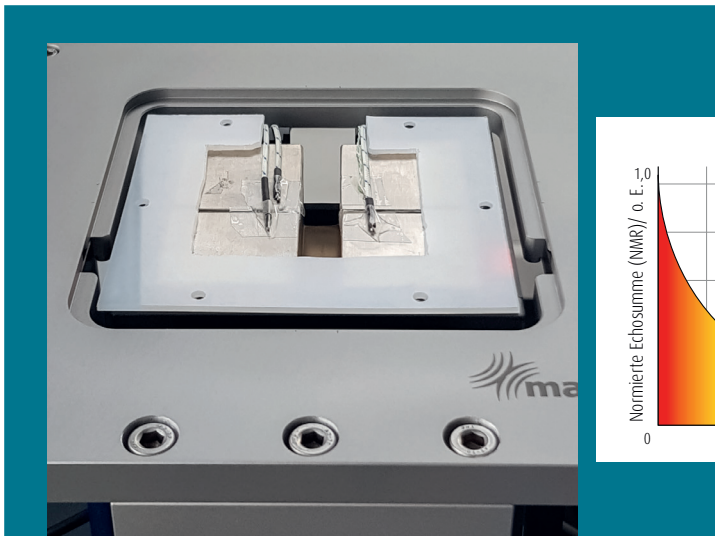
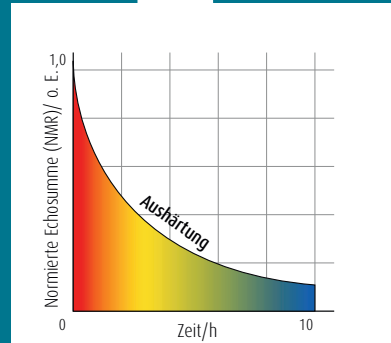


Aushärtung von Klebschichten im Blick



© SKZ



© SKZ

Zerstörungsfreie Qualitätssicherung
mit unilateraler NMR

Norbert Halmen, Ulrich Hack, Linda Mittelberg, Eduard Kraus, Benjamin Baudrit,
Thomas Hochrein, Martin Bastian

SKZ – Das Kunststoff-Zentrum (Herausgeber)

Aushärtung von Klebschichten im Blick

Zerstörungsfreie Qualitätssicherung
mit unilateraler NMR

1. Auflage

SKZ – Forschung und Entwicklung

SKZ – Das Kunststoff-Zentrum (Hrsg.)

Aushärtung von Klebschichten im Blick

Zerstörungsfreie Qualitätssicherung mit unilateraler NMR

Shaker Verlag
Düren 2021

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Die Autoren:

Norbert Halmen
Ulrich Hack
Linda Mittelberg
Eduard Kraus
Benjamin Baudrit
Thomas Hochrein
Martin Bastian

Copyright Shaker Verlag 2021

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8243-2

ISSN 2364-754X

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren
Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Das Vorhaben 20564 N der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das Süddeutsche Kunststoff-Zentrum e.V. (FSKZ) wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Wir bedanken uns beim Fördermittelgeber für die finanzielle Unterstützung. Ebenso gilt unser Dank den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses für die hilfreichen Anregungen und lebhaften Diskussionen bei den Ausschusssitzungen. Sie haben maßgeblich zu dieser Arbeit beigetragen.

Darüber hinaus bedanken wir uns bei der DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA, der Dreve ProDiMed GmbH sowie der Sika Deutschland GmbH für die Bereitstellung von Probenmaterial und Zubehör. Weiterhin gilt unser Dank der Bruker BioSpin GmbH für die Unterstützung mit Rheo-NMR-Messungen.

Kurzfassung

In dieser Forschungsarbeit wurden die Möglichkeiten und Grenzen der unilateralen NMR (uNMR) für die Bestimmung des Aushärtegrades an verschiedenen Klebstoffen (1K licht- bzw. feuchtigkeitshärtend und 2K) evaluiert. Dabei dienten gängige Messverfahren (DSC, Platte/Platte-Rheometer, DEA, NIR-Spektroskopie, Zugscherprüfung, Zentrifugal-Adhäsionstest) als Referenz zur Bewertung der uNMR-Ergebnisse.

