Werte um etwa 2 ms. Die Amplitudenverhältnisse geben den Trend der langen T_{2eff} -Zeiten ebenfalls wieder. Nach dem steilen Anstieg für etwa 2 h nimmt der Anteil der vernetzten Bereiche langsam weiter zu. Wie bereits bei DELO-DUOPOX AD840 wirkt sich auch hier die geringere Anzahl an Scans der Messungen 3 und 4 negativ auf die Fitergebnisse aus. Die gerade zu Beginn sehr hohen Werte für die T_{2eff} -Zeiten resultieren daraus und sollen an dieser Stelle nochmals die Problematik des Multiparameter-Fits demonstrieren. Trotz hoher

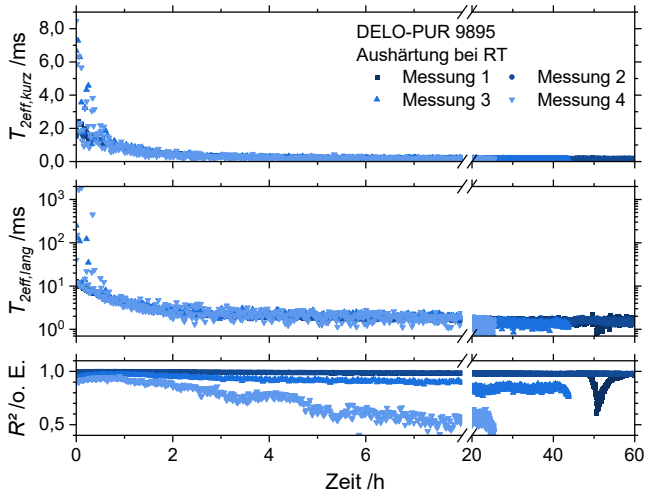


Abbildung 7.24: Zeitlicher Verlauf der mittels bi-exponentiellen Fits bestimmten Relaxationszeiten $T_{2eff,kurz}$ und $T_{2eff,lang}$ für den Klebstoff DELO-PUR 9895.

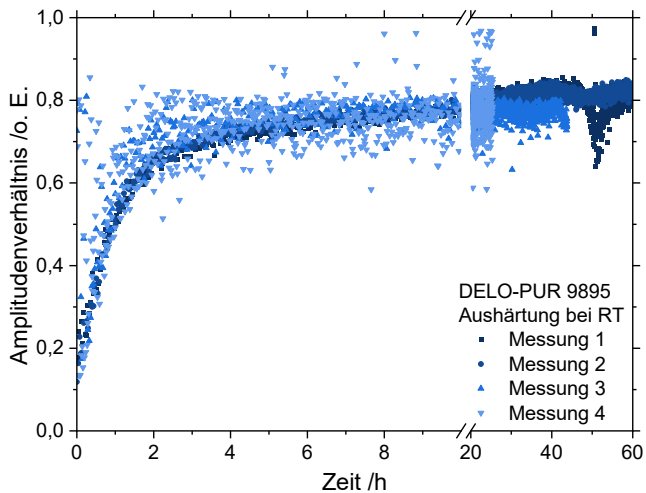


Abbildung 7.25: Zeitlicher Verlauf des Verhältnisses der gefitteten Amplituden für den Klebstoff DELO-PUR 9895.

R^2 -Werte kann der Fit unrealistische Werte ergeben. Abgesehen hiervon sind die Ergebnisse (die Anfangswerte von Messung 3 und 4 ausgenommen) im Rahmen der Fehlergrenzen gut reproduzierbar.

Für den lichthärtenden Klebstoff DELO-PHOTOBOND AD491 konnten für den ausgehärteten Zustand keine sinnvollen bi-exponentiellen Fits erstellt werden. In den CPMG-Sequenzen waren keine Echos mit einer Amplitude oberhalb des Rausniveaus messbar. Es erfolgte aber eine Betrachtung der Echosummen (vgl. Abschnitte 7.5.3 und 7.5.4).

In Abbildung 7.26 sind die T_{2eff} -Zeiten der Messungen des Klebstoffs DELO-KATIOBOND 4594 nach der Lichtaktivierung gezeigt. Aufgrund der geringen Signale der CPMG-Kurven dieses Materials erwies sich der verwendete Fitting-Algorithmus von MATLAB als problematisch. Teilweise wurden zwar die T_{2eff} -Zeiten berechnet, aber die R^2 -Werte lagen dabei nahe 0, obwohl die T_{2eff} -Werte sinnvoll erschienen. Ebenso konnten die Amplitudenverhältnisse nur mit großen Lücken berechnet werden, weswegen auf die Darstellung verzichtet wurde.

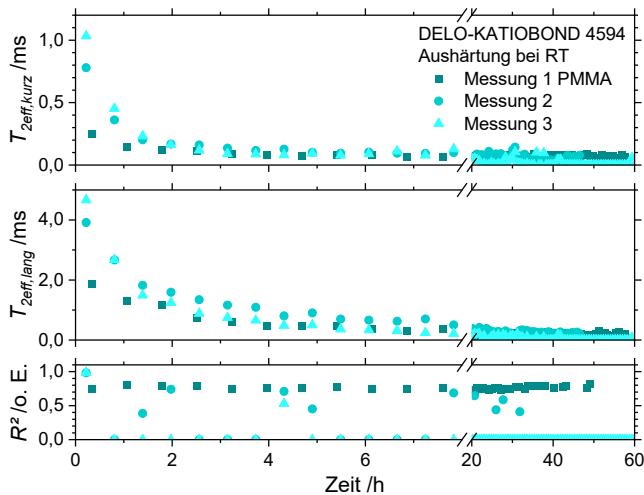


Abbildung 7.26: Zeitlicher Verlauf der mittels bi-exponentiellen Fits bestimmten Relaxationszeiten $T_{2eff,kurz}$ und $T_{2eff,lang}$ für den Klebstoff DELO-KATIOBOND 4594.

Die $T_{2eff,kurz}$ -Zeiten dieses kationisch härtenden Klebstoffs klingen bis zu einem Zeitpunkt von etwa 3 h auf Werte nahe 0 ab. Die langen T_{2eff} -Zeiten verlaufen flach und zeigen auch nach 8 h noch einen leicht abklingenden Trend. Im ausgehärteten Zustand (nach 24 h) liegen die Werte auch nahe am Nullniveau. Da die R^2 -Werte der Fits bereits nach einer Stunde deutlich sinken, sind die ermittelten T_{2eff} -Zeiten zumindest fragwürdig. Ebenso zeigen die durch Glas belichteten Messungen 2 und 3 einen ähnlichen Trend, während die durch PMMA belichtete Probe (Messung 1) einen flacheren Verlauf aufweist.

Die Verwendung des bi-exponentiellen Fits lieferte für die meisten der gezeigten Klebstoffe zufriedenstellende Ergebnisse. Die Qualität dieser ist jedoch stark von der Datenqualität und den Einstellungen des verwendeten Algorithmus abhängig, sodass für eine Anwendung des uNMR-Messsystems mit entsprechender Auswertung eine gewisse Expertise vorausgesetzt werden muss.

7.5.3 Binning von Echos

Ein weniger aufwändiger Weg ist auch hier die Verwendung der Gruppierung (Binning) von Echos, um die kombinierte Information aus T_{2eff} -Zeiten und Amplitude zu nutzen. Zum Vergleich wurden immer die Bins der ersten 8 (größerer Einfluss

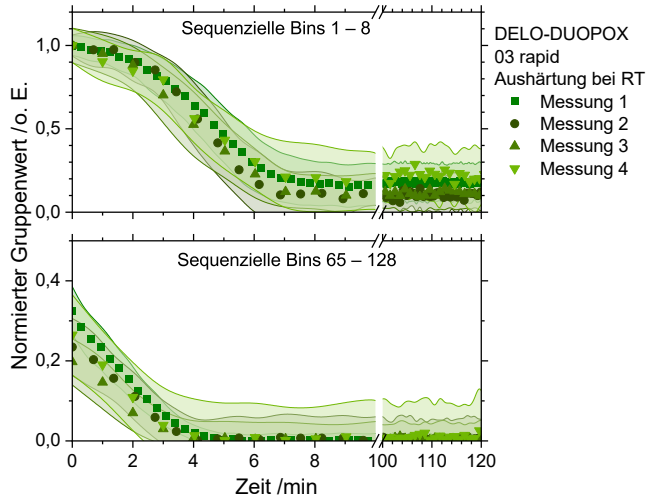


Abbildung 7.27: Zeitlicher Verlauf der sequenziellen Bins der ersten acht Echos sowie der Echos 64 – 128 für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid.

kurzer T_{2eff} -Zeiten) und der Echos 64 bis 128 (dominiert durch lange T_{2eff} -Zeiten) betrachtet. Zur besseren Vergleichbarkeit der einzelnen Messungen erfolgte eine Normierung aller Werte auf den Maximalwert der Kurzzeitbins. Dadurch konnten unterschiedliche Signalstärken, z. B. bedingt durch variierende Klebschichtdicken, ausgeglichen werden.

Abbildung 7.27 zeigt die Zeitverläufe der beiden Gruppenwerte für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid. Die Ergebnisse sind sehr gut reproduzierbar. Die Fehlerbereiche ergeben sich analog zu den Vernetzungsuntersuchungen an UHMWPE-Xc entsprechend aus den Standardabweichungen der Echoamplituden. Der erste Gruppenwert, welcher v. a. die kurzen T_{2eff} -Zeiten repräsentiert, zeigt ein Abklingverhalten bis etwa 7 min. Der Wert liegt ebenfalls vor dem Zeitpunkt der Handfestigkeit (11 min). Der durch die langen T_{2eff} -Anteile dominierte Gruppenwert erreicht bereits bei etwa 4 min das Nullniveau. Im Gegensatz zu den T_{2eff} -Zeiten aus den Fits sind hier deutliche Unterschiede zu erkennen. Zudem ist anhand der unterschiedlich schnell abnehmenden Signalanteile auch eine Erklärung für die zunehmenden Amplitudenverhältnisse aus Abschnitt 7.5.2 gegeben.

Auch die in Abbildung 7.28 dargestellten Bins des Klebstoffs DELO-DUOPOX SJ8665 zeigen einen ähnlichen Trend wie bei den gefitteten T_{2eff} -Zeiten, allerdings ist hier kein ansteigender Wert der zweiten Binningwerte zu erkennen. Die Zeitpunkte des Abklingens, 2 h für den ersten Gruppenwert und etwa 1 h für den zweiten Gruppenwert, stimmen aber mit den charakteristischen Zeiten der Fitwerte überein. Die Ergebnisse sind gut reproduzierbar, unterscheiden sich aber in den jeweiligen Fehlerbereichen.

In Abbildung 7.29 sind die Verläufe der Bins für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840 gezeigt. Während der erste Gruppenwert bis zu einem Zeitpunkt von etwa 5 h steil und danach noch sehr lange Zeit mit flacherem Verlauf abklingt, erreicht der

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

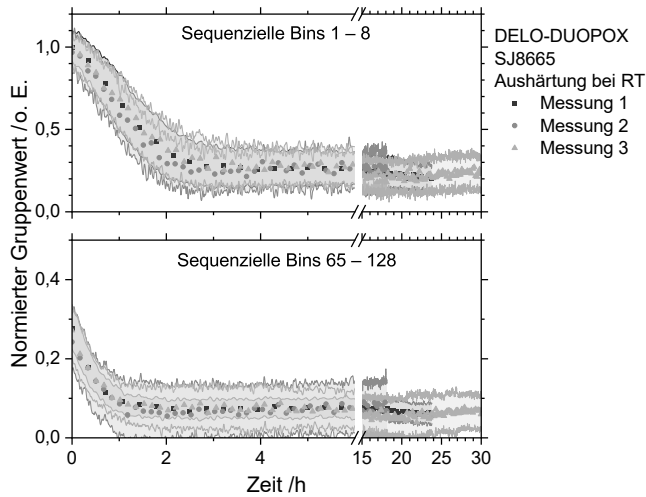


Abbildung 7.28: Zeitlicher Verlauf der sequenziellen Bins der ersten acht Echos sowie der Echos 64 – 128 für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.

zweite Gruppenwert bereits nach etwa 4 h das Nullniveau. Die Handfestigkeit nach Datenblatt liegt im Vergleich dazu bei 7 h. Die Ergebnisse sind ebenfalls wieder gut reproduzierbar.

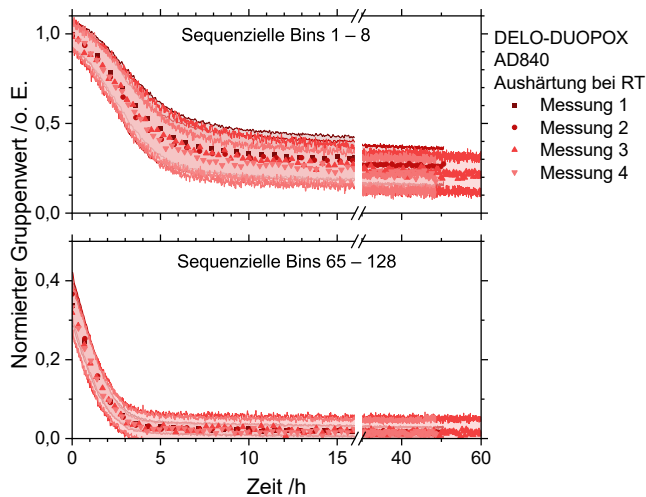


Abbildung 7.29: Zeitlicher Verlauf der sequenziellen Bins der ersten acht Echos sowie der Echos 64 – 128 für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.

Die in Abbildung 7.30 dargestellten Gruppenwerte von DELO-PUR 9895 zeigen ein steiles Abklingen des zweiten Gruppenwertes bis etwa 2 h und danach einen flachen Verlauf hin zum Nullniveau (etwa Zeitpunkt der Handfestigkeit). Der erste Gruppenwert verläuft gleichförmig über die komplette Aushärtung und pendelt sich auf einem Wert zwischen 0,3 und 0,6 ein. Die Schwankungen im ausgehärteten

Zustand sind wahrscheinlich auf Temperatureffekte (Verschiebung des sensitiven Volumens und/oder Erwärmung der Probe) zurückzuführen.

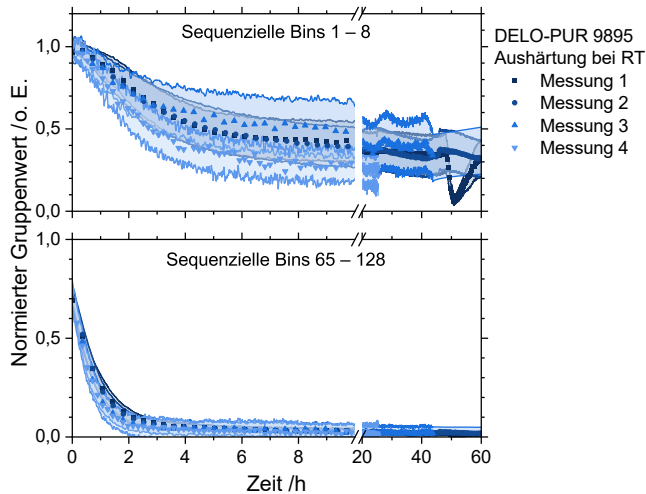


Abbildung 7.30: Zeitlicher Verlauf der sequenziellen Bins der ersten acht Echos sowie der Echos 64 – 128 für den Klebstoff DELO-PUR 9895.

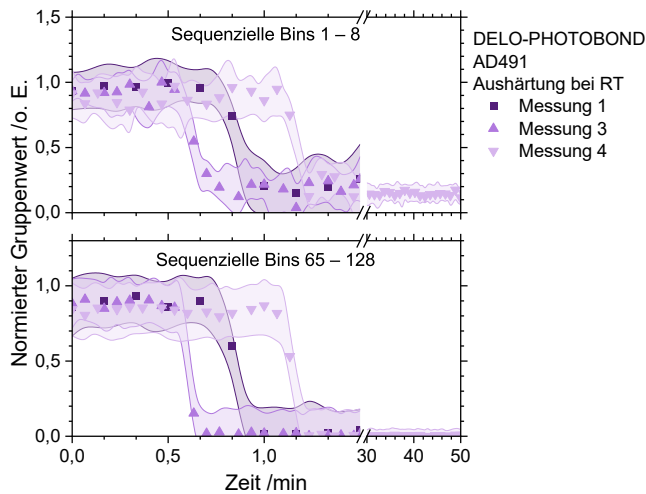


Abbildung 7.31: Zeitlicher Verlauf der sequenziellen Bins der ersten acht Echos sowie der Echos 64 – 128 für den Klebstoff DELO-PHOTOBOND AD491.

Abbildung 7.31 zeigt die Gruppenwerte des lichterhärtenden DELO-PHOTOBOND AD491. Diese weisen beide einen ähnlichen Verlauf auf, der den Übergang vom flüssigen in den vernetzten Zustand beim Aktivieren der LED-Belichtungslampe zu einem bestimmten Zeitpunkt wiedergibt. Sobald der Klebstoff ausgehärtet ist, liegen die Signale nahe Null. Im Gegensatz zur Verwendung von Fits ermöglicht das Binning eine Auswertung des Aushärteverlaufs. Die Ergebnisse sind gut reproduzierbar und

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

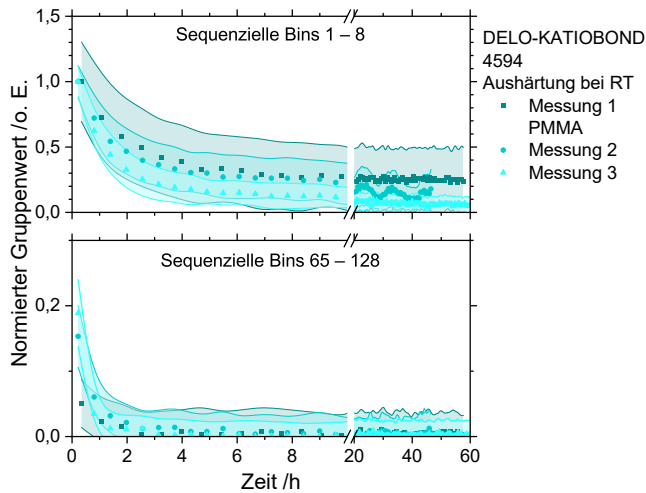


Abbildung 7.32: Zeitlicher Verlauf der sequenziellen Bins der ersten acht Echos sowie der Echos 64 – 128 für den Klebstoff DELO-KATIOBOND 4594.

die durch die Fehlerbereiche angedeuteten Verläufe sind sehr ähnlich und nur um den Anschlagzeitpunkt versetzt.

Der Verlauf der Gruppenwerte von DELO-KATIOBOND 4594 ist in Abbildung 7.32 dargestellt. Dabei ist ein langsames Abklingen der ersten Bins bis zum Zeitpunkt der Aushärtung zu erkennen, während der zweite Gruppenwert bereits nach etwa 2 h ein Plateau nahe des Nullniveaus erreicht. Auch hier zeigt sich die Abweichung der Messung 1 von den anderen beiden. Die insgesamt niedrigen Signalwerte sind stark anfällig für Rauscheffekte, was sich insbesondere im großen Fehlerbereich des zweiten Gruppenwertes äußert.

Die jeweiligen Abklingverläufe der Bins bieten eine gute Möglichkeit zur Bewertung des Aushärteverhaltens von Klebstoffen. Durch die Wahl der Bins ist zudem eine andere Gewichtung verschiedener T_{2eff} -Zeitbereich möglich. Je nach Anzahl der Echos verändert sich dabei aber auch der Fehlerbereich. Die Wahl der Anzahl und Größe der Bins kann dabei je nach Klebstoff und gewünschten T_{2eff} -Zeiten angepasst werden. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Bins wurden zum besseren Vergleich aller Klebstoffe gleich gewählt.

7.5.4 Echosummen und Echosummenverhältnisse

Auch für Klebstoffe bietet sich die Verwendung der Echosumme als Alternative zum bi-exponentiellen Fit an, da darin die Information über T_{2eff} -Zeiten und zugehörige Amplituden enthalten sind. Die Handhabung (Summenbildung) ist aber deutlich einfacher, sogar im Vergleich zum Binning (Mittelwert und Standardabweichung). Zu Vergleichszwecken ist auch hier eine Normierung auf den Maximalwert des flüssigen Zustands und die Verwendung der gleichen Echoanzahl für alle Zeitpunkte notwendig. Bei der Wahl der Anzahl der Echos ist oftmals ein Kompromiss notwendig.

Einerseits ist es sinnvoll die komplette Relaxationskurve des flüssigen Zustandes zu erfassen, um die Informationen von langen T_{2eff} -Zeiten ebenfalls zu berücksichtigen. Andererseits erhöht sich mit steigender Echoanzahl auch der Anteil des Rauschens im ausgehärteten Zustand. Die nachfolgenden Betrachtungen erfolgten mit 128 Echos, welche für die verwendeten Klebstoffe einen guten Kompromiss der beiden genannten Punkte darstellen.

Die normierten Echosummen können auch in eine „NMR-Aushärtung“ nach Gl. (7.1) umgerechnet werden:

$$G_{A,NMR} = 1 - \int_0^{t_1} \frac{A(t)}{A(0)} dt . \quad (7.1)$$

Bei dieser für Klebstoffanwender ggf. etwas intuitiveren Form der Darstellung wird der Verlauf der normierten Echosummen gespiegelt, sodass die maximale Aushärtung den Wert 1 besitzt. Für die vergleichenden Betrachtungen mit Fokus auf uNMR werden im Weiteren nur die normierten Echosummen gezeigt. Der Vollständigkeit halber sind die entsprechenden Aushärtungen jeweils im Anhang enthalten.

Ebenso können wieder die Verhältnisse bestimmter Echosummen betrachtet werden, je nach gewünschter Gewichtung bestimmter T_{2eff} -Zeitbereichen. Im Rahmen der Untersuchungen der Klebstoffe wurde das Verhältnis der Summen ersten 32 Echos und von 128 Echos verwendet. Als Orientierung für die Wahl der jeweiligen Echosummen der Klebstoffe diente die Anzahl der Echos mit Signalamplituden über dem Rauschniveau im flüssigen (128 Echos) und im ausgehärteten Zustand (32 Echos). Hier wurde zu Vergleichszwecken ebenfalls für alle Klebstoffe die gleiche Kombination von Echosummen verwendet. Die etwas anders berechnete Gewichtungsfunktion, die allerdings ähnliche Verläufe aufweist, ist jeweils im Anhang zu finden.

In Abbildung 7.33 ist der zeitliche Verlauf der normierten Echosumme des Klebstoffs DELO-DUOPOX 03 rapid während der Aushärtung bei RT gezeigt. Das zugehörige Echosummenverhältnis ist in Abbildung 7.34 gegeben. Die berechnete Aushärtung und die Gewichtungswerte sind Abbildung D.1 bzw. Abbildung D.2 in Anhang D dargestellt.

Die Echosummen zeigen bis etwa 7 min ein Abklingen zum Rauschlevel hin. Gleichermaßen steigt das Echosummenverhältnis bis zu diesem Zeitpunkt. Damit sind die kurzen T_{2eff} -Zeiten vollständig dominant und das Material aus Sicht der NMR bereits vor dem Zeitpunkt der Handfestigkeit laut Datenblatt von 11 min ausgehärtet. Wie bereits bei den Amplitudenverhältnissen der Fits schwanken auch hier die Werte der Echoverhältnisse nach dem Zeitpunkt der Aushärtung sehr stark. Dies liegt am rauschbehafteten niedrigen Restsignal. Die normierten Echosummen und Echosummenverhältnisse liefern aber für den Verlauf der Aushärtung gut reproduzierbare Ergebnisse.

In Abbildung 7.35 und Abbildung 7.36 sind die Zeitverläufe der normierten Echosummen und Echosummenverhältnisse für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665 dargestellt. Im Anhang D befinden sich die zugehörige Aushärtung (vgl. Abbildung D.3) und Gewichtung (vgl. Abbildung D.3).

Die Echosummen sinken steil bis zu einem Zeitpunkt von etwa 2 h und verlaufen danach auf einem Plateau bei einem Wert von 0,2 weiter. Dies ist ein Indiz für eine

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

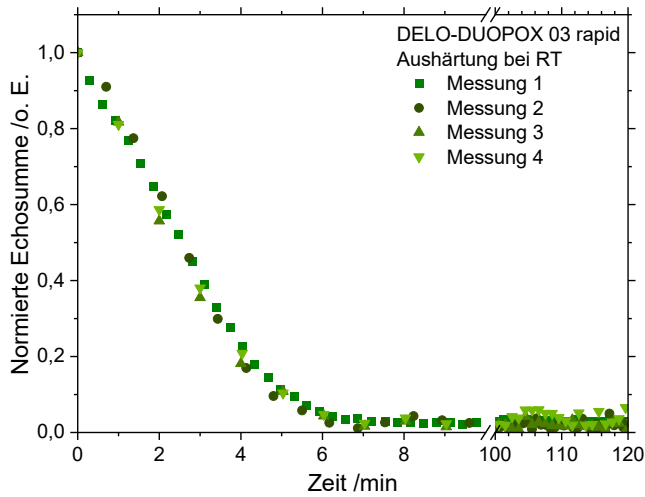


Abbildung 7.33: Zeitlicher Verlauf der normierten Echosummen der ersten 128 Echos für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid.

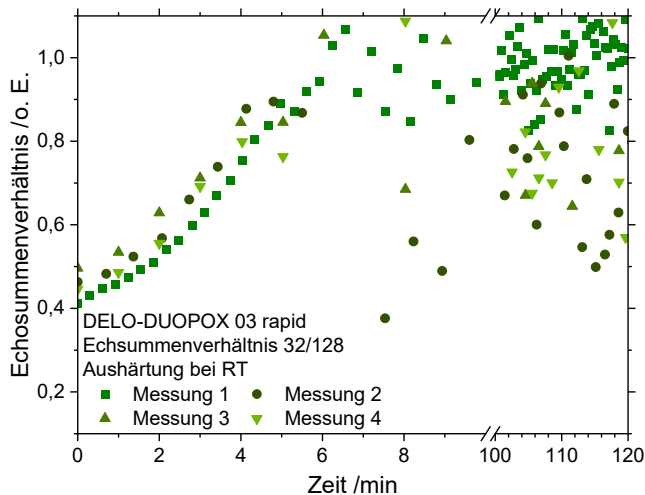


Abbildung 7.34: Zeitlicher Verlauf der Echosummenverhältnisse der ersten 32 Echos und aller 128 Echos für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid.

nicht vollständige Aushärtung oder Materialbestandteile mit längeren T_{2eff} -Zeiten, welche nicht an der Vernetzungsreaktion teilnehmen. Einen ebenso interessanten Verlauf zeigen die Echosummenverhältnisse. Diese steigen bis zum Zeitpunkt von 1 h steil an und fallen danach ebenso steil bis zu einem Zeitpunkt von 3 h (etwa Zeitpunkt der Handfestigkeit nach Datenblatt) wieder ab und verbleiben auf dem Niveau von 0,4. Dies entspricht einem höheren Anteil von Echobereichen mit längeren T_{2eff} -Zeiten und bestätigt damit die Filtergebnisse von $T_{2eff,lang}$. Die Ursache für die Signalbestandteile (nicht ausgehärtete Restmonomere, nicht an Reaktion teilnehmende Materialbestandteile etc.) mit längeren T_{2eff} -Zeiten konnten im Rahmen dieser

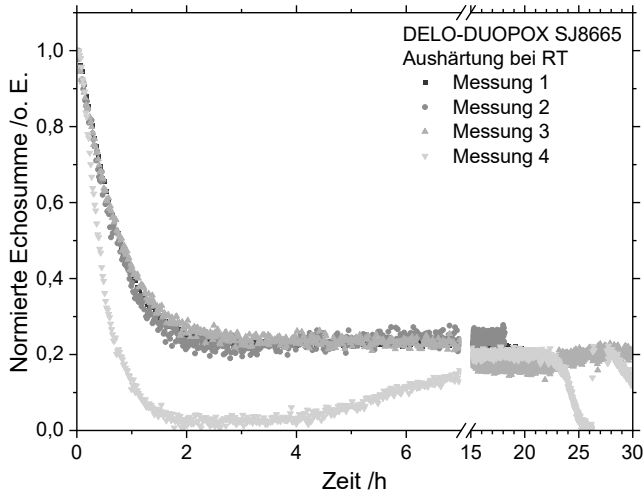


Abbildung 7.35: Zeitlicher Verlauf der normierten Echosummen der ersten 128 Echos für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.

