



POLYKONDENSATION VON PA11-SINTERPULVER

Bestimmung der thermischen Eigenschaften und deren Korrelation
auf die Rückführbarkeit im Laser-Sintern

Ingo Leonard Kottenstedde

Fakultät für Naturwissenschaften

Department Chemie

Coatings, Materials & Polymers

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.

Tag der Einreichung: 05.08.2022

Tag der Prüfung: 25.10.2022

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Bremser

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Schmid

INHALT

1	EINLEITUNG.....	7
1.1	LASER-SINTERN.....	7
1.2	POLYAMID 11	16
1.3	THERMISCHE ANALYSE.....	20
1.3.1	<i>Dynamische Differenz-Kalorimetrie</i>	<i>21</i>
1.3.2	<i>Headspace-Karl-Fischer-Titration (HS-KFT)</i>	<i>26</i>
2	MOTIVATION UND ZIELSETZUNG.....	29
3	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	31
3.1	POLYKONDENSATION VON Ω -AMINOUNDECANSÄURE UND POLYAMID 11 UNTER DYNAMISCHER TEMPERATURFÜHRUNG	33
3.1.1	<i>Methodenentwicklung für eine temperaturkorrigierte HS-KFT...35</i>	
3.1.2	<i>Identifizierung von Wasseremissionen aus Polyamid 11 mittels temperaturkorrigierter HS-KFT</i>	<i>41</i>
3.1.3	<i>Charakterisierung von Wasseremissionen aus Polyamid 11 Neupulver mittels temperaturkorrigierter HS-KFT</i>	<i>48</i>
3.2	EINFLUSS DER WÄRMEBEHANDLUNG AUF DAS SCHMELZ- UND KRISTALLISATIONSVERHALTEN VON PA11	54
3.2.1	<i>Vergleich der thermischen Kenngrößen aus DSC-Analysen.....</i>	<i>54</i>
3.2.2	<i>Selbst-Nukleation und Gedächtniseffekte</i>	<i>65</i>
3.2.3	<i>Formalkinetische Betrachtung der Kristallisation.....</i>	<i>76</i>
3.3	EINFLUSS DER WÄRMEBEHANDLUNG AUF DIE ORIENTIERUNG DER MAKROMOLEKÜLE	81
3.3.1	<i>Das Verhalten am Glasübergang.....</i>	<i>82</i>
3.3.2	<i>Charakterisierung der thermischen Degradation.....</i>	<i>87</i>
3.3.3	<i>Bestimmung der Degradationsprodukte</i>	<i>94</i>
3.4	PROZESSORIENTIERTE ANALYTIK – RÜCKSCHLÜSSE AUF DIE BAUTEIL- UND PROZESSQUALITÄT BEI EINSATZ VON REZYKLAT	100
3.4.1	<i>Potentiale und Risiken von Rezyklatmischungen mit Neupulver</i>	<i>100</i>

3.4.2	<i>Alternative Aufbereitung von Rezyklat.....</i>	106
3.4.3	<i>Korrelationen zu den mechanischen Eigenschaften von laser- gesinterten PA11 Bauteilen.....</i>	113
3.4.4	<i>Bestimmung der im Laser-Sintern eingebrachten Wärmemenge anhand der thermischen Eigenschaften des Pulvers</i>	118
4	ZUSAMMENFASSUNG.....	122
5	INSTRUMENTALTEIL.....	127
6	ANHANG	134
6.1	SYNTHESE POLYAMID 11	134
6.2	TEMPERATURKORREKTUR DER HS-KFT	135
6.3	POSITION DER PA11-ZUGSTÄBE IN DER BAUKAMMER	137
6.4	THERMISCHE EIGENSCHAFTEN VON PA11-ZUGSTÄBEN AUS DEM LASER- SINTERN.....	138
7	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	139
8	LITERATUR	143

Danksagung

Ich bedanke mich hochachtungsvoll bei Prof. Dr. Wolfgang Bremser für das Anvertrauen des Themas dieser Dissertation. Für mich ergaben sich nach jeder Diskussion konstruktive Erkenntnisse, die meine Denkweise persönlich und fachlich erweiterten.

Ich möchte mich zudem bei Johann Troffer für die Aufnahme und Betreuung in der chemischen Analytik der BMW AG im Werk Dingolfing bedanken. Ich konnte mich in einem exzellenten Umfeld auf meine Arbeit fokussieren.

In diesem Zusammenhang danke ich Dr. Dagmar Kramer und Martin Dohn für die fantastische Arbeitsatmosphäre und dem mannigfaltigen Austausch über fachliche und persönliche Themen.

Die Welt der Additiven Fertigung bietet für Chemiker viele interessante Aufgaben. Ich bedanke mich bei Gabriele Fruhmann und Monika Gessler für den regelmäßigen Austausch und über den Einblick in die lebendige Welt der Additiven Fertigung.

Abschließend gilt ein großer Dank meiner Familie und meinen Freunden, die mich auf meinem Kurs stets unterstützten. Für diesen Rückenwind möchte ich ausdrücklich Nicol Krahn danken.

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der Polykondensation auf die thermischen Eigenschaften von Polyamid 11 des Laser-Sinterns charakterisiert, um die Verarbeitbarkeit von Rezyklat beurteilen zu können.

Während des Laser-Sinterns werden Partikel aus Polyamid 11 in Schichten aufgetragen und selektiv zu Formteilen versintert. Überschüssiges Pulver dient als Stützstruktur der Bauteile und wird zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit dem Prozess als Rezyklat erneut zugeführt. Der Prozess findet bei hohen Temperaturen statt. Es werden Polykondensationsreaktionen im Material induziert und die thermischen Eigenschaften des Polymers hinsichtlich der Verarbeitbarkeit negativ beeinflusst.

Thermische Analysen zeigen, dass Wärmebehandlungen in fester Phase zu einer Schmelzpunkterhöhung bei gleichzeitiger Verringerung der Kristallinität führen. Zudem lassen eine abnehmende Glasübergangstemperatur und steigende Vernetzungen während der thermischen Degradation auf eine hohe Ausbildung von Molekülverschlaufungen in den amorphen Bereichen schließen. In Verbindung mit hohen Molmassen wird das Fließverhalten während des Aufschmelzvorgangs eingeschränkt.

Die im Laser-Sintern auftretenden heterogenen Temperaturgradienten erzeugen im Polymermaterial ein weites Spektrum an thermischen Eigenschaften. Rückwirkend können anhand der thermischen Eigenschaften des Rezyklats Aussagen über die Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung getroffen werden. Für die Verwendung des Rezyklats sind zusätzliche Aufbereitungsschritte, wie dem Mischen mit Neumaterial oder niedermolekularen Monomer notwendig.

Abstract

In the present work, the influence of polycondensation on the thermal properties of polyamide 11 from laser sintering was characterized in order to evaluate the processability of recycled material.

During laser sintering, particles of polyamide 11 are applied in layers and selectively sintered into complex parts. Excess powder serves as a support structure for the parts and is fed back into the process as recycled material to increase efficiency. The process takes place at high temperatures. Polycondensation reactions are induced within the material and negatively affect the thermal properties of the polymer in terms of processability.

Thermal analyses show that heat treatments in solid phase result in an increased melting point combined with a decrease in crystallinity. In addition, a decreasing glass transition temperature and increasing crosslinks during thermal degradation suggest high degrees of molecular entanglement in the amorphous regions. In relation to high molar masses, the flow characteristics during the melting process are restricted.

The heterogeneous temperature gradients occurring in laser sintering produce a wide range of thermal properties within the polymer material, from which the degree of heat treatment can be derived. Additional processing steps, such as mixing with virgin material or low-molecular monomer, are necessary for the use of recycled material.

1 EINLEITUNG

Lineares Polyamid 11 wird aus 11-Aminoundecansäure synthetisiert. Durch die Polykondensation werden thermischen Eigenschaften, wie das Schmelz- und Kristallisationsverhalten, beeinflusst.

Als Thermoplast wird Polyamid 11 im flüssigen Zustand zu Formteilen verarbeitet. Das Laser-Sintern gehört zu den Methoden des 3D-Drucks und ermöglicht gegenüber konventionellen Verfahren die Fertigung von geometrisch komplexen Formteilen aus Pulvermaterialien ohne den Einsatz von Werkzeugen. Das im Laser-Sintern eingesetzte Polyamid 11 verfügt über reaktive Endgruppen, die durch hohen Energieeintrag Kondensationsprozesse einleiten und die Molmasse auf ein Vielfaches des Ausgangszustandes anheben. Das überschüssige Pulver wird anschließend in Pulvermischungen dem Prozess erneut hinzugefügt (Rezyklat). Als Konsequenz des Molmassenanstiegs wird sinkt die Verarbeitbarkeit der Pulvermischung.

In der vorliegenden Arbeit werden mittels neuentwickelter Analysen zur Bestimmung thermischer Eigenschaften, wie den Kristallisations-, Schmelz- und Degradationsprozessen, aber auch der Emission von Wassermolekülen, Ursachen für eine verringerte Einsetzbarkeit des Rezyklats identifiziert und charakterisiert. Zusätzlich werden verschiedene Methoden zur Rückführung des Rezyklats vorgestellt und diskutiert.

1.1 Laser-Sintern

Additive Fertigungsverfahren (AM, engl. Additive Manufacturing) benötigen gegenüber klassischem Urformen weder Werkzeuge noch Spannvorrichtungen. Bauteile werden durch einen Datensatz dreidimensional in einzelnen Lagen aufgeschnitten und während des Prozesses additiv aufgebaut. Das Laser-Sintern (LS) gehört zu den nichtmetallischen Verfahren und wird sowohl für den Prototypenbau (Rapid Prototyping) als auch für funktionale Bauteile (Rapid Manufacturing) eingesetzt [1]. AM umfasst die Verarbeitung von verschiedenen

Ausgangsstoffen über eine Vielzahl an Methoden. Prinzipiell erfolgt die Gliederung in erster Linie nach dem Fertigungsverfahren und nicht nach dem Rohstoff. In Abbildung 1 sind einige wichtige Technologien aufgelistet.

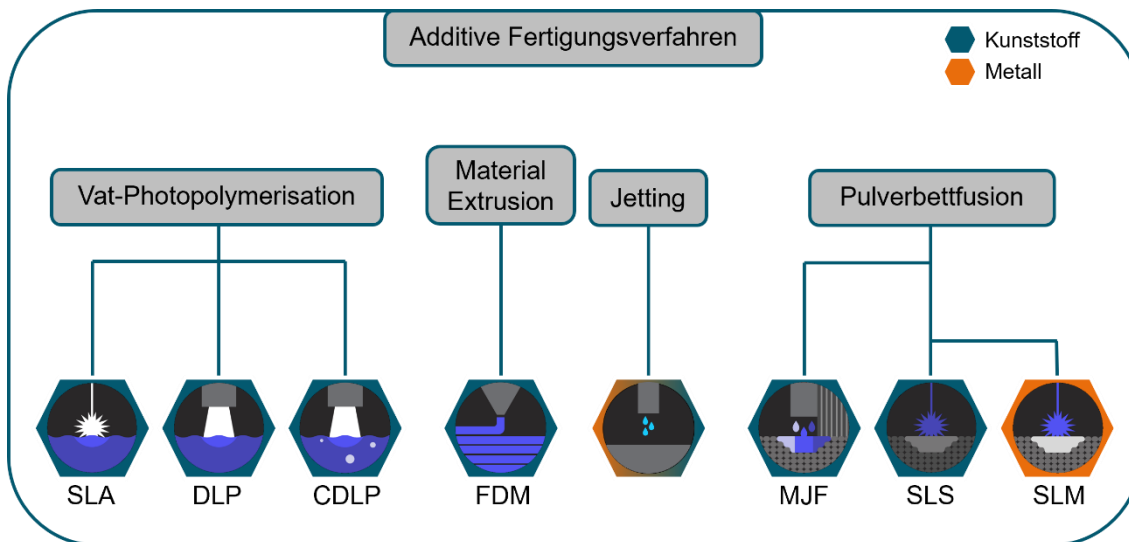


Abbildung 1: Eingliederung und Übersicht einiger Technologien der additiven Fertigung für metallische und nicht-metallische Werkstoffe [2].

Für die Herstellung von Kunststoffbauteilen sind besonders pulverbett- oder flüssigharz-basierte Technologien geeignet. Mittels Stereolithographie (SLA) werden flüssige Harzsysteme über UV-Strahlung photopolymerisiert. Das Laser-Sintern hingegen schmilzt Pulverpartikel durch mittlere Infrarot-Strahlung (IR) auf. Im Unterschied zu den Methoden der Photopolymerisation ist eine chemische Änderung des Polymers für die Verarbeitung im Sinterprozess nicht zwingend erforderlich [1,3]. LS ist bereits seit den 1980er Jahren im Einsatz und zählt zu den industriell verbreitetsten Technologien. Die Kommerzialisierung erfolgte 1989 durch die Fa. DTM mit der Sinterstation [3]. Moderne Sinter-Maschinen sind mittlerweile von verschiedenen Herstellern, wie 3D-Systems, EOS oder Farsoon erhältlich. Konstruktion, Güteüberwachung und auch Materialqualifizierung werden über DIN EN ISO 52911-2 [4] und VDI 3405 Blatt 1 [5] und Blatt 1.1 [6] standardisiert. LS wird einerseits im Rahmen des Rapid Prototyping eingesetzt, um z.B. in der Automobilindustrie Entwicklungszeiten zu verkürzen [1,3,7]. Andererseits sind auch Anwendungen des Rapid Manufacturing durch Kleinserien für Editionsmodelle oder individualisierte Bauteile aus dem Aftersales möglich [1,3,8].

Eine Sinteranlage besteht im Allgemeinen aus drei Ebenen [3]:

Optik-Lasermodul

Baubereich/ Prozesskammer

Pulverbereich

Die Kernbauteile der einzelnen Ebenen sind in Abbildung 2 dargestellt.

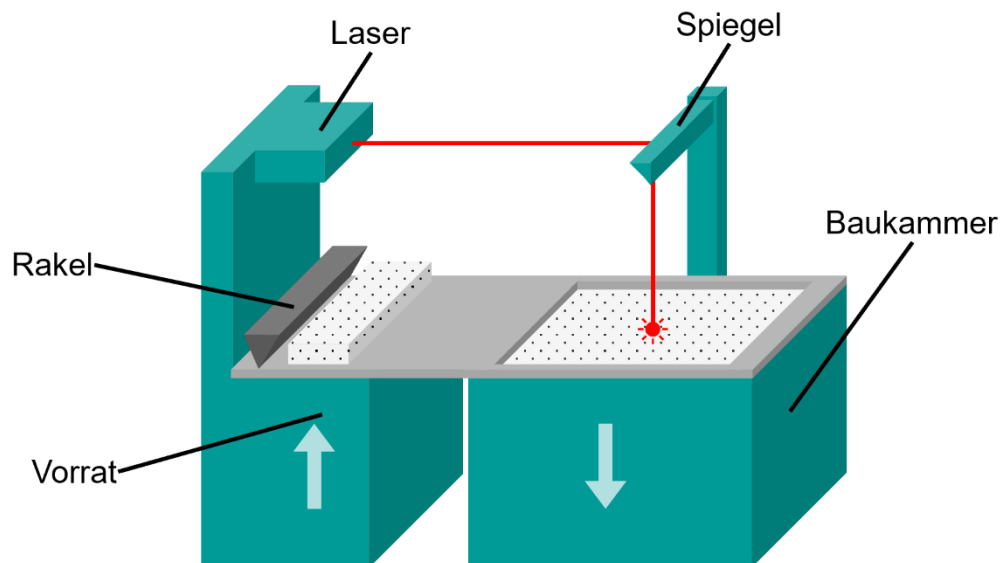


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Kernbauteile einer Laser-Sintermaschine [3].

In der Baukammer wird eine höhenverstellbare Bauplattform verwendet, um die einzelnen Schichten gleichmäßig zu verarbeiten. Der Pulverbereich besteht im Wesentlichen aus dem Pulvervorrat und dem Applikationssystem, mit dem das Pulver auf die Bauplattform homogen aufgetragen und überschüssiges Material abgezogen wird. Im Optikmodul übernimmt ein CO₂-Laser mit einer Wellenlänge von 10,4 µm (mittlerer Infrarotstrahlung, MIR) und entsprechendem Umlenkspiegel das selektive Belichten der Pulverpartikel. Die gesamte Baukammer und auch weitere Komponenten werden dauerhaft temperiert. Zur Erwärmung der Baukammer bzw. Bauplattform sind IR-Strahler im Einsatz. Um den Oxidationseffekten des Polymers vorzubeugen, wird in der Baukammer eine sauerstoffarme Atmosphäre erzeugt (O₂-Gehalt < 2 %). Der Bauprozess lässt sich durch Repetition von vier Teilschritten zusammenfassen, siehe Abbildung 3.