Das uNMR-System wurde um eine integrierte (Thermoelemente) und externe Temperaturüberwachung (IR-Kamera) erweitert. Begleitend erfolgten numerische Simulationen zu den maximalen Verweildauern heißer Proben auf dem Messsystem vor der Beschädigung der Magnete sowie die Untersuchung der Einflüsse von Messparametern sowie Proben- und Umgebungstemperatur auf die Magnettemperatur.

Die Messergebnisse der uNMR wurden mit verschiedenen Auswerteverfahren (Fits, sequenzielle Bins, Echosummen) betrachtet. Die normierten Echosummen lieferten sehr gut reproduzierbare Ergebnisse und eigneten sich zur Beschreibung des Aushärtegrades. Die durchgeführten Profilmessungen konnten zum Auffinden der Position des Messvolumens genutzt werden. Die Detektion von Oberflächenvorbehandlungen war mit dem verwendeten uNMR-System nicht möglich.

Weiterhin erfolgten kombinierte Messungen von NMR mit Platte/Platte-Rheometer sowie uNMR mit THz.

Auf Basis der normierten Echosummen wurden Aushärtegradmodelle erstellt und die uNMR im Vergleich zu den Referenzverfahren bewertet.

Die uNMR ermöglicht die zerstörungsfreie Charakterisierung von Klebeverbindungen nicht leitfähiger Materialpaarungen mit dünnen, planaren Klebschichten und bietet KMU durch ihren Einsatz einen potenziellen Mehrwert durch eine verbesserte Qualitätskontrolle. Durch die bereitgestellten Handlungsempfehlungen wird den Unternehmen der Einstieg in dieses Messverfahren erleichtert.

Zudem wurde weiteres Entwicklungspotenzial hinsichtlich der Nutzung der uNMR im Prozess aufgezeigt.

Abstract

In this research work, the capabilities and limitations of single-sided NMR (uNMR) were evaluated for the determination of the degree of curing on different adhesives (1K light- or humidity-curing and 2K). Common testing methods (DSC, plate/plate rheometer, DEA, NIR spectroscopy, tensile shear test, centrifugal adhesion test) were used as reference to assess the uNMR results.

The uNMR system was extended by integrated (thermocouples) and external temperature monitoring (IR camera). This was supported by numerical simulations of the maximum residence times of hot samples on the measuring system before the magnets were damaged, as well as an investigation of the influences of measurement parameters and sample and ambient temperature on the magnet temperature.

The measurement results of the uNMR were analyzed with different evaluation methods (fits, sequential bins, echo sums). Normalized echo sums provided very reproducible results and were suitable for describing the degree of curing. The profile measurements carried out could be used to find the position of the measuring volume. The detection of surface pre-treatments was not possible with the used uNMR system.

Furthermore, combined measurements of NMR with plate/plate rheometer as well as uNMR with THz were performed.

Based on the normalized echo sums, models of the degree of curing were created and uNMR was evaluated in comparison to the reference methods.

With the use of uNMR, the non-destructive characterization of bonded joints of non-conductive material combinations with thin, planar adhesive layers is possible and offers small and medium-sized enterprises a potential added value through improved quality control. Recommendations for action are provided to make it easier for companies to get started with this measurement technique.