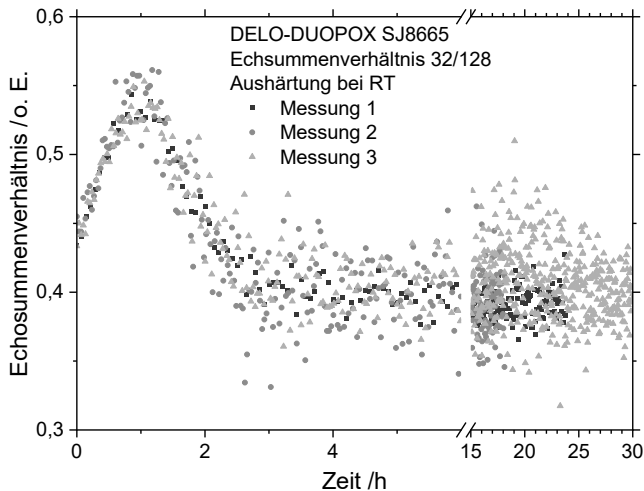


Abbildung 7.36: Zeitlicher Verlauf der Echosummenverhältnisse der ersten 32 Echos und aller 128 Echos für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.

Arbeit nicht final geklärt werden. Jedoch zeigt sich, dass die Echosummen den bei den Fits nur andeutungsweise erkennbaren Effekt sehr gut reproduzierbar auflösen können.

Die zusätzlich bei den Echosummen dargestellte Messung 4 zeigt aber auch die Empfindlichkeit des uNMR-Systems bzgl. der Position des sensitiven Volumens. Die Signalwerte liegen über den kompletten Zeitraum der Messung unterhalb derer der anderen Messungen (trotz Material gleicher Charge) und erreichen auch das Nullniveau. Danach zeigt sich wieder ein Anstieg hin zum gemeinsamen Endniveau aller Messungen bei 0,2. Die wahrscheinliche Erklärung hierfür ist, dass die Klebschicht

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

nur teilweise oder gar nicht im sensitiven Volumen platziert war, da sich dieses durch eine Temperaturveränderung der Magnete bewegt hat. Zu einem späteren Zeitpunkt hat es sich wieder zurück in die Region der Klebschicht bewegt.

Die zeitlichen Verläufe der normierten Echosummen und Echosummenverhältnisse des Klebstoffs DELO-DUOPOX AD840 sind in Abbildung 7.37 bzw. Abbildung 7.38 enthalten. Die Aushärtung und Gewichtung befinden sich in Abbildung D.5 und Abbildung D.6 im Anhang D.

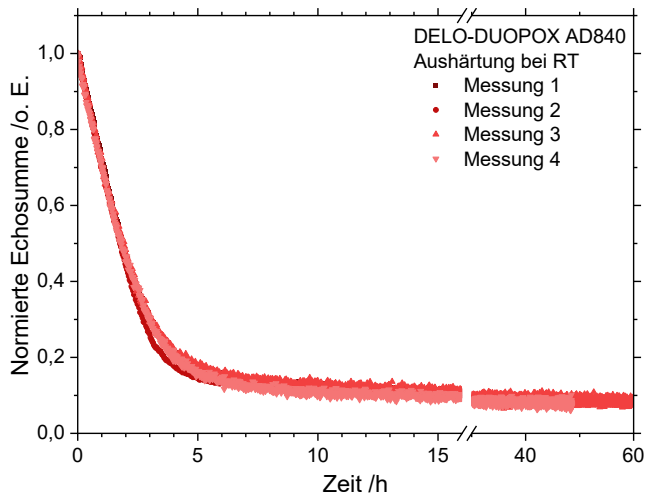


Abbildung 7.37: Zeitlicher Verlauf der normierten Echosummen der ersten 128 Echos für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.

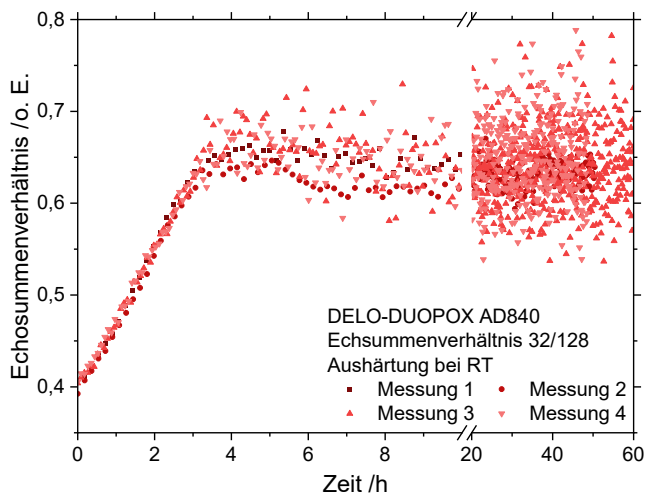


Abbildung 7.38: Zeitlicher Verlauf der Echosummenverhältnisse der ersten 32 Echos und aller 128 Echos für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.

Die normierten Echosummen klingen bei diesem 2K-EP-Harz-Klebstoff zunächst steil ab bis zu einem Zeitpunkt von etwa 5 h (etwas mehr als die Hälfte der Handfestigkeitszeit) und sinken danach über lange Zeit weiter bis zu einem Endwert bei etwa 0,1. Die Echosummenverhältnisse steigen bis etwa 4 h an und schwanken danach um den Bereich von ca. 0,65. Bei Messung 1 und 2 ist zudem ebenfalls ein leichtes Absinken der Echosumme zu erkennen. Hierbei handelt es sich ggf. um den gleichen Effekt wie bei DELO-DUOPOX SJ8665, nur in abgeschwächter Form. Die Ergebnisse sind auch für diesen Klebstoff im Zeitbereich der Aushärtung sehr gut reproduzierbar. Im ausgehärteten Zustand wird das Rauschen der Echosummenverhältnisse wieder größer.

In Abbildung 7.39 und Abbildung 7.40 sind die normierten Echosumme und Echosummenverhältnisse während der Aushärtung des Klebstoffs DELO-PUR 9895 bei RT gezeigt. Im Anhang D sind zudem die Aushärtung (vgl. Abbildung D.7) und Gewichtung (vgl. Abbildung D.8) dargestellt.

Im Gegensatz zu den gezeigten 2K-EP-Harz-Klebstoffen sind die Ergebnisse hier eher in zwei Gruppen, Messung 1 und 2 sowie 3 und 4, getrennt. Die verwendeten Messparameter haben somit einen messbaren Einfluss. Auch die Streuung der ersten beiden Messungen ist selbst im Bereich mit geringeren Signalen deutlich geringer. Alle Messungen zeigen aber einen vergleichbaren Verlauf mit einem steilen Abklingen bis etwa 2 – 3 h und einem nachfolgend flacheren Absinken des Signals über lange Zeit. Ein ähnlicher Trend zeigt sich bei den Echosummenverhältnissen im starken Anstieg bis zum gleichen Zeitraum und der danach geringeren Zunahme des Wertes über die komplette Messdauer.

Bei etwa 50 h zeigt sich in beiden Darstellungen, wie das sensitive Volumen temperaturbedingt aus der Klebschicht und wieder zurück in diese wandert.

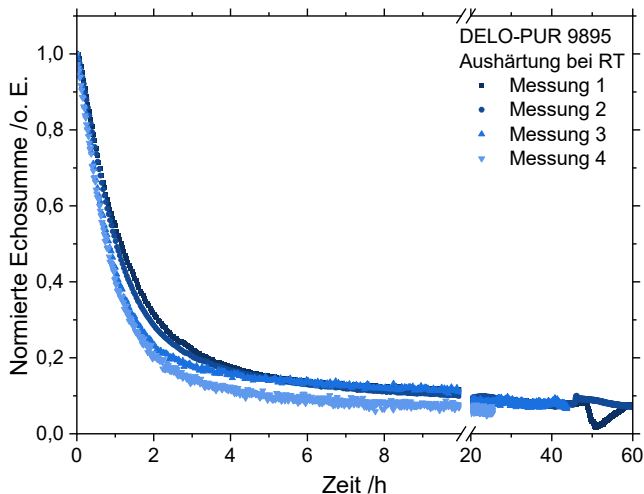


Abbildung 7.39: Zeitlicher Verlauf der normierten Echosummen der ersten 128 Echos für den Klebstoff DELO-PUR 9895.

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

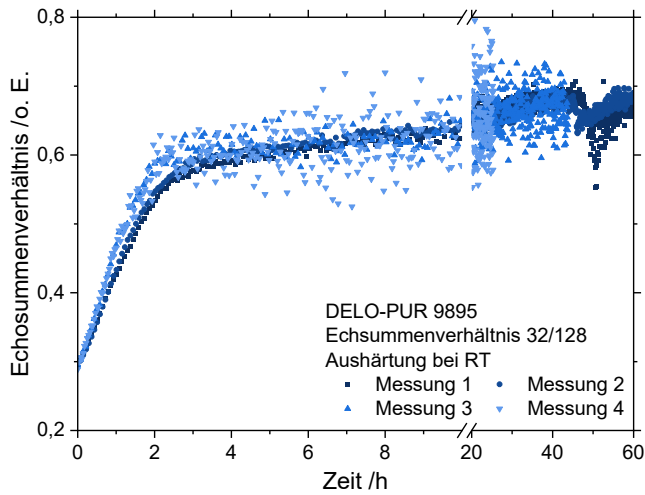


Abbildung 7.40: Zeitlicher Verlauf der Echosummenverhältnisse der ersten 32 Echos und aller 128 Echos für den Klebstoff DELO-PUR 9895.

Die zeitlichen Verläufe der normierten Echosumme und des Echosummenverhältnisses bei den Versuchen mit dem lichthärtenden Klebstoff DELO-PHOTOBOND AD491 sind in Abbildung 7.41 und Abbildung 7.42 enthalten. Die zugehörige Aushärtung und Gewichtung sind in Abbildung D.9 bzw. Abbildung D.10 im Anhang D gezeigt.

Die Wahl der richtigen Messparameter, um den Aushärteverlauf nach Belichtung des Klebstoffs zu erfassen, stellt eine gewisse Herausforderung dar. Eine Möglichkeit besteht darin, die Anzahl der Scans zu reduzieren. Dies hat jedoch, wie bereits

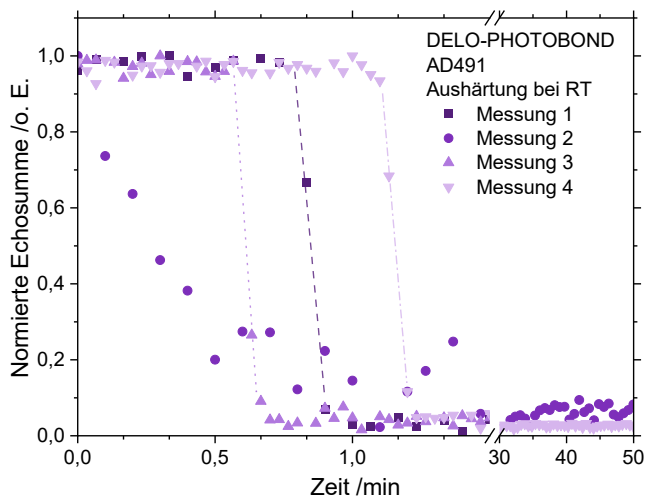


Abbildung 7.41: Zeitlicher Verlauf der normierten Echosummen der ersten 128 Echos für den Klebstoff DELO-PHOTOBOND AD491. Die jeweiligen Linien deuten den Zeitpunkt der Belichtung an.

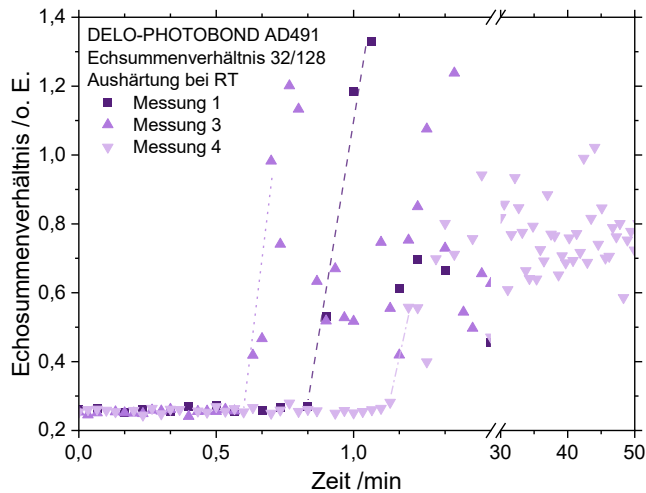


Abbildung 7.42: Zeitlicher Verlauf der Echosummenverhältnisse der ersten 32 Echos und aller 128 Echos für den Klebstoff DELO-PHOTOBOND AD491. Die jeweiligen Linien deuten den Zeitpunkt der Belichtung an.

gezeigt, deutlich größere Signalschwankungen zur Folge. Als weitere Option kann die Wiederholzeit reduziert werden. Dadurch wird aber auch je nach Wert im Vergleich zur T_1 -Zeit das gemessene Signal deutlich geringer. Zudem kann das Ergebnis durch eine stärkere Gewichtung von Komponenten mit kurzen T_1 -Zeiten verzerrt werden. Die Messungen 1, 3 und 4 verwenden ähnliche Parameter, bei denen lediglich ein Messpunkt im Zeitbereich der stattfindenden Aushärtung erfasst werden konnte. Durch die angedeutete Verbindung des letzten Messpunkts im flüssigen mit dem ersten Messpunkt im ausgehärteten Zustand mit Hilfslinien kann die Aushärtung veranschaulicht werden. Da diese einen vergleichbaren Verlauf zeigen, kann von einer guten Reproduzierbarkeit der Messungen (bei gleichem Parametersatz) ausgegangen werden.

Die Echosummenverhältnisse zeichnen sich durch ein Grundniveau bei etwa 0,25 aus. Nach Belichtung schwankt der Wert um beliebig höhere Werte. Dies liegt v. a. daran, dass im ausgehärteten Zustand keine Echos mit Signalen oberhalb des Rauschniveaus mehr gemessen werden können.

In Messung 2 wurde bei gleichen CPMG-Parametern eine kürzere Belichtungszeit für den Klebstoff verwendet. Es ist direkt zu erkennen, dass der Klebstoff etwas verlangsamt und nicht mehr vollständig aushärtet.

Die normierte Echosumme und das Echosummenverhältnis eignen sich zur Beschreibung der Aushärtung von lichterhärtenden Klebstoffen. Allerdings ist die gezielte Betrachtung der Bereiche mit kurzen und langen T_{2eff} -Zeiten nicht mehr ohne Weiteres möglich, da die Aushärteverläufe je nach Parametereinstellung nur wenige Messpunkte aufweisen. Auch die in Abschnitt 5 gezeigte leichte Erwärmung des Klebstoffs bei der Reaktion, welche sich in einem höheren Messsignal äußern sollte, konnte im Rahmen der Untersuchungen nicht aufgelöst werden.

Abbildung 7.43 und Abbildung 7.44 zeigen die Zeitverläufe der normierten Echosummen und Echosummenverhältnisse für den Klebstoff DELO-KATIOBOND 4594.

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

Im Anhang D sind zudem die Aushärtung (vgl. Abbildung D.11) und Gewichtung (vgl. Abbildung D.12).

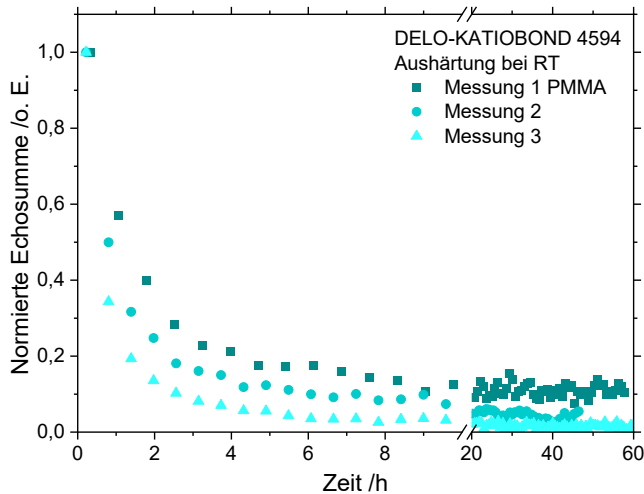


Abbildung 7.43: Zeitlicher Verlauf der normierten Echosummen der ersten 128 Echos für den Klebstoff DELO-KATIOBOND 4594.

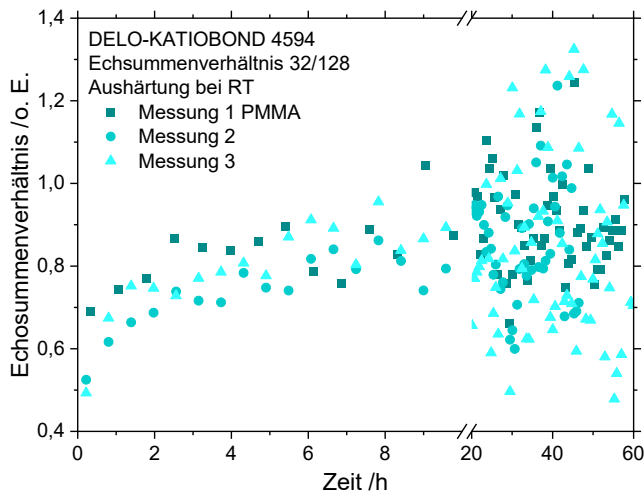


Abbildung 7.44: Zeitlicher Verlauf der Echosummenverhältnisse der ersten 32 Echos und aller 128 Echos für den Klebstoff DELO-KATIOBOND 4594.

Hier zeigen sich für die jeweiligen Messungen sehr gleichförmige Kurvenläufe, welche allerdings zueinander verschoben sind und somit unterschiedliche Endniveaus aufweisen. Einem steilen Abfallen des Wertes bis etwa 3 h folgt ein flacherer Verlauf bis hin zur finalen Aushärtung nach über 20 h. Ein vergleichbares Verhalten zeigen auch die Echosummenverhältnisse. Der Versatz ist auch hier ebenfalls enthalten. Ein Grund könnte eine unterschiedliche Reaktionskinetik aufgrund ungleicher

Belichtung bei den Messungen sein. Auch der höhere Restsignalanteil über dem Nullniveau deutet dies an. Wie bereits bei den anderen Klebstoffen ist das Rauschen der Echosummenverhältnisse im ausgehärteten Zustand sehr groß.

Insgesamt stellt die Verwendung von Echosummen und Echosummenverhältnissen eine gut reproduzierbare Möglichkeit zur Aushärteüberwachung von Klebstoffen dar. Insbesondere bei der Verwendung im Zusammenhang mit der uNMR und geringen Signalen sind im Vergleich zum Fitten der Daten deutlich glattere Kurvenverläufe möglich. Durch das Normieren der Echosummen auf den höchsten Echosummenwert zu Beginn der Messung können Signalschwankungen aufgrund unterschiedlicher Materialmengen und Probertemperaturen nahezu komplett ausgeglichen werden. Eine definierte Probekörpergeometrie – wie sie im Rahmen dieser Arbeit verwendete wurde – beeinflusst dies ebenfalls positiv. Durch die Wahl der betrachteten Echosummen kann zudem eine unterschiedliche Gewichtung auf bestimmte Zeitbereiche von T_{2eff} gelegt werden. So ist teilweise auch ein Rückschluss auf verschiedene Materialbestandteile mit unterschiedlichen T_{2eff} -Zeiten möglich.

Zudem ermöglicht die Berechnung von Echosummen auch eine Auswertung von CPMG-Relaxationskurven mit geringerer Signalqualität, bei denen Multiparameter-Fits nur mit erhöhtem Aufwand möglich sind.

Um die Ergebnisqualität bei der Anwendung mit manchen Klebstoffen zu verbessern, kann das SNR der Messung durch mehr Scans erhöht werden. Zudem ist auch eine Kombination von Binning und Echosummen denkbar, indem vor der Summenberechnung jeweils über eine bestimmte Zahl sukzessiver Echos gemittelt wird.

7.5.5 Profilmessungen

Die Möglichkeit mit dem uNMR-System Profilmessungen durchzuführen bietet sich auch für Klebeverbindungen an. Dabei wird der Magnetmesskopf mit dem Lift zu bestimmten Positionen unterhalb der oben aufgelegten Proben gebracht, d. h. das sensitive Volumen wird bewegt. Bei dieser Messvariante ist zu beachten, dass die Grenzflächen zwischen Substrat und Klebstoff nicht scharf getrennt werden können. Wenn beginnend in einer Klebschicht zum Substrat hin gemessen wird, ergeben sich lineare Trends, da der Anteil an signalgebendem Klebstoff im sensitiven Volumen sukzessive abnimmt bis dieses komplett im Substrat ist.

Dies wird exemplarisch mit der Profilmessung einer Klebeverbindung mit Glassubstraten (kein NMR-Signal) und dem Klebstoff DELO-PUR 9895 in Abbildung 7.45 demonstriert. Die Höhe des sensitiven Volumens wurde mit dem Aufnahme Fenster auf 50 μm eingestellt und die Schrittweite des Lifts betrug 20 μm .

Die Profilmessung eignet sich sehr gut zum Auffinden der Position des sensitiven Volumens vor oder während einer Messung. In der dargestellten Profilmessung ist zu erkennen, wie sich der Bereich des maximalen Signals (sensitives Volumen vollständig in der Klebschicht) mit der Zeit relativ zur ursprünglichen Position um etwa 50 μm verschoben hat.

Im Rahmen mehrerer Messungen zeigte sich, dass eine Veränderung der RT (und mit der Zeit auch der Magnettemperatur) um 3 K eine Verschiebung des sensitiven

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

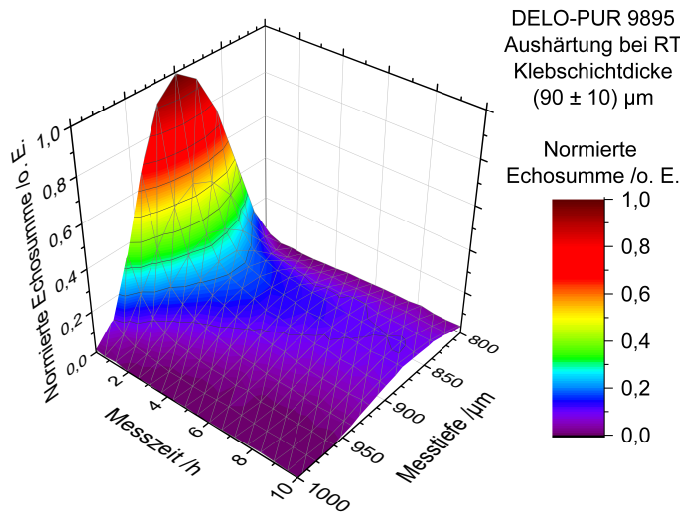


Abbildung 7.45: Dreidimensionale Darstellung der normierten Echosumme von einer Profilmessung an einer Klebeverbindung Glas/Glas mit dem Klebstoff DELO-PUR 9895.

Volumens von ca. 200 µm zu Folge hatte – je nach Veränderung der Temperatur auch in unterschiedliche Richtungen.

Die Klebstoffe waren erwartungsgemäß sowohl im flüssigen als auch im ausgehärteten Zustand deutlich von Glas zu unterscheiden. Bei PC und PMMA war die Unterscheidung nur noch für die Klebstoffe möglich, welche bei den normierten Echosummen Restwerte von 0,1 und höher aufwiesen. Grundsätzlich ist es bei diesem Verfahren wichtig, dass die Substrate vollständig plan sind, um Messverfälschungen zu verhindern. Mit einem angepassten Messprogramm in der Software Prospa, welche die Magnettemperatur mitberücksichtigt, könnte der Lift stets die Verschiebung des sensitiven Volumens ausgleichen.

7.6 Modelle zur Überwachung und Vorhersage des Aushärtegrades

7.6.1 uNMR-Aushärtemodell auf Basis von Echosummen

Aufgrund der Ähnlichkeit mit den gemessenen Verläufen der Referenzverfahren und der guten Reproduzierbarkeit wurden die normierten Echosummen (bzw. die Aushärtung) für die Bildung eines Aushärtemodells für die Klebstoffe verwendet. Dieses sollte in der Lage sein, den zeitlichen Verlauf der Klebstoffaushärtung vollständig abzubilden und auch stichprobenartigen Messungen einen Aushärtezustand zuzuordnen.

7.6 Modelle zur Überwachung und Vorhersage des Aushärtegrades

Als eine hierfür geeignete Funktion erwies sich die von Kelley et al. [54] für T_{2eff} -Fits bei der Aushärteüberwachung von EP-Harzen eingesetzte Weibull-Funktion. Diese wurde für Echosummen S modifiziert und ist in Gl. (7.2) dargestellt:

$$S(t) = S_0 + S_1 e^{-(K t)^p} . \quad (7.2)$$

Als Fitparameter dienen neben dem Achsenabschnitt S_0 und dem Echosummenwert S_1 der Kinetikfaktor K zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit des Klebstoffs und der Weibull-Faktor p .

Nachfolgend sind Ergebnisse der Fits für die 2K-EP-Harz-Klebstoffe DELO-DUOPOX 03 rapid (vgl. Abbildung 7.46), DELO-DUOPOX SJ8665 (vgl. Abbildung 7.47), DELO-DUOPOX AD840 (vgl. Abbildung 7.48), den 2K-PUR-Klebstoff DELO-PUR 9895 (vgl. Abbildung 7.49), den lighthärtenden DELO-PHOTOBOND AD491 (vgl. Abbildung 7.50) sowie den lichtaktivierbaren und kationisch härtenden DELO-KATIOBOND 4594 (vgl. Abbildung 7.51) dargestellt. Für die 2K-Klebstoffe wurde ein Mittelfit über alle Messungen durchgeführt. Bei den 1K-Systemen wurden die Messungen aufgrund unterschiedlicher Einschaltzeitpunkte und Verläufe einzeln gefittet.

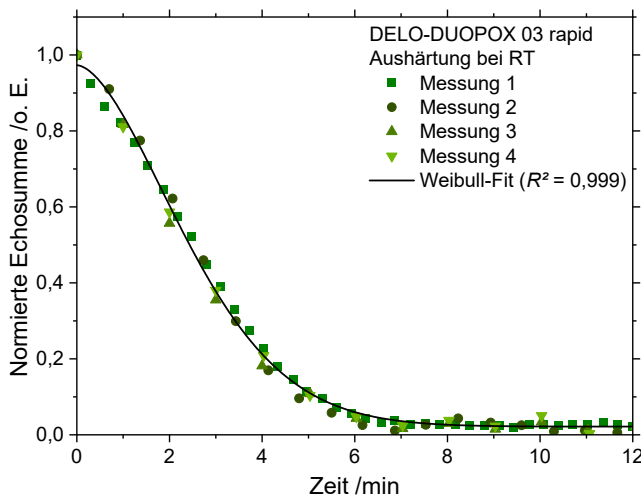


Abbildung 7.46: Auf Weibull-Fit der normierten Echosumme basierendes Aushärtungsmodell für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid.

Die Fitparameter sind im Anhang E in Tabelle E.2 für die schnell härtenden und in Tabelle E.3 für die langsam härtenden Klebstoffe enthalten.

Die verwendete Weibull-Funktion liefert für alle Klebstoffe sehr gute Fitergebnisse. Der relative Fehler der Fitmodelle wurde auf Basis der Fehler der Fitparameter und zusätzlicher Unsicherheiten für die 2K-Klebstoffe auf 5 % geschätzt. Da die Werte der 1K-Klebstoffe deutlich stärker schwanken, wurde hierfür eine Unsicherheit von 15 % angenommen.

Die gefitteten Kinetikfaktoren K ergeben bezogen auf die bekannte Kinetik der Klebstoffe sinnvolle Werte. Diese sind in Abbildung 7.52 in logarithmischer Darstellung gezeigt.

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

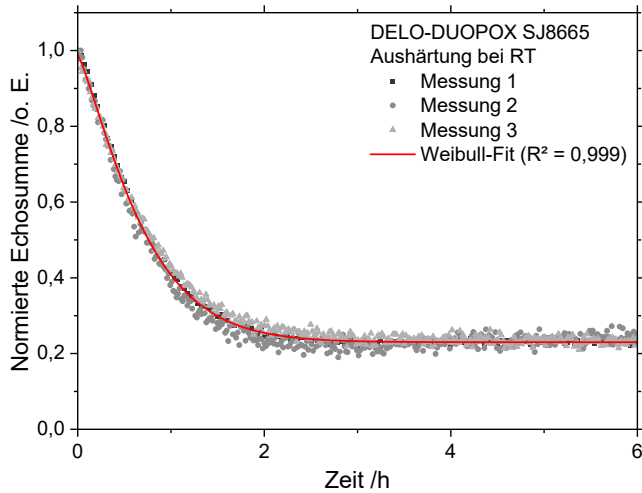


Abbildung 7.47: Auf Weibull-Fit der normierten Echosumme basierendes Aushärtungsmodell für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.