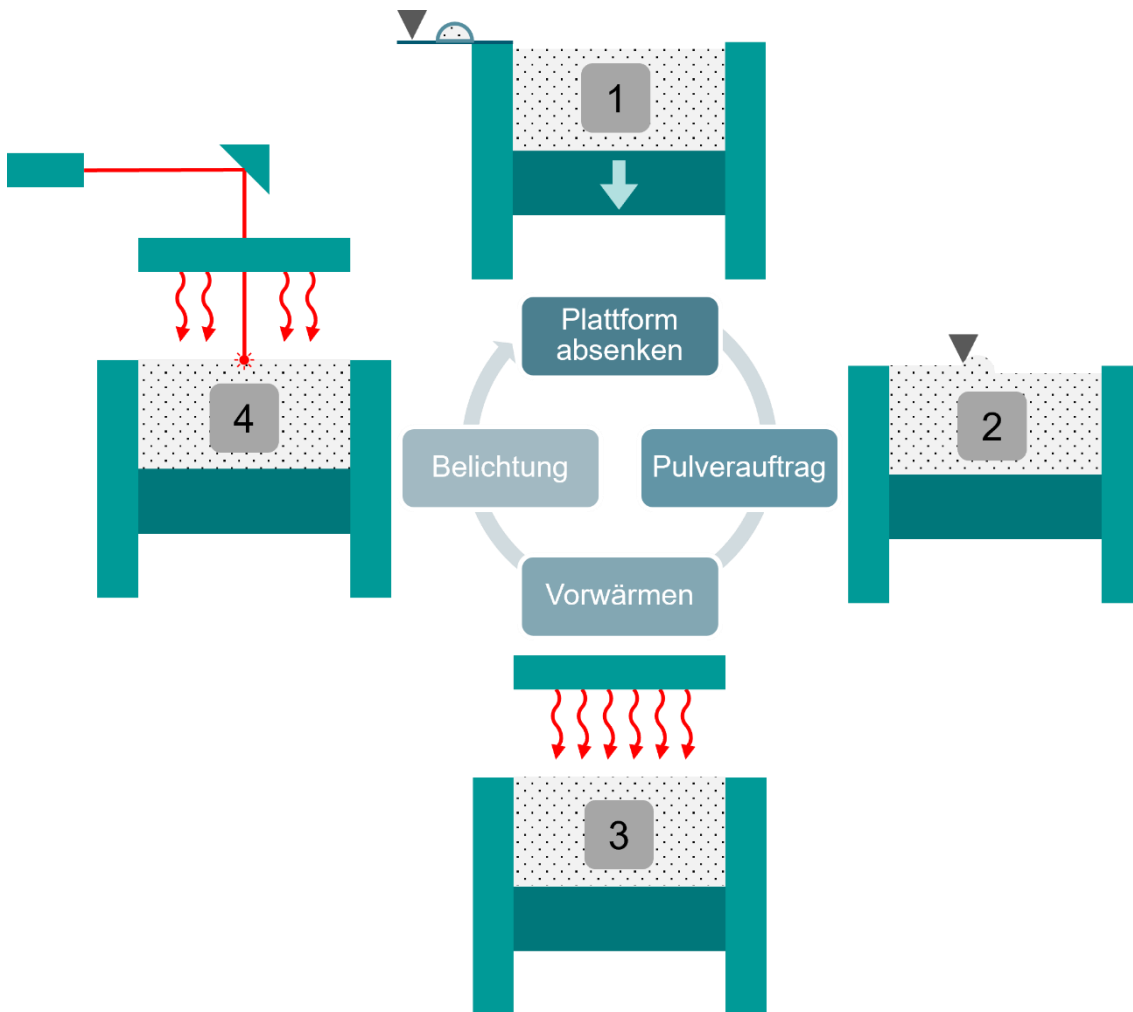


Abbildung 3: Prozessschritte der Bauphase im Laser-Sintern [3,9].

Im ersten Schritt (1) wird die Bauplattform um eine Pulverschichtdicke herabgesetzt. Das Applikationssystem (Rakel oder Walze) füllt anschließend den entstehenden Spalt auf und verstreicht das Pulver homogen entlang der Bauplattform (2). Überschussmaterial gelangt in einen Überlaufbehälter. Nachfolgend (3) erwärmen IR-Strahler, Wand- und Bodenheizungen die Bauplattform auf ca. 10 K unterhalb des Schmelzpunktes des Pulvers. Im letzten Schritt (4) belichtet der CO_2 -Laser das Pulverbett selektiv [10]. Die aufgeschmolzenen Partikel fließen an den Hälsen ineinander, wodurch ein Versintern und teilweise auch vollständige Koaleszenz ermöglicht wird [11].

Unter idealen Bedingungen entspricht die Temperatur der Bauplattform der Schmelztemperatur des Polymers, sodass der Laser nur die Schmelzenthalpie überwinden muss. Da die verarbeiteten Polymerpulver erst bei ausgeprägter Unterkühlung (ca. 20 K – 40 K) erstarren, liegen flüssige und feste Phase nebeneinander vor [9]. Teilkristalline besitzen zwar eine ausgewiesene

Schmelztemperatur, der Schmelzvorgang erstreckt sich teilweise über einen höheren zweistelligen Temperaturbereich. Teilschritte (1) bis (4) repetieren bis zum Ende der Bauphase. In der anschließenden Konsolidierungsphase kühlt der Pulver-Bauteilverbund (Pulverkuchen) in der Baukammer ab, wodurch das aufgeschmolzene Pulver auskristallisiert.

Abbildung 4 zeigt die für den Temperaturhaushalt im LS eingesetzten Heizsysteme für den Bau- und Pulverbereich [3].

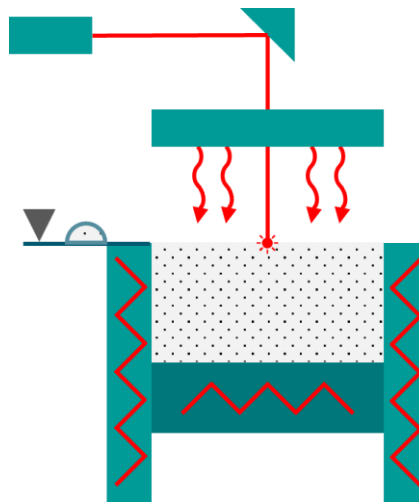


Abbildung 4: Schematische Darstellung der im Laser-Sinterverfahren eingesetzten Heizsysteme [3].

Die Wärmeübertragung erfolgt hauptsächlich über Wärmeleitung/ -strahlung. Wand- und Bodenheizungen temperieren Pulvervorrat (für Polyamid 11 ca. 60 °C bis 70 °C) und Baukammer. Laser und IR-Strahler bringen Wärme sowohl in das Pulverbett als auch in den gesamten Pulverkuchen ein. Das Pulvermaterial muss dabei Temperaturgradienten über mehrere Zehnerpotenzen folgen können [3]. Abbildung 5 zeigt den schematischen Temperaturverlauf des Pulvers über den gesamten LS-Prozess in Abhängigkeit von der Temperatur.

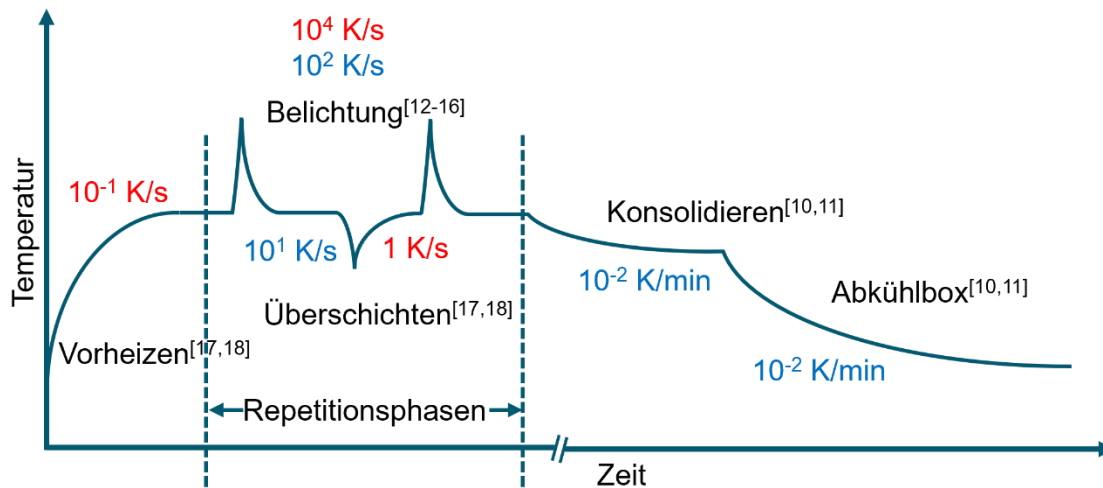


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Temperaturprogramms der obersten Pulverschichten über den gesamten Bauprozess. Abschätzung der anliegenden Heiz- (rot) und Abkühlraten (blau) [12–18,18–20]

Die Vorwärmphase vor Baubeginn kann bis zum Erreichen einer gleichmäßigen Temperaturverteilung mehrere Minuten in Anspruch nehmen. Die Homogenität wird über die Bauplatattform unter anderem über die Anordnung und Anzahl an IR-Strahlern, den Inertgasstrom und auch den Abstand zu nicht beheizten Bauelementen beeinflusst. Anschließend belichtet der Laser das Pulverbett selektiv mit einem Temperaturgradienten von mehr als 10^4 K s^{-1} auf ca. 50 K oberhalb der Schmelztemperatur. Die angegebenen Temperaturgradienten aus Abbildung 5 wurden sowohl praktisch mittels Thermographie ermittelt als auch theoretisch berechnet. Die Trägheit der Messsysteme können während der Belichtung die Temperaturverteilung nicht ideal auflösen, wodurch höhere Heizraten vermutet werden [21]. Die Abkühlung auf Bauraumtemperatur erfolgt spontan und unkontrolliert. Zwischen den Belichtungen der einzelnen Schichten wird Pulver geringerer Temperatur aus dem Vorrat aufgetragen und kühlt dabei die darunterliegende Pulverschicht ab. Die IR-Strahler benötigen jedoch nur wenige Sekunden, um das neu hinzugefügte Material auf Bauraumtemperatur zu erwärmen. Eine zu hohe Temperaturdifferenz zwischen Bauraumtemperatur und bereits aufgeschmolzenen Partikeln führt zur Schwindung und zum Verzug der Bauteile [22]. Des Weiteren führen hohe Prozesszeiten oder eine unzureichenden Temperaturregulierung zu linienförmigen Abzeichnungen auf den Bauteilen [23]. Die stetig wechselnde thermische Belastung führt zu einer insgesamt heterogenen Temperaturverteilung und -historie im gesamten Pulverkuchen. Nach Abschluss des Fertigungsprozesses wird der erhaltene

Pulverkuchen über zwei Stufen ungeregelt und passiv abgekühlt. Pulver und Bauteile verweilen zunächst innerhalb der Baukammer bis zu einer Kerntemperatur von 130 °C. Anschließend wird der gesamte Pulverkuchen in einer separaten Abkühlbox auf etwa 50 °C abgekühlt. Die Abkühlphase kann je nach Höhe des Pulverkuchens bis zu 24 h in Anspruch nehmen [12]. Abschließend werden die fertigen Bauteile aus dem Pulverkuchen entnommen, nachbehandelt und veredelt. Das überschüssige Pulver wird mit Neupulver vermischt, gesiebt, befeuchtet und wiederverwendet. Die aufbereitete Pulvermischung kann dabei Neupulveranteile von ca. 50 – 60 % aufweisen [24]. Die eingestellten LS-Parameter sind für definierte Anteile an Neupulver angepasst, da Abweichungen im Mischungsgrad die mechanischen Kennwerte beeinträchtigen [25]. Beim Laser-Sintern kommen hauptsächlich amorphe und teilkristalline Thermoplaste sowie vereinzelt thermoplastische Elastomere (TPU) zum Einsatz. Abbildung 6 zeigt die kommerziellen Polymerpulver für den LS-Prozess anhand der Werkstoffpyramide [26–29].

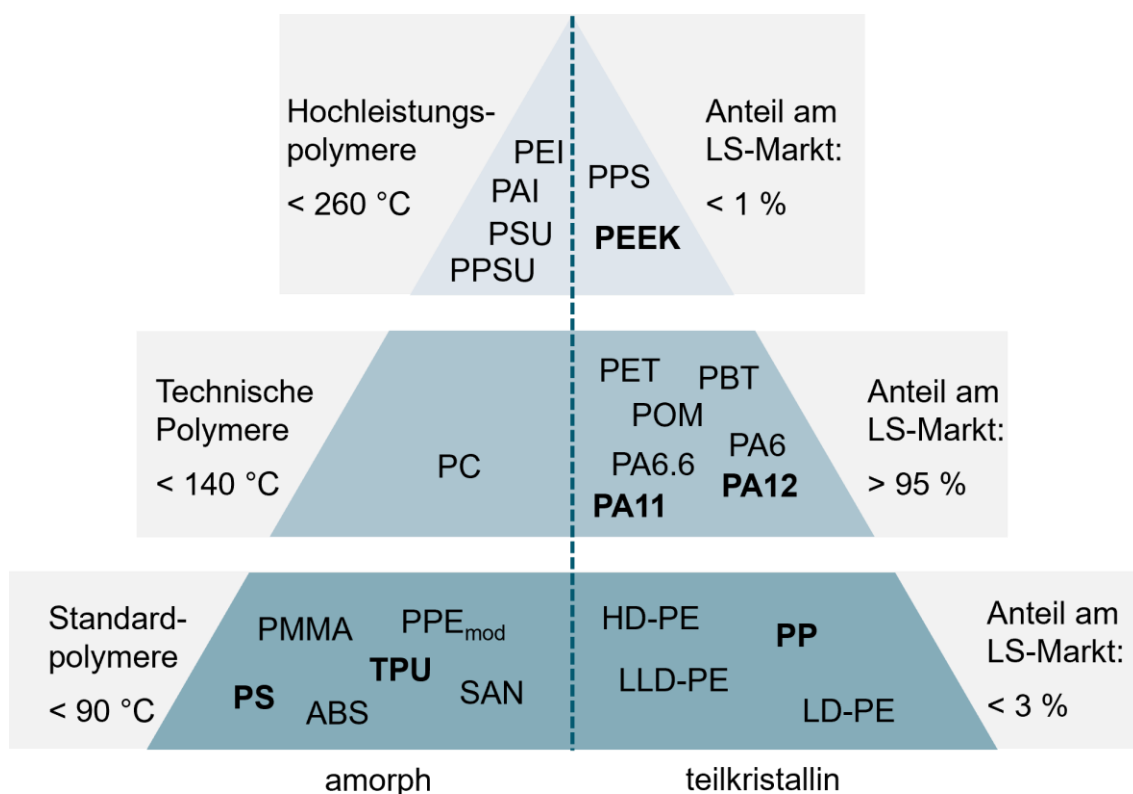


Abbildung 6: Darstellung der Kunststoffpyramide inkl. der Laser-Sinter-Werkstoffe (**fettgedruckt**). Einteilung anhand der Einsatztemperaturen sowie des LS-Marktanteils [26,29].

Im unteren Drittel der Pyramide sind die Standard-Polymere, mit einer Einsatztemperatur von $< 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, der angesiedelt. In der Mitte der Pyramide befinden sich die technischen Polymere, die bis ca. $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingesetzt werden können. Die Spitze nehmen Hochleistungspolymere ein, die einer Temperatur von ca. $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ standhalten. Als LS-Werkstoffe dominieren Polyamid 11 (PA11) und Polyamid 12 (PA12) den Markt [3]. Das verwendete Material trägt in hohem Maße zur Wirtschaftlichkeit des Fertigungsprozesses bei, sodass die Wiederaufbereitung von Überschusspulver eine Notwendigkeit darstellt. Zusätzlich können nur teilkristalline Werkstoffe der technischen Polymere die Anforderungen der geforderten Bauteileigenschaften erfüllen [21,22]. Abbildung 7 zeigt Einflusskriterien auf die Bauteil- und Prozessqualität.

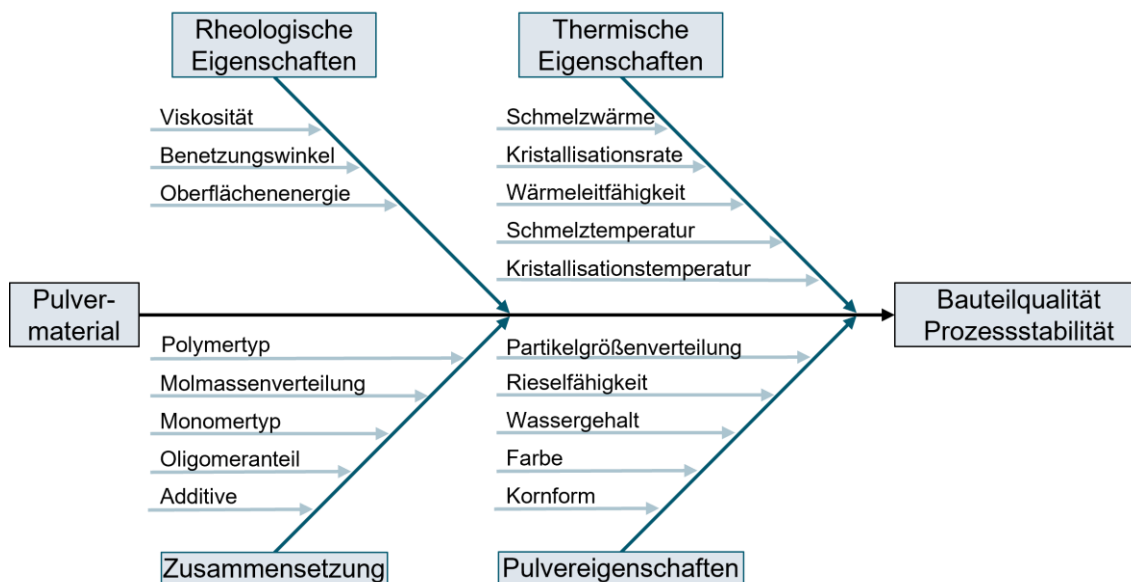


Abbildung 7: Ishikawa-Diagramm zum Werkstoffeinfluss auf die Bauteilqualität und Prozessstabilität für das LS-Verfahren [21].

