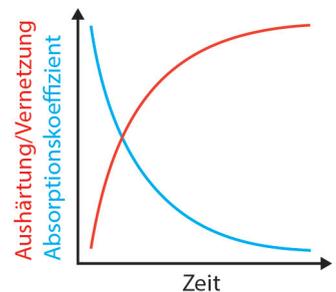


Polymernetzwerk durchleuchtet



© SKZ



© SKZ

Vernetzungsgradbestimmung mit absoluten optischen Methoden und Raman-Spektroskopie

Norbert Halmen, Linda Mittelberg, Benjamin Baudrit, Thomas Hochrein, Martin Bastian,
Florian Bergmann, Dominik Reitzle, Claudia Scalfi Happ, Alwin Kienle

SKZ – Das Kunststoff-Zentrum (Herausgeber)

Polymernetzwerk durchleuchtet

Vernetzungsgradbestimmung mit absoluten
optischen Methoden und Raman-Spektroskopie

1. Auflage

SKZ – Forschung und Entwicklung

SKZ – Das Kunststoff-Zentrum (Hrsg.)

Polymernetzwerk durchleuchtet

Vernetzungsgradbestimmung mit absoluten optischen Methoden
und Raman-Spektroskopie

Shaker Verlag
Düren 2022

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
Linda Mittelberg
Benjamin Baudrit
Thomas Hochrein
Martin Bastian

Florian Bergmann*
Dominik Reitzle*
Claudia Scalfi Happ*
Alwin Kienle*

* ILM – Institut für Lasertechnologien in der Medizin und Meßtechnik
an der Universität Ulm

Copyright Shaker Verlag 2022

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8638-6
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 20848 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 Klimaschutz (BMWK) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

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 den Firmen AGRU-Frank GmbH, ASTORPLAST Klebtechnik GmbH, Celanese GmbH, DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA, iBA GmbH, Röchling Engineering Plastics SE & Co. KG und S u. K Hock GmbH für die Bereitstellung von Probenmaterial sowie bei der BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG für die Strahlenvernetzung von Platten.

Kurzfassung

In dieser Forschungsarbeit wurde die Bestimmung des Vernetzungsgrades von PE-X sowie des Aushärtegrades von Duroplasten bzw. Klebstoffen mit Hilfe absoluter optischer Spektroskopie untersucht. Ziel war es, durch die separate Betrachtung von Streu- und Absorptionsverhalten der untersuchten Kunststoffe die Vernetzung bzw. Aushärtung unabhängig von streuenden Füllstoffen oder der Kristallinität von PE-X zu ermitteln und somit die Grundlage für die industrielle Nutzung der absoluten optischen Spektroskopie für diesen Anwendungsfall zu legen.

Im Projektrahmen wurden eine Ulbrichtkugel, die Streifenprojektion, die Raman-Spektroskopie und die kollimierte Transmission eingesetzt. Als Referenz dienten etablierte Laborverfahren, wie die nasschemische Analyse, die DSC, das Platte/Platte-Rheometer, die DEA, die uNMR sowie die FTIR- und klassische NIR-Spektroskopie.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an PE-X (aus HDPE und UHMWPE) zeigen, dass sich die verschiedenen Materialien anhand ihrer Absorption und Streuung im VIS- bzw. NIR-Wellenlängenbereich gut unterscheiden lassen und auch Rückschlüsse auf den Vernetzungsgrad ermöglichen.

Ebenso kann die Aushärtung von Duroplasten bzw. Klebstoffen anhand der Absorption überwacht werden. Darüber hinaus eignete sich die Raman-Spektroskopie zur Überwachung des Aushärtezustands dieser Materialien sowie lokaler Unterschiede in der Kristallinität von PE-X.

Zum verbesserten Ergebnistransfer wurde ein Ulbrichtkugel-Demonstrator aufgebaut. Dieser eignet sich zur zerstörungsfreien Bestimmung des Vernetzungsgrades bzw. der Aushärtung und hat das Potenzial, als Atline-System zur prozessbegleitenden Qualitätssicherung eingesetzt zu werden.

Neben den Potenzialen und Weiterentwicklungsmöglichkeiten der absoluten optischen Spektroskopie wurden auch die Grenzen der bisherigen Labormethoden, insbesondere für UHMWPE und Harze, die mit sichtbarem Gaseinschluss aushärten, aufgezeigt.

Von den Forschungsergebnissen können v. a. Anwender und Hersteller von vernetzten Produkten sowie Anbieter optischer Messsysteme – und somit insgesamt zahlreiche kmU – profitieren.

Abstract

In this research work, the determination of the degree of cross-linking of PE-X and the degree of curing of thermosets and adhesives were investigated by means of absolute optical spectroscopy. The aim was to determine the cross-linking/curing independently of scattering fillers or the crystallinity of PE-X by separately considering the scattering and absorption behavior of the investigated plastics and thus to lay the foundation for the industrial use of absolute optical spectroscopy for this application.