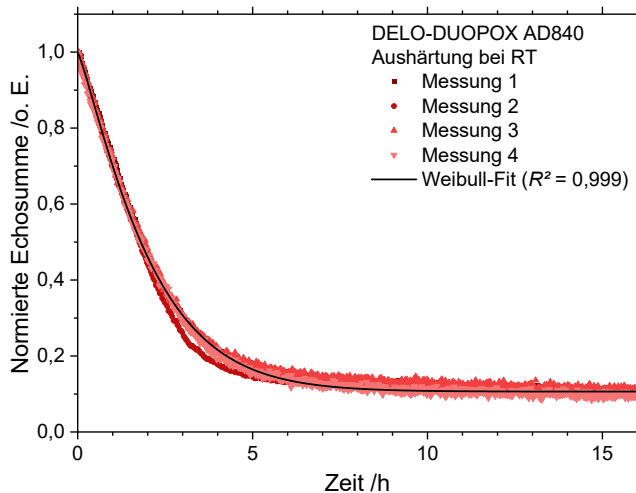


Abbildung 7.48: Auf Weibull-Fit der normierten Echosumme basierendes Aushärtungsmodell für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.

Der lichterhärtende Klebstoff DELO-PHOTOBOND AD491 besitzt den höchsten Wert. Danach folgt der reaktive DELO-DUOPOX 03 rapid. Auch die Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665, DELO-PUR 9895 und DELO-DUOPOX AD840 sind gemessen an den Handfestigkeitszeiten in der richtigen Reihenfolge. Für den Klebstoff DELO-KATIOBOND 4594 fehlt ein entsprechender Vergleichswert für die Handfestigkeit im Datenblatt, allerdings schwankt der Wert aufgrund der unterschiedlichen Fits auch sehr stark.

In den nachfolgenden Abschnitten werden Vergleichsmodelle auf Basis der DSC-, Rheometer- und DEA-Messungen der jeweiligen Klebstoffe vorgestellt. Diese sollen

7.6 Modelle zur Überwachung und Vorhersage des Aushärtegrades

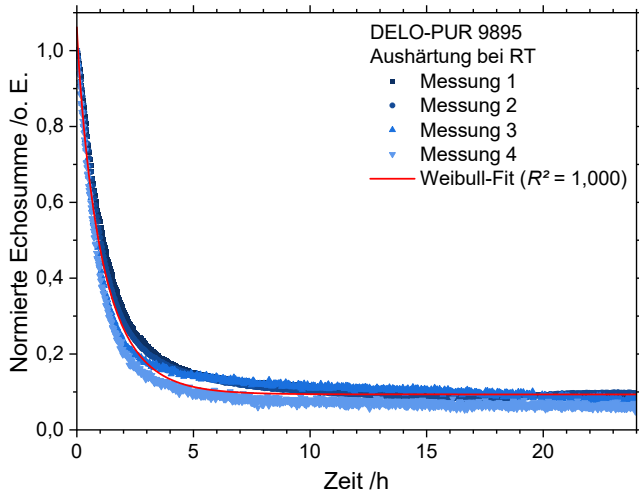


Abbildung 7.49: Auf Weibull-Fit der normierten Echosumme basierendes Aushärtungsmodell für den Klebstoff DELO-PUR 9895.

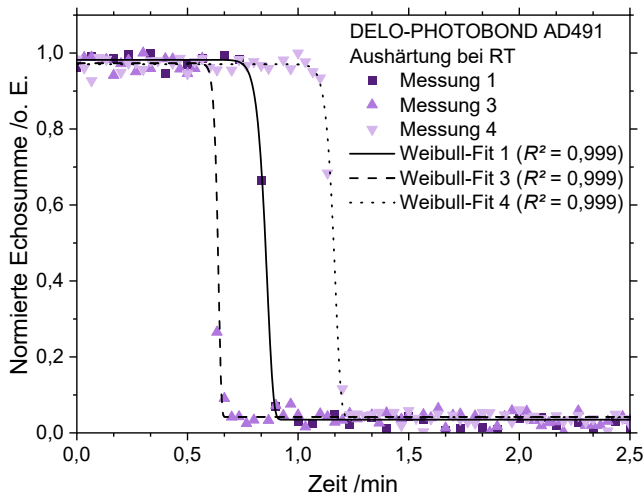


Abbildung 7.50: Auf Weibull-Fit der normierten Echosumme basierendes Aushärtungsmodell für den Klebstoff DELO-PHOTOBOND AD491.

dabei helfen das Potenzial der uNMR im direkten Vergleich mit den jeweiligen Referenzverfahren zu bewerten. Für ein intuitiveres Verständnis wurden die gefitteten Echosummen in eine NMR-Aushärtung nach Gl. (7.1) umgerechnet. In den Korrelationsmodellen werden die Werte der Aushärtung gegen den Wert des jeweiligen Referenzverfahrens zum gleichen Zeitpunkt aufgetragen. Bei allen Modellen ist zu bedenken, dass stets zwei unterschiedliche Probengeometrien miteinander verglichen werden. Durch Anpassung auf eine gleiche Geometrie können die Modelle verbessert werden.

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

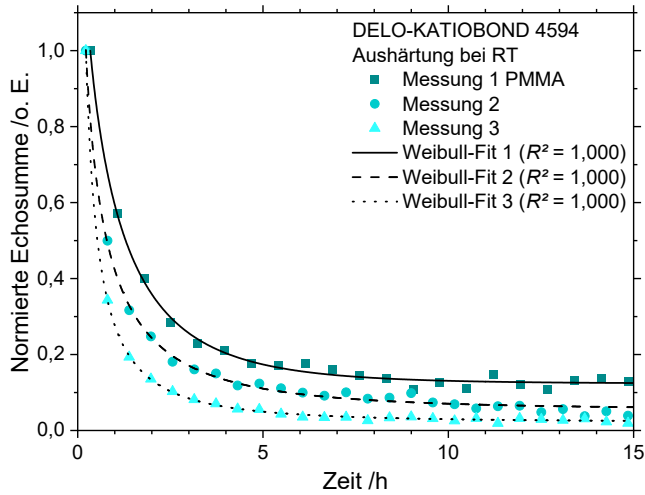


Abbildung 7.51: Auf Weibull-Fit der normierten Echosumme basierendes Aushärtungsmodell für den Klebstoff DELO-KATIOBOND 4594.

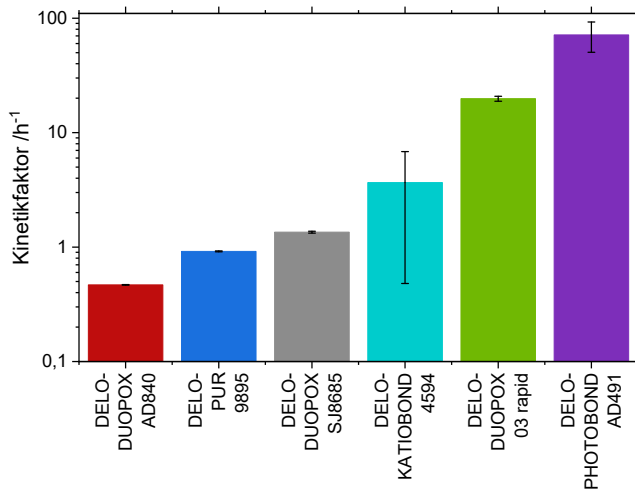


Abbildung 7.52: Aus den Fits bestimmte Kinetikfaktoren der verschiedenen Klebstoffe.

Aufgrund der geringen Menge an Datenpunkten des Klebstoffs DELO-KATIOBOND 4594 im Anfangsbereich der Aushärtung wurde dieser nicht für die weitere Modellerstellung berücksichtigt.

Ebenso wurde auf eine Modellerstellung auf Basis der Ergebnisse von Zugscherprüfung und CAT aufgrund der größtenteils nicht ausreichenden Adhäsion der Klebstoffe an den Substraten verzichtet. Für eine Modellierung nach dem beschriebenen Verfahren sollte ein Kohäsivbruch vorliegen, welcher ggf. durch eine OF-Vorbehandlung mit optimierten Prozessparametern erzielt werden kann.

7.6.2 DSC-basierte Vergleichsmodelle

Als Grundlage für das DSC-Vergleichsmodell wurde die nach Gl. (3.2) berechnete DSC-Aushärtung $G_{A,DSC}$ gegen die aus den Fitwerten ermittelte NMR-Aushärtung aufgetragen.

In Abbildung 7.53 und Abbildung 7.54 sind die Ergebnisse für die in der DSC untersuchten 2K-Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665 und DELO-DUOPX AD840 gezeigt. Die dargestellten Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung aller DSC-Messungen und der geschätzten Unsicherheit der NMR-Aushärtung.

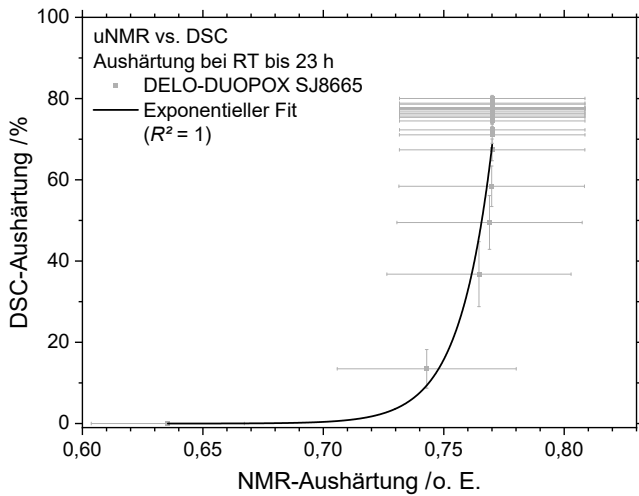


Abbildung 7.53: Vergleichsmodell für NMR- und DSC-Aushärtung für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.

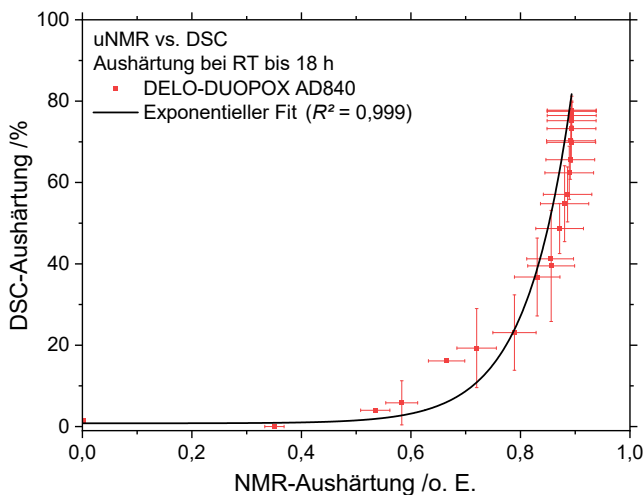


Abbildung 7.54: Vergleichsmodell für NMR- und DSC-Aushärtung für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

Die beiden 2K-EP-Harz-Klebstoffe zeigen zu Beginn einen sehr flachen Verlauf. In diesem Bereich erfasst die uNMR Veränderungen im Material, welche von der DSC vermeintlich nicht gemessen werden. Danach verlaufen die Werte exponentiell bis hin zum Bereich hoher DSC-Aushärtung. Hier erscheint das Material für die uNMR als ausgehärtet, während die DSC noch eine weitere Zunahme zeigt. Die in den vorherigen Abschnitten demonstrierte zu geringe Sensitivität der uNMR für Veränderungen nach Erreichen der Handfestigkeit wird in diesem Vergleich nochmals verdeutlicht. Der beschriebene Zusammenhang der DSC- und NMR-Aushärtung lässt sich mit der exponentiellen Wachstumsfunktion aus Gl. (7.3) annähern:

$$G_{A,DSC} = G_0 + G_1 e^{G_{A,NMR}/k_{DSC,exp}} \quad (7.3)$$

Dabei ist G_0 der Achsenabschnitt, G_1 eine Fit-Amplitude und $k_{DSC,exp}$ der entsprechende Korrelationsfaktor. Die Fitparameter sind in Tabelle E.4 in Anhang E enthalten.

Aufgrund der großen Unsicherheit der uNMR-Messungen im Falle von DELO-DUOPOX SJ8665 ist eine quantitative Vorhersage der DSC-Aushärtung über die NMR-Aushärtung allerdings kaum möglich ist. Für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840 sollte dies in einem weiten Bereich funktionieren. Erst im Bereich einer Aushärtung die über die Handfestigkeit hinaus verläuft, ist die NMR-Aushärtung aufgrund der zu geringen Sensitivität nur noch eingeschränkt nutzbar.

In Abbildung 7.55 ist der Vergleich der beiden Aushärtungen für DELO-PUR 9895 dargestellt.

Bei diesem 2K-PUR-Klebstoff ist kein exponentieller Zusammenhang erkennbar. In diesem Fall kann für die Beschreibung der von DSC-Aushärtung mit Hilfe der

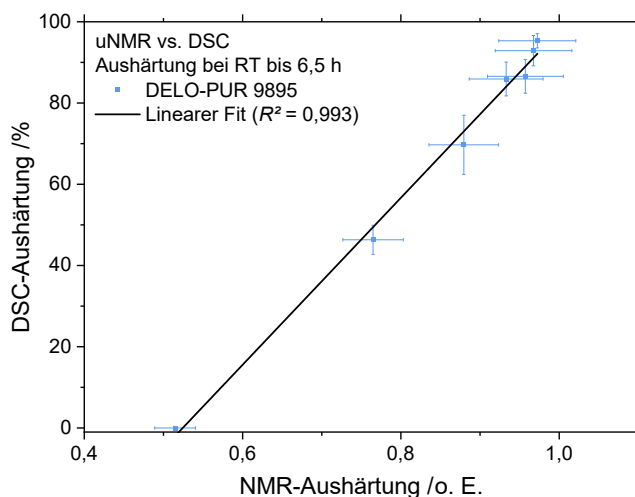


Abbildung 7.55: Vergleichsmodell für NMR- und DSC-Aushärtung für den Klebstoff DELO-PUR 9895.

NMR-Aushärtung die in Gl. (7.4) gegebene lineare Funktion mit Achsenabschnitt G_0 und Steigung bzw. Korrelationsfaktor $k_{DSC,lin}$ verwendet werden:

$$G_{A,DSC} = G_0 + k_{DSC,lin} G_{A,NMR} . \quad (7.4)$$

Allerdings sollte beachtet werden, dass für diesen Klebstoff im Vergleich zu den beiden 2K-EP-Harz-Typen verhältnismäßig wenig Datenpunkte vorlagen. Die verwendeten Fitparameter sind ebenfalls in Tabelle E.4 in Anhang E aufgeführt.

Die DSC-basierten Vergleichsmodelle zeigen, dass die uNMR in den Bereichen niedriger Aushärtung teilweise Vorteile gegenüber der DSC hat. Allerdings werden auch Schwächen dieses ZfP-Verfahrens in den Bereichen hoher Vernetzung aufgrund zu geringer Sensitivität offenbart. Für eine gute Modellierung sind zudem mehr als die hier verwendeten Datenpunkte (eine Messung pro Stunde) erforderlich. Weiterhin hängt die Qualität des Modells auch davon ab, wie reproduzierbar die DSC-Messungen durchgeführt und ausgewertet werden können. Die uNMR bietet sich aber bei Vorliegen eines geeigneten Modells je nach gewünschtem Einsatzzweck als zerstörungsfreie Ergänzung oder Alternative zu DSC-Messungen an.

7.6.3 Rheologiebasierte Vergleichsmodelle

Für die auf den rheologischen Messungen basierenden Vergleichsmodelle wurden die komplexe Viskosität η^* und NMR-Aushärtung verwendet. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den in Abschnitt 7.6.4 folgenden Ergebnissen wurde der dekadische Logarithmus der komplexen Viskosität dargestellt. Die farbigen Fehlerbereiche kennzeichnen die Standardabweichung der verschiedenen Messungen im Platte/Platte-Rheometer und die Unsicherheit der NMR-Aushärtung ist in Form von Fehlerbalken in den Grafiken enthalten. Der Vergleich von komplexer Viskosität und NMR-Aushärtung ist für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid in Abbildung 7.56 gezeigt.

Durch die gewählte Darstellung wirken die bereits bei den Ergebnissen der Rheometer-Messungen (vgl. Abschnitt 7.2) gezeigten Fehlerbereiche dieses schnellhärtenden 2K-EP-Harz-Klebstoffs noch größer. Dennoch lässt sich ein Trend erkennen, der aus zwei Abschnitten besteht. Der steile Anstieg zu Beginn entspricht der Aushärtung bis zur Handfestigkeit und kann durch die exponentielle Funktion in Gl. (7.5) gefittet werden:

$$\lg \eta = (\lg \eta)_0 + (\lg \eta)_1 e^{G_{A,NMR}/k_{Rheo,exp}} . \quad (7.5)$$

$(\lg \eta)_0$ ist hierbei der Achsenabschnitt, $(\lg \eta)_1$ die Fitamplitude und $k_{Rheo,exp}$ der Korrelationsfaktor. Die verwendeten Fitparameter sind in Tabelle E.5 in Anhang E enthalten. Im ersten Teil korrelieren die Ergebnisse von uNMR und Rheometer gut.

Der im zweiten Abschnitt deutlich flachere Anstieg demonstriert, dass die uNMR noch eine weitere Aushärtung misst, während die im Rheometer gemessene Viskosität nur wenig ansteigt. Für die Anpassung des Verlaufs kann in diesem Fall die in Gl. (7.6) gegebene Exponentialfunktion genutzt werden:

$$\lg \eta = (\lg \eta)_0 - (\lg \eta)_1 e^{-k_{Rheo,exp} G_{A,NMR}} . \quad (7.6)$$

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

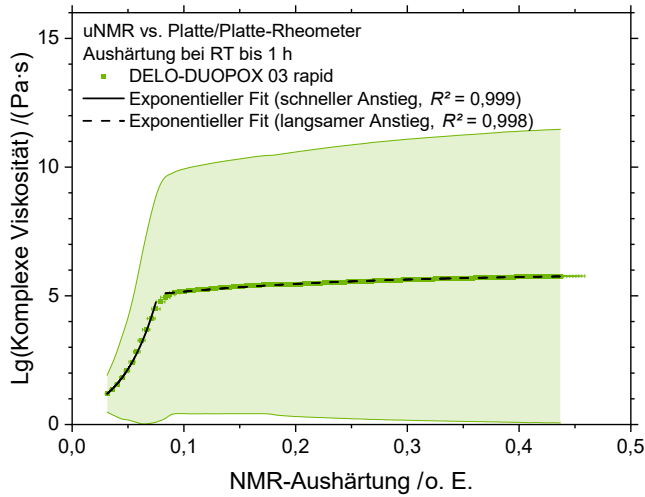


Abbildung 7.56: Vergleichsmodell für NMR-Aushärtung und komplexe Viskosität für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid.

Dabei ist $(\lg \eta)_0$ der obere Grenzwert, $(\lg \eta)_1$ die Fitamplitude und $k_{Rheo,exp}$ der Korrelationsfaktor. In Tabelle E.5 in Anhang E sind die entsprechenden Fitparameter aufgeführt. Da die Schwankungen der Rheometer-Ergebnisse aber sehr groß sind, ist es empfehlenswert dieses Modell in weiterführenden Untersuchungen zu überprüfen.

Nachfolgend sind die Rheometer-Vergleichsmodelle für die Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665 (vgl. Abbildung 7.57), DELO-DUOPOX AD840 (vgl. Abbildung 7.58) sowie DELO-PUR 9895 (vgl. Abbildung 7.59) gezeigt.

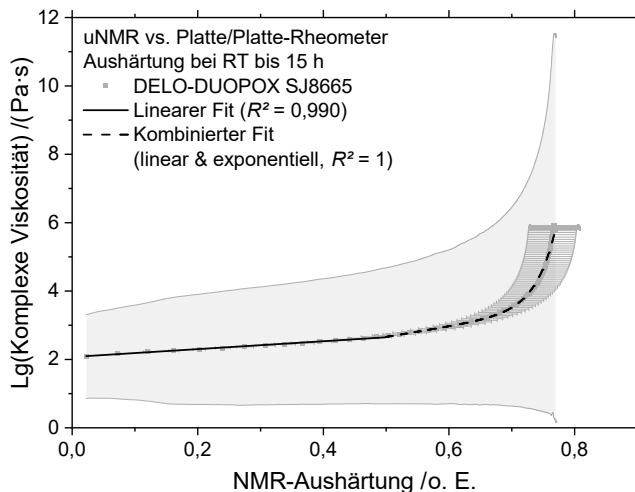


Abbildung 7.57: Vergleichsmodell für NMR-Aushärtung und komplexe Viskosität für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.

7.6 Modelle zur Überwachung und Vorhersage des Aushärtegrades

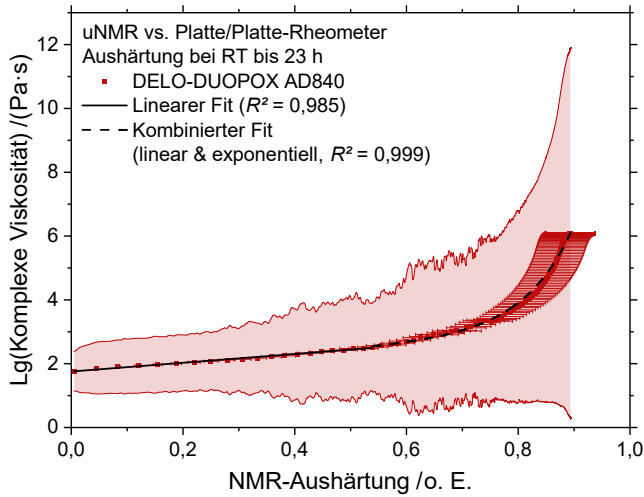


Abbildung 7.58: Vergleichsmodell für NMR-Aushärtung und komplexe Viskosität für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.

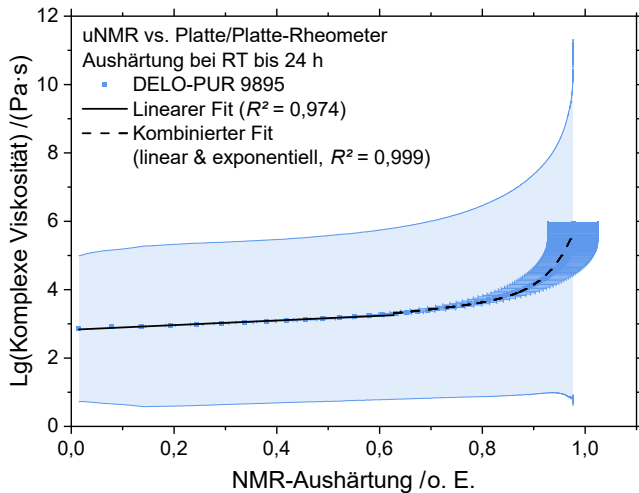


Abbildung 7.59: Vergleichsmodell für NMR-Aushärtung und komplexe Viskosität für den Klebstoff DELO-PUR 9895.

Alle drei Klebstoffe zeigen im Vergleich zu DELO-DUOPOX 03 rapid schmalere Fehlerbereiche. Darüber hinaus ist auch hier jeweils ein zweigeteilter Verlauf erkennbar. Im ersten Abschnitt besteht ein linearer Zusammenhang, welcher mit der in Gl. (7.7) enthaltenen Funktion mit Achsenabschnitt $(\lg \eta)_0$ und Korrelationsfaktor $k_{Rheo,lin}$ angepasst werden kann:

$$\lg \eta = (\lg \eta)_0 + k_{Rheo,lin} G_{A,NMR} . \quad (7.7)$$

Der lineare Zusammenhang verdeutlicht ebenfalls die sehr gute Korrelation der Ergebnisse von uNMR- und Rheometer-Messungen. Tabelle E.5 in Anhang E enthält die jeweiligen Fitparameter.

Im zweiten Abschnitt steigt der dekadische Logarithmus der Viskosität deutlich stärker an als die NMR-Aushärtung. Der lineare Trend wird durch einen zusätzlichen exponentiellen Anteil ergänzt. Dieser Zusammenhang lässt sich durch Gl. (7.8) beschreiben:

$$\lg \eta = (\lg \eta)_0 + k_{Rheo,lin} G_{A,NMR} + (\lg \eta)_1 e^{G_{A,NMR}/k_{Rheo,exp}} . \quad (7.8)$$

Hierbei ist $(\lg \eta)_0$ der Achsenabschnitt, $k_{Rheo,lin}$ der Korrelationsfaktor für den linearen Anteil, $(\lg \eta)_1$ die Fitamplitude und $k_{Rheo,exp}$ der Korrelationsfaktor des exponentiellen Anteils. In Tabelle E.5 in Anhang E sind die jeweiligen Fitparameter aufgeführt.

Grund für den zunehmenden Unterschied der beiden Verfahren ist auch hier sehr wahrscheinlich die nur geringe Sensitivität der uNMR nach Erreichen der Handfestigkeit.

Die Nutzung der Fitparameter des linearen Fits aus dem ersten Abschnitt als feste Parameter für den kombinierten Fit des zweiten Abschnitts lieferte nur mäßig gute Ergebnisse für die Anpassung des exponentiellen Anteils. Einzige Ausnahme war dabei der 2K-EP-Harz-Klebstoff DELO-DUOPOX AD840. Für die anderen Klebstoffe ergibt der Achsenabschnitt ähnliche Werte für beide Bereiche, allerdings ist die Steigung jeweils deutlich unterschiedlich. Dies deutet ggf. darauf hin, dass der zweite Abschnitt neben dem linearen nicht nur einen exponentiellen Anteil enthält.

Für alle untersuchten Klebstoffe ergeben sich aufgrund der großen Menge an Datenpunkten der Rheometer-Messungen sehr gute Modelle, die über große Teile eine gute Vergleichbarkeit zwischen der uNMR und den rheologischen Untersuchungen aufzeigen. Die gute Reproduzierbarkeit beider Messverfahren bis zum Erreichen des Rauschniveaus (uNMR) bzw. des Endplateaus (Rheometer) wirkt sich positiv auf die Vergleichsmodelle aus. In den Bereichen hoher Viskosität werden die Unsicherheiten deutlich größer, da die absolute Unsicherheit der NMR-Aushärtung mit zunehmender Aushärtung größer wird.

Insgesamt bietet sich die uNMR als zerstörungsfreie Alternative zur Messung mit dem Platte/Platte-Rheometer zur Bestimmung der Klebstoffkinetik und Aushärtung (bis zur Handfestigkeit und ggf. Funktionsfestigkeit bei höherer Sensitivität) an.

Zur Überprüfung der Modelle sowie zur Reduzierung der Modellunsicherheiten sind weiterführende Untersuchungen sinnvoll. Dies kann durch die Nutzung von NMR-Benchtop-Systemen mit höherer Sensitivität oder alternativ als kombinierte Messung mit einem Rheo-NMR-System, wie es am KIT entwickelt wurde [143], erfolgen.

7.6.4 DEA-basierte Vergleichsmodelle

Für die DEA-Vergleichsmodelle wurde der dekadische Logarithmus der Ionenviskosität μ gegen die NMR-Aushärtung aufgetragen. Aufgrund der geringeren Standardabweichung

chungen der DEA-Messungen erfolgt die Darstellung des Fehlerbereichs für beide Verfahren mit Fehlerbalken.

Das Vergleichsmodell für den Klebstoffe DELO-DUOPOX 03 rapid ist in Abbildung 7.60 gezeigt.

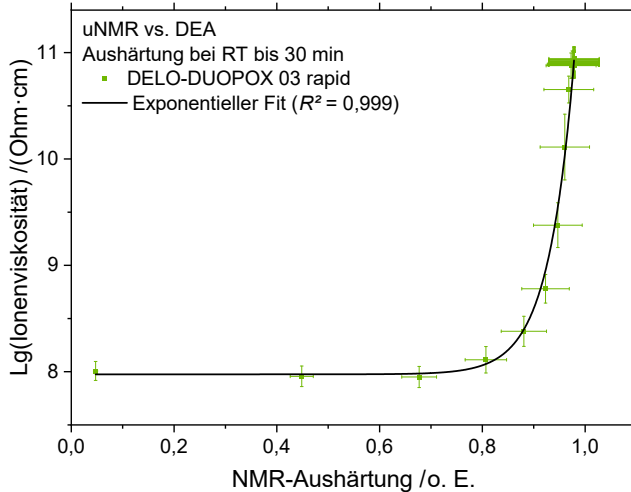


Abbildung 7.60: Vergleichsmodell für NMR-Aushärtung und Ionenviskosität für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid.