Die Viskosität der Schmelze und das Austreiben von Gaseinschlüssen tragen über die Koaleszenz zur Adhäsion der Pulverschichten des Bauteils bei [30,31]. Die thermischen Eigenschaften entscheiden über die Verarbeitbarkeit des Werkstoffs. Die Temperaturdifferenz zwischen Schmelz- und Kristallisationsbeginn gilt allgemein als Prozess- bzw. Sinterfenster, siehe Abbildung 8.

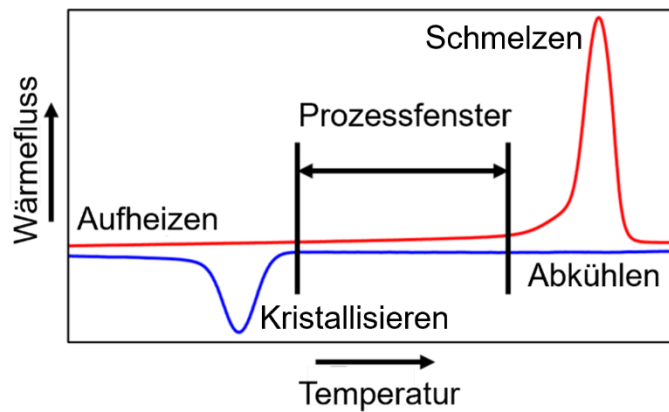


Abbildung 8: Thermogramm aus kalorimetrischen Untersuchungen des Prozessfensters eines PA11 Werkstoffs [26].

Ein weites Prozessfenster erlaubt mehr Freiheitsgrade bei der Gestaltung der Fertigungsparameter, z.B. Laserleistung und -geschwindigkeit [32]. Hohe und schmale Schmelzbereiche, durch einheitliche Kristallitgrößenverteilungen mit großer Lamellenstärke, sind Merkmale für Laser-Sinter-Werkstoffe [32].

Die Pulvereigenschaften erstrecken sich über die Rieselfähigkeit, den Wassergehalt, das Absorptionsspektrum, sowie der Kornform und der Korngrößenverteilung [33]. Die durchschnittliche Korngröße liegt im Bereich von ca. 50 μm [34]. Besonders die Rieselfähigkeit ist für eine Applikation der Pulverschicht in einer Stärke von ca. 100 μm entscheidend [35]. Die Zusammensetzung des Werkstoffs beinhaltet neben dem eingesetzten Polymertyp auch Füllstoffe, wie TiO_2 oder SiO_2 , zur Optimierung der Absorption von MIR-Strahlung [3,36,37]. Des Weiteren werden Additive für eine bessere Rieselfähigkeit oder zur Stabilisierung gegenüber thermo-oxidativen Reaktionen eingesetzt [3]. Zusätzlich wird über eine Wasserdampfbehandlung im Autoklaven beim PA11 eine einheitliche Kristallitgrößenverteilung mit hoher Lamellendicke für einen schmalen Schmelzbereich und hoher -enthalpie erreicht [38]. Polyamid Sinterpulver polymerisieren mit offenen Kettenenden, sodass durch den Wärmeeintrag während der Verarbeitung die Polykondensation fortschreiten kann. Dies ist ein notwendiger Prozess, um einen Stoffschluss zwischen den einzelnen Sinterschichten zu schaffen und im Anschluss die angeforderte Mechanik der Bauteile zu erfüllen [39].

1.2 Polyamid 11

Lineares Polyamid 11 (PA11) wird aus ω -Aminoundecansäure (AUA) polykondensiert. AUA ist ein biobasierter Rohstoff und wird aus der Rizinuspflanze gewonnen [40,41]. Der Syntheseweg ist im Anhang 6.1 beschrieben.

Die Polykondensation zu PA11 verläuft sowohl in Schmelze als auch in Suspension [40]. Cyclische Mono- und Oligomere als Nebenprodukte treten nur in geringen Mengen von ca. 0,5 % auf [40]. Katalysatoren (z.B. Phosphorsäure oder phosphorige Säure), Regulatoren und Additive werden dem Reaktionsgemisch direkt hinzugefügt. Kupfersalze, sterisch gehinderte Phenole und Phosphite haben sich in der Praxis als geeignete Stabilisatoren gegen thermo-oxidative Prozesse erwiesen. Zusätzlicher Strahlenschutz gelingt mittels UV-Absorbern (z.B. Hydroxybenzophenone) und Radikalfängern (z.B. sterisch gehinderte Amine) [42–44]. PA11 verbleibt, wie PA6 und PA12, ohne den Zusatz von ausreichend Regulatoren als lebendiges Polymer und setzt auch in fester Phase die Polykondensation fort [45,46].

In der Kunststoffindustrie wird PA11 hauptsächlich durch Spritzgießen oder Extrusion verarbeitet [42,47]. Im Allgemeinen zeigen Bauteile aus PA11 hohe chemische und physikalische Beständigkeit. Sie besitzen eine hohe Resistenz gegen jegliche Öle, Treibstoffe, Hydraulikflüssigkeiten und aromatische Kohlenwasserstoffe. Die Wasseraufnahme ist im Vergleich zu anderen Polyamiden mit 1,1% bei Normklima sehr gering und führt zu einer vergleichend hohen Hydrolysebeständigkeit. Gegen konzentrierte Säuren, Phenole und chlorierte Lösungsmittel liegt eine bedingte Resistenz vor. Spannungsrisse werden kaum beobachtet [42,48–51]. Eine gute Löslichkeit hingegen besteht in *m*-Cresol, Hexafluoroisopropanol (HFIP), Schwefelsäure, Ameisensäure und Alkohol/Phenol-Mischungen.

Anwendungsgebiete decken Automobilkomponenten (z.B. Kraftstoffleitungen, individualisierte Interieurbauteile, siehe Abbildung 9) bis Verrohrungen für Offshoreanlagen ab [8,42]. Die Verwendung von PA11 in der Additiven Fertigung ist als Nische wahrzunehmen. Technologien, wie Laser-Sintern oder Multi-Jet-Fusion (MJF), verarbeiten PA11 für Bauteile mit sehr guter chemischer und physikalischer Beständigkeit [3]. Für die Verarbeitung in Pulverbett-basierten

Verfahren wie dem LS oder MJF wird das erhaltene PA11 kryogen gemahlen und mit weiteren Additiven, z.B. zur Steigerung der Rieselfähigkeit, versetzt [52]. Alternativ kann auch PA11-Granulat aus dem Bereich des Spritzgießens durch Flüssig-Flüssig-Phasen-Separation (LLPS) in Ethanol in passender Korngröße gefällt werden [53]. Speziell MJF setzt verschiedene Hilfsstoffe (Detailing und Fusing Agent) ein, die zu gewissem Anteil in den Bauteilen verbleiben [54].



Abbildung 9: Laser-Sinter-gefertigtes Bauteil für das Interieur im Automobilbereich [8].

In Tabelle 1 sind mechanische Kenngrößen zu Bauteilen aus PA11, hergestellt durch verschiedene Fertigungsverfahren, aufgelistet.

Tabelle 1: Mechanische Kenngrößen aus Zugversuchen von PA11 Bauteilen in Abhängigkeit des Fertigungsverfahrens. (*) Eigenschaften in z-Richtung

Verfahren	E [MPa]	R _m [MPa]	R _L [MPa]	ε [%]	ε _b [%]
Spritzgießen [40,51]	1000 – 1450	50 – 55	40 – 42	4,2 – 5,0	300
Laser-Sintern* [34]	1600*	48*	-	-	30*

E: E-Modul
R_m: Festigkeit
ε: elastische Dehnung
ε_b: Bruchdehnung

Das Fertigungsverfahren hat einen starken Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. LS-Bauteile besitzen eine deutlich geringere Bruchdehnung aufgrund der geringeren Adhäsion der einzelnen Schichten. Das mechanische Verhalten ist bei teilkristallinen Thermoplasten primär über die thermische Historie bestimmt [55], da die Abkühlgeschwindigkeit aus der amorphen Schmelze Kristallmodifikation und Kristallinität beeinflusst. Je geringer der amorphe Anteil ist, desto niedriger ist die Bruchdehnung des Bauteils [56]. Auch die Aufnahme von Wassermolekülen wirkt weichmachend und setzt die Glasübergangstemperatur herab, woraufhin die Bruchdehnung zunimmt [57]. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die thermischen Kenngrößen von PA11.

Tabelle 2: Thermische Kennzahlen von Polyamid 11.

Kennzahl	Wert	Referenz
T_G [°C]	43-53	[40] [58] [59,60]
T_{m,ei} [°C]	185	[61]
T_{m,p} [°C]	184-201	[34][33] [40] [51] [61] [58]
T_{m,eq} [°C]	202,85 und 220	[62] [40,59]
ΔH_{m,100} [J g⁻¹]	226,35; 189,05; 224	[47] [61] [62] [63]
α [%]	19,4-40	[40] [61]
T_c [°C]	160	[61]
T_{c,ei} [°C]	168	[61]
C_p [J g⁻¹ K⁻¹]	1,65 (25 °C) 1,1979+9,6235*10 ⁻⁴ *T	[40] [59]
ρ [g cm⁻³]	1,03-1,05	[40] [61]

T _G :	Glasübergangstemperatur	α:	Kristallinität
T _{m,ei} :	extrapol. Schmelzbeginn	T _c :	Kristallisationstemperatur
T _{m,p} :	Schmelztemperatur	T _{c,ei} :	extrapol. Kristallisationsbeginn
T _{m,eq} :	Gleichgewichtsschmelztemperatur	C _p :	Wärmekapazität
ΔH _{m,100} :	Schmelzenthalpie bei 100 % Kristallinität	ρ:	Dichte

Der Glasübergang (T_G) von PA11 ist nach Fox-Flory sowohl von der Molmasse als auch von Kristallinität, Verzweigung und Vernetzung des Polymers abhängig

[64–66]. Aktuelle Studien von Mollova et al. [67] zeigen jedoch, dass die T_G unabhängig von der Kristallinität ist und ferner der Glasübergang durch Fraktionen mit verschiedener Mobilität vorherbestimmt wird. Dazu zählen die mobile amorphe Fraktion (MAF) und die spröde amorphe Fraktion (RAF). Die RAF beschreibt eine starre ungeordnete Molekülschicht zwischen der MAF und den Kristalliten. Das Verhältnis aus RAF und MAF beeinflusst dabei die T_G . Ein hoher Anteil an RAF und niedriger Anteil an MAF verschiebt die T_G zu höheren Temperaturen vice versa. Der Anteil an MAF und RAF kann über die Kristallinität (α) sowie der Änderung der Wärmekapazität (C_p) entlang des T_G im DSC-Thermogramm bestimmt werden [68,69]:

$$MAF = \frac{dC_p}{dC_{p,am}}; \alpha = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,100}} \text{ und } RAF = 1 - (MAF + \alpha) \quad \text{Gl. 1}$$

Die Schmelz- und Kristallisationscharakteristik ist sowohl über Enthalpie- als auch Entropiebeiträge bestimmt, wohingegen auch kinetische Parameter, wie die Abkühlgeschwindigkeit den Erstarrungsvorgang beeinflussen können. Im Fall von PA11 lassen sich verschiedene morphologische Ordnungszustände gezielt isolieren. Bei Raumtemperatur sind die triklinen α - und α' -Phasen, die pseudohexagonale γ -Phase sowie die smektisch pseudohexagonale δ' -Phase darstellbar. Unter erhöhten Temperaturen kann sich neben der triklinen α -Phase auch eine pseudohexagonale δ -Phase ausbilden. Durch Abkühlen aus der Schmelze bildet sich bei einer geringen Abkühlrate von ca. 10 K/min die α' -Phase aus [58,70]. Eine Darstellung der smektischen δ' -Phase erfolgt durch deutlich höhere Abkühlraten bis 500 K s⁻¹. Noch höhere Temperaturgradienten führen zu einem amorphen Glas [58,71]. Die stabile α -Phase kristallisiert bei 5 wt% aus *m*-Cresol mit anschließender Trocknung für 2 Wochen bei 80 °C [58,72]. Aus einer Lösung in Trifluoressigsäure (TFA) wird die γ -Phase dargestellt [70].

Abbildung 10 zeigt die bekannten Kristallübergänge für PA11.

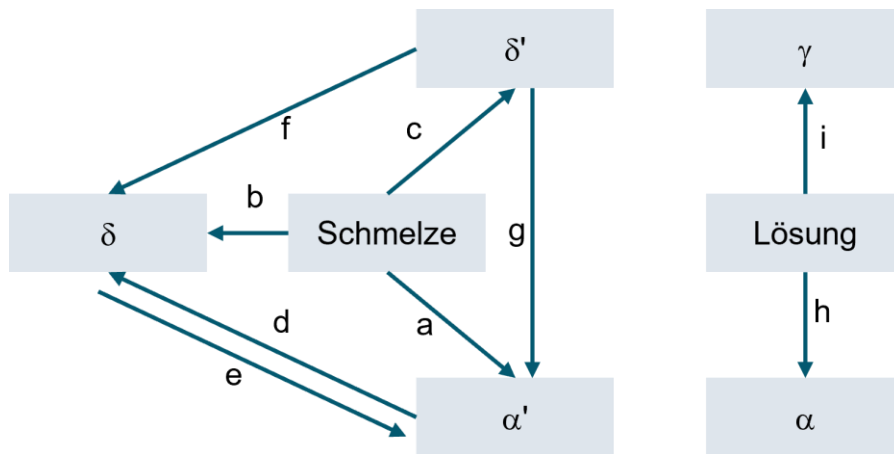


Abbildung 10: Bekannte Kristallübergänge von PA11: (a) langsames Abkühlen auf $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus der homogenen Schmelze, (b) langsames Abkühlen auf $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus der homogenen Schmelze, (c) schnelles Abkühlen auf $< T_G$ mit bis zu 500 K s^{-1} , (d) Erwärmen auf $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, (e) Abkühlen auf $< 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, (f) Erwärmen auf $> 95\text{ }^{\circ}\text{C}$, (g) langsames Abkühlen auf $< 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, (h) aus *m*-Cresol Kristallisieren, (i) aus TFA Kristallisieren [58,73–75,75–77] [72,78].

In der stabilen α -Phase liegen die Polymerketten antiparallel zueinander und bilden zusammen mit Wasserstoffbrückenbindungen zweidimensionale Schichten aus. Über weitere Van-der-Waals-Bindungen zu benachbarten Ketten entsteht ein dreidimensionales Netzwerk [58,79]. Die aus der Schmelze erstarrte α' -Phase ist eine defektreichere Struktur der α -Phase [58]. Sowohl die α' - als auch die δ' -Form durchlaufen bei Erwärmung eine Fest-Fest-Phasenumwandlung, die auch als Brill-Übergang bezeichnet wird [76]. Ausgehend von der smektischen δ' -Phase durchläuft PA11 eine irreversible Umwandlung bei ca. $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur δ -Phase. Bei anschließender Abkühlung wird die triklin α' -Form erhalten. Der Brill-Übergang in die δ -Form aus der α' -Form, der bei ca. $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ abläuft, ist jedoch reversibel.

1.3 Thermische Analyse

Die thermische Analyse (TA) umfasst alle Methoden, die eine physikalische Größe bei gleichzeitiger Temperaturänderung messen. Die Temperatur kann dabei auch kontrolliert über isotherme und dynamische Segmente gesteuert werden [80]. Historisch wird besonders die Kalorimetrie mit thermischer Analyse verbunden.

Aber auch weitere Methoden, wie Thermodesorptions-gaschromatographie-Massenspektrometrie mit Pyrolyseaufgabe (Pyrolyse-GC-MS) oder temperaturgesteuerte Headspace-Karl-Fischer-Titration (HS-KFT) gehören zur TA und lassen sich prinzipiell der Emissionsgasanalyse (EGA) zuordnen.

1.3.1 Dynamische Differenz-Kalorimetrie

Generell wird zwischen Dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK, engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) und Differenzthermoanalyse (DTA) unterschieden. Im Vergleich zur klassischen DTA, ist es möglich mittels DSC auch quantitative Aussagen anhand der Wärmeströme zu treffen. In der DSC wird bauartbedingt nochmals zwischen Dynamischer Wärmestromdifferenzkalorimeter (DWDK, engl. Heatflux-DSC) und Leistungskompensierter-DSC unterschieden [81,82]. Trotz unterschiedlicher Bauart misst eine DSC stets den Energieaustausch zwischen einer Probe und einer Referenz als Funktion der Temperatur. Die Temperatur wird außerdem in einem geregelten Programm als Funktion der Zeit gesteuert [81]. Messinstrumente der DSC sind isoperibole ($T_{\text{Umgebung}} = \text{konst.}$) Zwillingsskalorimeter [80,83]. Je nach Funktionsprinzip befinden sich Referenz und Probe in einem gemeinsamen Ofen (DWDK) oder in identischen, aber getrennten Öfen (Leistungskompensierte-DSC). Abbildung 11 zeigt den Aufbau der Messzelle beider Bauformen.