Within the project framework, an integrating sphere, a spatial frequency domain setup, Raman spectroscopy and collimated transmission were used. Established laboratory techniques, such as wet chemical analysis, DSC, plate/plate rheometer, DEA, uNMR as well as FTIR and classical NIR spectroscopy served as references.

The results of the studies on PE-X (from HDPE and UHMWPE) show that the different materials can be easily distinguished on the basis of their absorption and scattering in the VIS and NIR wavelength range, respectively, and also allow conclusions to be drawn about the degree of cross-linking.

Similarly, the curing of thermosets and adhesives can be monitored based on absorption. In addition, Raman spectroscopy was very well suited for monitoring the state of cure of these materials as well as local differences in the crystallinity of PE-X.

To improve the transfer of the results, an integrating sphere demonstrator was set up. It is suitable for non-destructive determination of the degree of cross-linking and curing and has the potential to be used as an at-line system for in-process quality assurance.

In addition to the potential and further development possibilities of absolute optical spectroscopy, the limitations of existing laboratory methods were also highlighted, especially for UHMWPE and resins curing with visible gas inclusion.

Users and manufacturers of cross-linked products as well as suppliers of optical measuring systems – and thus numerous SMEs in total – can benefit from the research findings.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
Projektsteckbrief.....	VII
1 Einleitung.....	1
1.1 Anlass für die Forschungsarbeit	1
1.2 Zielsetzung.....	3
2 Stand der Technik und Forschung.....	5
2.1 Vernetzung und Aushärtung	5
2.1.1 Vernetzungsgrad von PE-X.....	5
2.1.2 Aushärtegrad von Duroplasten und Klebstoffen	6
2.2 Verfahren zur Bestimmung des Vernetzungs- bzw. Aushärtegrades	6
2.2.1 Nasschemische Analyse	7
2.2.2 Dynamische Differenzkalorimetrie	7
2.2.3 Rheologische Prüfungen.....	8
2.2.4 Dielektrische Analyse.....	9
2.2.5 Kernspinresonanz	10
2.2.6 Infrarot-Spektroskopie.....	13
2.2.7 Raman-Spektroskopie.....	14
2.2.8 Weitere Verfahren	15
2.3 Absolute Nahinfrarot-Spektroskopie	16
2.3.1 Optische Eigenschaften	16
2.3.2 Monte-Carlo-Simulation	17
2.3.3 Ulbrichtkugel.....	17
2.3.4 Streifenprojektionsverfahren	19
2.3.5 Kollimierte Transmission	20
2.4 Bisherige Forschungsaktivitäten.....	21
3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	23
4 Durchgeführte Arbeiten.....	25

4.1	Beschaffung und Herstellung von Referenzproben	25
4.1.1	(UHMW)PE-X-Formteile	25
4.1.2	Duroplaste, Klebstoffe und Klebefolien	26
4.2	Referenzprüfungen	29
4.2.1	Nasschemische Analyse	29
4.2.2	Dynamische Differenzkalorimetrie	30
4.2.3	Platte/Platte-Rheometer	30
4.2.4	Dielektrische Analyse	31
4.2.5	Unilaterale Kernspinresonanz	31
4.2.6	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie	33
4.2.7	Nahinfrarot-Spektroskopie	33
4.3	Absolute optische Messungen	33
4.3.1	Evaluierung der Messparameter	33
4.3.2	Messaufbau mit Ulbrichtkugel	34
4.3.3	Streifenprojektionsverfahren	35
4.3.4	Kollimierte Transmission	35
4.4	Raman-Spektroskopie	35
4.5	Aufbau und Test eines Demonstrators	36
5	Diskussion der Ergebnisse	37
5.1	(UHMW)PE-X	37
5.1.1	Referenzprüfungen	37
5.1.2	Evaluierung der Messparameter für die optischen Verfahren	42
5.1.3	Ulbrichtkugel und Streifenprojektion	42
5.1.4	Raman-Spektroskopie	46
5.2	Duroplaste und Klebstoffe	50
5.2.1	Referenzprüfungen	50
5.2.2	Evaluierung der Messparameter für die optischen Verfahren	58
5.2.3	Ulbrichtkugel und kollimierte Transmission	59
5.2.4	Raman-Spektroskopie	62

5.3	Demonstrator für absolute NIR-Spektroskopie	65
5.3.1	Möglichkeiten zum prozessnahen Einsatz.....	65
5.3.2	Hardware	65
5.3.3	Bedien- und Auswertesoftware	67
5.3.4	Test des Demonstrators	68
5.4	Bewertung der Vernetzungs-/Aushärtegradbestimmung mittels absoluter NIR-Spektroskopie	69
5.5	Weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf	74
6	Handlungsempfehlungen zur optischen Vernetzungsgradbestimmung.....	75
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	77
	Anhang.....	79
	Literaturverzeichnis	81
	Abbildungsverzeichnis.....	91