Hier ist ein ähnlicher exponentieller Anstieg erkennbar wie er bereits bei den DSC-Vergleichsmodellen der 2K-EP-Harz-Klebstoffen (vgl. Abschnitt 7.6.2) und im ersten Teil des rheologiebasierten Vergleichsmodells von DELO-DUOPOX 03 rapid zu sehen war. Ab einem gewissen Punkt der Aushärtung die zeigen die DEA-Ergebnisse noch einen Anstieg der Ionenviskosität, der in der NMR-Aushärtung kaum noch ersichtlich ist. Ein zweigeteilter Verlauf wie beim rheologiebasierten Modell dieses Klebstoffs konnte nicht beobachtet werden. Für die Annäherung des Kurvenverlaufs kann – analog zum ersten Abschnitt des rheologiebasierten Vergleichsmodells – die in Gl. (7.9) gegebene Exponentialfunktion verwendet werden:

$$\lg \mu = (\lg \mu)_0 + (\lg \mu)_1 e^{G_{A,NMR}/k_{Rheo,exp1}} \quad (7.9)$$

$(\lg \mu)_0$ ist dabei der Achsenabschnitt, $(\lg \mu)_1$ die Fitamplitude und $k_{DEA,exp}$ der Korrelationsfaktor. Tabelle E.6 in Anhang E beinhaltet die jeweiligen Fitparameter.

Die Darstellungen der DEA-Vergleichsmodelle der weiteren 2K-Klebstoffe sind in Abbildung 7.61 für DELO-DUOPOX SJ8665, Abbildung 7.62 für DELO-DUOPOX AD840 und Abbildung 7.63 für DELO-PUR 9895 dargestellt.

Diese Klebstoffe zeigen wie bereits bei den rheologiebasierten Modellen (vgl. Abschnitt 7.6.3) einen zweigeteilten Verlauf mit linearem und kombiniertem (linear und exponentiell) Anstieg. Analog kann auch hier der lineare Anteil durch die Funktion in Gl. (7.10) mit Achsenabschnitt $(\lg \mu)_0$ und Korrelationsfaktor $k_{DEA,lin}$ gefittet werden:

$$\lg \mu = (\lg \mu)_0 + k_{DEA,lin} G_{A,NMR} \quad (7.10)$$

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

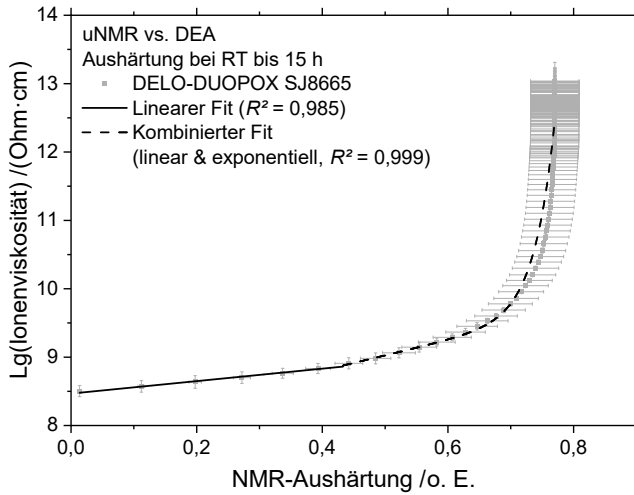


Abbildung 7.61: Vergleichsmodell für NMR-Aushärtung und Ionenviskosität für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.

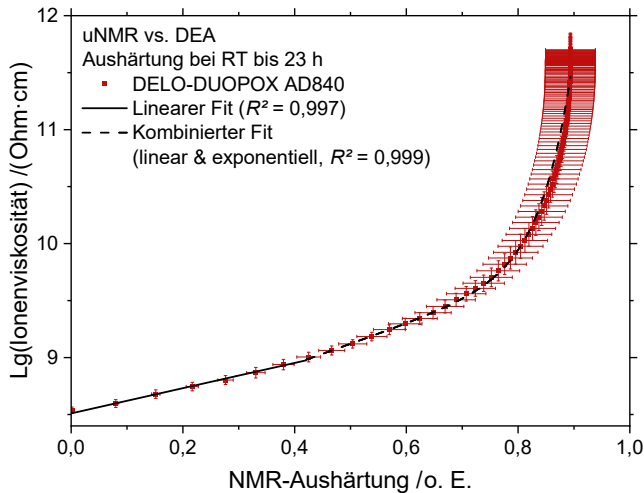


Abbildung 7.62: Vergleichsmodell für NMR-Aushärtung und Ionenviskosität für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.

Für den kombinierten Fit kann entsprechend die Funktion aus Gl. (7.11) verwendet werden:

$$\lg \mu = (\lg \mu)_0 + k_{DEA,lin} G_{A,NMR} + (\lg \mu)_1 e^{G_{A,NMR}/k_{DEA,exp}} . \quad (7.11)$$

Dabei ist $(\lg \mu)_0$ der Achsenabschnitt, $k_{DEA,lin}$ der Korrelationsfaktor für den linearen Anteil, $(\lg \mu)_1$ die Fitamplitude und $k_{DEA,exp}$ der Korrelationsfaktor des exponentiellen Anteils. Die jeweiligen Fitparameter der beiden Abschnitte sind in Tabelle E.6 in Anhang E enthalten.

7.6 Modelle zur Überwachung und Vorhersage des Aushärtegrades

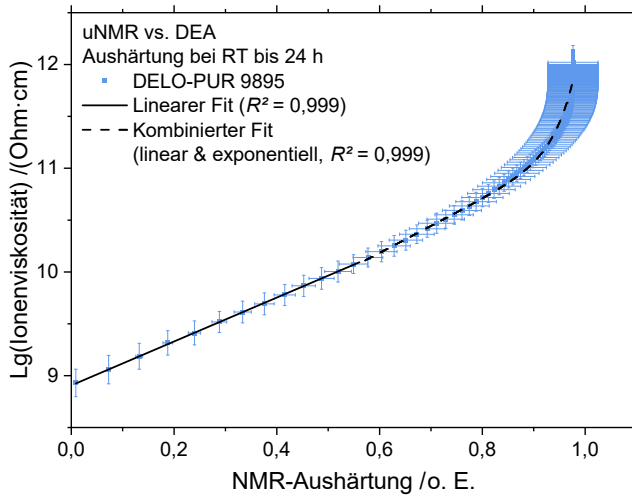


Abbildung 7.63: Vergleichsmodell für NMR-Aushärtung und Ionenviskosität für den Klebstoff DELO-PUR 9895.

Wie bereits bei den kombinierten Fits der rheologiebasierten Modellen (vgl. Abschnitt 7.6.3) führt auch hier die Verwendung der Fitparameter der linearen Abschnitts im kombinierten Fit zu einer schlechteren Anpassung.

In Abbildung 7.64 ist das Vergleichsmodell für den lichthärtenden 1K-Klebstoff DELO-PHOTOBOND AD491 dargestellt.

Die in Gl. (7.11) beschriebene kombinierte Funktion kann als erster Ansatzpunkt auch für diesen Klebstoff verwendet werden. Die Fitparameter sind in Tabelle E.6 in Anhang E aufgeführt. Allerdings ist die Unsicherheit des Modells aufgrund der

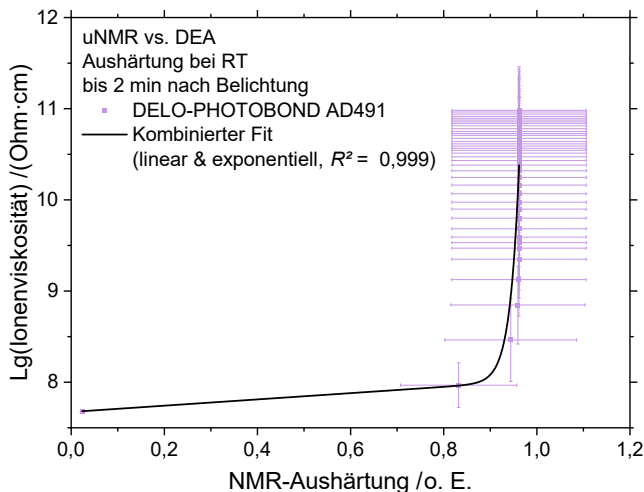


Abbildung 7.64: Vergleichsmodell für NMR-Aushärtung und Ionenviskosität für den Klebstoff DELO-PHOTOBOND AD491.

geringen Zahl an Datenpunkten im Bereich der schnellen Aushärtung sehr hoch. Zudem muss das Modell an den jeweiligen Startpunkt der Belichtung angepasst werden. Darüber hinaus zeigt der vertikale Verlauf der Messpunkte mit zunehmender Aushärtung, dass die DEA eine Zunahme der Ionenviskosität messen konnte, der in der uNMR nicht mehr erfassbar war.

Da die DEA-Messungen zahlreiche Messpunkte liefern und gut reproduzierbar sind, können gute Vergleichsmodelle erstellt werden. Diese zeigen erwartungsgemäß eine starke Ähnlichkeit zu denen auf Basis der komplexen Viskosität. Die jeweiligen Korrelationsparameter liegen oftmals in der gleichen Größenordnung. Damit bietet sich die uNMR auch hier als gute Alternative (z. B. bei der Bestimmung der Kinetik) oder Ergänzung (mit zerstörungsfreiem Zugang) zur DEA bei der Klebstoffentwicklung an.

7.7 Bewertung der Aushärtegradbestimmung von Klebstoffen mit unilateraler NMR

In diesem Abschnitt konnte das große Potenzial der uNMR zur zerstörungsfreien Überwachung der Klebstoffaushärtung demonstriert werden. Durch die Verwendung von Echosummen und Echosummenverhältnissen sind vielfältige Aussagen zum Aushärtezustand von Klebstoffen möglich. Die Ergebnisse sind insgesamt sehr gut reproduzierbar und durch Normierung auf den Maximalwert können auch unterschiedliche Klebschichtdicken und Proben Temperaturen miteinander verglichen werden.

Die aus den Echosummen berechnete NMR-Aushärtung zeigt im Rahmen der hier untersuchten Messbedingungen eine gute Korrelation mit verschiedenen Referenzverfahren. Die erstellten Modelle demonstrieren das Potenzial bestimmte Referenzverfahren durch eine zerstörungsfreie Variante zu substituieren oder zumindest zu ergänzen. Hierfür können die normierten Echosummen direkt verwendet werden. Alternativ sind aber je nach Anwendervorlieben auch entsprechende Vergleichsmodelle oder Kombinationen dieser anwendbar.

Durch den Einsatz einer geeigneten Temperaturstabilisierung der Magnete und die Optimierung der CPMG-Parameter auf eine bestimmte Messaufgabe ist auch eine Nutzung in industriellen Überwachungsprozessen denkbar. Je nach eingesetztem uNMR-System können dabei Messtiefen bzw. Abstände von bis zu 25 mm erzielt werden.

Die Verwendung von Echosummen erlaubt zudem eine automatisierte Prüfung. Zur Quantifizierung des Aushärtegrades sind lediglich Start- (0 %) und Endwert (100 %) zu definieren. Die Steigung der abklingenden Signalkurve dient als gutes Kriterium zur Bewertung der Reaktivität/Kinetik der Klebstoffe – analog zu den gezeigten Referenzverfahren. Allerdings muss jeder Klebstoff vorab charakterisiert werden. Da die Messungen gut reproduzierbar sind, können Aushärtezustände zu beliebigen Zeitpunkten nach Anmischen des Klebstoffs bewertet und Abweichungen vom kalibrierten Verlauf erkannt werden.

7.7 Bewertung der Aushärtegradbestimmung von Klebstoffen mit unilateraler NMR

Ein direkter Vergleich mit den Festigkeiten von Klebeverbindungen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen, da bei den untersuchten Materialkombinationen keine ausreichende Adhäsion erzielt werden konnte. Für zukünftige Untersuchungen ist eine geeignete OF-Vorbehandlung notwendig. Darüber hinaus sind zusätzliche Überwachungsmethoden für den Zustand der OF empfehlenswert, z. B. Kontaktwinkelmessungen mit mehreren Prüfflüssigkeiten und Auswertung nach verschiedenen Benetzungsmodellen [144] oder Röntgenphotoelektronenspektroskopie [15].

In Tabelle 7.2 erfolgt eine vergleichende Bewertung der uNMR mit den verwendeten Referenzverfahren sowie Benchtop-NMR hinsichtlich der Untersuchung von Klebstoffen und Klebeverbindungen.

Tabelle 7.2: Gegenüberstellung der verschiedenen Prüfmethode dieser Arbeit hinsichtlich der Bewertung von Klebstoffen und Klebeverbindungen.

	DSC	Rheologische Prüfungen	DEA	Zugscherprüfung bzw. CAT	Niederfeld-Benchtop-NMR	uNMR ^a
Notwendige Probenpräparation	Ja	Ja	Nein	Ja	Ja	Nein
Handhabung	–	0	+	0	+	+
Zerstörungsfrei	Nein	Nein	Ja	Nein	Ja	Ja
Berührungslos	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja
Tiefeninformationen	+	–	–	–	–	+
Aushärtegrad	+	0	+	0 ^b	+	+
Festigkeit Klebeverbindung	–	–	–	+	–	0 ^b
Eignung Prozessüberwachung	–	–	+	–	–	+

Legende: +: einfach/gut, 0: mäßig/mittel, –: aufwändig/schlecht

^a für planare und nicht leitfähige Proben

^b nur bei ausreichender OF-Vorbehandlung und sichergestellter Adhäsion

Ein Alleinstellungsmerkmal der uNMR ist dabei insbesondere die Möglichkeit berührungslos und zerstörungsfrei zu messen. Darüber hinaus ist keine Probenpräparation notwendig. Dabei sollte allerdings auch berücksichtigt werden, dass sich die NMR nur für nichtleitende Materialien eignet. Zudem ist der hier verwendete uNMR-Systemaufbau nur für dünne (max. 5 mm dick) und planare Proben geeignet.

7 Bestimmung des Aushärtegrades von Klebstoffen in Klebeverbindungen

In industriellen Anwendungen ist eine derart einfache Geometrie nicht immer gegeben. Eine Eignung für die Festigkeitsuntersuchung von Klebeverbindungen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gezeigt werden.

Für zukünftige Untersuchungen erscheint auch der Vergleich der uNMR mit anderen ZfP-Verfahren, wie luftgekoppeltem US und der THz-Messtechnik interessant.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Der Vernetzungsgrad stellt für vernetzte Kunststoffformteile ein ebenso essenzielles Qualitätsmerkmal dar wie der Aushärtegrad für Klebstoffe. Die zerstörungsfreie Prüfung dieser Kenngröße ist bis heute von großem Interesse, aber noch nicht Stand der Technik. Mit der uNMR steht ein ZfP-Verfahren zur Verfügung, welches das Potenzial hat, diese Problematik zu lösen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Einsatzmöglichkeiten dieses Messverfahrens zur zerstörungsfreien Prüfung des Vernetzungs- und Aushärtegrades an verschiedenen Materialsystemen evaluiert. Einerseits wurde UHMWPE-Xc, welches in der Medizintechnik eine hohe Relevanz besitzt, betrachtet. Andererseits wurde eine Auswahl an verschiedenen Klebstoffen mit unterschiedlichen Reaktionsmechanismen und deren Klebeverbindungen untersucht.

Als Referenz für die Messungen mittels uNMR kamen praxisübliche zerstörende Verfahren, wie die nasschemische Vernetzungsgradprüfung, die DSC, die DEA, rheologische Messungen im Platte/Platte-Rheometer, die Zugscherprüfung und das CAT-Verfahren zum Einsatz. Die Referenzergebnisse dienten als Grundlage zur Bewertung der mit der uNMR erzielten Resultate.

Um die Auswertung der v. a. bei der Aushärtungsüberwachung der Klebstoffe entstehenden Datenmengen zu automatisieren, wurde eine entsprechende Software auf MATLAB-Basis entwickelt. Zu den Auswerteverfahren gehörten die Verwendung eines bi-exponentiellen (sowie für UHMWPE-Xc auch eines skalierten gestreckten exponentiellen) Fits, sequenzielles Binning sowie die Nutzung von Echosummen und Echosummenverhältnissen.

Für das verwendete uNMR-System wurde eine Temperaturüberwachung mittels TCs und IR-Kamera etabliert und die Temperatureffekte verschiedener gängiger Messsequenzen betrachtet. Durch die Verwendung dünner Klebschichten bei den untersuchten Klebeverbindungen konnten Temperatureffekte durch die Aushärtereaktion vermieden werden. Die Schwankungen der RT hatten jedoch Einfluss auf die uNMR-Messungen in Form einer Verschiebung des sensitiven Volumens.

Anhand der Ergebnisse der uNMR-Versuche wurden die verschiedenen Auswerteverfahren verglichen. Über klassische Fitverfahren wurden die charakteristischen Relaxationszeiten T_1 und T_{2eff} aller Materialien ermittelt. Weiterhin erfolgte eine Betrachtung der Verhältnisse der gefitteten Amplituden hinsichtlich einer Aussage zum Vernetzungs- bzw. Aushärtegrad. Die Ergebnisse waren stark vom SNR der jeweiligen Messung und der daraus resultierenden Datenqualität abhängig. Auswertevarianten auf Basis der Echos der CPMG-Relaxationsverläufe, wie die Nutzung von sequenziellen Bins oder Echosummen, erwiesen sich als gute Alternative zu den Multiparameter-Fits. Insbesondere unter zusätzlicher Verwendung der Echosum-

menverhältnisse verschieden langer Echosummen bzw. der Gewichtungsfunktion konnten auch Aussagen zum Aushärteverhalten von Materialbestandteilen mit unterschiedlichen T_{2eff} -Zeiten getroffen werden. Durch die Normierung der Echosummen auf den Maximalwert wird der direkte Vergleich der bereits gut reproduzierbaren uNMR-Ergebnisse erleichtert.

Die uNMR-Untersuchungen von UHMWPE-Xc zeigten die Möglichkeiten auf den Vernetzungszustand anhand der Energiedosis zu bewerten. Eine in den Referenzverfahren gemessene vermeintliche Inhomogenität der untersuchten Platten konnte durch die uNMR nicht bestätigt werden. Es wurde ein Korrelationsmodell entwickelt, mit dem der Vernetzungszustand bewertet werden kann. Die uNMR stellt damit ein gutes Alternativverfahren zur nasschemischen Untersuchung dar.

Anhand der Resultate der Versuche an den Klebeverbindungen konnte die Einsatzmöglichkeit der uNMR zur zerstörungsfreien Aushärtegradprüfung eindeutig demonstriert werden. Die normierten Echosummen und Echosummenverhältnisse zeigten sich dabei als sehr zuverlässige Werkzeuge, um trotz der geringen Sensitivität der uNMR gute Ergebnisse zu erzielen. Basierend auf den normierten Echosummen wurden mittels einer Weibull-Fitfunktion Aushärtemodelle für jeden Klebstoff entwickelt und mit den verschiedenen Referenzverfahren verglichen. Dabei zeigte sich eine gute Korrelation und gleichzeitig auch das Potenzial für weitergehende Untersuchungen.

Abschließend erfolgte eine Bewertung der prinzipiellen Einsatzfähigkeit der uNMR für die (prozessnahe) Aushärte- und Vernetzungsgradbestimmung. Darüber hinaus wurden Ansätze für zukünftige Forschungsarbeiten in diesem und in verwandten Themengebieten aufgezeigt, wie z. B. die vertiefte Untersuchung von Klebeverbindungen unter Nutzung weiterer Referenzverfahren oder der Vergleich mit luftgekoppeltem US oder THz.

Mittels uNMR können Klebeverbindungen mit nichtleitfähigen Materialpaarungen und dünnen, planaren Klebschichten und vernetzte Kunststoffformteile zerstörungsfrei charakterisiert werden. Dadurch bietet sich für Klebstoff-Technologen und Hersteller vernetzter Implantate ein potenzieller Mehrwert durch den Einsatz dieses Messverfahrens. Da hierdurch eine verbesserte Qualitätskontrolle und somit eine höhere Produktqualität bzw. niedrigere Ausschussraten möglich sind, ist die uNMR für alle Unternehmen entlang der Wertschöpfungskette von Klebstoffen und vernetzten Kunststoffhalbzeugen – von der Entwicklung, über die Fertigung bis hin zum fertigen Endprodukt – relevant. Diese Arbeit liefert einen wichtigen Beitrag, um Anwendern die Einsatzmöglichkeiten der uNMR zu verdeutlichen und den Einstieg in die Messtechnik zu erleichtern.

Anhang A

DSC-Messungen

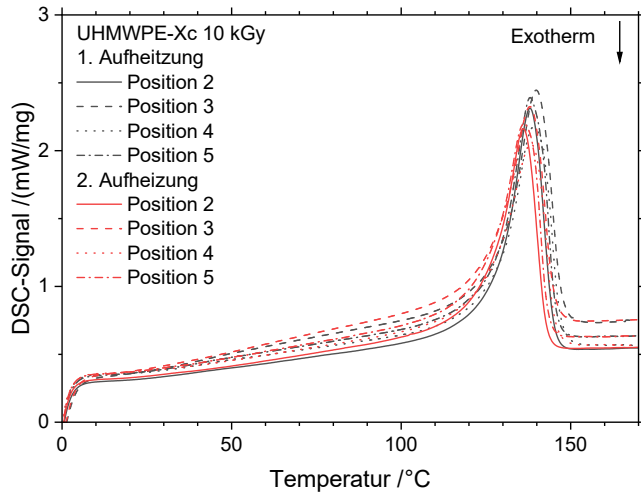


Abbildung A.1: DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 10 kGy bestrahlten UHMWPE-Xc-Platte. Die erste Aufheizung ist mit schwarzen und die zweite mit roten Kurven dargestellt. Die jeweiligen Positionen sind mit unterschiedlichen Linienformen gekennzeichnet.

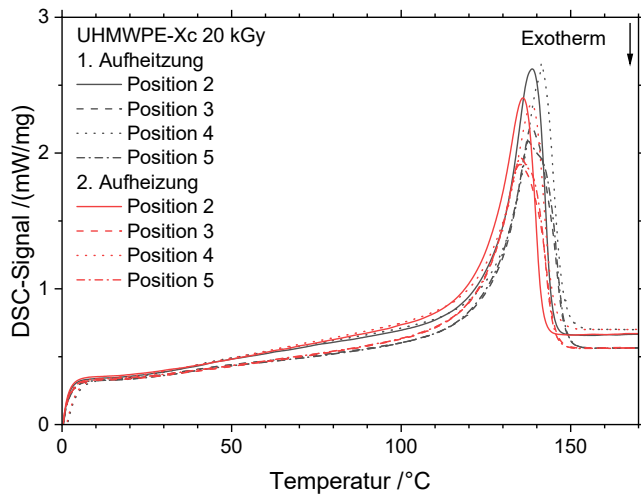


Abbildung A.2: DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 20 kGy bestrahlten UHMWPE-Xc-Platte. Die erste Aufheizung ist mit schwarzen und die zweite mit roten Kurven dargestellt. Die jeweiligen Positionen sind mit unterschiedlichen Linienformen gekennzeichnet.

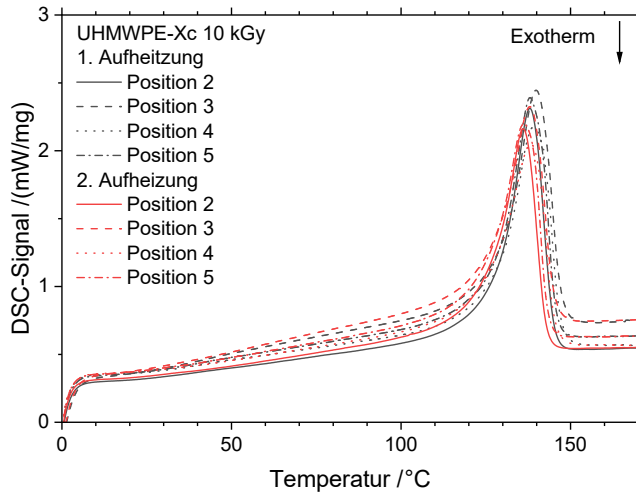


Abbildung A.3: DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 30 kGy bestrahlten UHMWPE-Xc-Platte. Die erste Aufheizung ist mit schwarzen und die zweite mit roten Kurven dargestellt. Die jeweiligen Positionen sind mit unterschiedlichen Linienformen gekennzeichnet.

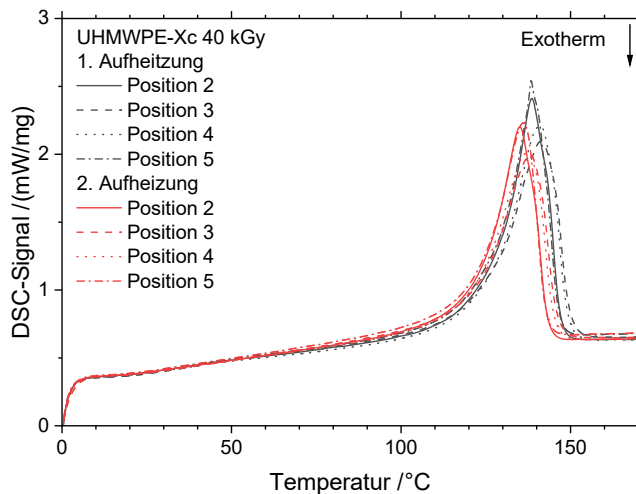


Abbildung A.4: DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 40 kGy bestrahlten UHMWPE-Xc-Platte. Die erste Aufheizung ist mit schwarzen und die zweite mit roten Kurven dargestellt. Die jeweiligen Positionen sind mit unterschiedlichen Linienformen gekennzeichnet.

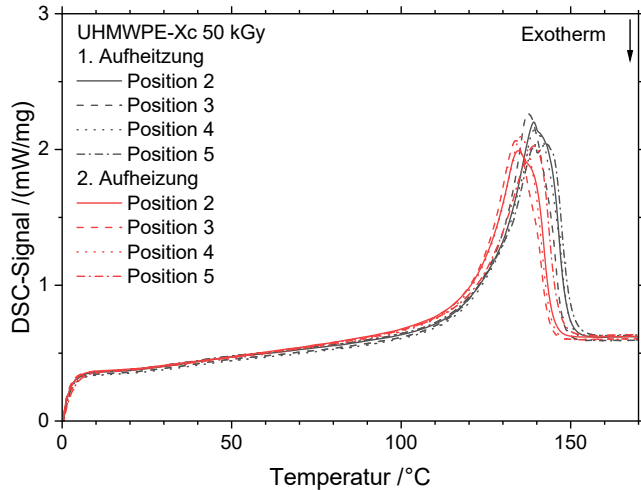


Abbildung A.5: DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 50 kGy bestrahlten UHMWPE-Xc-Platte. Die erste Aufheizung ist mit schwarzen und die zweite mit roten Kurven dargestellt. Die jeweiligen Positionen sind mit unterschiedlichen Linienformen gekennzeichnet.

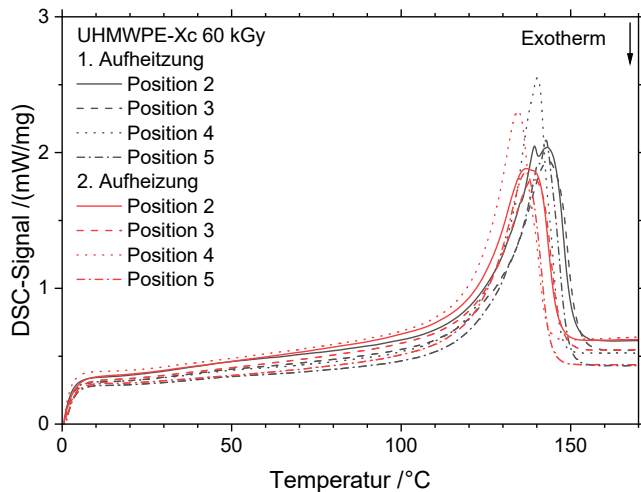


Abbildung A.6: DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 60 kGy bestrahlten UHMWPE-Xc-Platte. Die erste Aufheizung ist mit schwarzen und die zweite mit roten Kurven dargestellt. Die jeweiligen Positionen sind mit unterschiedlichen Linienformen gekennzeichnet.

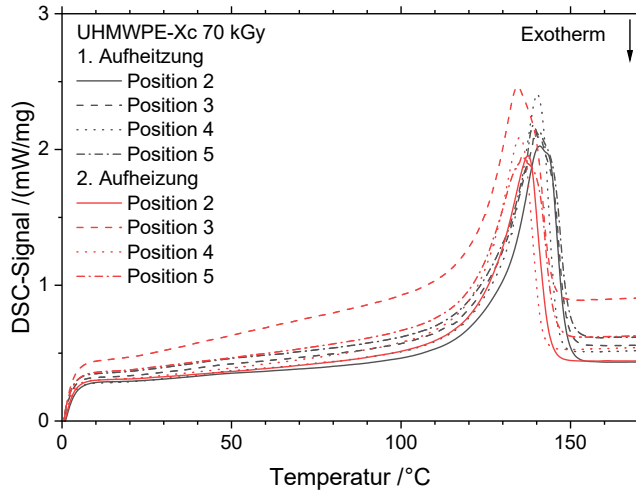


Abbildung A.7: DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 70 kGy bestrahlten UHMWPE-Xc-Platte. Die erste Aufheizung ist mit schwarzen und die zweite mit roten Kurven dargestellt. Die jeweiligen Positionen sind mit unterschiedlichen Linienformen gekennzeichnet.