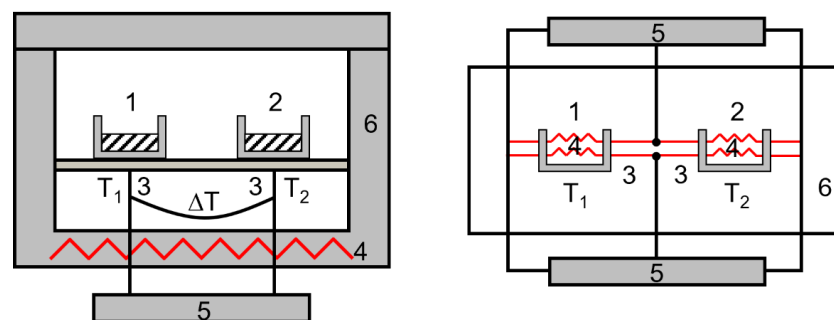


Abbildung 11: Schematische Darstellung von verschiedenen Messzellen aus der Dynamischen Differenzkalorimetrie. (links) DWDK, (rechts) Leistungskompensierte-DSC [84]. (1) Probe, (2) Referenz, (3) Thermoelemente, (4) Heizung, (5) Stromkreis für Messwert, (6) Ofen

Bei der DWDK wird ausgehend von differentiellen Wärmeströmen die Temperaturdifferenz ermittelt. Die Leistungskompensierte-DSC gleicht jegliche

Temperaturunterschiede zwischen Probe und Referenz mit Hilfe eines Proportionalregelkreises aus [81]. Kommerziell verbreitete Messzellen verfügen über Scheibenmesssysteme, die die Wärme des Ofens (meist aus Silber) über eine Konstantanscheibe mit niedrigem Wärmeleitwiderstand zur Probe und Referenz leiten. Abbildung 12 zeigt ein Scheibensystem sowie die Positionierung der Thermopaare.

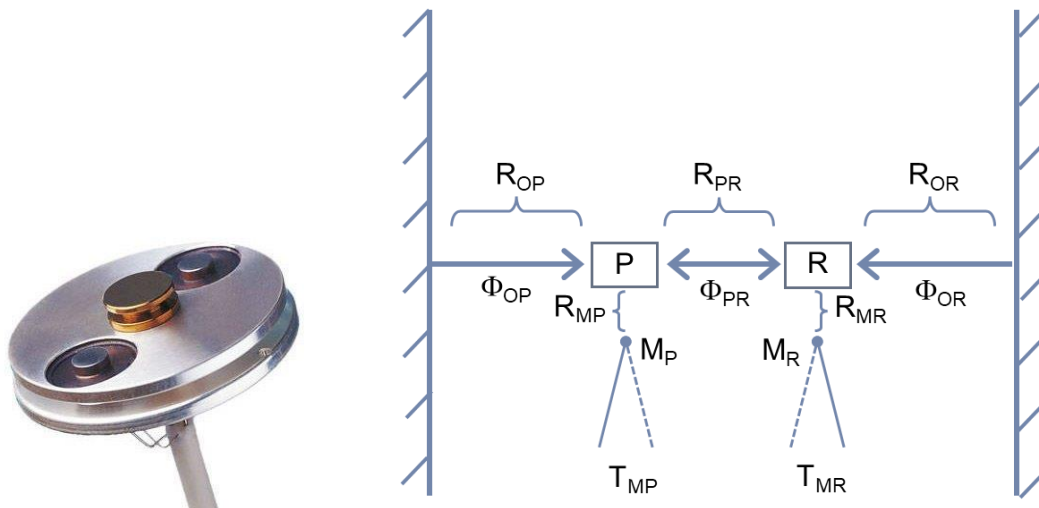


Abbildung 12: (links) Scheibenmesssystem mit Konstantanscheibe (NETZSCH DSC t-Sensor) und (rechts) Querschnitt einer Messzelle mit Scheibenmesssystem mit eingezeichneten Wärmeströmen. [81,85]

Die an den Messstellen aufgenommene Temperatur ist von verschiedenen Wärmeströmen Φ abhängig. Dazu zählen Ströme zwischen Ofen \leftrightarrow Probe (Φ_{OP}), Referenz \leftrightarrow Ofen (Φ_{OR}) oder Probe \leftrightarrow Referenz (Φ_{PR}) und den dazugehörigen Wärmewiderständen R . Es gilt jedoch hervorzuheben, dass der gemessene Wärmestrom stets eine differentielle Größe ist und durch die thermische Trägheit der Komponenten, der Probe und der Referenz zeitlich verzögert („verschmiert“) wird. Proben- und Referenztiegel befinden sich auf einer jeweils eigenen Plattform, an deren Unterseite sich Chromel-Plättchen und verschweißte Chromel-Alumel-Thermopaare zur Temperaturerfassung befinden [81].

Ein, an der Probe anliegender Reaktionswärmestrom Φ_r , wird im Allgemeinen über eine Kalorimetergleichung angegeben:

$$\Phi_r = -K\Delta T \quad \text{Gl. 2}$$

Hierbei stellt K eine Gerätekonstante, die über eine geeignete Kalibrierung bestimmt werden kann, dar und $\Delta T = T_P - T_R$, die Differenz zwischen Proben- und Referenztemperatur, darstellt. Die Reaktionswärme ist nicht als isolierte Größe direkt über die Probe allein zugänglich. Zudem ist die Temperaturleitfähigkeit eine Funktion der Temperatur und der vorherrschenden Reaktion. Erst durch die Bestimmung einer Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz sind Wärmemengen und -kapazitäten bestimmbar [81]. Die angegebene Kalorimetergleichung folgt einigen Vereinfachungen:

- Das Messsignal ist $\Delta T = T_P - T_R$

Der thermische Widerstand zwischen Messstelle und Probe wird vernachlässigt. Der wahre Wert für ΔT ist demnach immer größer als der experimentelle Wert.

- Φ_r ist zeitlich konstant

In Realität hingegen ist der Reaktionswärmestrom durch die Kinetik der Reaktion bestimmt und ist somit zeitabhängig.

- $R_{OP} = R_{OR} = R = \text{konst.}$

Die Wärmewiderstände sind jedoch nicht exakt identisch und zudem von der Temperatur abhängig.

- Thermische Wechselwirkungen Φ_{PR} zwischen Probe und Referenz sind zu vernachlässigen.

Tatsächlich liegen thermische Wechselwirkungen über einen endlichen Widerstand vor.

Die gemessene Temperaturdifferenz setzt sich, resultierend in einer Differentialgleichung, aus verschiedenen Beiträgen zusammen:

$$\Delta T = -\Phi_r R - R(C_p - C_R)\beta - \tau \left(\frac{d\Delta T}{dt} \right) \quad \text{Gl. 3}$$

Im ersten Term aus Gl. 3 wird ersichtlich, dass die Φ_r direkt von der gemessenen Temperaturdifferenz abhängt. Zusätzlich ist das Messsignal, durch den zweiten Term, von den Wärmekapazitäten der Probe und der Referenz sowie der angelegten Heizrate $\beta = \frac{dT_R}{dt}$ (referenzseitige Betrachtung) abhängig. Den dritten Beitrag liefert ein Differentialausdruck über die Änderung der Temperaturdifferenz mit der Zeit. τ entspricht dabei dem Produkt aus C_p und R . Hierbei handelt es sich um eine Verzögerung des Messsignals, welcher auch meist als „Versmierung“ bezeichnet wird [81].

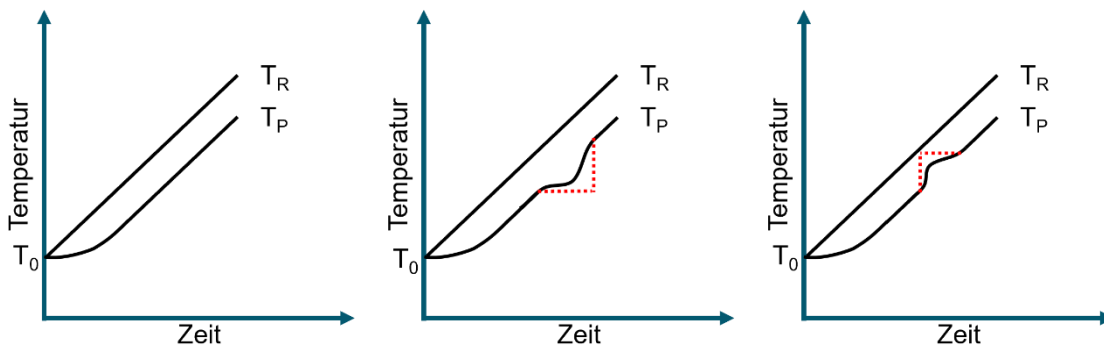


Abbildung 13: Verlauf der gemessenen Temperaturen an Probe und Referenz. (links) Ohne thermischen Effekt, (mitte) endothermes Ereignis (z.B. Schmelzen), (rechts) exotherme Reaktion bei konstanter Heizrate [81,83]

Die in Gl. 3 beschriebene Temperaturdifferenz ist in Abbildung 13 dargestellt. Probe und Referenz befinden sich zum Start der Messung bei T_0 . Bei Anlegen einer konstanten Heizrate steigt die gemessene Temperatur an der Probe durch die vorliegende Masse nur verzögert an. Bei Erreichen eines quasi-stationären Zustands ist ΔT , aufgrund der Differenz der einzelnen Wärmekapazitäten, konstant. Latente Zustandsänderungen, wie Schmelzen oder Kristallisieren beeinflussen das Temperatursignal der Probe.

Durch die Latenz des Schmelzvorgangs, bildet sich ein hoher Temperaturgradient zwischen Probe und Referenz aus. Zum Ende des Phasenübergangs nimmt die Temperatur der Probe stark zu. Exothermie hingegen führt zu einem schlagartigen Anstieg der Probentemperatur zu Beginn des Effekts. Die Temperatur der Probe läuft anschließend gegen quasi-stationäre Verhältnisse. Unter idealen Bedingungen sind thermische Effekte scharf aufgelöst. Aufgrund der Verzögerung des Signals erscheinen die Effekte in einem Thermogramm „verschmiert“ [81,83]. Thermogramme der DSC werden entweder über den Wärmefluss in mW/mg oder als Wärmekapazität C_p über die Temperatur bei dynamischen Segmenten oder über die Zeit bei isothermen Segmenten dargestellt. [86] Abbildung 14 zeigt die gemessenen thermischen Effekte einer Polyamid 11 Pulverprobe.

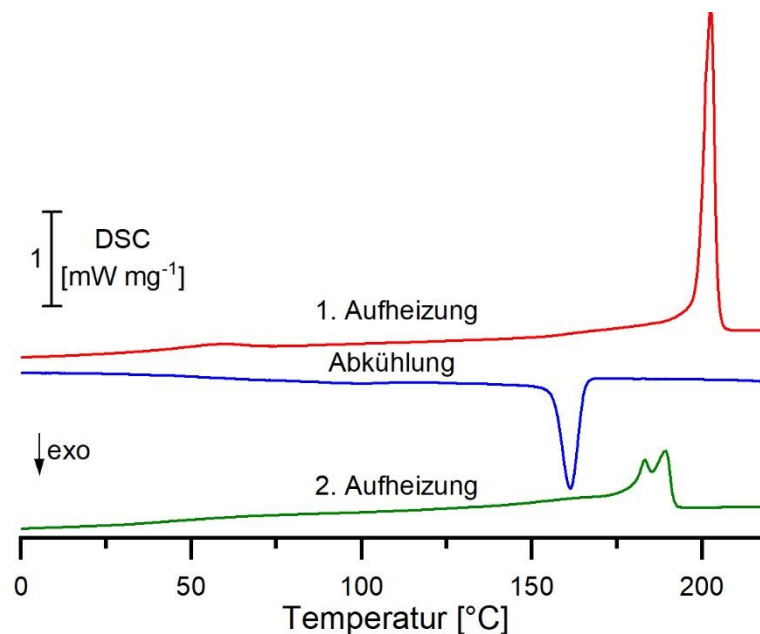


Abbildung 14: Thermogramm einer DSC-Analyse über 2 Heizläufe und einem Abkühlvorgang von Polyamid 11. Exotherme Effekte werden negativ dargestellt.

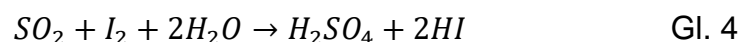
In der ersten Aufheizung ist ein scharfer Schmelzpeak zu beobachten. Die darauffolgende Abkühlung zeigt einen exothermen Peak. Die definierten Abkühlbedingungen erlauben in der zweiten Aufheizung den Vergleich von Materialien anhand deren Schmelzverhaltens. Der Einfluss der thermischen Historie auf das Schmelzverhalten von teilkristallinen Thermoplasten ist bei LS-Werkstoffen besonders ausgeprägt. Durch Integration der Peaks werden zusätzlich Enthalpien für die jeweiligen thermischen Ereignisse ermittelt.

Wird das Temperaturprofil sinus-moduliert (TM-DSC), können gezielt reversierende/ heizratenabhängige, sowie nicht-reversierenden/ kinetisch-limitierten Effekten analysiert werden. Es können beispielsweise Relaxationseffekte vom Glasübergang im Messsignal entkoppelt werden [87,88].

Außerdem können Mesophasen teilkristalliner Polymere durch Chip-Kalorimetrie beobachtet werden. Dazu wird die Probe direkt auf einen mikroskopischen Sensor positioniert und Heizraten von bis 40.000 K s^{-1} angelegt. Die Probenmasse liegt im Bereich von einigen Nano- bis Mikrogramm [87,89]. In diesem Zusammenhang zeigten Mollova et al. [67], dass Polyamid 11 erst bei einer sehr starken Unterkühlung mit einer Kristallisationstemperatur von ca. 350 K die smektische δ' -Form annimmt. Zeitgleich ändert sich der heterogene Nukleationsmechanismus bei geringer Unterkühlung zu einem homogenen Mechanismus bei starker Unterkühlung. Den Einfluss der Nukleation auf die Polymorphie von Polyamid 11 wurde von Rhoades et al. [90] vertieft.

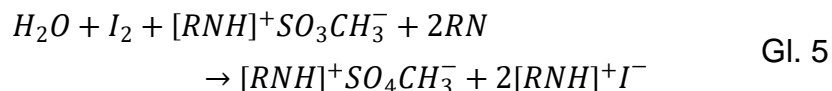
1.3.2 Headspace-Karl-Fischer-Titration (HS-KFT)

Neben einfachen Trocknungsmethoden, wie Konvektionsöfen oder IR-Strahlung, sind selektive Titrationsverfahren für Wassermoleküle bereits Stand der Technik. Karl Fischer zeigte 1935 eine Titrationsmethode, basierend auf einer modifizierten Bunsen-Reaktion, zur Bestimmung des Wassergehalts von freien (adsorbierten) und gebundenen (absorbierten) Wassermolekülen in verschiedenen Medien [91].



Bei Anwesenheit von Schwefeldioxid und Wasser wird elementares Iod zu Iodid reduziert. Durch einen Überschuss an Schwefeldioxid kann eine vollständige Umsetzung von Wasser gewährleistet werden. Die entstehende Säure wird durch eine Base neutralisiert. Anhand der eingesetzten Menge an Iod kann auf den Wassergehalt geschlossen werden.

Das Reaktionsgemisch besteht meist aus einer methanolischen Lösung [92,93].



Folgende Molverhältnisse gelten:

$$H_2O : I_2 : SO_2 : RN : CH_3OH = 1 : 1 : 1 : 3 : 1 \quad \text{Gl. 6}$$

In der Lösung bildet sich das Monomethylsulfit-Anion, welches von der vorliegenden Base (z.B. Imidazol) gepuffert wird. Bei Anwesenheit von Wasser wird das Monomethylsulfit oxidiert und Iod reduziert [94]. Cedergren et al. [95,96] zeigten, dass die Reaktionsrate direkt proportional zur Konzentration des Schwefeldioxids, Iod und Wasser ist:

$$\begin{aligned} -\frac{d[I_2]}{dt} &= K[I_2][SO_2][H_2O] \\ \text{mit } K &= (1,2 \pm 0,2)10^3 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} \\ \text{und } \log K &= 3,08 \pm 0,08 \end{aligned} \quad \text{Gl. 7}$$

Zusätzlich ist die Geschwindigkeitskonstante K vom pH-Wert der Lösung abhängig. Bei $5,5 < \text{pH} < 8$ erreicht K ein Plateau. Die Titration kann sowohl volumetrisch als auch coulometrisch durchgeführt werden. Moderne Instrumente liefern hohe Auflösungen von $0,1 \mu\text{g}$ für Wassermassen zwischen $10 \mu\text{g}$ und 200 mg [97–99],[100]. Bei der coulometrischen Detektion wird im KF-Reagenz Iod mittels Elektrolyse nach dem Faraday'schen Gesetz generiert. Zum Einsatz kommen Generatorelektroden mit und ohne Diaphragma, sowie Platin-Indikationselektroden. Die Endpunktbestimmung erfolgt biamperometrisch oder bivoltametrisch. Biamperometrische Bestimmungen messen bei konstanter Spannung die I_2 -Konzentration in Abhängigkeit der Stromstärke. Bei Überschuss an Iod steigt der gemessene Strom stark an und signalisiert den Endpunkt. Die

bivoltametrische Indikation des Endpunktes misst dagegen den Verlauf der Spannung bei konstantem Strom. Die Probenaufgabe erfolgt per Flüssig- oder Festaufgabe direkt in das KF-Reagenz. Bei Proben mit einer schlechten Löslichkeit, nur geringer Wasserfreisetzung bei der herrschenden Umgebungstemperatur oder Proben, die selbst mit dem Reagenz Nebenreaktionen eingehen, bietet sich eine coulometrische HS-KFT an. Dazu wird die KF-Zelle mit einem Headspace-Ofen gekoppelt, siehe Abbildung 15.