Abkürzungsverzeichnis

2K	Zweikomponentig
CPMG	NMR-Sequenz benannt nach den Autoren Carr, Purcell, Meiboom und Gill
DEA	Dielektrische Analyse
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DP	Dosierpistole
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie, engl. differential scanning calorimetry
EP-Harz	Epoxidharz
EZD	Europäisches Zentrum für Dispersionstechnologien, Standort des SKZ in Selb
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-(Spektroskopie)
ILM	Institut für Lasertechnologien in der Medizin und Meßtechnik an der Universität Ulm
kmU	Kleine und mittlere Unternehmen
LUS	Luftgekoppelter Ultraschall
LUT	Look-Up-Tabelle
LWD	Großer Arbeitsabstand, engl. long working distance
MIR	Mittleres Infrarot
MSSFD	Streifenprojektion, engl. multi spectral spatial frequency domain
MVA	Multivariate Analyse
NA	Numerische Apertur
(N)IR	(Nahes) Infrarot
pbA	Projektbegleitender Ausschuss
PCA	Hauptkomponentenanalyse, engl. Principal Component Analysis
PE	Polyethylen

PLS	Partielle kleinste Quadrate (engl. Partial Least Squares), Regressionsmethode
PUR	Polyurethan
SKZ	SKZ – Das Kunststoff-Zentrum
SNV	Standard Normal Variate, Vorbehandlungsmethode für Spektren
THz	Terahertz
UK	Ulbrichtkugel
(u)NMR	(unilaterale) Kernspinresonanz, engl. nuclear magnetic resonance
VIS	Visuell
vAW	vorhabensbezogene Aufwendung(en) der Wirtschaft

Projektsteckbrief

Durch Vernetzen können die Materialeigenschaften von Standardthermoplasten gezielt und kostengünstig verbessert werden. Bekanntestes Beispiel sind Rohre aus vernetztem Polyethylen (PE-X). Ebenso vernetzen Duroplaste bzw. Klebstoffe während der Aushärtung. Der Vernetzungs- bzw. Aushärtegrad ist hierbei die zentrale Qualitätskennzahl. Bis dato wird dieser – insbesondere bei PE-X – stichprobenartig zerstörend und zeitaufwändig im Labor geprüft. Von industrieller Seite besteht ein großer Wunsch nach alternativen Verfahren. Eine vielversprechende, aber in der kunststoffverarbeitenden Industrie bisher nicht berücksichtigte Möglichkeit zur schnelleren Vernetzungsgradbestimmung direkt am Bauteil bieten optische Verfahren. Dabei werden Änderungen in Streu- und Absorptionsverhalten der untersuchten Kunststoffe beim Vernetzen/Aushärten ausgenutzt.

Ziel der Forschungsarbeiten war die Evaluierung der Nutzbarkeit absoluter optischer Verfahren unter Trennung von Streuung und Absorption zur zerstörungsfreien Vernetzungsgradprüfung. Hierzu wurden eine Ulbrichtkugel, die Streifenprojektion, die Raman-Spektroskopie und die kollimierte Transmission genutzt. Untersucht wurden unterschiedlich vernetzte PE-X-Proben und diverse 2K-Harze bzw. -Klebstoffe. Als Referenz dienten etablierte Standard-Labormethoden. Ein Zusammenhang zwischen Vernetzungs- bzw. Aushärtegrad und den Streu- und Absorptionskoeffizienten konnte aufgezeigt werden. Zum verbesserten Ergebnistransfer wurde ein Ulbrichtkugel-Demonstrator aufgebaut. Die Änderung bei der Aushärtung von Duroplasten ist mit dem Demonstrator und mittels Raman-Spektroskopie gut messbar. Von den Forschungsergebnissen können v. a. Anwender und Hersteller von vernetzten Produkten sowie Anbieter optischer Messsysteme – und somit insgesamt zahlreiche kmU – profitieren.

AiF/IGF-Projekt 20848 N:

„Prozessnahe Bestimmung des Vernetzungs- und Aushärtegrades mittels optischer Verfahren (OptiXlink)“

Dauer: 01.11.2019 – 31.10.2021

Unterstützt durch den projektbegleitenden Ausschuss:

- AGRU-Frank GmbH
- ASTORPLAST Klebtechnik GmbH
- BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG
- Celanese GmbH
- DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA
- Ebalta Kunststoff GmbH
- ERICHSEN GmbH & Co. KG
- Fachhochschule Nordwestschweiz
- Fränkische Rohrwerke Gebr. Kirchner GmbH & Co. KG
- Geberit International AG
- Georg Fischer JRG AG
- Gigahertz-Optik GmbH
- Hexagon Purus GmbH
- iBA GmbH
- OPTIS GmbH
- Oxytec GmbH
- Rehau AG + Co.
- Röchling Engineering Plastics SE & Co. KG
- STEMMER IMAGING AG
- S u. K Hock GmbH
- tesa SE
- Viega Technology GmbH & Co. KG