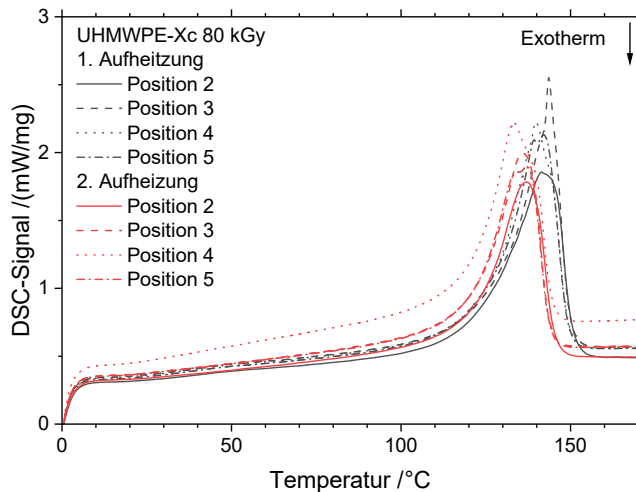


Abbildung A.8: DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 80 kGy bestrahlten UHMWPE-Xc-Platte. Die erste Aufheizung ist mit schwarzen und die zweite mit roten Kurven dargestellt. Die jeweiligen Positionen sind mit unterschiedlichen Linienformen gekennzeichnet.

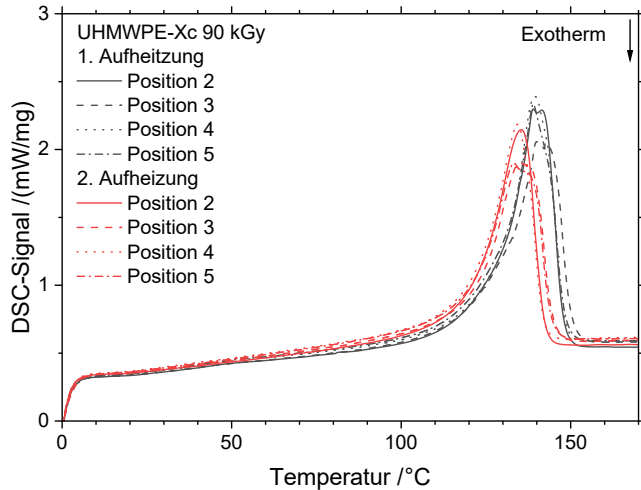


Abbildung A.9: DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 90 kGy bestrahlten UHMWPE-Xc-Platte. Die erste Aufheizung ist mit schwarzen und die zweite mit roten Kurven dargestellt. Die jeweiligen Positionen sind mit unterschiedlichen Linienformen gekennzeichnet.

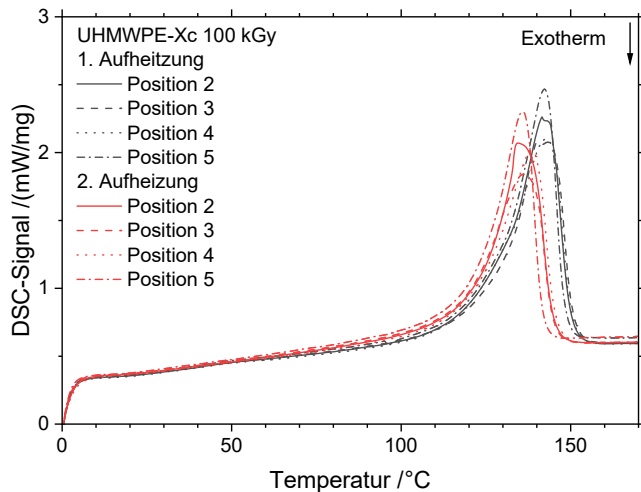


Abbildung A.10: DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 100 kGy bestrahlten UHMWPE-Xc-Platte. Die erste Aufheizung ist mit schwarzen und die zweite mit roten Kurven dargestellt. Die jeweiligen Positionen sind mit unterschiedlichen Linienformen gekennzeichnet.

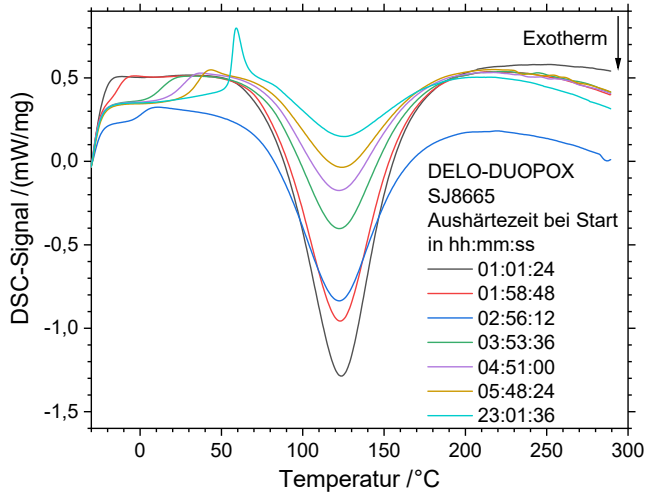


Abbildung A.11: Exemplarische DSC-Signalverläufe des ersten Aufheizens einer Messreihe mit DELO-DUOPOX SJ8665. Die Kurven der verschiedenen Aushärtezeitpunkte sind mit unterschiedlichen Linienfarben dargestellt.

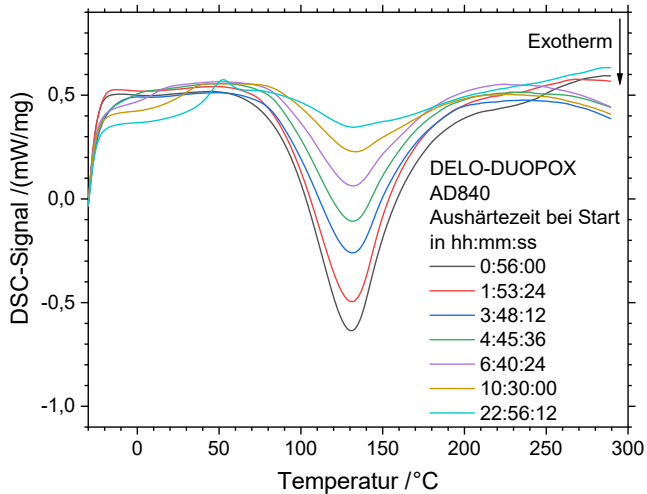


Abbildung A.12: Exemplarische DSC-Signalverläufe des ersten Aufheizens einer Messreihe mit DELO-DUOPOX AD840. Die Kurven der verschiedenen Aushärtezeitpunkte sind mit unterschiedlichen Linienfarben dargestellt.

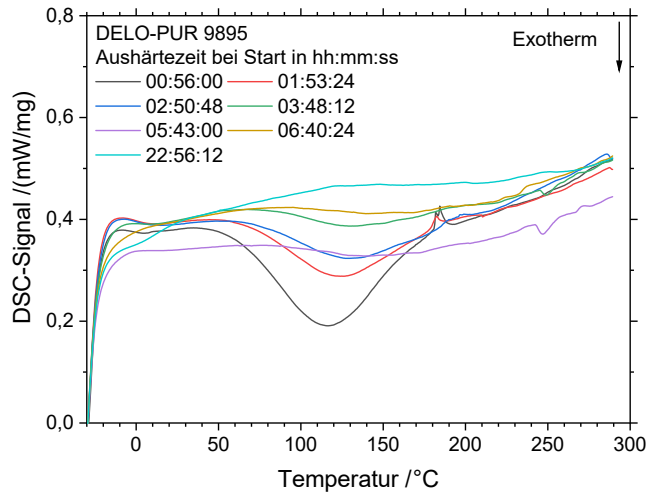


Abbildung A.13: Exemplarische DSC-Signalverläufe des ersten Aufheizens einer Messreihe mit DELO-PUR 9895. Die Kurven der verschiedenen Aushärtezeitpunkte sind mit unterschiedlichen Linienfarben dargestellt.

Anhang B

Rheometer-Messungen

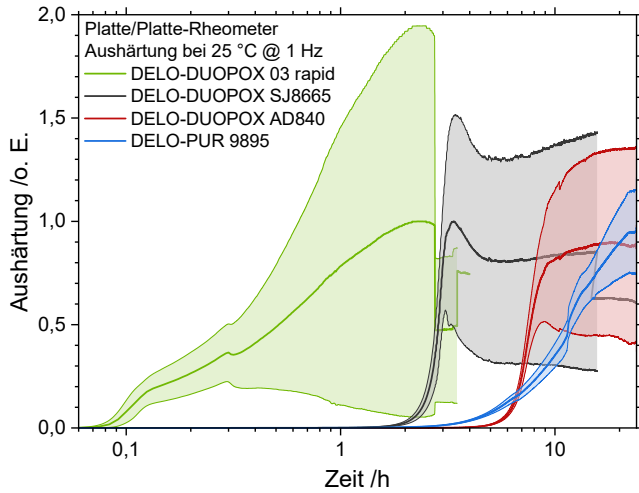


Abbildung B.1: Aus niedrigster und Endviskosität der Rheometermessungen berechnete Aushärtung der untersuchten 2K-Klebstoffe. Die farbigen Bereiche markieren die Fehlergrenzen der jeweiligen Klebstoffe.

Anhang C

DEA-Messungen

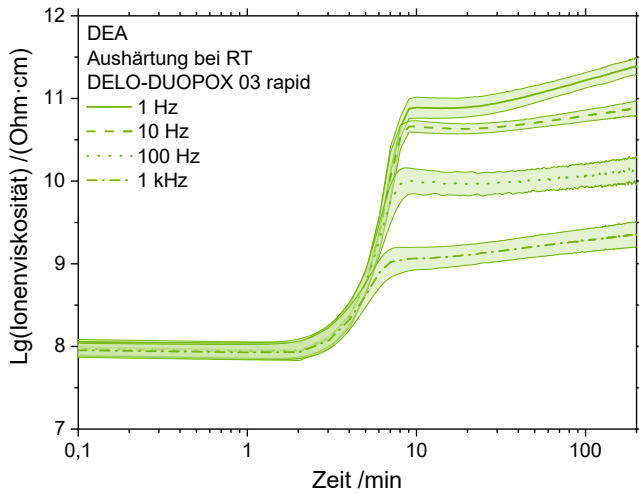


Abbildung C.1: Mit der DEA gemessene Ionenviskositäten für DELO-DUOPOX 03 rapid bei den Messfrequenzen 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz.

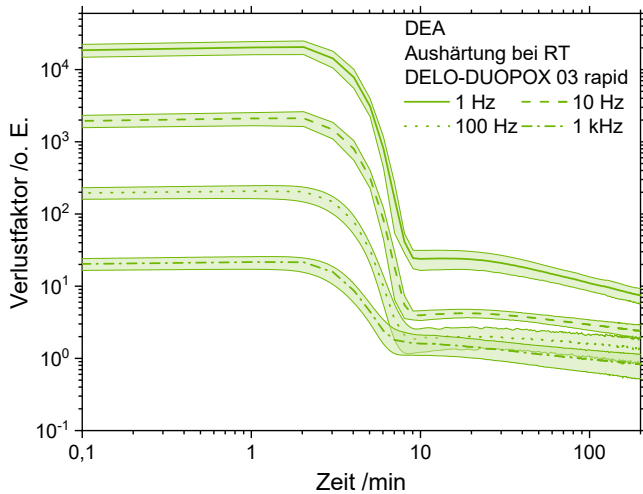


Abbildung C.2: Mit der DEA gemessene Verlustfaktoren für DELO-DUOPOX 03 rapid bei den Messfrequenzen 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz.

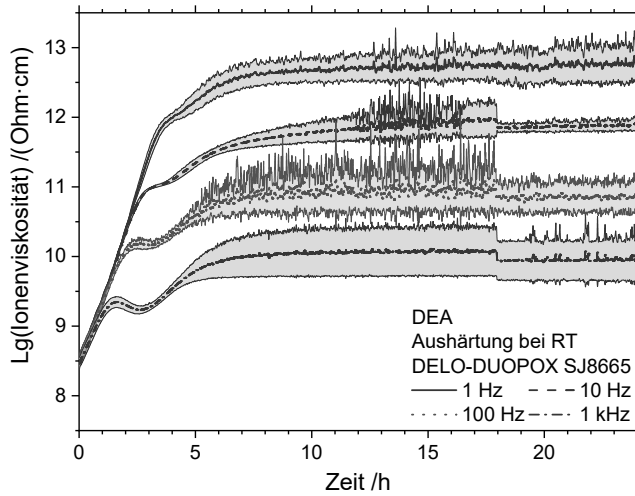


Abbildung C.3: Mit der DEA gemessene Ionenviskositäten für DELO-DUOPOX SJ8665 bei den Messfrequenzen 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz.

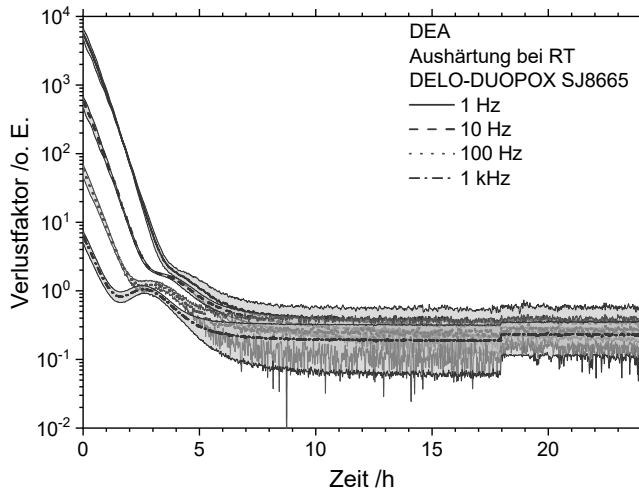


Abbildung C.4: Mit der DEA gemessene Verlustfaktoren für DELO-DUOPOX SJ8665 bei den Messfrequenzen 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz.

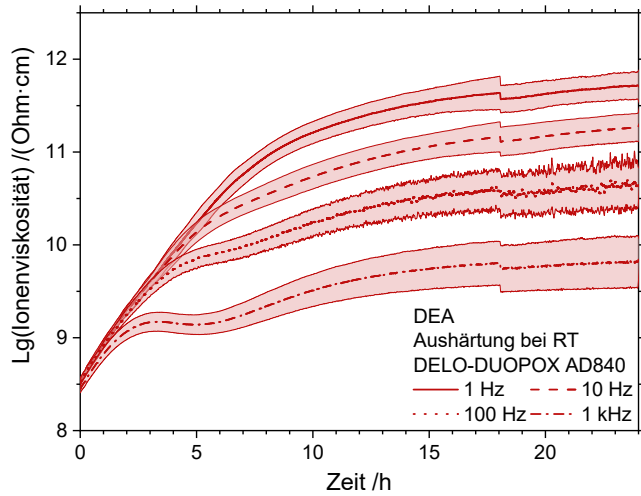


Abbildung C.5: Mit der DEA gemessene Ionviskositäten für DELO-DUOPOX AD840 bei den Messfrequenzen 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz.

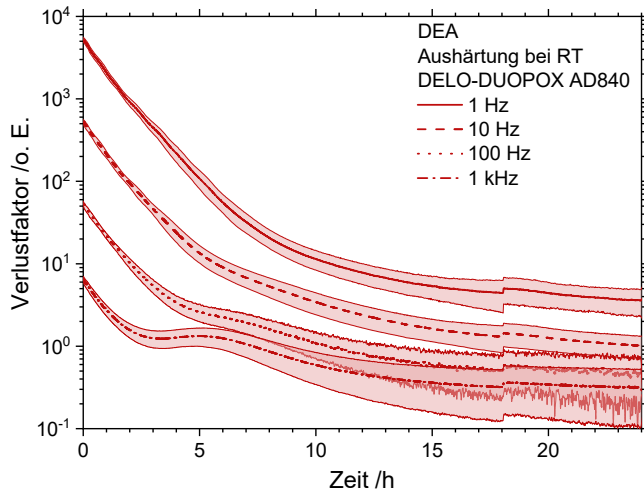


Abbildung C.6: Mit der DEA gemessene Verlustfaktoren für DELO-DUOPOX AD840 bei den Messfrequenzen 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz.

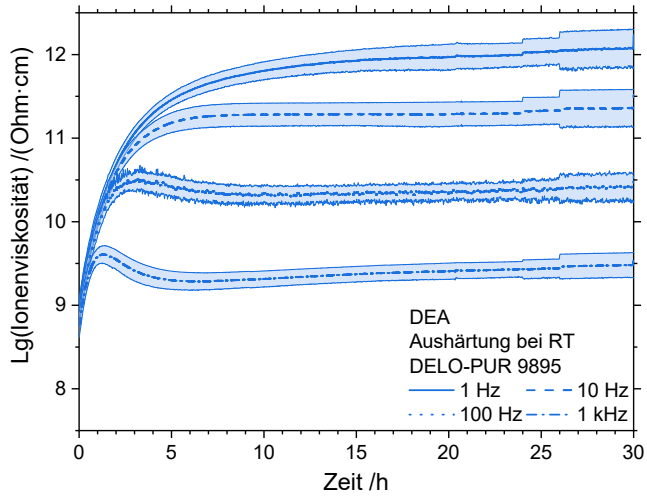


Abbildung C.7: Mit der DEA gemessene Ionviskositäten für DELO-PUR 9895 bei den Messfrequenzen 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz.

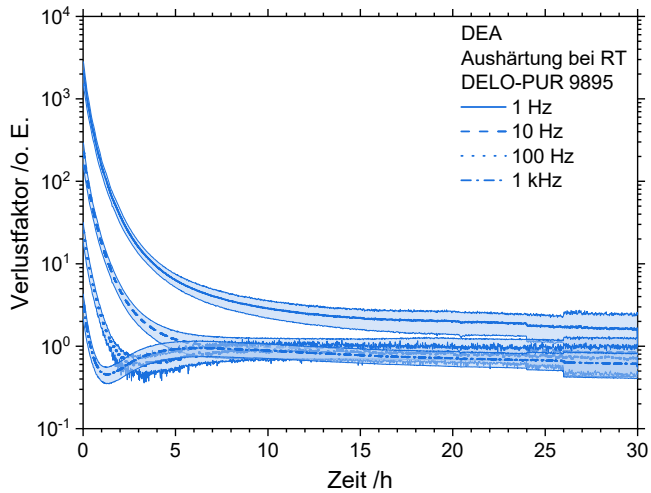


Abbildung C.8: Mit der DEA gemessene Verlustfaktoren für DELO-PUR 9895 bei den Messfrequenzen 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz.

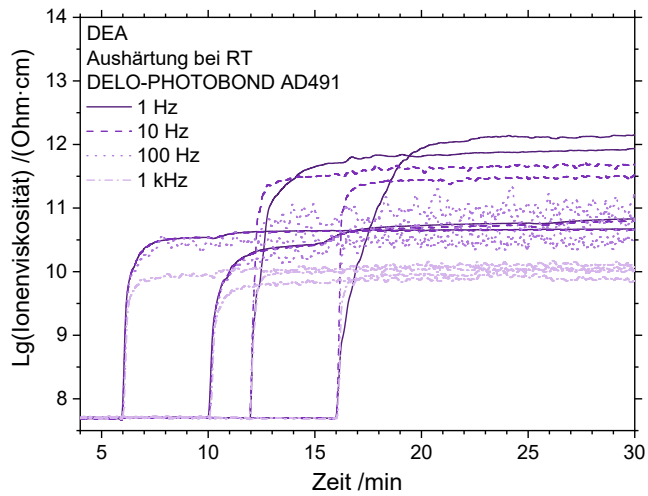


Abbildung C.9: Mit der DEA gemessene Ionenviskositäten für DELO-PHOTOBOND AD491 bei den Messfrequenzen 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz.

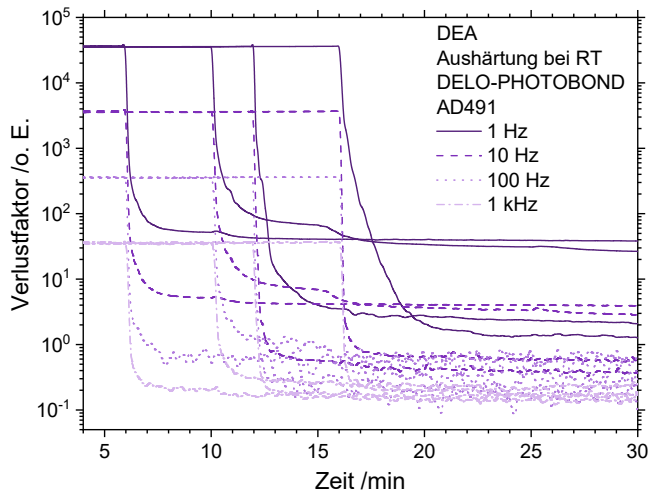


Abbildung C.10: Mit der DEA gemessene Verlustfaktoren für DELO-PHOTOBOND AD491 bei den Messfrequenzen 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz.

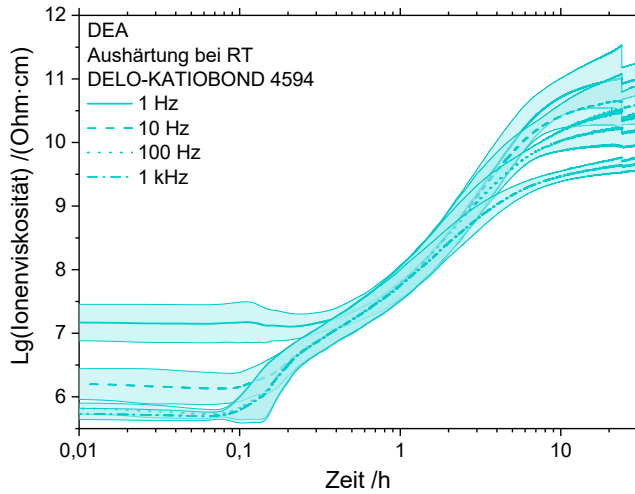


Abbildung C.11: Mit der DEA gemessene Ionenviskositäten für DELO-KATIOBOND 4594 bei den Messfrequenzen 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz.

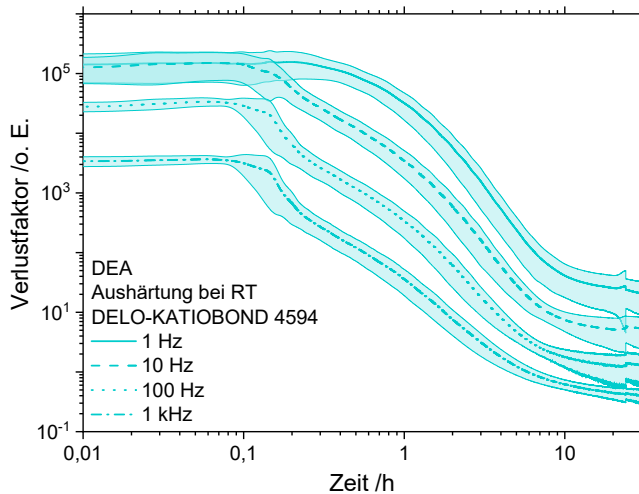


Abbildung C.12: Mit der DEA gemessene Verlustfaktoren für DELO-KATIOBOND 4594 bei den Messfrequenzen 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz.

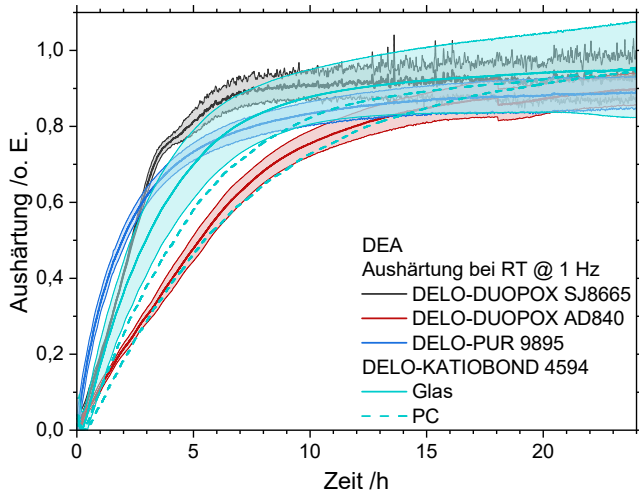


Abbildung C.13: Aus der Ionenviskosität berechnete Aushärtung der Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665, DELO-DUOPOX AD840, DELO-PUR 9895 und DELO-KATIOBOND 4594. Bei letzterem wurde neben Glas auch PC als Substrat verwendet.

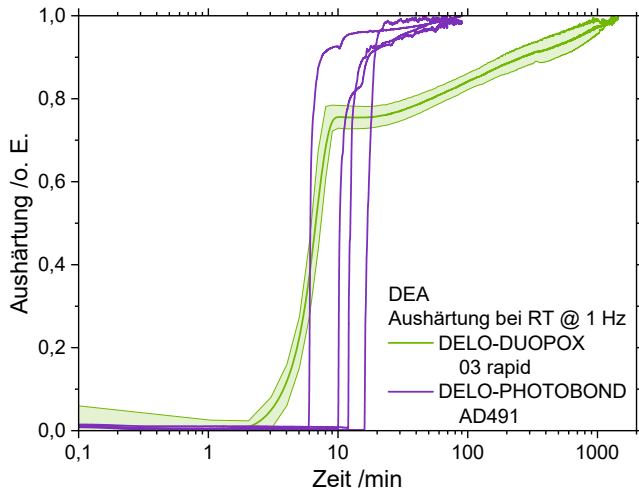


Abbildung C.14: Aus der Ionenviskosität berechnete Aushärtung der Klebstoffe DELO-DUOPOX 03 rapid und DELO-PHOTOBOND AD491. Letzterer wurde zu verschiedenen Zeitpunkten belichtet.

Anhang D

uNMR-Messungen

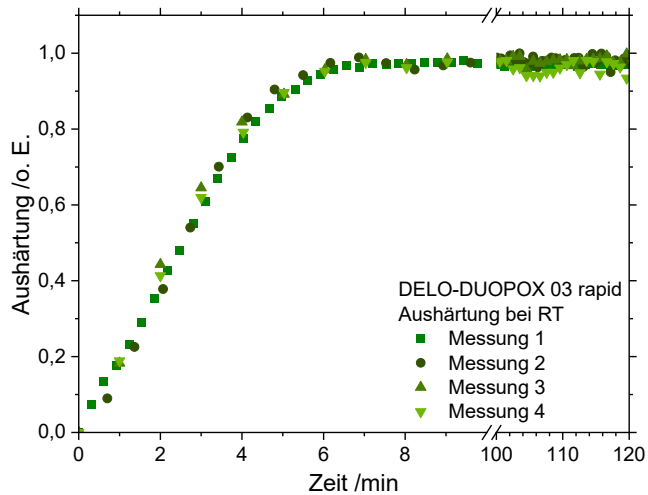


Abbildung D.1: Verlauf der aus den Echosummen berechneten Aushärtung des Klebstoffs DELO-DUOPOX 03 rapid.

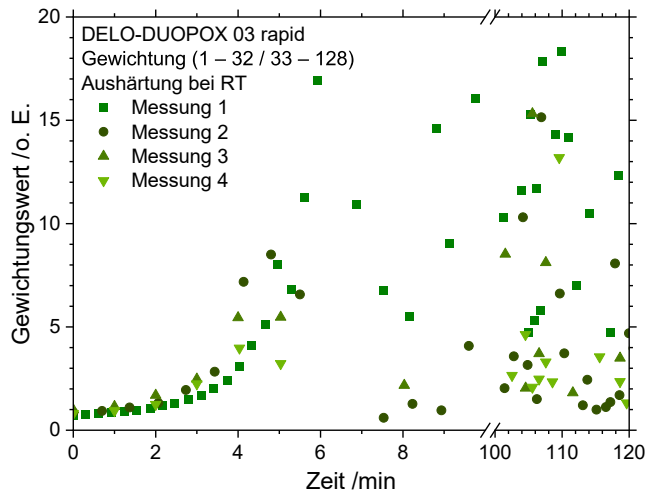


Abbildung D.2: Gewichtung der Echosummen der ersten und letzten 96 Echos für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid.