In addition, further development potential regarding the use of uNMR in the process was indicated.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
Projektsteckbrief.....	VII
1 Einleitung.....	1
1.1 Anlass für die Forschungsarbeit	1
1.2 Zielsetzung.....	2
2 Stand der Technik und Forschung.....	5
2.1 Kleben von Kunststoffen.....	5
2.1.1 Klebstoffe und Aushärtegrad.....	5
2.1.2 Klebeverbindungen und Oberflächenvorbehandlung.....	5
2.2 Prüfverfahren für Klebstoffe und Klebeverbindungen.....	6
2.2.1 Dynamische Differenzkalorimetrie	6
2.2.2 Rheologische Prüfungen.....	6
2.2.3 Dielektrische Analyse.....	7
2.2.4 (Nah-)Infrarot-Spektroskopie und multivariate Analyse.....	8
2.2.5 Zugscherprüfung.....	9
2.2.6 Zentrifugal-Adhäsionsprüfung	10
2.2.7 Röntgen-Computertomografie, Luftultraschall und THz.....	10
2.2.8 Magnetische Kernspinresonanz.....	11
2.3 Bisherige Forschungsarbeiten.....	16
3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	17
4 Durchgeführte Arbeiten.....	19
4.1 Herstellung von Referenzproben	19
4.1.1 Klebstoffe und Substrate	19
4.1.2 Oberflächenvorbehandlungen und Probekörperherstellung	21
4.2 Überwachung und Stabilisierung der Magnettemperatur	22
4.2.1 Temperatursimulationen.....	22
4.2.2 Integrierte und externe Temperaturüberwachung	23
4.2.3 Untersuchung von Temperatureinflüssen.....	24
4.3 Durchführung von Referenzprüfungen.....	25
4.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie	25
4.3.2 Rheologische Untersuchung.....	25
4.3.3 Dielektrische Analyse.....	26
4.3.4 NIR-Spektroskopie.....	26
4.3.5 Zugscherprüfung.....	27

4.3.6	Zentrifugal-Adhäsionsprüfung.....	27
4.3.7	Kombination aus Platte/Platte-Rheometer und Kernspinresonanz.....	27
4.4	uNMR-Messungen	28
4.4.1	Messsystem und verwendete Einstellungen.....	28
4.4.2	Mess- und Auswertesoftware.....	30
4.4.3	Charakterisierung strahlungs- und feuchtehärtender 1K-Klebstoffe.....	30
4.4.4	Charakterisierung von 2K-Klebstoffen.....	31
4.4.5	Parameteroptimierung.....	31
4.5	uNMR-THz-Kombinationsmessungen.....	32
4.6	Einsatz der uNMR zur prozessnahen Qualitätssicherung	32
5	Diskussion der Ergebnisse.....	33
5.1	Temperatureffekte bei uNMR-Messungen.....	33
5.1.1	Numerische Simulationen.....	33
5.1.2	Unterschiedliche Messsequenz-Parameter.....	34
5.1.3	Belichtung mit LED-Aushärtungslampe.....	36
5.1.4	Einflüsse von Proben- und Umgebungstemperatur	37
5.2	Referenzprüfungen an Klebstoffen und Klebeverbindungen.....	39
5.2.1	Dynamische Differenzkalorimetrie.....	39
5.2.2	Platte/Platte-Rheometer	40
5.2.3	Dielektrische Analyse	41
5.2.4	NIR-Spektroskopie	44
5.2.5	Zugscherprüfung.....	49
5.2.6	Zentrifugal-Adhäsionsprüfung.....	50
5.2.7	Rheo-NMR.....	52
5.3	Charakterisierung von Klebstoffen mit unilateraler Kernspinresonanz.....	53
5.3.1	Bestimmung der T_1 -Zeiten.....	53
5.3.2	Bestimmung der T_{2eff} -Zeiten und Amplitudenverhältnisse.....	54
5.3.3	Sequenzielles Binning.....	56
5.3.4	Verwendung von Echosummen	57
5.3.5	Profilmessungen.....	61
5.3.6	Parameteroptimierung.....	62
5.3.7	Kombinierte Messungen uNMR/THz.....	63
5.4	Prozessüberwachung mittels uNMR	64
5.4.1	NMR-Aushärtegradmodell auf Basis normierter Echosummen.....	64
5.4.2	Vergleichsmodelle auf Basis der Referenzverfahren.....	65
5.5	Bewertung der Aushärtegradbestimmung mit unilateraler NMR	68
5.6	Weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf.....	69

6	Handlungsempfehlungen zur Nutzung der uNMR bei Klebstoffen und Klebeverbindungen.....	71
7	Zusammenfassung	73
A	Anhang.....	75
	Literaturverzeichnis	79
	Abbildungsverzeichnis.....	87
	Tabellenverzeichnis	93