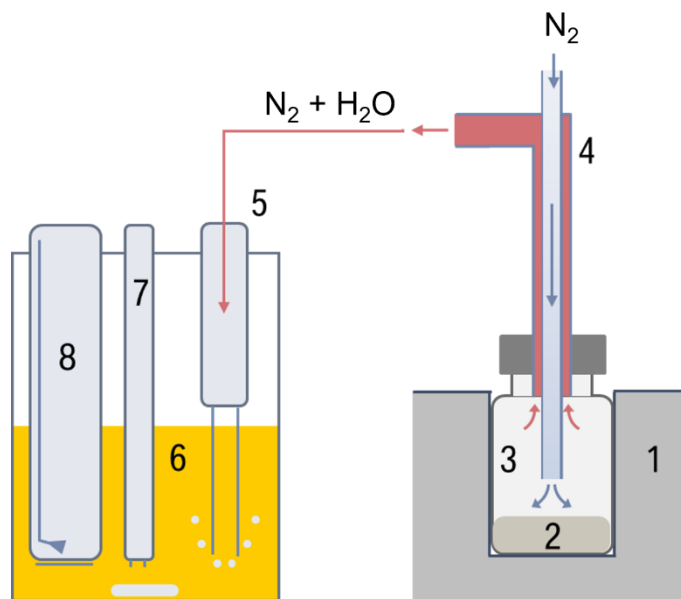


Abbildung 15: Schematische Darstellung zum Aufbau und zur Funktionsweise einer HS-KFT [98,101]. (1) Ofen, (2) Probe, (3) Headspace-Vial mit Septum, (4) Doppelhohnadel, (5) beheizte Transferleitung, (6) KF-Reagenz, (7) Indikatorelektrode, (8) Generatorelektrode

Über eine Doppelhohnadel wird ein Trägergas (z.B. Stickstoff, getrocknete Luft, etc.) in das beheizte Headspace-Vial eingeleitet. Gasförmige Wassermoleküle gelangen entlang des Trägergasstroms durch eine beheizte Transferleitung in die Titrationszelle [102]. Während die Temperatur in der Titrationszelle konstant ist, lässt sich im Ofen die Temperatur isotherm oder dynamisch steuern. Die ermittelten Wassermassen und auch der Titrationsgradient werden als Funktion der Zeit detektiert. Gegenüber einer isothermen Prozessführung erlaubt ein Temperaturgradient auch die Darstellung der detektierten Wassermasse als Funktion der Temperatur, wodurch Wasserfreisetzungstemperaturen, Zersetzungs- und Nebenreaktionen identifiziert werden können [102–105].

2 MOTIVATION UND ZIELSETZUNG

Polyamid 11 Sinterpulver besitzen im Neuzustand eine geringe Molmasse von ca. 30 kDa und lassen sich aufgrund ihrer geringen Viskosität und ihres schmalen Schmelzbereichs im Laser-Sintern zu Bauteilen mit guten mechanischen Eigenschaften verarbeiten. Der Energieeintrag durch die hohen Bauraumtemperaturen lässt Polykondensationsreaktionen einsetzen, sodass intermolekulare Verschlaufungen sowie kovalente Bindungen zwischen den Makromolekülen der einzelnen Sinterlagen ausgebildet werden. Überschüssiges Pulver, welches nicht zu Bauteilen versintert wird, unterliegt ebenfalls den Auswirkungen der Polykondensation in fester Phase. Das überschüssige Pulver wird, zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit, als Rezyklat erneut dem Prozess zugeführt. Die höhere Schmelztemperatur und Viskosität des Rezyklats verlangsamt die Koaleszenz im flüssigen Zustand. Als Folge dessen treten Bauteilverfärbungen, partielles oder vollständiges Sprödbbruchverhalten bei mechanischer Zugbelastung auf, siehe Abbildung 16.

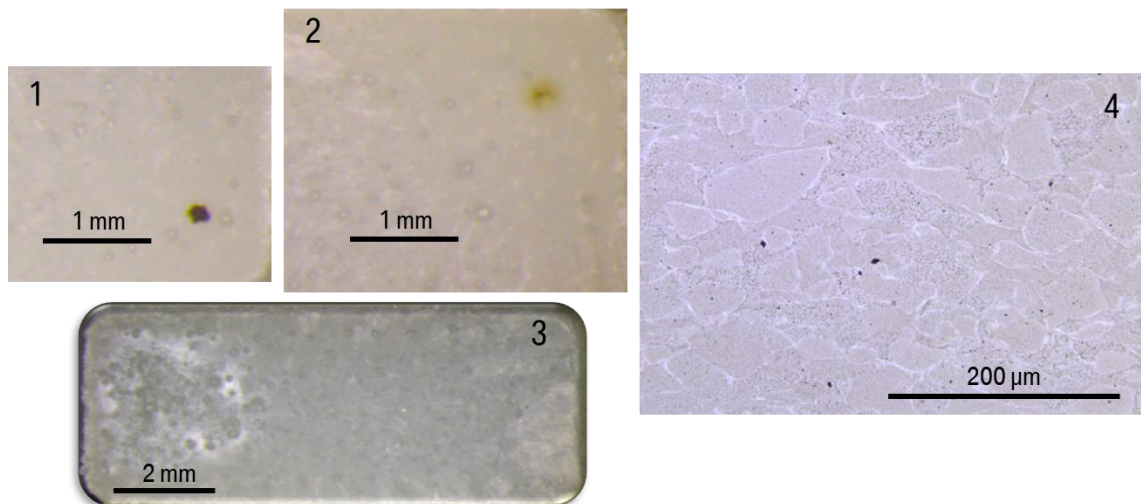


Abbildung 16: Durch Einsatz von Rezyklat auftretende Bauteildefekte. (1) Black-Spot in der Bruchfläche eines Zugstabs, (2) Brown-Spot in der Bruchfläche eines Zugstabs, (3) partieller Sprödbbruch, (4) Partikelverbund eines Bauteils im Dünnschnitt.

Die Aufrechterhaltung der Bauteilqualität bei gleichzeitigem Einsatz von Rezyklat stellt eine große Herausforderung dar. Dazu sind Kenntnisse über den Einfluss

der Molmassenverteilung und Orientierung der Makromoleküle auf die thermischen Eigenschaften, wie Schmelz- und Kristallisationstemperatur, notwendig.

Die hohen Bauraumtemperaturen führen bereits zum Beginn des Schmelzprozesses, sodass amorph Anteile in den inter- und intrakristallinen Bereichen gebildet werden. Die geringere Verarbeitungs- und Bauteilqualität wird den Erwartungen nach hauptsächlich durch Änderungen der Makrokonformation der Polymerketten und der damit verbundenen geringeren Mobilität verursacht.

Im Folgenden werden, durch Wärmebehandlungen (WBH), Polyamid 11 Pulver verschiedener Molmasse und Anordnung der Makromoleküle hergestellt. Die Entwicklung einer temperaturkorrigierten Headspace-Karl-Fischer-Titration (HS-KFT) soll die Polykondensation von 11-Aminoundecansäure sowie Polyamid 11 über die Emission von Wassermolekülen hinsichtlich der Beiträge in fester und flüssiger Phase charakterisieren. Den Einfluss der Molmasse und der Anordnung der Moleküle auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten wird über dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht. Im Vordergrund stehen aus dem Thermogramm abgeleitete Informationen über die Kristallitmorphologie sowie über Gedächtnis- und Nukleationseffekten. Erkenntnisse zur Konformation der Polymere werden mittels Dynamischer Thermomechanischer Analyse (DTMA) über den Glasübergang sowie anhand von Thermogravimetrischen Analysen (TGA) und Pyrolyseaufgabe gekoppelter Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (Pyrolyse-GC-MS) über das Zersetzungsverhalten abgeleitet.

Die erhaltenen Kenntnisse zu thermischen Eigenschaften von PA11 dienen anschließend zur Identifizierung der thermischen Historie von überschüssigem Pulver (Rezyklat) und Bauteilen des Laser-Sinterns. Dabei werden zusätzlich Ableitungen auf die Mechanik der Bauteile anhand der makromolekularen und thermischen Eigenschaften des PA11 gezogen. In diesem Zusammenhang werden verschiedene Mischpulverzustände aus Neupulver und Rezyklat in ihren thermischen Eigenschaften analysiert, um daraus auf die Verarbeitbarkeit zu schließen. Abschließend wird eine alternative Methode zur Aufbereitung von Rezyklat durch Zugabe von niedermolekularem Monomer vorgestellt.

3 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Während des Laser-Sinterns unterliegt PA11 einem hohen Wärmeeintrag. Um dessen Einfluss auf die thermischen Eigenschaften charakterisieren zu können, wird das PA11 Sinterpulver bei definierten Temperaturen und Verweilzeiten in einem konstanten Stickstoffgasstrom wärmebehandelt.

Tabelle 3: Temperatur- und zeitabhängige Wärmebehandlungen, die dem PA11-Pulver auferlegt werden. Die Werte der eingestellten Temperatur der Micro-Chamber sind mit Schwankungen versehen. Die Ungenauigkeit wird im Instrumentalteile, Kapitel 5, beschrieben.

Zeit [h]	Temperatur [°C]								
8	23	100	130	160	170	180	190	200	220
16	23	100	130	160	170	180	190	200	220
24	23	100	130	160	170	180	190	200	220

Im Temperaturbereich von 100 °C bis 220 °C über eine Verweilzeit von 8 h bis 24 h werden thermische Wirkmechanismen oberhalb des Glasübergangsbereichs und teilweise über den Schmelzpunkt hinaus untersucht. In Zusammenarbeit mit Scherer et al. [106] wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) die gemittelten Molmassen (Zahlenmittel M_n , Gewichtsmittel M_w) und die Polydispersität P bestimmt. Scherer entwickelte eine Methode in 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol (HFIP). Die bereits ermittelten Werte wurden um weitere Daten bei 100 °C und 130 °C ergänzt. Abbildung 17 zeigt M_w und P für Proben bei Wärmebehandlungen von 23 °C – 180 °C. Proben aus Wärmebehandlungen höher als 180 °C und 8 h können, aufgrund unvollständiger Löslichkeit in HFIP, nicht aussagekräftig bewertet werden.

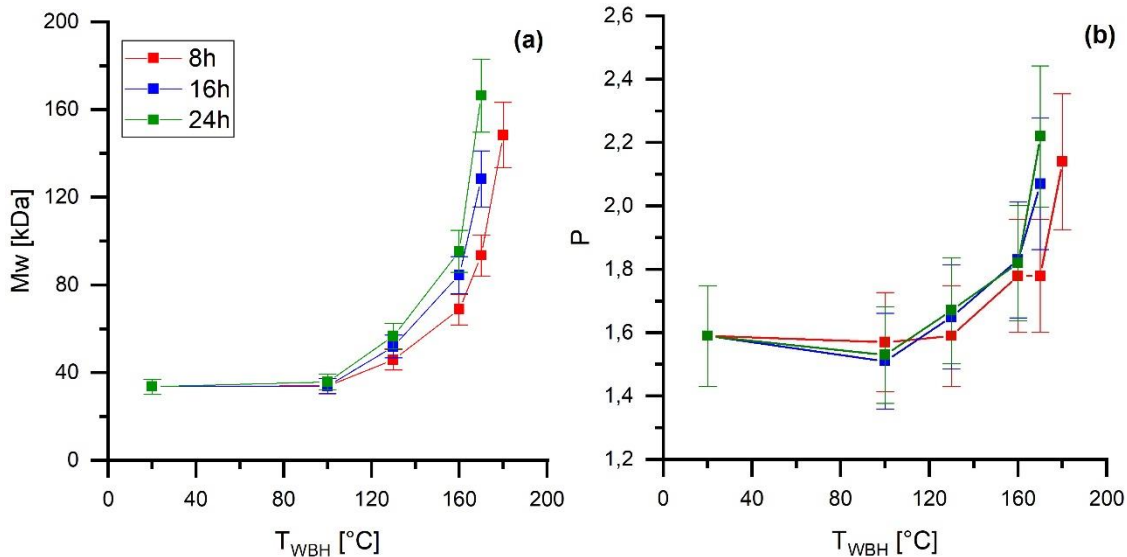


Abbildung 17: Darstellung des a) Gewichtsmittels (M_w) und der b) Polydispersität (P) aus GPC Analysen des Sinterpulvers nach verschiedenen Wärmebehandlungen (T_{WBH}). Die Daten von Scherer et al. [106] sind um die Temperaturen von 100 °C und 130 °C ergänzt worden. Informationen über die Analyseparameter können der Literatur entnommen werden.

Bis einschließlich einer Temperatur von 100 °C sind keine Änderungen der Molmasse zu verzeichnen. Ab 130 °C nimmt M_w und P exponentiell mit steigender Wärmebehandlung zu. Bereits bei 160 °C über 24 h ist M_w mit 83 kDa ca. 2,5-fach höher als der Ausgangszustand mit 32 kDa. Eine Erhöhung um 10 °C auf 170 °C resultiert in einem M_w von 166 kD. Bei Extrapolation von M_w auf eine Temperatur von 220 °C könnte PA11 Molmassen von bis zu 1000 kDa annehmen. Auch P nimmt über die Wärmebehandlung von 1,6 auf 2,2 exponentiell zu. Bei Vergleich der Alterungsparameter dominiert die Temperatur gegenüber der Verweilzeit deutlich. In der Literatur sind Studien über die Alterung von PA11 und PA12 weit verbreitet, die sich jedoch hauptsächlich mit thermo-oxidativen Prozessen befassen [16,107–111]. Schubert et al. [112] konnten durch Alterung in Stickstoffatmosphäre eine ähnliche Zunahme der Molmasse von PA12 detektieren. Durch eine Alterung von 170 °C für 24 h stieg das Molekulargewicht sowie die Polydispersität von 17 kDa auf 25 kDa bzw. von 2,0 auf 2,2.

Ab einer Temperatur von 180 °C waren die Pulverproben nicht mehr vollständig löslich. Die Löslichkeit eines Polymers ist über die Hansen- und Flory-Huggins-Parameter bestimmbar. Die Molmasse des Polymers ist thermodynamisch für den Entropiegewinn und kinetisch für die Zeit des Lösevorgangs entscheidend [113–115]. Lineare Polymere, wie PA11, bilden ab einer Molmasse von

10 kg mol⁻¹ Verschlaufungen aus [116,117]. Des Weiteren gilt bei Betrachtung des Reptations-Modells nach de Gennes, Doi und Edwards für Polymerschmelzen und konzentrierte Lösungen oberhalb der kritischen Molmasse für Verschlaufungen, dass die Reptationszeit τ (Diffusion über eine Strecke mit der Länge der zugrundeliegenden Röhre des Polymers) proportional zur Molmasse ist: $\tau \propto M^3$ [118,119]. Die Penetrationsfähigkeit von Lösemittelmolekülen wird dazu deutlich herabgesetzt und die benötigte Zeit des Lösungsvorgangs erhöht.

Bei der Zunahme der Molmasse könnte es sich um eine Fortführung der Polykondensationsreaktion handeln. Weitere Effekte, wie die Vernetzung von Amiden, sollten auch diskutiert werden. Dazu werden im Folgenden weitere Ergebnisse aus thermischen Analysen präsentiert.

3.1 Polykondensation von ω -Aminoundecansäure und Polyamid 11 unter dynamischer Temperaturführung

Die Kondensation von PA11 und ω -Aminoundecansäure (AUA) konkurriert mit Hydrolyse- und Oxidationsreaktionen, die letztendlich zur Degradation des Polymers führen [45,48,110,111]. Begleiteffekte der Kondensation, wie das Ausgasen von Wassermolekülen, können mittels Thermischer Analyse (HS-KFT, DSC und TGA) untersucht werden. Zur Minimierung von Oxidationsreaktionen mit Luftsauerstoff oder Nebenreaktionen mit Kondensationsprodukten wird bei den Analysen ein konstanter Inertgasstrom (N₂ oder He) eingeleitet. Im Gegensatz zu PA11 sind im reinen AUA keine technisch notwendigen Additive oder Füllstoffe eingesetzt, wodurch sich thermische Effekte ohne Störsignale isoliert, beispielsweise der Wasserabspaltung oder dem Schmelzvorgang, zuordnen lassen. PA11 und AUA liegen als farblose Pulver vor. Bei den Analysen werden die Proben bei 50 °C für 10 min isotherm gehalten, um einen vollständigen Atmosphären austausch über die große Oberfläche des Pulvers zu gewährleisten. Der Anteil an adsorbierter Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in den Partikelzwischenräumen wird dabei minimiert. Anschließend werden die Proben mit einem Gradienten von 5 K min⁻¹ auf 250 °C temperiert und abschließend für 100 min isotherm gehalten.