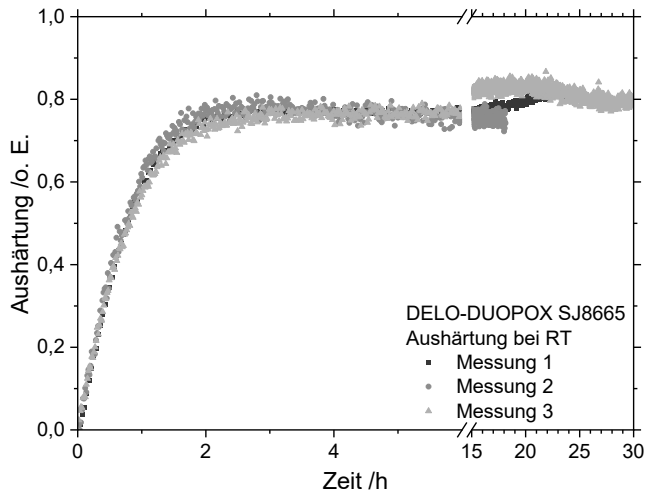


Abbildung D.3: Verlauf der aus den Echosummen berechneten Aushärtung des Klebstoffs DELO-DUOPOX SJ8665.

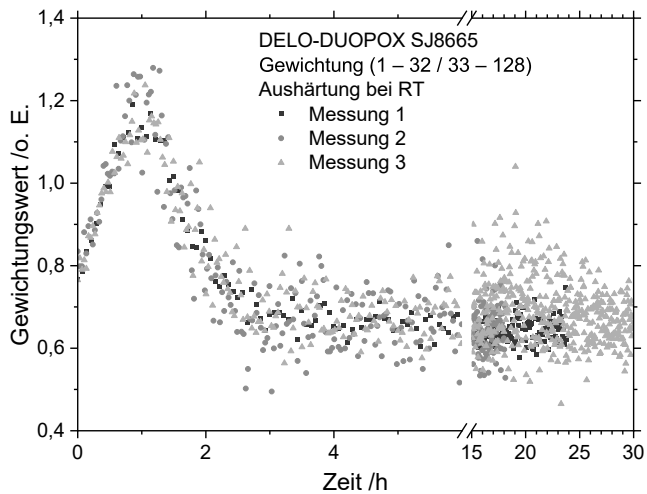


Abbildung D.4: Gewichtung der Echosummen der ersten und letzten 96 Echos für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.

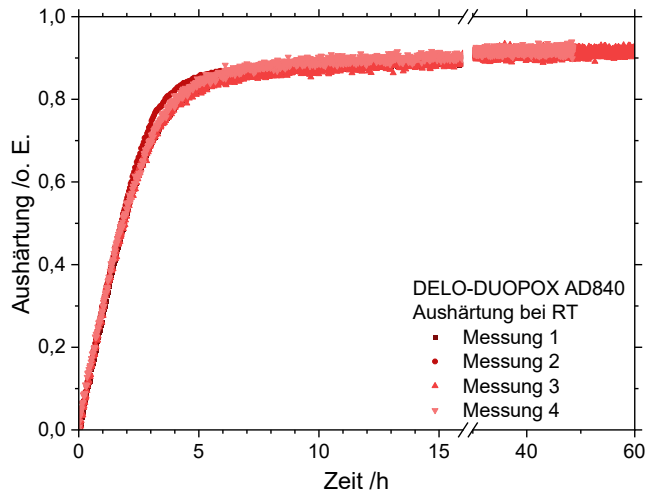


Abbildung D.5: Verlauf der aus den Echosummen berechneten Aushärtung des Klebstoffs DELO-DUOPOX AD840.

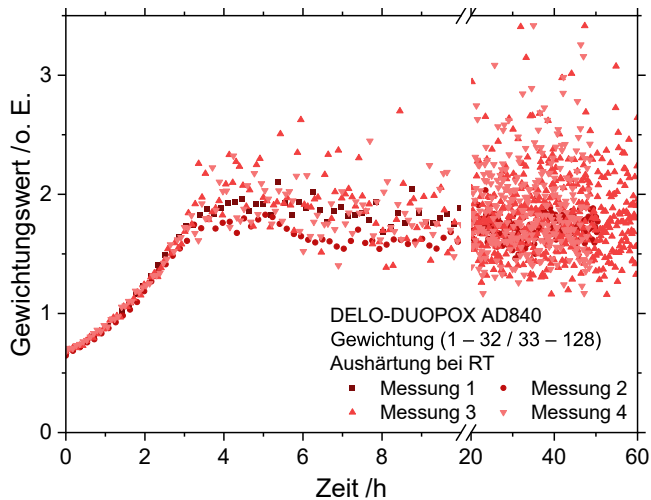


Abbildung D.6: Gewichtung der Echosummen der ersten und letzten 96 Echos für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.

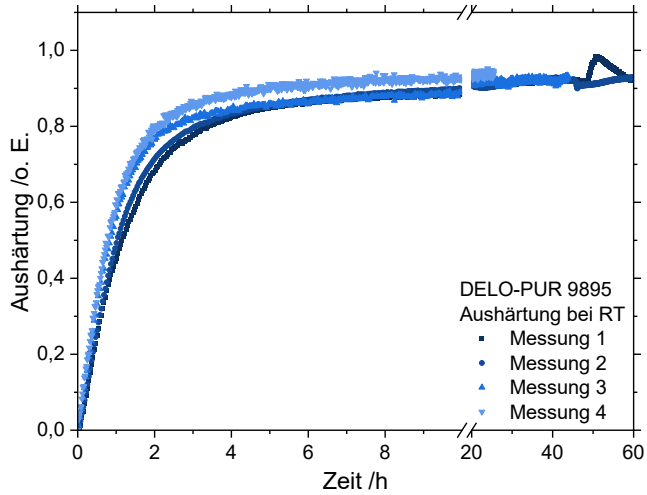


Abbildung D.7: Verlauf der aus den Echosummen berechneten Aushärtung des Klebstoffs DELO-PUR 9895.

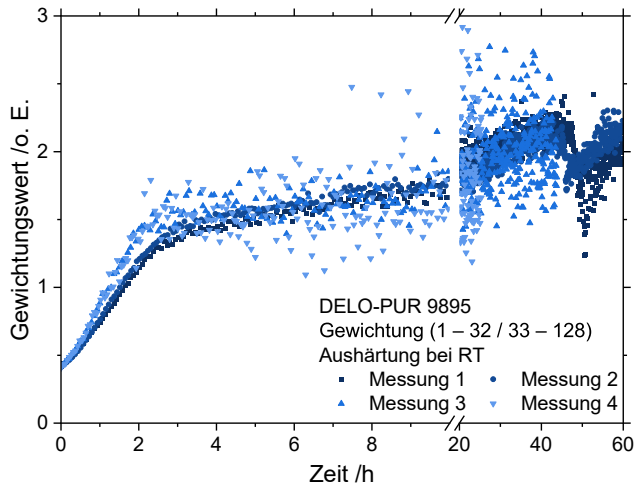


Abbildung D.8: Gewichtung der Echosummen der ersten und letzten 96 Echos für den Klebstoff DELO-PUR 9895.

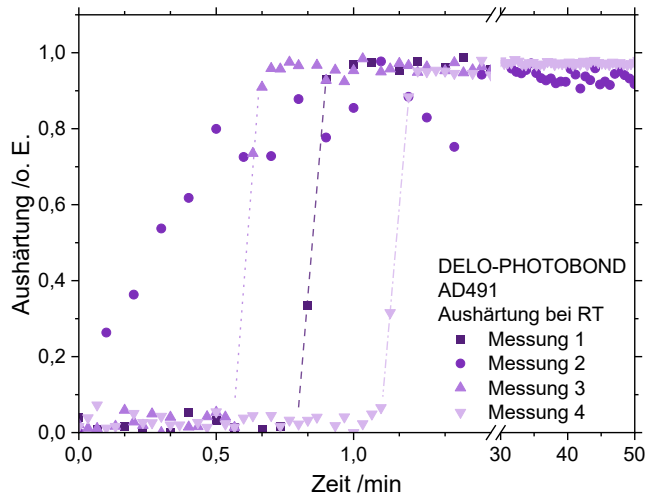


Abbildung D.9: Verlauf der aus den Echosummen berechneten Aushärtung des Klebstoffs DELO-PHOTOBOND AD491.

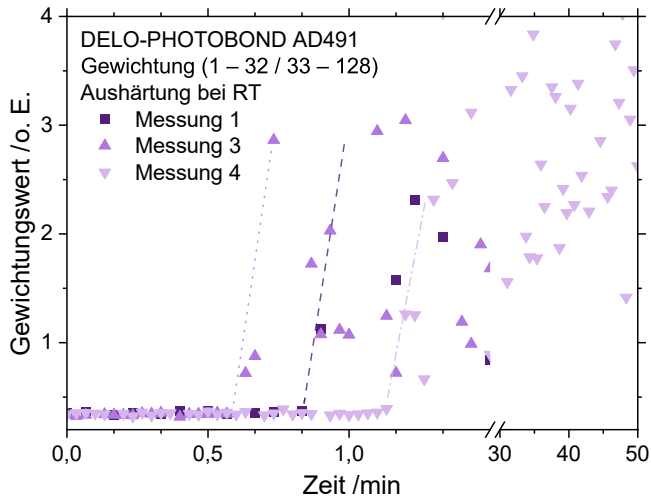


Abbildung D.10: Gewichtung der Echosummen der ersten und letzten 96 Echos für den Klebstoff DELO-PHOTOBOND AD491.

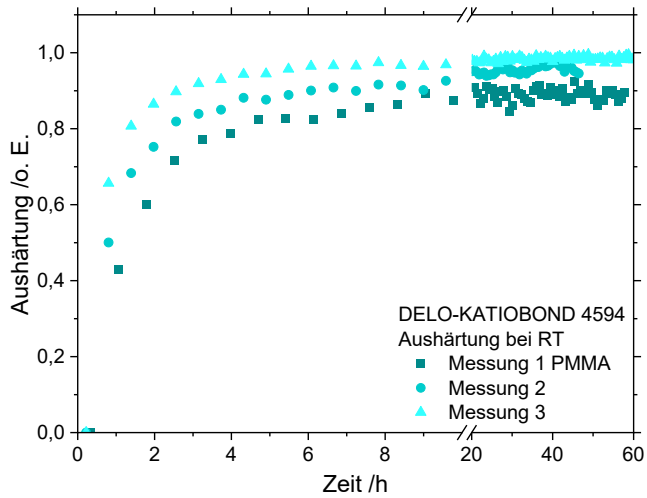


Abbildung D.11: Verlauf der aus den Echosummen berechneten Aushärtung des Klebstoffs DELO-KATIOBOND 4594.

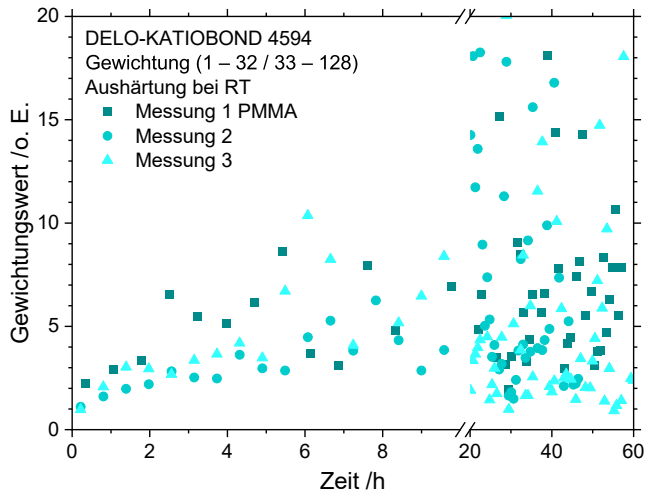


Abbildung D.12: Gewichtung der Echosummen der ersten und letzten 96 Echos für den Klebstoff DELO-KATIOBOND 4594.

Anhang E

Fitparameter der uNMR-Modelle

Tabelle E.1: Fitergebnisse des Korrelationsmodells für NMR-Vernetzungsgrad und Energiedosis für das untersuchte UHMWPE-Xc.

Fitparameter	Wert
α	$(4,412 \pm 0,253) \cdot 10^{-2}$
p	$3,209 \pm 0,371$
R^2	0,997

Tabelle E.2: Fitergebnisse der Aushärtemodelle der schnell härtenden Klebstoffe auf Basis der normierten Echosummen.

Klebstoff	S_0	S_1	K / min^{-1}	p	R^2
DELO-DUOPOX 03 rapid	0,022 $\pm 0,003$	0,951 $\pm 0,008$	0,330 $\pm 0,003$	1,709 $\pm 0,038$	0,999
	0,035 $\pm 0,008$	0,947 $\pm 0,008$	1,161 $\pm 0,009$	31,833 $\pm 6,113$	
DELO-PHOTOBOND AD491	0,042 $\pm 0,004$	0,931 $\pm 0,005$	1,559 $\pm 0,020$	52,500 $\pm 35,902$	0,999
	0,041 $\pm 0,005$	0,929 $\pm 0,006$	0,855 $\pm 0,005$	46,634 $\pm 5,445$	

E Fitparameter der uNMR-Modelle

Tabelle E.3: Fitergebnisse der Aushärtemodelle der langsam härtenden Klebstoffe auf Basis der normierten Echosummen.

Klebstoff	S_0	S_1	K / h^{-1}	p	R^2
DELO-DUOPOX SJ8665	0,230 $\pm 0,001$	0,757 $\pm 0,012$	1,350 $\pm 0,027$	1,239 $\pm 0,037$	0,999
DELO-DUOPOX AD840	0,106 $\pm 0,001$	0,893 $\pm 0,004$	0,468 $\pm 0,003$	1,181 $\pm 0,010$	0,999
DELO-PUR 9895	0,094 $\pm 0,001$	0,968 $\pm 0,006$	0,917 $\pm 0,008$	0,891 $\pm 0,009$	1
	0,124 $\pm 0,006$	1,636 $\pm 0,141$	1,411 $\pm 0,200$	0,638 $\pm 0,052$	1
DELO-KATIOBOND 4594	0,055 $\pm 0,007$	2,876 $\pm 0,458$	5,904 $\pm 2,126$	0,407 $\pm 0,041$	1
	0,022 $\pm 0,002$	11,837 $\pm 1,948$	112,789 $\pm 45,525$	0,285 $\pm 0,016$	1

Tabelle E.4: Fitergebnisse der auf den DSC-Messungen basierenden Vergleichsmodelle für die NMR-Aushärtung.

Klebstoff	Fit	$G_0 / \%$	$k_{DSC,lin} / \%$	$G_1 / \%$	$k_{DSC,exp}$	R^2
DELO-DUOPOX SJ8665	exp.	(-0,306 $\pm 0,302$) $\cdot 10^{-2}$	–	(0,230 $\pm 0,000$) $\cdot 10^{-24}$	(1,367 $\pm 0,002$) $\cdot 10^{-2}$	1
DELO-DUOPOX AD840	exp.	0,801 $\pm 0,217$	–	0,002 $\pm 0,015$	(8,324 $\pm 7,245$) $\cdot 10^{-2}$	0,999
DELO-PUR 9895	lin.	-107,830 $\pm 6,553$	205,637 $\pm 7,537$	–	–	0,993

Tabelle E.5: Fitergebnisse der auf den rheologischen Untersuchungen basierenden Vergleichsmodelle für die NMR-Aushärtung.

Klebstoff	Fit	$(\lg \eta)_0$ /(Pa·s)	$k_{Rheo,lin}$ /(Pa·s)	$(\lg \eta)_1$ /(Pa·s)	$k_{Rheo,exp}$	R^2
DELO-DUOPOX 03 rapid	exp. steil	0 (fest)	–	0,443 ± 0,011	(3,158 ± 0,046) · 10 ⁻²	0,999
	exp. flach	5,856 ± 0,015	–	1,224 ± 0,047	5,691 ± 0,281	0,998
DELO-DUOPOX SJ8665	lin.	2,071 ± 0,004	1,152 ± 0,013	–	–	0,990
	lin. & exp.	1,146 ± 0,010	3,025 ± 0,018	(4,948 ± 0,624) · 10 ⁻¹¹	(3,131 ± 0,016) · 10 ⁻²	1
DELO-DUOPOX AD840	lin.	1,755 ± 0,004	1,372 ± 0,012	–	–	0,986
	lin. & exp.	1,755 (fest)	1,372 (fest)	(1,03 ± 0,023) · 10 ⁻⁴	(8,662 ± 0,019) · 10 ⁻²	0,999
DELO-PUR 9895	lin.	2,827 ± 0,004	0,679 ± 0,009	–	–	0,974
	lin. & exp.	2,382 ± 0,026	1,474 ± 0,039	(2,474 ± 0,627) · 10 ⁻⁸	(5,390 ± 0,074) · 10 ⁻²	0,999

Tabelle E.6: Fitergebnisse der auf den DEA-Messungen basierenden Vergleichsmodelle für die NMR-Aushärtung.

Klebstoff	Fit	$(\lg \mu)_0$ /(Ohm·cm)	$k_{DEA,lin}$ /(Ohm·cm)	$(\lg \mu)_1$ /(Ohm·cm)	$k_{DEA,exp}$	R^2
DELO-DUOPOX 03 rapid	exp.	7,976 ± 0,008	–	(1,029 ± 0,687) · 10 ⁻⁸	(5,024 ± 0,174) · 10 ⁻²	0,999
	lin.	8,467 ± 0,006	0,912 ± 0,021	–	–	0,986
DELO-DUOPOX SJ8665	lin. & exp.	7,926 ± 0,020	2,199 ± 0,038	(1,066 ± 0,369) · 10 ⁻¹⁰	(3,208 ± 0,046) · 10 ⁻²	0,999
	lin.	8,510 ± 0,003	1,107 ± 0,010	–	–	0,994
DELO-DUOPOX AD840	lin. & exp.	8,247 ± 0,009	1,745 ± 0,017	(1,444 ± 0,246) · 10 ⁻⁷	(5,498 ± 0,057) · 10 ⁻²	0,999
	lin.	2,827 ± 0,004	0,679 ± 0,009	–	–	0,974
DELO-PUR 9895	lin. & exp.	2,382 ± 0,026	1,474 ± 0,039	(2,474 ± 0,627) · 10 ⁻⁸	(5,390 ± 0,074) · 10 ⁻²	0,999
	lin. & exp.	7,674 ± 0,006	0,344 ± 0,012	(0,802 ± 4,829) · 10 ⁻²¹	0,019 ± 0,002	0,999

Literaturverzeichnis

- [1] G. Habenicht, *Kleben – erfolgreich und fehlerfrei, Handwerk, Praktiker, Ausbildung, Industrie*, 7., überarbeitete und aktualisierte Auflage, Ser. Lehrbuch. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2016, 273 S., ISBN: 978-3-658-14695-5. DOI: 10.1007/978-3-658-14696-2.
- [2] Adhäsion Kleben & Dichten und Industrieverband Klebstoffe e. V., Hrsg., *Handbuch Klebtechnik 2018*, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2018, 331 S., ISBN: 978-3-658-22947-4.
- [3] Industrieverband Klebstoffe e. V., Hrsg., *Deutsche Klebstoffindustrie erwartet verlangsamtes Wachstum, Industrieverband Klebstoffe sieht vielfältige Herausforderungen*, CHEManager, 30.10.2019. Adresse: <https://www.chemanager-online.com/news-opinions/nachrichten/deutsche-klebstoffindustrie-erwartet-verlangsamtes-wachstum> (besucht am 23.08.2020).
- [4] E. Baur, S. Brinkmann, T. A. Osswald und E. Schmachtenberg, *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*, 31., komplett überarbeitete, aktualisierte Auflage, Ser. Hanser eLibrary. München: Carl Hanser Verlag, 2013, 894 S., ISBN: 978-3-446-43442-4. DOI: 10.3139/9783446437296.
- [5] H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer und T. Hirth, *Kunststoffe, Eigenschaften und Anwendungen*, 8., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Ser. VDI-Buch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012, 1549 S., ISBN: 978-3-642-16172-8. DOI: 10.1007/978-3-642-16173-5.
- [6] Forencis Research, Hrsg., *PEX/XLPE Market*, 2018. Adresse: <https://www.forencisresearch.com/pex-xlpe-market/> (besucht am 25.09.2020).
- [7] S. M. Kurtz, Hrsg., *UHMWPE Biomaterials Handbook*, 2. Aufl., Elsevier, 2009, 533 S., ISBN: 978-0-12-374721-1.
- [8] P. Bracco, A. Bellare, A. Bistolfi und S. Affatato, „Ultra-High Molecular Weight Polyethylene: Influence of the Chemical, Physical and Mechanical Properties on the Wear Behavior. A Review“, *Materials*, Jg. 10, Nr. 791, 2017. DOI: 10.3390/ma10070791.
- [9] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Hrsg., *DIN EN ISO 10147:2013-03: Rohre und Fittings aus vernetztem Polyethylen (PE-X) – Berechnung des Grades der Vernetzung durch Bestimmung des Gel-Gehaltes*, Norm, Berlin: Beuth Verlag, 01.03.2013.
- [10] I. Heiduk, M. Falk, D. W. Schubert und J. Kaschta, „Qualitätsüberwachung von PE-X-Halbzeugen, Schnelle und sichere Bestimmung des Vernetzungsgrads bei Polyethylen“, *Kunststoffe*, Jg. 01, S. 36–40, 2015.

- [11] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Hrsg., *DIN 16728:2019-10: Rohre und Formstücke aus ungefülltem, unverstärktem und vernetztem Polyethylen (PE-X) – Bestimmung des Grades der Vernetzung durch rheologische Messung des Speichermoduls*, Norm, Berlin: Beuth Verlag, 01.10.2019.
- [12] G. W. Ehrenstein, E. Bittmann und L. Hoffmann, *Duroplaste, Aushärtung – Prüfung – Eigenschaften*. München und Wien: Hanser, 1997, 190 S., ISBN: 3-446-18917-3.
- [13] A. Maffezzoli, E. Quarta, V. A. M. Luprano, G. Montagna und L. Nicolais, „Cure Monitoring of Epoxy Matrices for Composites by Ultrasonic Wave Propagation“, *Journal of Applied Polymer Science*, Jg. 73, Nr. 10, S. 1969–1977, 1999, ISSN: 0021-8995. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19990906)73:10<1969::AID-APP16>3.0.CO;2-Z.
- [14] G. Hülder, C. Dallner, G. W. Ehrenstein und E. Schmachtenberg, „Aushärtung von EP-Haftklebstoffen für die nachträgliche Bauwerksbewehrung mit geklebten CFK-Lamellen“, *Kunststofftechnik/Journal of Plastics Technology*, Jg. 3, Nr. 5, 2007.
- [15] G. Habenicht, *Kleben, Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, 6., aktualisierte Auflage. Berlin und Heidelberg: Springer-Verlag, 2009, 1124 S., ISBN: 978-3-540-85264-3. DOI: 10.1007/978-3-540-85266-7.
- [16] R. Hardis, J. L. Jessop, F. E. Peters und M. R. Kessler, „Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA“, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Jg. 49, S. 100–108, 2013, ISSN: 1359-835X. DOI: 10.1016/j.compositesa.2013.01.021.
- [17] I. Alig, D. Lellinger und D. Tenzer, *Monitoring schnellhärtender, hochgefüllter Harzsysteme, IGF-Vorhaben 17800 N*, Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, 2016.
- [18] N. Halmen, *Vernetzungsgrad und Aushärtung schnell bestimmt, Prozessnahe Qualitätssicherung mittels unilateraler NMR*, 1. Auflage, Ser. SKZ – Forschung und Entwicklung. Aachen: Shaker Verlag, 2018, 94 S., ISBN: 978-3-8440-5951-9.
- [19] M. E. Unwin und R. E. Challis, „Epoxy Thermosets: The Detection of Adverse Stoichiometry Using Ultrasonic, Dielectric and NMR Techniques“, in *AIP Conference Proceedings 700*, (Green Bay, WI, USA, 27. Juli–1. Aug. 2004), American Institute of Physics, Hrsg., 2004, S. 1129–1134. DOI: 10.1063/1.1711744.
- [20] L. H. Garden, D. Hayward und R. A. Pethrick, „Dielectric non-destructive testing approach to cure monitoring of adhesives and composites“, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*, Jg. 221, Nr. 4, S. 521–533, 2007, ISSN: 0954-4100. DOI: 10.1243/09544100JAERO158.

- [21] M. Šernek und F. A. Kamke, „Application of dielectric analysis for monitoring the cure process of phenol formaldehyde adhesive“, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Jg. 27, Nr. 7, S. 562–567, 2007, ISSN: 0143-7496. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2006.10.004.
- [22] NETZSCH-Gerätebau GmbH, Hrsg., *UV Cure Monitoring of Paints and Adhesives*, Selb, 2011.
- [23] J. Steinhaus, B. Moeginger, M. Grossgarten, M. Rosentritt und B. Hausnerova, „Dielectric analysis of depth dependent curing behavior of dental resin composites“, *Dental materials*, Jg. 30, Nr. 6, S. 679–687, 2014, ISSN: 0109-5641. DOI: 10.1016/j.dental.2014.03.002.
- [24] D. Griffin, A. Aktas, Lodeiro, Maria, Young, I. Hamerton und I. Partridge, „A Comparison of Material State Monitoring Techniques Applied to Resin Transfer Moulding“, in *21st International Conference on Composite Materials*, (Xi’an, China, 20.–25. Aug. 2017), 2017.
- [25] U. A. Mortensen, T. Løgstrup Andersen, J. Christensen und M. A. Miranda Maduro, „Experimental investigation of process induced strain during cure of epoxy using optical fibre bragg grating and dielectric analysis“, in *ECCM18 – 18th European Conference on Composite Materials*, (Athen, Griechenland, 24.–28. Juni 2018), 2018.
- [26] N. G. Pérez-de-Eulate, A. A. Iztueta, K. Gondra und F. J. Vallejo, „Influence of the Fibre Content, Exposure Time, and Compaction Pressure on the Mechanical Properties of Ultraviolet-Cured Composites“, *Journal of Composites Science*, Jg. 4, Nr. 1, S. 30, 2020. DOI: 10.3390/jcs4010030.
- [27] S. K. Tomlinson, O. R. Ghita, R. M. Hooper und K. E. Evans, „The use of near-infrared spectroscopy for the cure monitoring of an ethyl cyanoacrylate adhesive“, *Vibrational Spectroscopy*, Jg. 40, Nr. 1, S. 133–141, 2006, ISSN: 0924-2031. DOI: 10.1016/j.vibspec.2005.07.009.
- [28] S. Radice und M. Bradley, *Time-Based FT-IR Analysis of Curing of Polyurethanes*, Thermo Fisher Scientific Inc., Hrsg., Solvay Solexis und Thermo Fisher Scientific Inc., 2007.
- [29] S. T. Cholake, M. R. Mada, R. K. S. Raman, Y. Bai, X. Zhao, S. Rizkalla und S. Bandyopadhyay, „Quantitative Analysis of Curing Mechanisms of Epoxy Resin by Mid- and Near- Fourier Transform Infra Red Spectroscopy“, *Defence Science Journal*, Jg. 64, Nr. 3, S. 314–321, 2014, ISSN: 0011-748X. DOI: 10.14429/dsj.64.7326.
- [30] N. Pemberger, L. K. H. Bittner und C. W. Huck, „Using Near-Infrared Spectroscopy to Monitor the Curing Reaction of Silicone Adhesives“, *Spectroscopy*, Jg. 30, Nr. s8, S. 8–19, 2015.
- [31] K. Oldörp, *Curing of an Acrylate Glue – Rheology with Simultaneous FT-IR Spectroscopy*, Thermo Fisher Scientific Inc., Hrsg., 2016.

- [32] C. Jansen, S. Wietzke, H. Wang, M. Koch und G. Zhao, „Terahertz spectroscopy on adhesive bonds“, *Polymer Testing*, Jg. 30, Nr. 1, S. 150–154, 2010, ISSN: 0142-9418. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2010.11.005.
- [33] T. Probst, S. Sommer, A. Soltani, E. Kraus, B. Baudrit, G. E. Town und M. Koch, „Monitoring the Polymerization of Two-Component Epoxy Adhesives Using a Terahertz Time Domain Reflection System“, *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, Jg. 36, Nr. 6, S. 569–577, 2015, ISSN: 1866-6892. DOI: 10.1007/s10762-015-0155-7.
- [34] S. Sommer, T. Probst, E. Kraus, B. Baudrit, G. E. Town und M. Koch, „Cure monitoring of two-component epoxy adhesives by terahertz time-domain spectroscopy“, *Polymer Science Series B*, Jg. 58, Nr. 6, S. 769–776, 2016, ISSN: 1560-0904. DOI: 10.1134/S1560090416060154.
- [35] R. E. Challis, M. E. Unwin, D. L. Chadwick, R. J. Freemantle, I. K. Partridge, D. J. Dare und P. I. Karkanas, „Following network formation in an epoxy/amine system by ultrasound, dielectric, and nuclear magnetic resonance measurements: A comparative study“, *Journal of Applied Polymer Science*, Jg. 88, Nr. 7, S. 1665–1675, 2003, ISSN: 0021-8995. DOI: 10.1002/app.11822.
- [36] H. Kimoto, C. Tanaka, M. Yaginuma, E. Shinohara, A. Asano und T. Kurotsu, „Pulsed NMR Study of the Curing Process of Epoxy Resin“, *Analytical Sciences*, Jg. 24, Nr. 7, S. 915–920, 2008, ISSN: 0910-6340. DOI: 10.2116/analsci.24.915.
- [37] F. Lionetto und A. Maffezzoli, „Relaxations during the postcure of unsaturated polyester networks by ultrasonic wave propagation, dynamic mechanical analysis, and dielectric analysis“, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Jg. 43, Nr. 5, S. 596–602, 2005, ISSN: 0887-6266. DOI: 10.1002/polb.20359.
- [38] H. H. Winter und F. Chambon, „Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point“, *Journal of Rheology*, Jg. 30, Nr. 2, S. 367–382, 1986, ISSN: 0148-6055. DOI: 10.1122/1.549853.
- [39] M. Feustel, C. Küchenmeister und J. P. Plog, *Detailed analysis of curing reactions of polyurethane resins using the Rheonaut technology for simultaneous rheometry and FTIR*, Thermo Fisher Scientific Inc., Hrsg., Resultec analytical equipment und Thermo Fisher Scientific Inc., 2010.
- [40] M. Mravljak und M. Šernek, „The Influence of Curing Temperature on Rheological Properties of Epoxy Adhesives“, *Drvna industrija*, S. 19–25, 2011, ISSN: 0012-6772. DOI: 10.5552/drind.2011.1042.
- [41] J. Jaruchattada, A. Fuongfuchat und C. Pattamaprom, „Rheological Investigation of Cure Kinetics and Adhesive Strength of Polyurethane Acrylate Adhesive“, *Journal of Applied Polymer Science*, Jg. 123, Nr. 4, S. 2344–2350, 2012, ISSN: 0021-8995. DOI: 10.1002/app.34754.

- [42] C. Russo, X. Fernández-Francos und S. de La Flor, „Rheological and Mechanical Characterization of Dual-Curing Thiol-Acrylate-Epoxy Thermosets for Advanced Applications“, *Polymers*, Jg. 11, Nr. 6, 2019, Journal Article. DOI: 10.3390/polym11060997.
- [43] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Hrsg., *DIN EN 1465:2009-07: Klebstoffe – Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Überlappungsklebungen*, Norm, Berlin: Beuth Verlag, 01.07.2009.
- [44] E. Kraus, B. Baudrit, P. Heidemeyer und M. Bastian, „Neue Methoden zur Prüfung geklebter Kunststoffe, Der Festigkeit schnell auf der Spur“, in *Kunststoffe erfolgreich kleben, Grundlagen, Klebstofftechnologien, Best-Practice-Beispiele*, M. Doobe, Hrsg., Wiesbaden: Springer Vieweg, 2018, S. 170–177, ISBN: 978-3-658-18444-5.
- [45] U. Rietz, D. Lerche, S. Hielscher, D. Grunwald und U. Beck, „CAT-Technologie als neues Multiprobenverfahren für die Ermittlung von Verbundfestigkeiten“, in *Werkstoffprüfung 2017, Fortschritte in der Werkstoffprüfung*, Prüftechnik - Kennwertermittlung - Schadensvermeidung (Berlin, 30. Nov.–1. Dez. 2017), H. Frenz und J. B. Langer, Hrsg., Berlin: Deutscher Verband für Materialforschung und -prüfung e. V. (DVM), 2017, S. 277–282, ISBN: 978-3-9814516-7-2.
- [46] Gemeinschaftsausschuss Klebtechnik, Hrsg., *Roadmap Klebtechnik, Dem Kleben Vertrauen schenken*, Frankfurt a. M.: DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e. V. u. a., 2016.
- [47] R. Hoffschlag, *Forschungsbedarf zum Fügen von Kunststoffen im Leichtbau und im Bereich der erneuerbaren Energien*, Ser. DVS-Berichte. Düsseldorf: DVS Media GmbH, 2012, Bd. 294, ISBN: 978-3-87155-612-8.
- [48] F. Minolts, T. Hochrein, S. Kremling, C. Kästner-Krombolz, P. Heidemeyer und M. Bastian, *Zerstörungsfreie Prüfung mit vollelektronischen Terahertz-Systemen*, 1. Aufl., Ser. SKZ – Forschung und Entwicklung. Raleigh, NC, USA: Lulu.com, 2015, 101 S., ISBN: 978-1326099916.
- [49] F. Lionetto und A. Maffezzoli, „Monitoring the Cure State of Thermosetting Resins by Ultrasound“, *Materials*, Jg. 6, Nr. 9, S. 3783–3804, 2013. DOI: 10.3390/ma6093783.
- [50] G. Schober, C. Kolb, M. Werner, P. Pfeffer, D. Hoffmann, L. Orf, E. Kraus und M. Mohr, „Überwachung der Klebstoffaushärtung mittels luftgekoppelten Ultraschalls“, in *DGZfP-Jahrestagung 2018, Zerstörungsfreie Materialprüfung*, (Leipzig, 7.–9. Mai 2018), Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung e. V., Hrsg., Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung e. V., 2018, ISBN: 978-1-5108-9402-0.
- [51] G. Schober, L. Orf, B. Baudrit, M. Bastian und T. Hochrein, „Inline-Überwachung der Klebstoffaushärtung mit berührungslosem Ultraschall“, *Joining Plastics*, Jg. 13, Nr. 2, S. 90–95, 2019.

- [52] A. M. Netto, „Advances in Single-Sided NMR of Polymer and Cultural Heritage Science“, Dissertation, RWTH, Aachen, 2014, 143 S.
- [53] N. Halmen, C. Kugler, E. Kraus, B. Baudrit, T. Hochrein und M. Bastian, „Single-sided NMR for the measurement of the degree of cross-linking and curing“, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, Jg. 7, Nr. 1, S. 21–30, 2018. DOI: 10.5194/jsss-7-21-2018.
- [54] M. Kelley, N. Abdol, P. Soroushian, K. Keating, A. M. Balachandra und T. Meldrum, „Monitoring real-time curing of epoxies in situ using single-sided NMR“, *Journal of Polymer Science*, Jg. 58, Nr. 4, S. 616–623, 2020, ISSN: 2642-4150. DOI: 10.1002/pol.20190117.
- [55] B. Blümich, V. Anferov, S. Anferova, M. Klein und R. Fechete, „An NMR-MOUSE® for Analysis of Thin Objects“, *Macromolecular Materials and Engineering*, Jg. 288, Nr. 4, S. 312–317, 2003, ISSN: 14387492.
- [56] J. Kolz, „Applications in Material Science and Cultural Heritage“, in *Single-Sided NMR*, F. Casanova, J. Perlo und B. Blümich, Hrsg., Berlin und Heidelberg: Springer-Verlag, 2011, S. 203–220, ISBN: 978-3-642-16306-7.
- [57] N. Halmen, C. Kugler, T. Hochrein, P. Heidemeyer und M. Bastian, „Determination of the Degree of Cross-Linking and Curing with Single-Sided NMR“, in *Proceedings Sensor 2017*, (Nürnberg, 30. Mai–1. Juni 2017), AMA Service GmbH, Hrsg., Ser. AMA Conferences 2017, Wunstorf, 2017, S. 561–566, ISBN: 978-3-9816876-4-4. DOI: 10.5162/sensor2017/P1.2.
- [58] N. Halmen, C. Kugler, E. Kraus, B. Baudrit, T. Hochrein und M. Bastian, „Schnelle Vernetzungs- und Aushärtungsgradbestimmung mit unilateraler NMR“, in *Technomer 2017, 25. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren*, (Chemnitz, 9.–10. Nov. 2017), Technische Universität Chemnitz, Hrsg., 2017, S. 74, ISBN: 978-3-939382-13-3.
- [59] N. Halmen, „Unilaterale NMR zur Bestimmung von Vernetzungsgrad und Aushärtung“, in *13. Würzburger Fachtagung Analytik in der Polymertechnik*, (Würzburg, 5.–6. Dez. 2017), SKZ – Das Kunststoff-Zentrum, Hrsg., 2017.
- [60] H. Leicht, N. Halmen, D. Hoffmann, G. Schober, E. Kraus, T. Hochrein und M. Bastian, „Drum prüfe, was sich ewig verbindet, Möglichkeiten und Grenzen der zerstörungsfreien Prüfung in der Kunststofffügetechnik“, *Kunststoffe*, Jg. 03, S. 112–116, 2019.
- [61] H. Leicht, N. Halmen, D. Hoffmann, G. Schober, E. Kraus, B. Baudrit, T. Hochrein und M. Bastian, „Klebstellen bei Kunststoffen zerstörungsfrei prüfen, Möglichkeiten und Grenzen verschiedener Verfahren“, in *JAHRBUCH Dichten. Kleben. Polymer. 2020*, S. Kiefer und K.-F. Berger, Hrsg., Mannheim: ISGATEC, 2020, S. 380–390, ISBN: 978-3-946260-03-5.

- [62] N. Halmen, L. Mittelberg, E. Kraus, B. Baudrit, T. Hochrein und M. Bastian, „Cure Monitoring using Single-Sided NMR“, in *SMSI 2020 Conference, Sensor and Measurement Science International*, (Nürnberg), AMA Service GmbH, Hrsg., Ser. AMA Conferences 2020, Wunstorf, 2020, S. 218–219, ISBN: 978-3-9819376-2-6. DOI: 10.5162/SMSI2020/P1.12.
- [63] N. Halmen, U. Hack, L. Mittelberg, E. Kraus, B. Baudrit, T. Hochrein und M. Bastian, „Zerstörungsfreie Prüfung von Klebeverbindungen durch den Einsatz unilateraler NMR“, in *ZfP heute, Wissenschaftliche Beiträge zur Zerstörungsfreien Prüfung 2020*, Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung e. V., Hrsg., Berlin, 2020, S. 34–38, ISBN: 978-3-947971-10-7.
- [64] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Hrsg., *DIN EN 923:2016-03: Klebstoffe – Benennungen und Definitionen*, Norm, Berlin: Beuth Verlag, 01.03.2016. DOI: 10.31030/2400712.
- [65] A. Kopczyńska und G. W. Ehrenstein, *Oberflächenspannung von Kunststoffen, Messmethoden am LKT*, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, 2017. Adresse: <https://www.lkt.tf.fau.de/files/2017/06/Oberflaechenspannung.pdf> (besucht am 25.09.2020).
- [66] H. Gleich, A. Hartwig und H. Lohse, „Das Phänomen der Haftung und warum das Vorbehandeln so wichtig ist“, in *Kunststoffe erfolgreich kleben, Grundlagen, Klebstofftechnologien, Best-Practice-Beispiele*, M. Doobe, Hrsg., Wiesbaden: Springer Vieweg, 2018, S. 9–21, ISBN: 978-3-658-18444-5.
- [67] R. Wilken und H. Gleich, „Kunststoffe richtig vorbehandeln“, in *Kunststoffe erfolgreich kleben, Grundlagen, Klebstofftechnologien, Best-Practice-Beispiele*, M. Doobe, Hrsg., Wiesbaden: Springer Vieweg, 2018, S. 45–62, ISBN: 978-3-658-18444-5.
- [68] DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA, Hrsg., *Bond it, Nachschlagewerk zur Klebtechnik*, Version 5, Windach, 2015.
- [69] C. Hametner, „Veränderungen im Griff, Sterilisation von Werkstoffen“, *Med-PLAST (SH PLASTVERARBEITER)*, 2005.
- [70] International Atomic Energy Agency, Hrsg., *Controlling of Degradation Effects in Radiation Processing of Polymers*, Bd. IAEA-TECDOC-1617, 2009, 232 S.
- [71] Fotopoulou, Kalliopi N. und H. K. Karapanagioti, „Degradation of Various Plastics in the Environment“, in *Hazardous Chemicals Associated with Plastics in the Marine Environment*, Ser. The Handbook of Environmental Chemistry 78, H. Takada und H. K. Karapanagioti, Hrsg., Cham: Springer International Publishing, 2019, S. 71–92, ISBN: 978-3-319-95566-7.
- [72] M. Dole, „Cross-Linking and Crystallinity in Irradiated Polyethylene“, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Jg. 13, Nr. 1, S. 41–64, 1979, ISSN: 0360-2559. DOI: 10.1080/03602557908067674.
- [73] J. Bongardt, G. H. Michler, I. Naumann und G. Schulze, „Zur Morphologie von peroxidisch vernetztem Polyethylen“, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, Jg. 153, S. 55–70, 1987, ISSN: 0003-3146.

- [74] H. A. Khonakdar, J. Morshedian, M. Mehrabzadeh, U. Wagenknecht und S. H. Jafari, „Thermal and shrinkage behaviour of stretched peroxide-crosslinked high-density polyethylene“, *European Polymer Journal*, Jg. 39, Nr. 8, S. 1729–1734, 2003, ISSN: 0014-3057. DOI: 10.1016/S0014-3057(03)00076-4.
- [75] A. Paajanen, J. Vaari und T. Verho, „Crystallization of cross-linked polyethylene by molecular dynamics simulation“, *Polymer*, Jg. 171, S. 80–86, 2019, ISSN: 0032-3861. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.03.040.
- [76] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Hrsg., *DIN 16892:2019-10: Rohre aus vernetztem Polyethylen hoher Dichte (PE-X) – Allgemeine Güteanforderungen, Prüfung*, Norm, Berlin: Beuth Verlag, 01.10.2019.
- [77] M. H. Levitt, *Spin dynamics, Basics of nuclear magnetic resonance*, 2. Aufl. Chichester, Hoboken, NJ und San Francisco, CA: John Wiley & Sons, 2008, 714 S., ISBN: 978-0-470-51117-6.
- [78] D. Meschede, *Gerthsen Physik*. Berlin und Heidelberg: Springer-Verlag, 2015, 1057 S., ISBN: 978-3-662-45976-8. DOI: 10.1007/978-3-662-45977-5.
- [79] NIST National Institute of Standards and Technology, Hrsg., *2018 CODATA recommended values, Proton gyromagnetic ratio in MHz/T*, 2019. Adresse: <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?eqgammabar> (besucht am 25.09.2020).
- [80] F. Bloch, „Nuclear Induction“, *Physical Review*, Jg. 70, Nr. 7–8, 1946, ISSN: 0031-899X.
- [81] B. Blümich, *Essential NMR for scientists and engineers*. Berlin und Heidelberg: Springer-Verlag, 2005, 243 S., ISBN: 3-540-23605-8. DOI: 10.1007/b138660.
- [82] N. Bloembergen, E. M. Purcell und R. V. Pound, „Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption“, *Physical Review*, Jg. 73, Nr. 7, S. 679–712, 1948, ISSN: 0031-899X.
- [83] E. L. Hahn, „Spin Echoes“, *Physical Review*, Jg. 80, Nr. 4, S. 580–594, 1950, ISSN: 0031-899X. DOI: 10.1103/PhysRev.80.580.
- [84] H. Y. Carr und E. M. Purcell, „Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments“, *Physical Review*, Jg. 94, Nr. 3, S. 630–638, 1954, ISSN: 0031-899X. DOI: 10.1103/PhysRev.94.630.
- [85] S. Meiboom und D. Gill, „Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times“, *Review of Scientific Instruments*, Jg. 29, Nr. 8, S. 688–691, 1958, ISSN: 0034-6748. DOI: 10.1063/1.1716296.
- [86] F. Casanova und J. Perlo, „NMR in Inhomogeneous Fields“, in *Single-Sided NMR*, F. Casanova, J. Perlo und B. Blümich, Hrsg., Berlin und Heidelberg: Springer-Verlag, 2011, S. 11–56, ISBN: 978-3-642-16306-7.
- [87] E. D. Ostroff und J. S. Waugh, „Multiple Spin Echoes and Spin Locking in Solids“, *Physical Review Letters*, Jg. 16, Nr. 24, S. 1097–1098, 1966, ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.16.1097.

- [88] Y. Nishiyama, „Solid-State NMR Under Ultrafast MAS Rate of 40–120 kHz“, in *Experimental Approaches of NMR Spectroscopy, Methodology and Application to Life Science and Materials Science*, The Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan, Hrsg., Singapur: Springer Nature, 2018, S. 171–195, ISBN: 978-981-10-5965-0.
- [89] R. L. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein und D. E. Phelps, „Measurement of Spin Relaxation in Complex Systems“, *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 48, Nr. 8, S. 3831–3832, 1968, ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1669699.
- [90] J. L. Markley, W. J. Horsley und M. P. Klein, „Spin-Lattice Relaxation Measurements in Slowly Relaxing Complex Spectra“, *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 55, Nr. 7, S. 3604–3605, 1971, ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1676626.
- [91] M. F. Reiser, H. Hricak und W. Semmler, *Magnetic Resonance Tomography*. Berlin und Heidelberg: Springer-Verlag, 2008, 1524 S., ISBN: 978-3-540-29354-5. DOI: 10.1007/978-3-540-29355-2.
- [92] H. Friebolin und C. M. Thiele, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie, Eine Einführung*, 5., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2013, 454 S., ISBN: 978-3-527-33492-6.
- [93] Bruker Corporation, Hrsg. „Fourier 80 FT-NMR“. (o. J.), Adresse: <https://www.bruker.com/products/mr/nmr/benchtop-nmr.html> (besucht am 25.09.2020).
- [94] Magritek Ltd., Hrsg. „Discover the Spinsolve family“. (o. J.), Adresse: <https://magritek.com/products/spinsolve/> (besucht am 25.09.2020).
- [95] Oxford Instruments plc, Hrsg. „Benchtop NMR Spectrometer X-Pulse, Bringing broadband to the benchtop“. (o. J.), Adresse: <https://nmr.oxinst.com/x-pulse> (besucht am 25.09.2020).
- [96] Oxford Instruments plc, Hrsg. „MQC+, Easier, faster, more accurate QA/QC“. (o. J.), Adresse: <https://nmr.oxinst.com/mqc> (besucht am 25.09.2020).
- [97] Bruker Corporation, Hrsg. „The minispec mq series“. (o. J.), Adresse: <https://www.bruker.com/de/products/mr/td-nmr/minispec-mq-series.html> (besucht am 25.09.2020).
- [98] Pure Devices GmbH, Hrsg. „magspec, Benchtop 23 MHz magnet“. (o. J.), Adresse: <https://www.pure-devices.com/index.php/products/products-research/products-research-magspec.html> (besucht am 25.09.2020).
- [99] N. Nestle, *Niedrigfeld-NMR als Werkzeug in der (industriellen) Analytik*, BASF SE, 2009-12-18. Adresse: <https://analytik.news/fachartikel/pdf/BASF1.pdf> (besucht am 25.09.2020).
- [100] B. Blümich, „Low-field and benchtop NMR“, *Journal of Magnetic Resonance*, Jg. 306, S. 27–35, 2019, ISSN: 1090-7807. DOI: 10.1016/j.jmr.2019.07.030.

- [101] B. Blümich, P. Blümli, G. Eidmann, A. Guthausen, R. Haken, U. Schmitz, K. Saito und G. Zimmer, „The NMR-mouse: construction, excitation, and applications“, *Magnetic Resonance Imaging*, Jg. 16, Nr. 5–6, S. 479–484, 1998, ISSN: 0730725X. DOI: 10.1016/S0730-725X(98)00069-1.
- [102] F. Casanova, J. Perlo und B. Blümich, Hrsg., *Single-Sided NMR*, Berlin und Heidelberg: Springer-Verlag, 2011, ISBN: 978-3-642-16306-7. DOI: 10.1007/978-3-642-16307-4.
- [103] Magritek Ltd., Hrsg. „NMR Mouse, The unique, powerful Profile NMR-MOUSE® probe works hand-in-hand with the Kea2 spectrometer“. (o. J.), Adresse: <https://magritek.com/products/nmr-mouse/> (besucht am 25.09.2020).
- [104] Bruker Corporation, Hrsg. „Der minispec ProFiler“. (o. J.), Adresse: <https://www.bruker.com/de/products/mr/td-nmr/minispec-profiler.html> (besucht am 25.09.2020).
- [105] B. Blümich, J. Perlo und F. Casanova, „Mobile single-sided NMR“, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Jg. 52, Nr. 4, S. 197–269, 2008, ISSN: 0079-6565. DOI: 10.1016/j.pnmrs.2007.10.002.
- [106] J. Perlo, „Magnets and Coils for Single-Sided NMR“, in *Single-Sided NMR*, F. Casanova, J. Perlo und B. Blümich, Hrsg., Berlin und Heidelberg: Springer-Verlag, 2011, S. 87–110, ISBN: 978-3-642-16306-7.
- [107] D. Oligschläger, S. Glöggler, J. Watzlaw, K. Brendel, D. Jaschtschuk, J. Collett, W. Zia, M. Vossel, U. Schnakenberg und B. Blümich, „A Miniaturized NMR-MOUSE with a High Magnetic Field Gradient (Mini-MOUSE)“, *Applied Magnetic Resonance*, Jg. 46, Nr. 2, S. 181–202, 2015, ISSN: 0937-9347. DOI: 10.1007/s00723-014-0626-3.
- [108] J. Felder, „Spectrometer Hardware“, in *Single-Sided NMR*, F. Casanova, J. Perlo und B. Blümich, Hrsg., Berlin und Heidelberg: Springer-Verlag, 2011, S. 221–240, ISBN: 978-3-642-16306-7.
- [109] P. J. McDonald, „Stray field magnetic resonance imaging“, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Jg. 30, S. 69–99, 1997, ISSN: 0079-6565.
- [110] J.-N. Dumez, „Spatial encoding and spatial selection methods in high-resolution NMR spectroscopy“, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Jg. 109, S. 101–134, 2018, ISSN: 0079-6565. DOI: 10.1016/j.pnmrs.2018.08.001.
- [111] E. P. Danieli, „High-Resolution Spectroscopy in Highly Homogeneous Stray Fields“, in *Single-Sided NMR*, F. Casanova, J. Perlo und B. Blümich, Hrsg., Berlin und Heidelberg: Springer-Verlag, 2011, S. 165–186, ISBN: 978-3-642-16306-7.
- [112] V. Demas, J. M. Franck, J. A. Reimer und A. Pines, „High-Resolution NMR in Inhomogeneous Fields“, in *Single-Sided NMR*, F. Casanova, J. Perlo und B. Blümich, Hrsg., Berlin und Heidelberg: Springer-Verlag, 2011, S. 143–164, ISBN: 978-3-642-16306-7.

- [113] M. D. Hürlimann, „Ex Situ Measurement of One- and Two-Dimensional Distribution Functions“, in *Single-Sided NMR*, F. Casanova, J. Perlo und B. Blümich, Hrsg., Berlin und Heidelberg: Springer-Verlag, 2011, S. 57–86, ISBN: 978-3-642-16306-7.
- [114] H. Serizawa, M. Ito, T. Kanamoto, K. Tanaka und A. Nomura, „Structural Changes during Mechanical Mixing in Carbon Black-Natural Rubber Systems Studied by Pulsed NMR“, *Polymer Journal*, Jg. 14, Nr. 2, S. 149–154, 1982, ISSN: 0032-3896.
- [115] A. Adams und B. Blümich, „Single-Sided NMR of Semicrystalline Polymers“, *Macromolecular Symposia*, Jg. 327, Nr. 1, S. 29–38, 2013, ISSN: 1022-1360. DOI: 10.1002/masy.201350503.
- [116] E. W. Randall, T. G. Nunes und Guillot, Geneviève, Bodart, Philippe R., „ T_1 -weighting of Hahn echo-trains in the stray-field for deuterium: prospects for imaging using long echo-train summation“, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, Jg. 14, S. 165–172, 1999, ISSN: 0926-2040.
- [117] N. Nestle, F. Quero, Z. Xu und M. Bencsik, „Unusual Increase of Apparent Transverse Relaxation Times in NMR Profiling of a Drying Polymer Solution“, *Applied Magnetic Resonance*, Jg. 45, Nr. 12, S. 1311–1317, 2014, ISSN: 0937-9347. DOI: 10.1007/s00723-014-0600-0.
- [118] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Hrsg., *DIN EN ISO 11357-1:2017-02: Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 1: Allgemeine Grundlagen*, Norm, Berlin: Beuth Verlag, 01.02.2017.
- [119] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Hrsg., *DIN EN ISO 3219:1994-10: Polymere/Harze in flüssigem, emulgiertem oder dispergiertem Zustand – Bestimmung der Viskosität mit einem Rotationsviskosimeter bei definiertem Geschwindigkeitsgefälle*, Norm, Berlin: Beuth Verlag, 01.10.1994.
- [120] NETZSCH-Gerätebau GmbH, Hrsg., *DEA 288 Ionic – Dielektrische Analyse des Aushärteverhaltens, Methode, Technik, Applikationen*, Selb, 2018.
- [121] D. M. Pozar, *Microwave Engineering*, 4. Aufl. John Wiley & Sons, 2012, 756 S., ISBN: 978-0-470-63155-3.
- [122] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Hrsg., *DIN EN 15870:2009-08: Klebstoffe – Bestimmung der Zugfestigkeit von Stumpfklebungen*, Norm, Berlin: Beuth Verlag, 01.08.2009.
- [123] A. Charlesby, „The Use of Pulsed NMR Techniques in the Measurement of Radiation Effects in Polymer“, *Radiation Physics and Chemistry*, Jg. 14, S. 919–930, 1979, ISSN: 0969-806X.
- [124] C. G. Fry und A. C. Lind, „Determination of crosslink density in thermoset polymers by use of solid-state proton NMR techniques“, *Macromolecules*, Jg. 21, S. 1292–1297, 1988, ISSN: 0024-9297.

- [125] M. Brass, F. Morin und T. Meldrum, „Spatially Resolved Measurements of Crosslinking in UV-Curable Coatings Using Single-Sided NMR“, *Magnetochemistry*, Jg. 4, Nr. 1, S. 8, 2018, ISSN: 2312-7481. DOI: 10.3390/magnetochemistry4010008.
- [126] K. K. Kremer, „Qualitätskontrolle mit mobiler NMR: Elastomere und Kunststoffe“, Dissertation, RWTH, Aachen, 2006, 87 S.
- [127] B. Radel, E. H. Hardy, Z. Djuric, M. Mahlbacher, M. Haist und H. S. Müller, „Regularized Inversion of the Laplace Transform for Series of Experiments“, *Magnetic Resonance in Chemistry*, Jg. 57, Nr. 10, S. 836–844, 2019, ISSN: 0749-1581. DOI: 10.1002/mrc.4836.
- [128] A. Gottwald und U. Scheler, „Extrusion Monitoring of Polymer Melts Using a High-Temperature Surface-NMR Probe“, *Macromolecular Materials and Engineering*, Jg. 290, Nr. 5, S. 438–442, 2005, ISSN: 14387492. DOI: 10.1002/mame.200400246.
- [129] B. Wolter und E. Köller, „Prüfung von Elastomeren mit NMR“, in *DGZfP-Jahrestagung 2001, Zerstörungsfreie Materialprüfung*, (Berlin, 21.–23. Mai 2001), Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung e. V., Hrsg., Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung e. V., 2001. Adresse: <https://www.ndt.net/article/dgzfp01/papers/v47/v47.htm> (besucht am 25.09.2020).
- [130] DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA, Hrsg., *DELO-DUOPOX 03 rapid, Universeller 2k-Epoxidharz-Klebstoff, raumtemperaturhärtend, mittelviskos, ungefüllt*, Windach, 2018.
- [131] DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA, Hrsg., *DELO-DUOPOX SJ8665, Universeller 2k-Epoxidharz-Klebstoff, raumtemperaturhärtend, mittelviskos, gefüllt*, Windach, 2018.
- [132] DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA, Hrsg., *DELO-DUOPOX AD840, Universeller 2k-Epoxidharz-Klebstoff, raumtemperaturhärtend, mittelviskos, gefüllt*, Windach, 2019.
- [133] DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA, Hrsg., *DELO-PUR 9895, Universeller 2k Polyurethanklebstoff, raumtemperaturhärtend, hochviskos, gefüllt*, Windach, 2018.
- [134] DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA, Hrsg., *DELO PHOTOBOND AD491, UV- und lichthärtender Acrylat Klebstoff, hochviskos*, Windach, 2019.
- [135] DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA, Hrsg., *DELO KATIOBOND 4594, Lichtaktivierbarer Klebstoff, hochviskos*, Windach, 2018.
- [136] DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA, Hrsg., *DELO-Norm 5: Druck-scherfestigkeit an einschnittig überlappten Klebungen*, Windach, 2020.
- [137] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Hrsg., *DIN EN ISO 527-1:2019-12: Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 1: Allgemeine Grundsätze*, Norm, Berlin: Beuth Verlag, 01.12.2019.