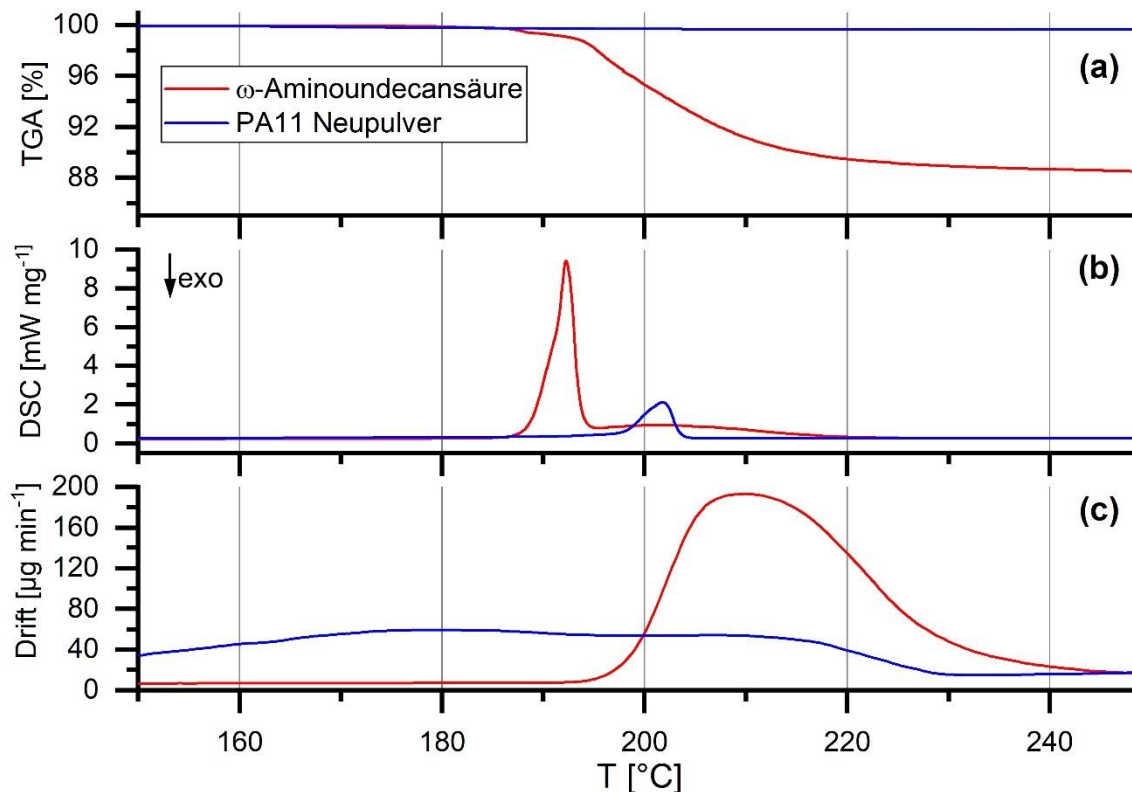


Abbildung 18: Thermogramme aus TGA (a), DSC (b) und KFT (c) von PA11 (blau) und AUA (rot).

Abbildung 18 stellt die Thermogramme von PA11 und AUA im Temperaturbereich von 150 $^{\circ}\text{C}$ bis 250 $^{\circ}\text{C}$ dar. Mittels TGA wird für PA11 ein Masseverlust von 0,15 % beginnend bei 196 $^{\circ}\text{C}$ und für AUA von 10,3 % ab 193 $^{\circ}\text{C}$ detektiert. Das Thermogramm der DSC zeigt die Schmelzvorgänge bei 192,2 $^{\circ}\text{C}$ (Onset 190,4 $^{\circ}\text{C}$) für AUA und bei 201,8 $^{\circ}\text{C}$ (Onset 197,8 $^{\circ}\text{C}$) für PA11. Niedermolekulares AUA ist, erkennbar an der Intensität des Schmelzpeaks im DSC-Thermogramm, deutlich kristalliner. Der Schmelzpeak von AUA wird zudem von einem breiteren endothermen Effekt begleitet. Hierbei kann es sich um Polymerisationsreaktionen handeln. Weiterhin können anhand des Drifts im KFT selektiv freigesetzte Wassermoleküle aus den Proben detektiert werden. Mit einem Onset von 198,2 $^{\circ}\text{C}$ und einem Peak von 209,7 $^{\circ}\text{C}$ emittiert AUA Wassermoleküle über einen einzelnen Vorgang unmittelbar nach Phasenübergang. Bei PA11 sind bereits über den Schmelzbereich zwei Signale mit Peaks bei 180,4 $^{\circ}\text{C}$ und 207,2 $^{\circ}\text{C}$ zu beobachten. Die beiden Peaks könnten sowohl auf eingeschlossene Wassermoleküle durch die Vorbehandlung als auch auf Kondensate zurückzuführen sein. Mit dem Phasenübergang steigt die Mobilität der Moleküle stark an und Reaktionen können ungehindert ablaufen. Im

Vergleich der drei eingesetzten Methoden ist die KFT besonders selektiv und sensitiv für die Detektion der Kondensation von AUA und PA11.

3.1.1 Methodenentwicklung für eine temperaturkorrigierte HS-KFT

Analysen der HS-KFT sind zeitaufgelöst und lassen sich nur ungenau einer exakten Temperatur zuordnen. Die Temperaturregelung verläuft über die Heizung des Ofens und einen elektrisch geregelten Lüfter. Es wird nur die Temperatur des Ofens aufgenommen. Ein Thermoelement in unmittelbarer Nähe zur Probe im Headspace-Gefäß ist nicht vorhanden. In Abbildung 19 sind verschiedene Einflussfaktoren auf die Genauigkeit der Temperatur aufgeführt.

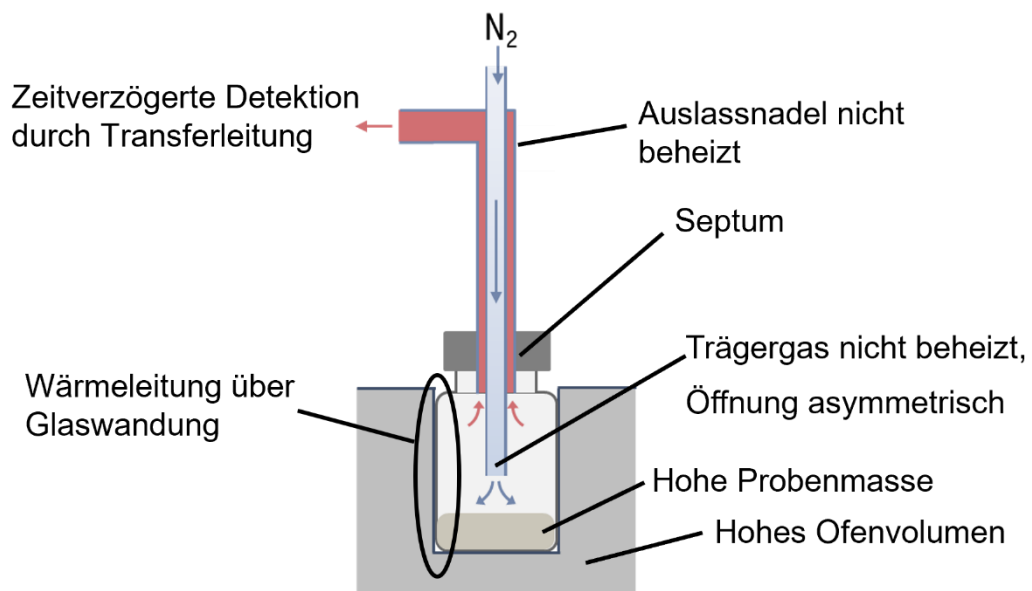


Abbildung 19: Mögliche Beiträge zur Unsicherheit der Temperaturbestimmung bei Durchführung einer HS-KFT.

Im Allgemeinen führen die Einflussfaktoren zu einer Retardierung des Temperaturprofils. Die Wärme des Ofens wird über Wärmeleitung und Konvektion des Trärgases auf die Probe übertragen. Entscheidend für die thermische Trägheit ist die Wärmeleitung über die Glaswandung und die eingesetzte Masse sowie die Wärmeleitfähigkeit der Probe. Das Trärgas (z.B. N₂) wird direkt ohne Heizung in das Headspace-Gefäß eingeleitet, sodass bei hohen Temperaturen Wärme auch von der Probe zum Trärgas fließen könnte. Die Öffnung der Einlassnadel ist einseitig und bewirkt eine heterogene Umspülung des Gasvolumens. Insgesamt entsteht ein heterogener Temperaturgradient in der Probe. Wasserdampf und Trärgas sind über eine

beheizte Transferleitung mit der Messzelle verbunden. Die Auslassnadel ist jedoch nicht beheizt und kann Kaltstellen für Kondensationsprodukte ausbilden. Die räumliche Trennung zwischen Ofen und Messzelle erzeugt zusätzlich eine Verzögerung zwischen der Freisetzung und der Detektion der Wassermoleküle. Aufgrund der aufgezeigten Einflussfaktoren finden hauptsächlich isotherme Temperaturführungen Anwendung. Eine dynamische Temperaturführung bietet den Vorteil innerhalb einer Messung zwischen verschiedenen Wasserfreisetzungen unterscheiden zu können. Dazu ist eine Korrektur des vom Instrument aufgezeichneten Temperatursignals notwendig. Abbildung 20 verdeutlicht die Unterschiede zwischen den beiden Messmethoden der KFT.

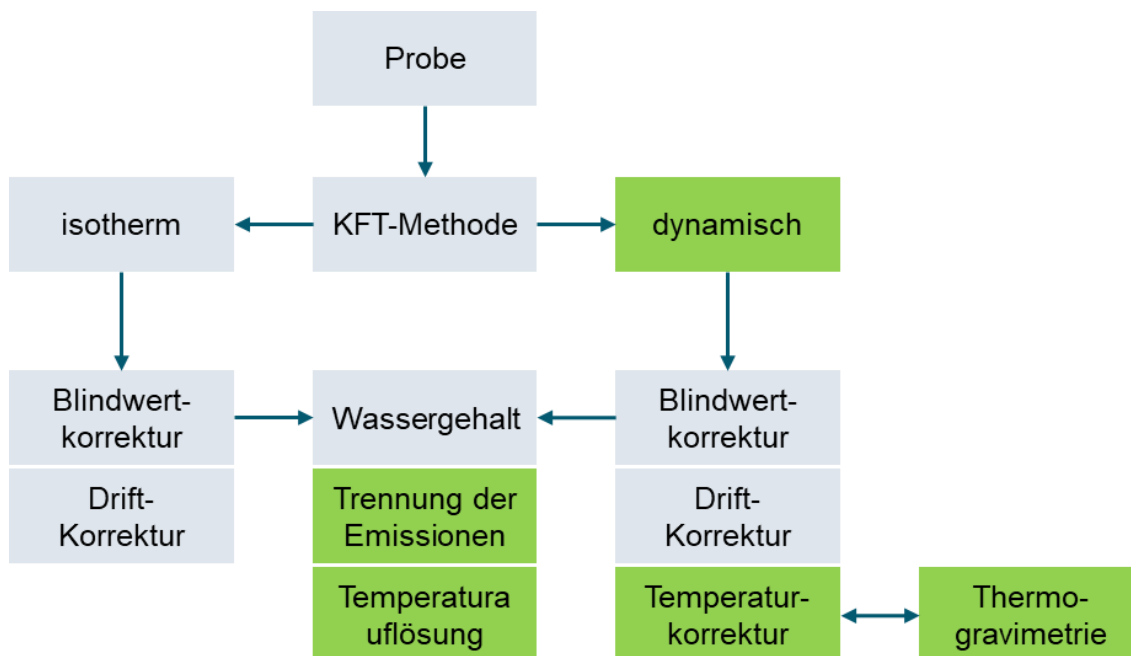


Abbildung 20: Benötigte Korrekturen und Analyse-Output bei isothermer (grau) und dynamischer (grün) Temperaturführung der HS-KFT im Vergleich.

Bei isothermer Durchführung wird die Probe in einen vorgeheizten Ofen eingebracht. Das Titrationsende erfolgt entweder zeitgesteuert oder anhand einer Driftkontrolle. Der Drift entspricht der Titrationsrate des detektierten Wassers pro Zeiteinheit. Abschließend werden Blindwert und Basisdrift vom Messergebnis subtrahiert. Der Blindwert berücksichtigt die eingebrachte Feuchtigkeit aus der Gasphase des Probengefäßes durch die Luftatmosphäre bei Probenpräparation. Der Basisdrift entspricht einem Geräteparameter, der von Umwelteinflüssen abhängt und beträgt ca. $2 - 20 \mu\text{g min}^{-1}$. Besonders die

Temperatur und Luftfeuchtigkeit des Messraums beeinflussen den Basisdrift. Die detektierte Wassermasse ist eine Funktion der Zeit, die nach Korrektur den absoluten und relativen Wassergehalt der Probe wiedergibt. Bei der dynamischen Messmethode folgt die detektierte Wassermasse ebenfalls einer Funktion der Zeit, welches jedoch durch den korrigierten Temperaturgradienten auch als Funktion der Temperatur ausgegeben werden kann. Es gilt zu beachten, dass bei Verwendung eines Temperaturgradienten nicht-stationäre Bedingungen vorliegen, die erst bei sehr geringen Heizraten in quasi-stationäre Zustände übergehen. Ergebnisse mit verlässlichen Temperaturangaben benötigen weitere Korrekturen, die abhängig vom jeweilig verwendeten Temperaturgradienten sind.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Verfahren für die Temperaturkorrektur angewendet, bei dem Kristallwasserfreisetzungen verschiedener anorganischer Salze zwischen TGA und KFT verglichen wurden. TGA-Geräte sind über zertifizierte Referenzstandards (z.B. Reinstmetalle) in einem weiten Temperaturfenster kalibriert und eignen sich auch hinsichtlich des Messprinzips für einen Vergleich mit der HS-KFT. Die Zersetzung von anorganischen Salzen mit gebundenem Kristallwasser bietet die Möglichkeit, über den Massenverlust in der TGA Korrelationen zur detektierten Wassermasse aus der KFT zu schließen. Besonders die Darstellung als Zeitableitung (DTG) ermöglicht einen direkten Vergleich mit der Titrationsrate (Drift) der KFT.

Tabelle 4: Anorganischen Salze zum Abgleich der Zersetzungstemperaturen zur Freisetzung des Kristallwassers. Die Einwaagen werden in Abhängigkeit vom erzeugten Messsignal gewählt.

Verwendetes Salz	Einwaage KFT [mg]	Einwaage TGA [mg]
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$7,5 \pm 0,5$	$10,5 \pm 0,5$
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$50 \pm 2,5$	$10,5 \pm 0,5$
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100 ± 5	$10,5 \pm 0,5$

Die Korrektur wird speziell für die Analysen von PA11 angepasst. Die Messung von PA11 erfordert eine hohe Einwaage von 500 mg, so dass der Einfluss der Wärmekapazität und -leitfähigkeit der Probe nicht vernachlässigt werden kann. Um dies auch bei den Referenzmessungen abzubilden, ergänzt Ottawa-Sand die

Einwaage der Referenzsalze am KFT auf eine Masse von $500 \text{ mg} \pm 20 \text{ mg}$. Eine einheitliche Beladung des Proben-Vials und vergleichbare Wärmeleitfähigkeit von ca. $0,25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [120,121] minimiert Differenzen in den bereits diskutierten Wärmeleiteffekten. Die betrachteten linearen Heizraten umfassen 2 K min^{-1} , 5 K min^{-1} und 10 K min^{-1} bei einem Temperaturprogramm beginnend mit einer 10 min Isotherme bei 50°C und nachfolgenden Aufheizphase auf 250°C und einer abschließenden Isotherme bei 250°C für 1 min. Die in der TGA und KFT erhaltenen Peaktemperaturen werden zur Erstellung von verschiedenen Fit-Funktionen herangezogen, aus denen die Temperaturkorrektur hervorgeht.