- [138] S. Horlemann, B. Baudrit, M. Heilig, P. Heidemeyer und M. Bastian, „Passive Thermographie als zerstörungsfreies Prüfverfahren beim Schweißen von Kunststoffen“, *Joining Plastics*, Jg. 2, S. 106–113, 2015.
- [139] M. R. Cleland, „Industrial applications of electron accelerators“, in *CAS - CERN Accelerator School and KVI: Specialised CAS Course on Small Accelerators*, (Zeege, Niederlande, 24. Mai–2. Juni 2005), CERN, Geneva, Schweiz: CERN, 2006, S. 383–416. DOI: 10.5170/CERN-2006-012.383.
- [140] International Irradiation Association, Hrsg., *Industrial Radiation with Electron Beams and X-rays*, Version 6, 2011.
- [141] ASTM International, Hrsg., *ISO/ASTM 51649:2015-03: Practice for Dosimetry in an Electron Beam Facility for Radiation Processing at Energies Between 300 keV and 25 MeV*, Norm, West Conshohocken, PA, 01.03.2015. DOI: 10.1520/ISOASTM51649-15.
- [142] J. R. Caldwell und W. J. Jackson, „Surface treatment of polycarbonate films with amines“, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, Jg. 24, Nr. 1, S. 15–23, 1968, ISSN: 04492994. DOI: 10.1002/polc.5070240105.
- [143] K.-F. Ratzsch, C. Friedrich und M. Wilhelm, „Low-field rheo-NMR: A novel combination of NMR relaxometry with high end shear rheology“, *Journal of Rheology*, Jg. 61, Nr. 5, S. 905–917, 2017, ISSN: 0148-6055. DOI: 10.1122/1.4991513.
- [144] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Hrsg., *DIN EN ISO 19403-2: Beschichtungstoffe – Benetzbarkeit – Teil 2: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels*, Norm, Berlin: Beuth Verlag, 01.04.2020.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Reaktionsschema der Polyaddition eines EP-Harzes mit Aminhärtung.	9
2.2	Reaktionsschema der Polyaddition von PUR.	9
2.3	Schema einer Klebeverbindung und der wirkenden Adhäsions- und Kohäsionskräfte.	11
2.4	Schematische Darstellung der Vernetzung bei teilkristallinem PE und ausgehärtetem Duroplast.	12
2.5	Larmorpräzession.	13
2.6	Funktionsprinzip der uNMR.	18
2.7	Zeitlicher Ablauf der CPMG-Sequenz und Effekt auf die Magnetisierung.	19
3.1	Funktionsprinzip der DSC.	24
3.2	Funktionsprinzip eines Platte/Platte-Rheometers.	25
3.3	Funktionsprinzip der DEA.	27
3.4	Zugscherprobekörper.	28
3.5	Funktionsprinzip des CAT.	29
4.1	Untersuchte UHMWPE-Xc-Proben.	33
4.2	Beispiele verwendeter Klebeverbindungen mit Glas, PC und PMMA.	36
4.3	Verwendete Wechselplatten für Rheometer-Messungen.	38
4.4	In Aluminiumschalen eingeklebte DEA-Sensoren und Typ J-TC für die Klebstoffe DELO-DUOPOX AD840, DELO-PUR 9895 und DELO-PHOTOBOND AD491.	40
4.5	LED-Aushärtungslampe mit Lichtschutzeinhausung.	40
4.6	In Universalprüfmaschine eingespannte Zugscherprobe der Klebeverbindung von PMMA/PMMA mit DELO-DUOPOX SJ8665.	41
4.7	CAT-Prüfkörper.	42
4.8	Verwendetes uNMR-Messsystem.	43
4.9	Erhöhung der Sensitivität der NMR-Mouse PM5 durch Nutzung von Spacern.	43
4.10	Temperaturüberwachung des uNMR-Messsystems	47
4.11	Struktogramm des verwendeten MATLAB-Auswertalgorithmus.	49
5.1	Temperaturverlauf von HF-Spule und EP-Harz-Platte und Magneten während der Saturation-Recovery-Sequenz mit Parametersatz A.	52
5.2	Temperaturverlauf von HF-Spule und EP-Harz-Platte und Magneten während der Saturation-Recovery-Sequenz mit Parametersatz B.	52
5.3	Temperaturverlauf von HF-Spule und EP-Harz-Platte sowie Magnettemperaturen während der CPMG-Sequenz mit Parametersatz C.	53
5.4	Temperaturverlauf von HF-Spule und EP-Harz-Platte sowie Magnettemperaturen während der CPMG-Sequenz mit Parametersatz D.	53

5.5	Temperaturverläufe von HF-Spule, EP-Harzplatte und TCs bei Belichtung mit LED-Aushärtungslampe für 60 s.	54
5.6	Temperaturverläufe von Klebeverbindung Glas/Glas mit DELO-PHOTOBOND AD491 sowie EP-Harzplatte und TCs nach Belichtung mit LED-Aushärtungslampe.	55
5.7	Mehrtägige Langzeitmessung der Magnettemperaturen während der Aushärtung der 2K-Klebstoffe.	55
6.1	Probenpositionen und Messtiefe der UHMWPE-Xc-Proben.	57
6.2	Nasschemisch bestimmte Vernetzungsgrade der UHMWPE-Xc-Proben.	58
6.3	Mit der DSC bestimmte Kristallinitäten der UHMWPE-Xc-Proben.	59
6.4	Differenz der mit der DSC bestimmten Kristallinitäten aus erster und zweiter Aufheizung.	59
6.5	T_g -Zeiten an verschiedenen Positionen der unterschiedlich stark bestrahlten UHMWPE-Xc-Platten bei einer Messtiefe von 2,2 mm.	61
6.6	Beispielhafte CPMG-Signalverläufe von UHMWPE-Xc-Proben.	62
6.7	Mit bi-exponentiellem Fit bestimmte Relaxationszeiten $T_{2eff,kurz}$ und $T_{2eff,lang}$ für alle Positionen der unterschiedlich vernetzten UHMWPE-Xc-Platten bei einer Messtiefe von 2,2 mm	63
6.8	Amplitudenverhältnisse aller Positionen der unterschiedlich stark bestrahlten UHMWPE-Xc-Proben bei einer Messtiefe von 2,2 mm.	65
6.9	Mit skaliertem gestrecktem Exponentialfit bestimmte T_{2eff} -Zeiten der verschiedenen UHMWPE-Xc-Proben bei einer Messtiefe von 2,2 mm.	66
6.10	Sequenzielle Bins der Echos 1 – 8 und 33 – 64 für alle Positionen der untersuchten UHMWPE-Xc-Platten bei einer Messtiefe von 2,2 mm.	68
6.11	Normierte Echosummen der ersten 64 Echos aller Positionen der unterschiedlich stark bestrahlten UHMWPE-Xc-Platten bei einer Messtiefe von 2,2 mm.	70
6.12	Gewichtung der Echosummen der ersten 32 Echos und der Echos 33 – 64 aller Positionen der untersuchten UHMWPE-Xc-Proben bei einer Messtiefe von 2,2 mm.	71
6.13	Echosummenverhältnisse der ersten 32 Echos und aller 64 Echos für die verschiedenen Positionen der untersuchten UHMWPE-Xc-Platten bei einer Messtiefe von 2,2 mm.	72
6.14	Vergleich der normierten Echosummen in verschiedenen Messtiefen an Position 1 aller untersuchten UHMWPE-Xc-Platten.	74
6.15	Korrelationsmodell für normierte Echosumme und Energiedosis für das verwendete UHMWPE-Xc.	75
7.1	Peakflächen aus DSC-Kurven der Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665, DELO-DUOPOX AD840 und DELO-PUR 9895.	77
7.2	Mit DSC bestimmte Aushärtung der Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665, DELO-DUOPOX AD840 und DELO-PUR 9895.	78
7.3	Mit dem Platte/Platte-Rheometer gemessene komplexe Viskositäten der untersuchten 2K-Klebstoffe.	79

7.4	Mit dem Platte/Platte-Rheometer bestimmte Verlustfaktoren der untersuchten 2K-Klebstoffe.	80
7.5	Mit DEA während der Aushärtung gemessene Ionenviskositäten der Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665, DELO-DUOPOX AD840, DELO-PUR 9895 und DELO-KATIOBOND 4594.	81
7.6	Mit DEA während der Aushärtung gemessene Verlustfaktoren der Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665, DELO-DUOPOX AD840, DELO-PUR 9895 und DELO-KATIOBOND 4594.	82
7.7	Mit DEA während der Aushärtung gemessene Ionenviskositäten der Klebstoffe DELO-DUOPOX 03 rapid und DELO-PHOTOBOND AD491.	82
7.8	Mit DEA während der Aushärtung gemessene Verlustfaktoren der Klebstoffe DELO-DUOPOX 03 rapid und DELO-PHOTOBOND AD491.	83
7.9	Mit DEA gemessene Ionenviskositäten des Klebstoffs DELO-PHOTOBOND AD491 bei Verwendung unterschiedlicher Substrate (Glas, PC, PMMA) und verschiedener Belichtungsvarianten.	84
7.10	Mit DEA gemessene Verlustfaktoren des Klebstoffs DELO-PHOTOBOND AD491 bei Verwendung unterschiedlicher Substrate (Glas, PC, PMMA) und verschiedener Belichtungsvarianten.	84
7.11	Zugscherfestigkeiten der Klebeverbindungen PC/PC bzw. PMMA/PMMA mit DELO-DUOPOX SJ8665 und DELO-DUOPOX AD840.	85
7.12	Bruchbilder von Zugscheprobekörpern.	86
7.13	Zugscherfestigkeiten der Klebeverbindungen PC/PC mit VUV-vorbehandelten Substraten.	86
7.14	Zugscherfestigkeiten der Klebeverbindungen PMMA/PMMA mit VUV-vorbehandelten Substraten und allen 2K-Klebstoffen.	87
7.15	Mit CAT-Verfahren ermittelte Zugfestigkeiten der Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665, DELO-DUOPOX AD840, DELO-PUR 9895 und DELO-KATIOBOND 4594.	88
7.16	Bruchbilder der CAT-Probekörper.	88
7.17	CPMG-Relaxationskurven des Klebstoffs DELO-DUOPOX AD840 bei verschiedenen Aushärtezeiten und bi-exponentieller Fit eines Kurvenverlaufs.	90
7.18	Zeitlicher Verlauf der mittels bi-exponentiellen Fits bestimmten Relaxationszeiten $T_{2eff,kurz}$ und $T_{2eff,lang}$ für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid.	91
7.19	Zeitlicher Verlauf der Amplitudenverhältnisse der Fits für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid.	91
7.20	Zeitlicher Verlauf der mittels bi-exponentiellen Fits bestimmten Relaxationszeiten $T_{2eff,kurz}$ und $T_{2eff,lang}$ für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.	92
7.21	Zeitlicher Verlauf der Amplitudenverhältnisse der Fits für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.	93
7.22	Zeitlicher Verlauf der mittels bi-exponentiellen Fits bestimmten Relaxationszeiten $T_{2eff,kurz}$ und $T_{2eff,lang}$ für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.	94
7.23	Zeitlicher Verlauf der Amplitudenverhältnisse der Fits für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.	94
7.24	Zeitlicher Verlauf der mittels bi-exponentiellen Fits bestimmten Relaxationszeiten $T_{2eff,kurz}$ und $T_{2eff,lang}$ für den Klebstoff DELO-PUR 9895.	95

7.25	Zeitlicher Verlauf der Amplitudenverhältnisse der Fits für den Klebstoff DELO-PUR 9895.	95
7.26	Zeitlicher Verlauf der mittels bi-exponentiellen Fits bestimmten Relaxationszeiten $T_{2eff,kurz}$ und $T_{2eff,lang}$ für den Klebstoff DELO-KATIO-BOND 4594.	96
7.27	Zeitlicher Verlauf der sequenziellen Bins der Echos 1 – 8 sowie 64 – 128 für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid.	97
7.28	Zeitlicher Verlauf der sequenziellen Bins der Echos 1 – 8 sowie 64 – 128 für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.	98
7.29	Zeitlicher Verlauf der sequenziellen Bins der Echos 1 – 8 sowie 64 – 128 für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.	98
7.30	Zeitlicher Verlauf der sequenziellen Bins der Echos 1 – 8 sowie 64 – 128 für den Klebstoff DELO-PUR 9895.	99
7.31	Zeitlicher Verlauf der sequenziellen Bins der Echos 1 – 8 sowie 64 – 128 für den Klebstoff DELO-PHOTOBOND AD491.	99
7.32	Zeitlicher Verlauf der sequenziellen Bins der Echos 1 – 8 sowie 64 – 128 für den Klebstoff DELO-KATIOBOND 4594.	100
7.33	Zeitlicher Verlauf der normierten Echosummen der ersten 128 Echos für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid.	102
7.34	Zeitlicher Verlauf der Echosummenverhältnisse von 32 Echos und 128 Echos für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid.	102
7.35	Zeitlicher Verlauf der normierten Echosummen der ersten 128 Echos für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.	103
7.36	Zeitlicher Verlauf der Echosummenverhältnisse von 32 Echos und 128 Echos für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.	103
7.37	Zeitlicher Verlauf der normierten Echosummen der ersten 128 Echos für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.	104
7.38	Zeitlicher Verlauf der Echosummenverhältnisse von 32 Echos und 128 Echos für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.	104
7.39	Zeitlicher Verlauf der normierten Echosummen der ersten 128 Echos für den Klebstoff DELO-PUR 9895.	105
7.40	Zeitlicher Verlauf der Echosummenverhältnisse von 32 Echos und 128 Echos für den Klebstoff DELO-PUR 9895.	106
7.41	Zeitlicher Verlauf der normierten Echosummen der ersten 128 Echos für den Klebstoff DELO-PHOTOBOND AD491.	106
7.42	Zeitlicher Verlauf der Echosummenverhältnisse von 32 Echos und 128 Echos für den Klebstoff DELO-PHOTOBOND AD491.	107
7.43	Zeitlicher Verlauf der normierten Echosummen der ersten 128 Echos für den Klebstoff DELO-KATIOBOND 4594.	108
7.44	Zeitlicher Verlauf der Echosummenverhältnisse der ersten 32 Echos und aller 128 Echos für den Klebstoff DELO-KATIOBOND 4594.	108
7.45	3D-Darstellung der normierten Echosumme einer Profilmessung an einer Klebeverbindung Glas/Glas mit dem Klebstoff DELO-PUR 9895.	110
7.46	Auf Weibull-Fit der normierten Echosumme basierendes Aushärtungsmodell für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid.	111

7.47	Auf Weibull-Fit der normierten Echosumme basierendes Aushärtungsmodell für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.	112
7.48	Auf Weibull-Fit der normierten Echosumme basierendes Aushärtungsmodell für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.	112
7.49	Auf Weibull-Fit der normierten Echosumme basierendes Aushärtungsmodell für den Klebstoff DELO-PUR 9895.	113
7.50	Auf Weibull-Fit der normierten Echosumme basierendes Aushärtungsmodell für den Klebstoff DELO-PHOTOBOND AD491.	113
7.51	Auf Weibull-Fit der normierten Echosumme basierendes Aushärtungsmodell für den Klebstoff DELO-KATIOBOND 4594.	114
7.52	Aus den Fits bestimmte Kinetikfaktoren der verschiedenen Klebstoffe.	114
7.53	Vergleichsmodell für NMR- und DSC-Aushärtung für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.	115
7.54	Vergleichsmodell für NMR- und DSC-Aushärtung für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.	115
7.55	Vergleichsmodell für NMR- und DSC-Aushärtung für den Klebstoff DELO-PUR 9895.	116
7.56	Vergleichsmodell für NMR-Aushärtung und komplexe Viskosität für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid.	118
7.57	Vergleichsmodell für NMR-Aushärtung und komplexe Viskosität für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.	118
7.58	Vergleichsmodell für NMR-Aushärtung und komplexe Viskosität für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.	119
7.59	Vergleichsmodell für NMR-Aushärtung und komplexe Viskosität für den Klebstoff DELO-PUR 9895.	119
7.60	Vergleichsmodell für NMR-Aushärtung und Ionenviskosität für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid.	121
7.61	Vergleichsmodell für NMR-Aushärtung und Ionenviskosität für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.	122
7.62	Vergleichsmodell für NMR-Aushärtung und Ionenviskosität für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.	122
7.63	Vergleichsmodell für NMR-Aushärtung und Ionenviskosität für den Klebstoff DELO-PUR 9895.	123
7.64	Vergleichsmodell für NMR-Aushärtung und Ionenviskosität für den Klebstoff DELO-PHOTOBOND AD491.	123
A.1	DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 10 kGy bestrahlten UHMW-PE-Xc-Platte.	129
A.2	DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 20 kGy bestrahlten UHMW-PE-Xc-Platte.	129
A.3	DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 30 kGy bestrahlten UHMW-PE-Xc-Platte.	130
A.4	DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 40 kGy bestrahlten UHMW-PE-Xc-Platte.	130
		175

Abbildungsverzeichnis

A.5	DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 50 kGy bestrahlten UHMW-PE-Xc-Platte.	131
A.6	DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 60 kGy bestrahlten UHMW-PE-Xc-Platte.	131
A.7	DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 70 kGy bestrahlten UHMW-PE-Xc-Platte.	132
A.8	DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 80 kGy bestrahlten UHMW-PE-Xc-Platte.	132
A.9	DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 90 kGy bestrahlten UHMW-PE-Xc-Platte.	133
A.10	DSC-Signalverläufe der mit einer Energiedosis von 100 kGy bestrahlten UHMW-PE-Xc-Platte.	133
A.11	Exemplarische DSC-Signalverläufe des ersten Aufheizens einer Messreihe mit DELO-DUOPOX SJ8665.	134
A.12	Exemplarische DSC-Signalverläufe des ersten Aufheizens einer Messreihe mit DELO-DUOPOX AD840.	134
A.13	Exemplarische DSC-Signalverläufe des ersten Aufheizens einer Messreihe mit DELO-PUR 9895.	135
B.1	Aus niedrigster und Endviskosität der Rheometermessungen berechnete Aushärtung der untersuchten 2K-Klebstoffe.	137
C.1	Mit der DEA gemessene Ionenviskositäten für DELO-DUOPOX 03 rapid bei verschiedenen Frequenzen.	139
C.2	Mit der DEA gemessene Verlustfaktoren für DELO-DUOPOX 03 rapid bei verschiedenen Frequenzen.	139
C.3	Mit der DEA gemessene Ionenviskositäten für DELO-DUOPOX SJ8665 bei verschiedenen Frequenzen.	140
C.4	Mit der DEA gemessene Verlustfaktoren für DELO-DUOPOX SJ8665 bei verschiedenen Frequenzen.	140
C.5	Mit der DEA gemessene Ionenviskositäten für DELO-DUOPOX AD840 bei verschiedenen Frequenzen.	141
C.6	Mit der DEA gemessene Verlustfaktoren für DELO-DUOPOX AD840 bei verschiedenen Frequenzen.	141
C.7	Mit der DEA gemessene Ionenviskositäten für DELO-PUR 9895 bei verschiedenen Frequenzen.	142
C.8	Mit der DEA gemessene Verlustfaktoren für DELO-PUR 9895 bei verschiedenen Frequenzen.	142
C.9	Mit der DEA gemessene Ionenviskositäten für DELO-PHOTOBOND AD491 bei verschiedenen Frequenzen.	143
C.10	Mit der DEA gemessene Verlustfaktoren für DELO-PHOTOBOND AD491 bei verschiedenen Frequenzen.	143
C.11	Mit der DEA gemessene Ionenviskositäten für DELO-KATIOBOND 4594 bei verschiedenen Frequenzen.	144

C.12	Mit der DEA gemessene Verlustfaktoren für DELO-KATIOBOND 4594 bei verschiedenen Frequenzen.	144
C.13	Aus Ionenviskosität berechnete Aushärtung der Klebstoffe DELO-DUOPOX SJ8665, DELO-DUOPOX AD840, DELO-PUR 9895 und DELO-KATIOBOND 4594.	145
C.14	Aus Ionenviskosität berechnete Aushärtung der Klebstoffe DELO-DUOPOX 03 rapid und DELO-PHOTOBOND AD491.	145
D.1	Aus Echosummen berechnete Aushärtung des Klebstoffs DELO-DUOPOX 03 rapid.	147
D.2	Gewichtung der Echosummen der ersten und letzten 96 Echos für den Klebstoff DELO-DUOPOX 03 rapid.	147
D.3	Aus Echosummen berechnete Aushärtung des Klebstoffs DELO-DUOPOX SJ8665.	148
D.4	Gewichtung der Echosummen der ersten und letzten 96 Echos für den Klebstoff DELO-DUOPOX SJ8665.	148
D.5	Aus Echosummen berechnete Aushärtung des Klebstoffs DELO-DUOPOX AD840.	149
D.6	Gewichtung der Echosummen der ersten und letzten 96 Echos für den Klebstoff DELO-DUOPOX AD840.	149
D.7	Aus Echosummen berechnete Aushärtung des Klebstoffs DELO-PUR 9895.	150
D.8	Gewichtung der Echosummen der ersten und letzten 96 Echos für den Klebstoff DELO-PUR 9895.	150
D.9	Aus Echosummen berechnete Aushärtung des Klebstoffs DELO-PHOTOBOND AD491.	151
D.10	Gewichtung der Echosummen der ersten und letzten 96 Echos für den Klebstoff DELO-PHOTOBOND AD491.	151
D.11	Aus Echosummen berechnete Aushärtung des Klebstoffs DELO-KATIOBOND 4594.	152
D.12	Gewichtung der Echosummen der ersten und letzten 96 Echos für den Klebstoff DELO-KATIOBOND 4594.	152

Tabellenverzeichnis

4.1	Verwendete Klebstoffe und Herstellerangaben zu Aushärte- und Belichtungszeiten.	35
4.2	Verwendete Substrate und Hilfsmaterialien.	36
4.3	DSC-Temperaturprogramme und Probenmengen.	38
4.4	Einstellungen des verwendeten Rheometers.	39
4.5	Lichtintensitäten bei Bestrahlung mit LED-Aushärtungslampe.	40
4.6	Spezifikationen der Profile NMR-Mouse PM5.	43
4.7	Parameter der CPMG-Messungen mit der NMR-Mouse PM5.	45
5.1	Parametersätze der NMR-Messungen während der Temperaturüberwachung mit der IR-Kamera.	51
7.1	T_g -Zeiten der verwendeten Klebstoffe.	89
7.2	Gegenüberstellung der verschiedenen Prüfmethode.	125
E.1	Fitergebnisse des Korrelationsmodells für NMR-Vernetzungsgrad und Energiedosis für das untersuchte UHMWPE-Xc.	153
E.2	Fitergebnisse der Aushärtemodelle der schnell härtenden Klebstoffe.	153
E.3	Fitergebnisse der Aushärtemodelle der langsam härtenden Klebstoffe.	154
E.4	Fitergebnisse der DSC-Vergleichsmodelle der Klebstoffe.	154
E.5	Fitergebnisse der Rheometer-Vergleichsmodelle der Klebstoffe.	155
E.6	Fitergebnisse der DEA-Vergleichsmodelle der Klebstoffe.	156

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben zahlreiche Personen beigetragen, denen ich an dieser Stelle meinen besonderen Dank aussprechen möchte:

- Meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Martin Bastian, welcher mir als Institutsleiter des SKZ die Möglichkeit geboten hat, diese Arbeit im Rahmen meiner beruflichen Tätigkeit anzufertigen. Ich möchte mich für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit und die angenehme Betreuungsumgebung bedanken.
- Prof. Dr. Ann-Christin Pöppler für die Diskussionen und Anregungen zur Themenstellung dieser Arbeit.
- Dr. Benjamin Baudrit als SKZ-internen Betreuer für die wertvollen Ratschläge und Diskussionen über die Inhalte dieser Arbeit sowie die charmante Motivation bei deren Anfertigung.
- Insbesondere möchte ich mich auch bei der Prüferin Prof. Dr. Ann-Christin Pöppler und den Prüfern Prof. Dr.-Ing. Martin Bastian und Prof. Dr. Tobias Hertel sowie dem Beisitzer Dr. Benjamin Baudrit für die angenehme Atmosphäre während des Promotionskolloquiums bedanken, welches aufgrund der Covid-19-Pandemie leider nur teilweise als Videokonferenz stattfinden konnte.
- Dr. Thomas Hochrein für die stete Unterstützung und Förderung bereits als Gruppenleiter der ehemaligen Messtechnik.
- Dr. habil. Nikolaus Nestle (BASF SE), Dr. Philipp Mörchel (Fraunhofer IIS EZRT/MRB), Stefan Wintzheimer (Pure Devices GmbH) und Dr. Jürgen Kolz (Magritek GmbH) für Anregungen und Diskussionen rund um die NMR-Thematik.
- Der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke e. V.“ als Fördermittelgeber für die finanzielle Unterstützung der Projekte NMRdegX, NMRBond und OptiXlink, in deren Rahmen ein Teil der Ergebnisse dieser Arbeit erzielt wurde.
- Den Unternehmen Celanese GmbH und DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA danke ich für die Bereitstellung von Probenmaterial sowie der BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG für die Strahlenvernetzung von Proben.
- Den aktuellen sowie ehemaligen Kolleginnen und Kollegen der Gruppe Spektroskopie (ehemals Prozessmesstechnik) Franziska Eichhorn, Julia Klein, Dr. Linda Mittelberg, Julia Botos, Dr. Dorothea Marquardt, Kilian Dietl und Christoph Kugler für das angenehme Arbeitsumfeld und die zahlreichen konstruktiven Diskussionen zu den Inhalten dieser Arbeit.

Danksagung

- Daniel Hoffmann, David Herbig, Laurent Kegel, Markus Ebert, Benedict Hessler, Martin Friedrich und Janina Gawehn für die Beisteuerung wertvoller Erkenntnisse und Diskussionen im Rahmen ihrer studentischen Tätigkeiten.
- Dr. Eduard Kraus, Heinrich Leicht, Ulrich Hack sowie Lorena Hetzer für die Wissensvermittlung zu Klebstoffen und deren Untersuchung.
- Dr.-Ing. Felipe Wolff-Fabris für die Möglichkeit einen Teil der Messungen im modernen Labor des EZD in Selb durchzuführen sowie Ramona Jedrzejewski und Tobias Sommer für deren Unterstützung dabei.
- Allen ehemaligen sowie aktuellen Kolleginnen und Kollegen des SKZ für die angenehme Atmosphäre und die großartigen Mittags- und Netzwerkpausen und außerberuflichen Aktivitäten, insbesondere Agnes Beck, Christina Haslach, Britta Gerets, Hanna Beckensträter, Serhiy Yatsenko, Michael Heilig und Kersten Kurda.
- Nadine Kosigk sowie Christoph und Natascha Bednarek für die jahrelange Freundschaft und den Rückhalt zu jeder Zeit.
- Meiner Freundin und besseren Hälfte Sabine Elsässer für ihre Unterstützung und den Rückhalt sowie die schier unendliche Geduld in den finalen Zügen des Entstehens dieser Arbeit.
- Und zu guter Letzt meinen Eltern Maria und Hans Halmen sowie meinem Bruder Matthias für die schönen gemeinsamen Momente und die Unterstützung in allen Lebenslagen.

Der Vernetzungsgrad von Klebstoffen und strahlenvernetzter Kunststoffformteile beeinflusst zahlreiche Materialeigenschaften und ist von essenzieller Bedeutung für die Funktionalität von Klebeverbindungen und die Beständigkeit medizinischer Implantate.

Die zerstörungsfreie Prüfung dieser Qualitätsgröße ist von großem industriellem Interesse, aber noch nicht Stand der Technik. Die unilaterale Kernspinresonanz (uNMR) ist ein vielversprechendes Verfahren zur Lösung dieser Problematik.

In diesem Buch wird die nicht-invasive Vernetzungsgradprüfung von strahlenvernetztem UHMWPE und verschiedenen Klebstoffen mittels uNMR demonstriert. Auf Basis der guten Korrelation mit praxisrelevanten Referenzmethoden (thermisch, rheologisch, dielektrisch) wurden Vergleichsmodelle entwickelt, welche Anwendern von Klebstoffen und vernetzten Kunststoffformteilen den Einsatz der uNMR zur zerstörungsfreien Qualitätssicherung ermöglichen.

Würzburg University Press