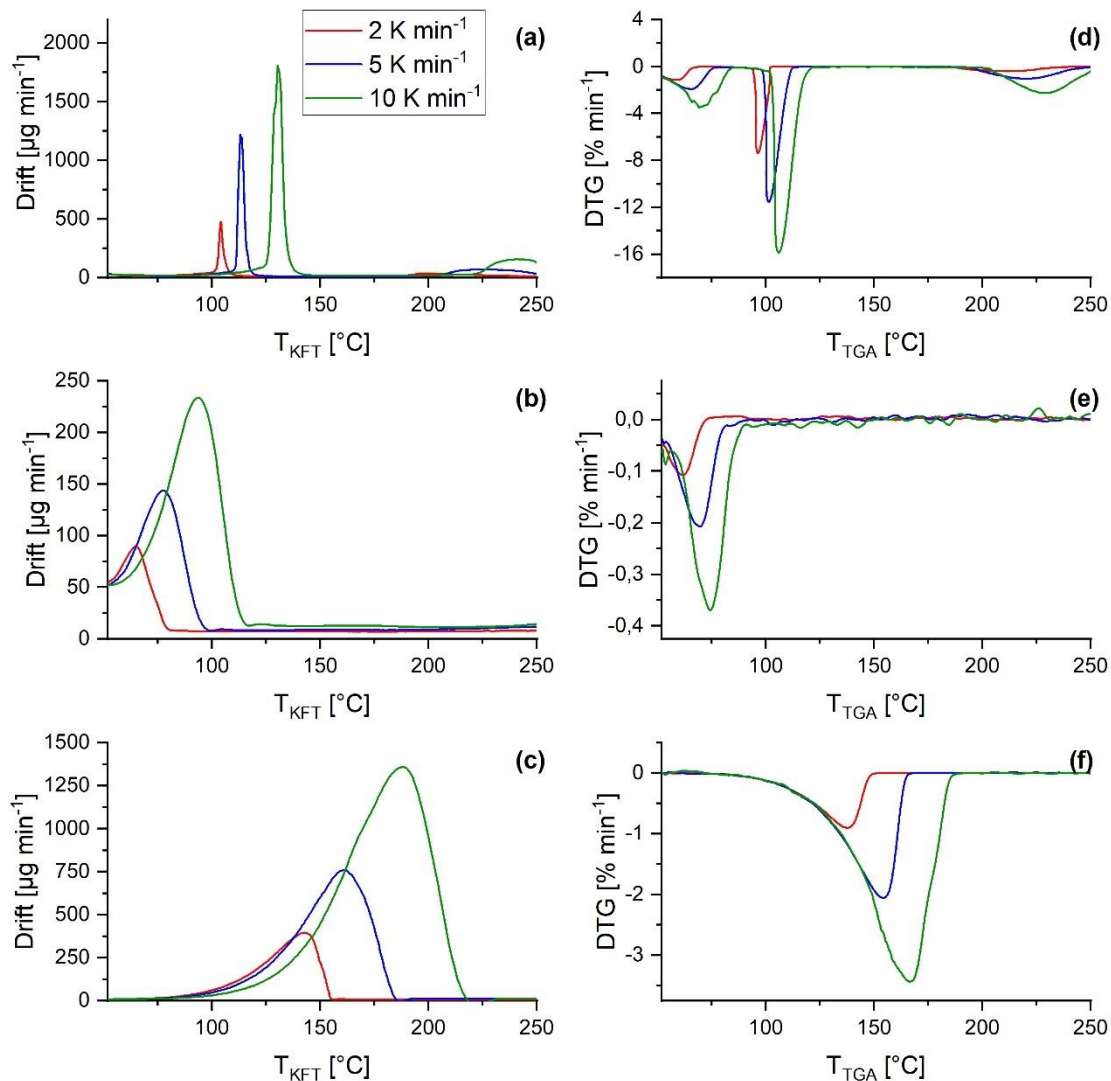


Abbildung 21: Gegenüberstellung der Drift- (links) und DTG-Signale (rechts) als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Heizraten 2, 5 und 10 K min^{-1} von 50°C bis 250°C . a/d) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, b/e) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, c/f) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Abbildung 21 stellt die erhaltenen Drift- (a – c) und DTG-Kurven (d – f) für das dynamische Segment von 50 °C bis 250 °C vergleichend dar. Die KFT detektiert bei der Zersetzung der Salze das freigesetzte Wasser über die Titrationszelle, wohingegen die TGA den Massenverlust der Probe über elektromagnetische Kompensation aufzeichnet. Die Signalintensität steigt mit höherer Heizrate, da eine identische Masse an Wasser in einem kürzeren Intervall detektiert wird. Im gleichen Zuge sinkt jedoch die Auflösung, erkennbar an den hohen Halbwertsbreiten und den zu hohen Temperaturen verschobenen Peaks. Dabei nimmt der thermische Gradient in der Probe zu und führt zur Verschmierung des Signals. Die Verschiebung der Peaks ist besonders bei der KFT im Vergleich der verschiedenen Heizraten zu beobachten. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ geben ihr gebundenes Wassermolekül über eine einzelne Zersetzungsstufe ab. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ hingegen gibt seine fünf Wassermoleküle in drei Stufen ab. In den ersten beiden Stufen werden je zwei und in der dritten Stufe ein Molekül abgespalten. Die Zersetzung zum Trihydrat wird in der KFT nicht aufgezeichnet. Die höhere Gaswechselrate von 80 ml min^{-1} gegenüber der 25 ml min^{-1} der TGA könnte dazu führen, dass bereits vor dem dynamischen Segment das Pentahydrat vollständig zum Trihydrat umgesetzt wurde. Prinzipiell detektiert die KFT höhere Temperaturwerte (siehe Anhang 6.2) als die TGA, die den Erwartungen bezüglich der ausgeprägten thermischen Trägheit entsprechen. Der Effekt fällt verstärkt bei geringen Zersetzungstemperaturen des Na_2WO_4 und bei hohen Heizraten ins Gewicht. Zum Abgleich zwischen KFT und TGA dienen Korrekturfaktoren $Korr$, siehe Gl. 8.

$$T_{TGA} = T_{KFC} + Korr = T_{KFC} + A_0 + A_1 \cdot T_{KFC}$$

$$T_{TGA} = T_{KFC} + Korr = T_{KFC} + A_0 + A_1 \cdot T_{KFC} + A_2 \cdot T_{KFC}^2 \quad \text{Gl. 8}$$

$$T_{TGA} = T_{KFC} + Korr = T_{KFC} + A_0 + A_1 \cdot T_{KFC} + A_2 \cdot T_{KFC}^2 + A_3 \cdot T_{KFC}^3$$

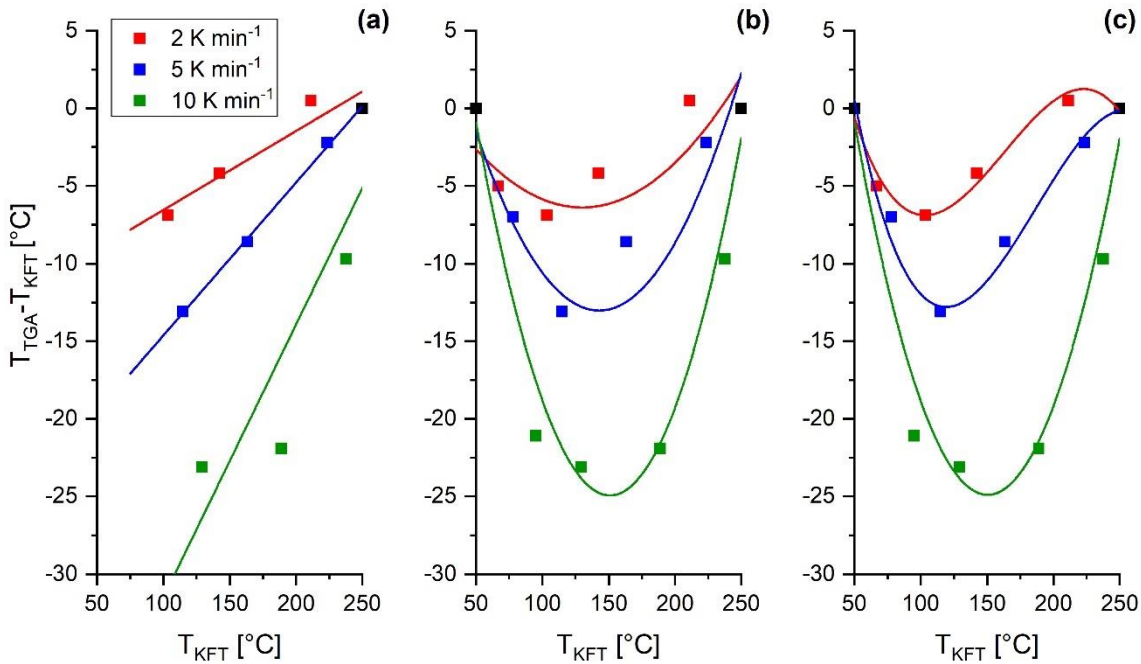


Abbildung 22: Auftragung der Temperaturdifferenz von TGA und KFT und den dazu gebildeten Fit-Funktionen. a) 1. Ordnung (linear), b) 2. Ordnung (parabolisch), c) 3. Ordnung (kubisch). Linear-Fit berücksichtigt nicht die Starttemperatur.

Es gelten folgende Annahmen, die mit in die Berechnung der Fit-Funktionen einfließen:

Start- und Endtemperatur werden in der Korrektur berücksichtigt. Für die Starttemperatur von 50 °C wird keine Differenz erwartet, da dem System bei einer Isothermen von 10 min ein stabiler Gleichgewichtszustand zugeordnet wird und der kühlende Effekt des eingeleiteten Trägergasstroms vernachlässigt werden kann. Überschreitungen der Endtemperatur von 250 °C können nur durch Regelungsschwankungen erfolgen. Beide Werte dienen als Randbedingungen und werden mit einer einfachen Gewichtung in den Polynomen berücksichtigt. Des Weiteren verzeichnet der Peak des CuSO_4 bei ca. 100 °C die höchste Intensität in beiden Messmethoden, sodass eine fünffache Gewichtung vergeben wird. Anhang 6.2 gibt die einzelnen Präexponentialfaktoren der Polynome und das jeweilige Bestimmtheitsmaß wieder. In Abbildung 22 sind die jeweiligen Fit-Funktionen dargestellt. Generell folgen die Messpunkte einem nicht-linearen Verlauf. Oberhalb von 100 °C, vorrangig bei niedrigen Heizraten, nimmt der lineare Charakter zu. Zu Beginn der Heizphase ist die thermische Trägheit besonders stark ausgeprägt und kann nicht durch eine lineare Korrektur abgebildet werden. Eine parabolische Fit-Funktion hingegen kann dem linearen Charakter bei hohen Temperaturen nicht folgen. Die Verwendung eines

Polynoms der 3. Ordnung kann den parabolischen und linearen Charakter des Proben temperaturverlaufs der KFT vereinen. Das Bestimmtheitsmaß erreicht bei allen Heizraten einen Wert über 0,9.

Die vorgestellte Methode berücksichtigt verschiedene Einflussfaktoren auf die thermische Trägheit des Headspace-Systems einer HS-KFT. Limitierungen der Korrektur sind jedoch nicht auszuschließen. Die verwendeten Salze decken je nach Heizrate einen Temperaturbereich von ca. 60 °C – 230 °C ab. Die Kalibrierung über Reinstmetalle der TGA beginnt in der Regel erst bei 156,6 °C mit einem Referenzstandard aus Indium und wird über die Temperatur der Umgebung (Thermostatbad) auf 25 °C erweitert. Die Methode zur Korrektur des Ofens der KFT ist demnach in einem Temperaturbereich von 160 °C – 230 °C zuverlässig. Durch die Vielzahl an möglichen Standards können jedoch leicht Optimierungen an der Methode vorgenommen werden.

3.1.2 Identifizierung von Wasseremissionen aus Polyamid 11 mittels temperaturkorrigierter HS-KFT

Polyamide sind für ihre hohe Affinität zu Wassermolekülen über van-der-Waals-Wechselwirkungen bekannt [122,123]. Der erreichbare Wassergehalt ist dabei von der Konzentration der NH-Gruppen im Polymerrückgrat abhängig und nimmt in der Reihenfolge von PA6 > PA11 > PA12 ab [124,125]. Mechanismen zur Bindung von Wassermolekülen umfassen in der Literatur „loses“ und „gebundenes“ Wasser. „Loses“ Wasser wird im freien Volumen des Polymers angereichert. Dazu zählen Migrationen von Wassermolekülen in Defektstellen sowie in mikroskopischen Poren. „Gebundenes“ Wasser entspricht Molekülen, die über van-der-Waals-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen gespeichert werden. Beide Bindungstypen können beispielsweise mittels Terahertz-Spektroskopie gemessen werden, da jeweils die dielektrischen Eigenschaften des Polymers durch Wasser beeinflusst werden [126]. Üblicherweise tritt „loses“ Wasser nur in Kompositmaterialien auf. Wood-Plastic-Compound (WPC) kann eine Wasseraufnahme von über 10 w% aufweisen [127]. „Gebundene“ Wassermoleküle lassen sich zusätzlich nach der Affinität zum Bindungspartner einteilen. Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Bindungspartnern, z.B. zwei Carbonyl-Gruppen, die je eine Bindung zum Wasserstoff-Atom des Wassers eingehen, binden das Wassermolekül stärker als Bindungen zu zwei Stickstoff-Atomen oder einem einzelnen Partner. PA2 – PA6

verfügen über beide Bindungsmechanismen, wohingegen PA8 – PA12 lediglich doppelt gebundenes Wasser zu Amid-Gruppen ausbilden können [123,128,129]. Die Aufnahme von Wasser in Polyamiden wird in der Literatur frequent diskutiert. Besonders durch den teilkristallinen Charakter ist umstritten, ob Wasser auch in den kristallinen Bereichen gespeichert wird. Vorbehandlungen der Polyamid-Werkstoffe unter hohem Druck und Temperatur, bekannt aus Sinterwerkstoffen der Additiven Fertigung, könnten ein Eindringen von Wasser in die Kristallitstrukturen als wahrscheinlich einstufen [130]. Zur Identifikation von verschieden gebundenem Wasser in PA11 wird das Neupulver in zwei Zyklen mittels HS-KFT analysiert. Abbildung 23 zeigt den relativen Wassergehalt und die dazugehörige Ofentemperatur.

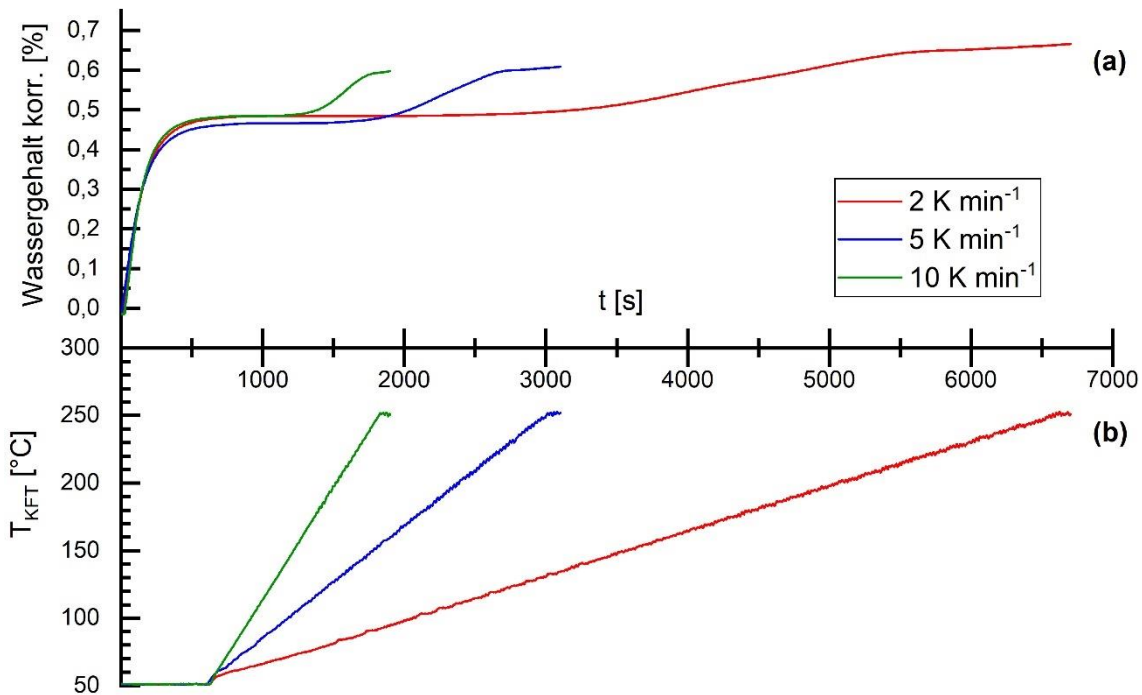


Abbildung 23: Auftragung des relativen Wassergehalts (a) und der Ofentemperatur (b) über den Messzeitraum bei verschiedenen Heizraten. Temperatursegmente: (1) 10 min isotherm 50 °C, (2) Aufheizen auf 250 °C, (3) 1 min isotherm 250 °C. Die Probeneinwaage von PA11 Neupulver liegt bei 500 mg ± 20 mg.

Bereits zu Beginn der Messung wird der Großteil, gemittelt 0,48 %, des detektierten Wassers emittiert. Hierbei handelt es sich um adsorbierte Feuchtigkeit des Sinterpulvers. Das angrenzende dynamische Segment bei verschiedenen Heizraten zeigt, dass die Proben bei höheren Temperaturen, ca. 160 °C – 240 °C, erneut Wasser emittieren. Der relative Wassergehalt über

das aufgezeichnete Temperaturprofil beläuft sich auf etwa 0,60 – 0,70 %. Bei einer niedrigen Heizrate steigt die Auflösung des Messsignals, sodass bei einer Heizrate von 2 K min^{-1} ein zweistufiger Verlauf der Wasserabgabe sichtbar wird. Einen detaillierten Einblick liefert Abbildung 24.

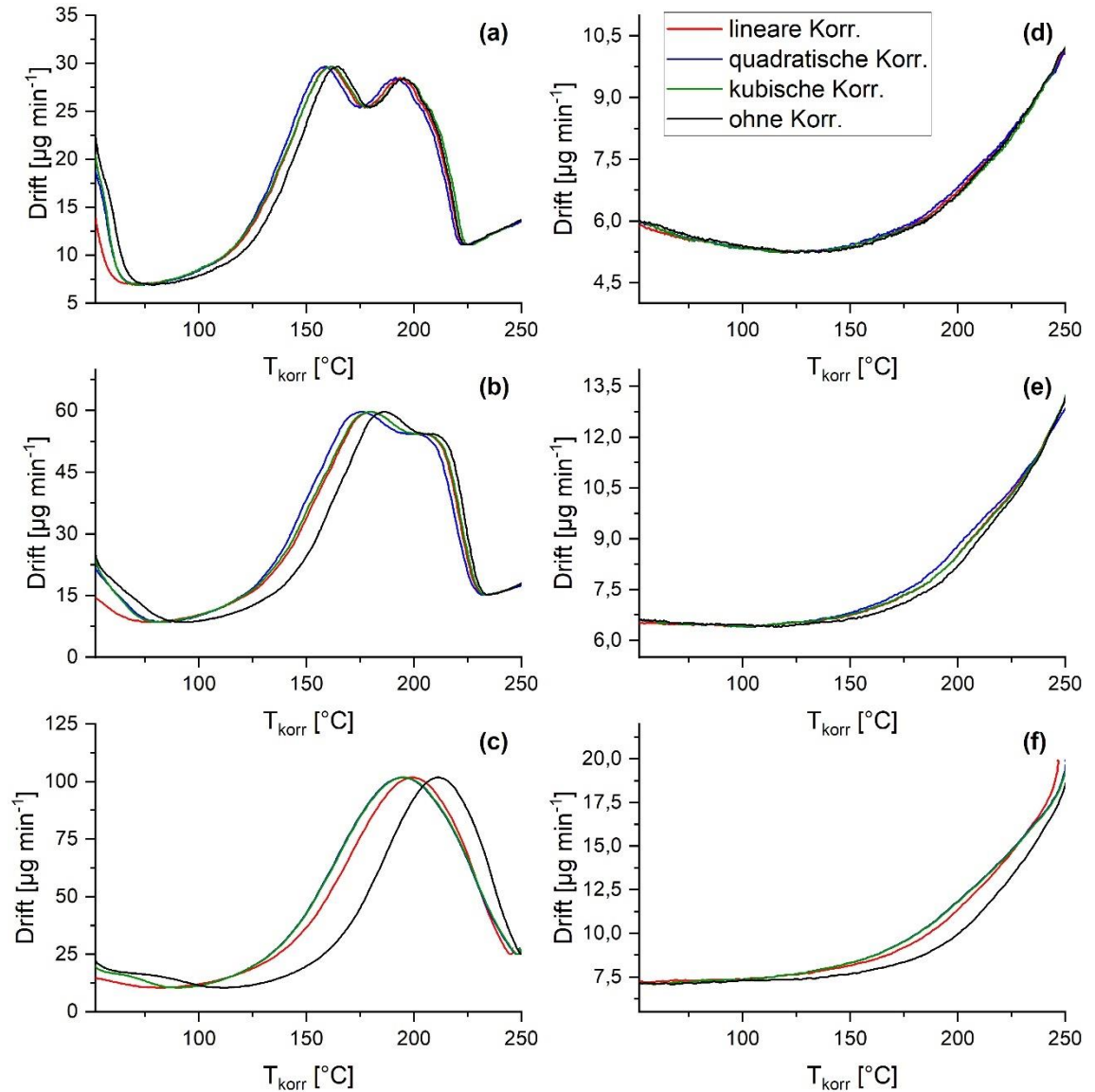


Abbildung 24: Gegenüberstellung der Drift-Titrationskurven bei Anwendung verschiedener Korrekturen des Temperatursignals der HS-KFT für Analysen an PA11 Neupulver. Dargestellt sind: erste Aufheizungen (a - c) und zweite Aufheizungen (d - f); a)/d) 2 K min^{-1} , b)/e) 5 K min^{-1} , c)/f) 10 K min^{-1} .

In der ersten Aufheizung zeichnen sich 2 überlagerte Peaks ab, die gegenüber erhöhten Heizraten (b) und (c) ineinander verschmieren und durch die thermische Trägheit zu höheren Temperaturen verschoben sind. In Abbildungsabschnitt (d) – (f) sind die Messdaten einer weiteren unmittelbar

gefolgten Aufheizung der Proben dargestellt. Die hier erhaltenen Driftkurven zeigen, dass bei jeder Probe ein exponentieller Anstieg ab einer Temperatur von etwa 150 °C beginnt. In der ersten Aufheizkurve ist ebenfalls ein Anstieg des Drifts unabhängig vom detektierten Peak vorhanden. Hierbei können Korrelationen zu einer Kondensationsreaktion, die bei steigender Temperatur und besonders durch einen Phasenübergang an Geschwindigkeit zunimmt, vermutet werden. Zudem sind auch weitere Prozesse, die zur Degradation des Polymers, durch Freisetzung von zuvor gebundenem Wasser oder Abbau des Polymers möglich, führen. Auch das verwendete KF-Reagenz kann Nebenreaktionen mit Aldehyden und Ketonen eingehen, welche dann fälschlicherweise als Wasser detektiert werden. Bei der thermischen Degradation von Polyamid 11 können über radikalisch homolytische Spaltung sowie durch *cis*-Eliminierung sekundärer Amine der Polymerkette primäre Amine entstehen. Durch Dehydratation werden Wasser und das jeweilige Nitril gebildet. Da Degradationseffekte jedoch erst bei ca. 300 °C quantifizierbar sind, ist die Bildung von primären Aminen in den Messkurven zu vernachlässigen [131]. Auch bei der oxidativen Spaltung von PA11 entstehen Hydroxy-Radikale, die Wasser bilden. Da die angewendete KFT-Methode in einer reinen Stickstoffatmosphäre abläuft, sind Oxidationseffekte vernachlässigbar. Die Diskussion zur thermischen Degradation erfolgt im Kapitel 3.3. Vielmehr gilt es zu klären, ob der Basisdrift des Instruments eine Temperaturabhängigkeit zeigt. Da Ofen und Messzelle räumlich voneinander getrennt sind und komplett durchspült, können Undichtigkeiten zur Umgebung durch den Überdruck minimiert werden. Einfluss auf die Redoxreaktion durch das warme Trägergas ist auszuschließen, da die Wärme über stetiges Rühren gleichmäßig an Bad und Umgebung abgegeben wird. Zur Absicherung wurden Blindproben mit identischem Messprofil gemessen. Der Basisdrift liegt je nach Umgebungstemperatur und Feuchtigkeit stets auf einem konstanten Niveau, siehe Abbildung 88 c) im Anhang 6.2.

Zusammenfassend gilt, dass abhängig vom Temperaturgradienten, neben der adsorbierten Feuchtigkeit bis zu drei Ereignisse am PA11 Neupulver beobachtet werden können. Basierend auf einer Korrektur des Temperatursignals durch ein Polynom 3. Ordnung sind in der ersten Aufheizung Peaks bei 162 °C und 195 °C für 2 K min⁻¹, 180 °C und 209 °C für 5 K min⁻¹ sowie 194 °C für 10 K min⁻¹ identifizierbar. Der erste Peak dürfte der Freisetzung von gebundener

Wassermoleküle aus der Pulvervorbehandlung entsprechen. Der höhere Peak, oberhalb der Schmelztemperatur, spiegelt hingegen Prozesse wider, die eine hohe Mobilität der Makromoleküle erfordern. Dazu zählen Kondensationsreaktionen von Mono- und Oligomeren. Vergleichend zeigt AUA ebenfalls bei 209,7 °C einen scharfen Peak in der KFT-Messkurve, vergleiche Abbildung 18. Weiterführend emittieren die Proben in einer zweiten Aufheizung Wassermoleküle exponentiell ab einem extrapolierten Onset von 191 – 194 °C. Der Onset entspricht dem Abszissen-Wert über dem Lot des Schnittpunkts zweier Tangenten aus den Steigungen bei 100 °C und 240 °C der Messkurven. Der Onset liegt leicht über dem Literaturwert des Schmelzpunktes von PA11 mit 190 °C. Hierbei könnte es sich um die Polykondensation von Polymerketten handeln, die in der ersten Aufheizung mit den ersten beiden Signalen überlagert. In Abbildung 24 exponentielle Basislinienanstiege in den Abbildungsabschnitten (d) – (f) sichtbar.

Während des Laser-Sinterns wird das Neupulver einem hohen Wärmeeintrag ausgesetzt. Der Einfluss auf das Emissionsverhalten von Wasser ist bisher ungeklärt. Wasser hat jedoch einen Einfluss auf den Energiehaushalt der Belichtung. Die hohe Wärmekapazität hemmt das Aufschmelzen der Pulverpartikel. Beim Einsatz von Rezyklat können somit undefinierte Emissionen von Wassermolekülen auftreten. Abbildung 25 fasst den relativen Wassergehalt von PA11-Pulvern nach definierter Wärmebehandlung zusammen. Der Gesamtgehalt wird zudem in die adsorbierten und absorbierten Anteile unterteilt.

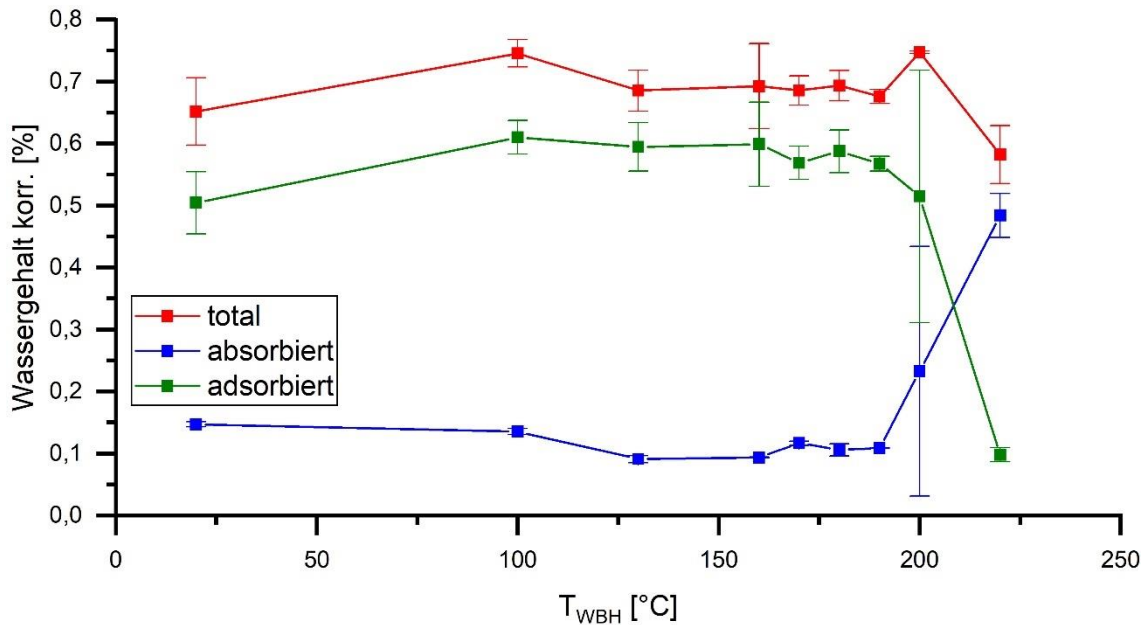


Abbildung 25: Darstellung des temperaturabhängig freigesetzten Wasseranteils – adsorbiert, absorbiert und total – von PA11 Sinterpulver nach Wärmebehandlung von 16 h.

Temperaturen von bis zu 220 °C bewirken nur geringfügige Änderungen im totalen Wassergehalt. Eine Wärmebehandlung oberhalb der Schmelztemperatur verfügt durch die Koaleszenz der Partikel über eine geringere Oberfläche, woraufhin der adsorbierte Anteil auf 0,15 % fällt. Die totale Wasseraufnahme bleibt, durch den zunehmenden Anteil an absorbiertem Wasser, bei 0,6 % konstant. Dazu bietet Abbildung 26 eine Übersicht über das Emissionsverhalten während des dynamischen Segments im Bereich von 50 °C bis 250 °C. Die adsorbierte Feuchtigkeit ist nicht dargestellt, da diese bereits durch Konvektion des trockenen Trägergasstroms die Oberfläche verlässt.

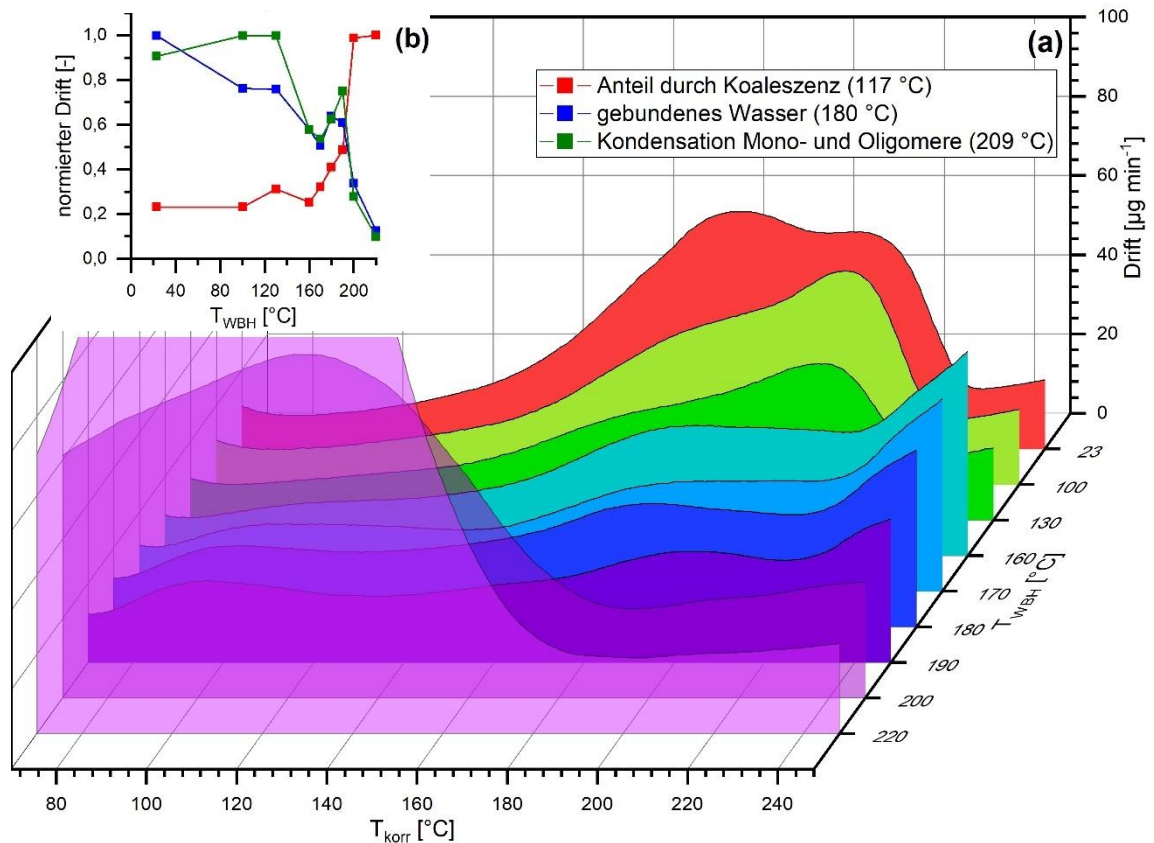


Abbildung 26: Auftragung des Emissionsverhaltens anhand des Drifts gegen die korrigierte Temperatur von wärmebehandelten Pulvern nach 16 h (a) und der normierten Intensität (auf das jeweilige Maximum) ausgewählter Temperaturen (b). Die Messungen wurden bei einer Heizrate von 5 K min^{-1} durchgeführt.

Bei dem Vergleich zwischen Neupulver (rot gefärbte Kurve in Abbildung 26) und den wärmebehandelten Pulvern treten deutliche Differenzen bezüglich der Masse und Verteilung des emittierten Wassers auf. Insgesamt sind drei charakteristische Signale zu nennen. In Abbildung 26 (b) sind die auf den jeweilig höchsten Wert normierten Intensitäten der einzelnen Peaks über die Temperatur der Wärmebehandlung aufgetragen. Der erste Peak liegt bei 117°C und entspricht dem oberflächlich adsorbierten Wasser des Schmelzfilms, dessen Intensität ab Wärmebehandlungen $\geq 150^{\circ}\text{C}$ leicht zunimmt und dann ab 200°C signifikant zunimmt. Das zweite Signal mit einer Temperatur von 180°C nimmt in seiner Intensität kontinuierlich mit steigender Wärmebehandlung ab. Hierbei könnte es sich um fest im amorphen Anteil des Polymers gebundene Wassermoleküle handeln. Der dritte Peak hat sein Maximum bei 209°C und deutet auf einen Anteil an reaktiven Mono- und Oligomeren, die nach Durchlaufen des Schmelzbereichs rasch kondensieren. Zusammenfassend finden während der thermischen Belastung verschiedene Prozesse in Verbindung mit Emission

von Wassermolekülen im PA11 Pulver statt. Niedrige Temperaturen unterhalb von 130 °C bewirken lediglich das Ausgasen von gespeicherten Wassermolekülen, wohingegen höhere Temperaturen, unmittelbar unter- und oberhalb des Schmelzbereichs, auch Wasser als Reaktionsprodukt abgeben. Die Koaleszenz von Polymerpartikeln verringert die Oberfläche und mindert die Fähigkeit zur Adsorption von Luftfeuchtigkeit.

3.1.3 Charakterisierung von Wasseremissionen aus Polyamid 11 Neupulver mittels temperaturkorrigierter HS-KFT

Neben der Identifikation der unterschiedlichen Emissionen von Wassermolekülen aus PA11 Proben lassen sich dank der Temperaturkorrektur weitere Charakterisierungen durchführen. Das bekannte Temperaturprogramm (siehe Abbildung 23b) bei 5 K min⁻¹ wird um eine Isotherme bei 250 °C für 100 min ergänzt. Mit der zusätzlichen Isothermen soll nun die Reaktivität der Kondensationsreaktion des Polymers quantifiziert werden.

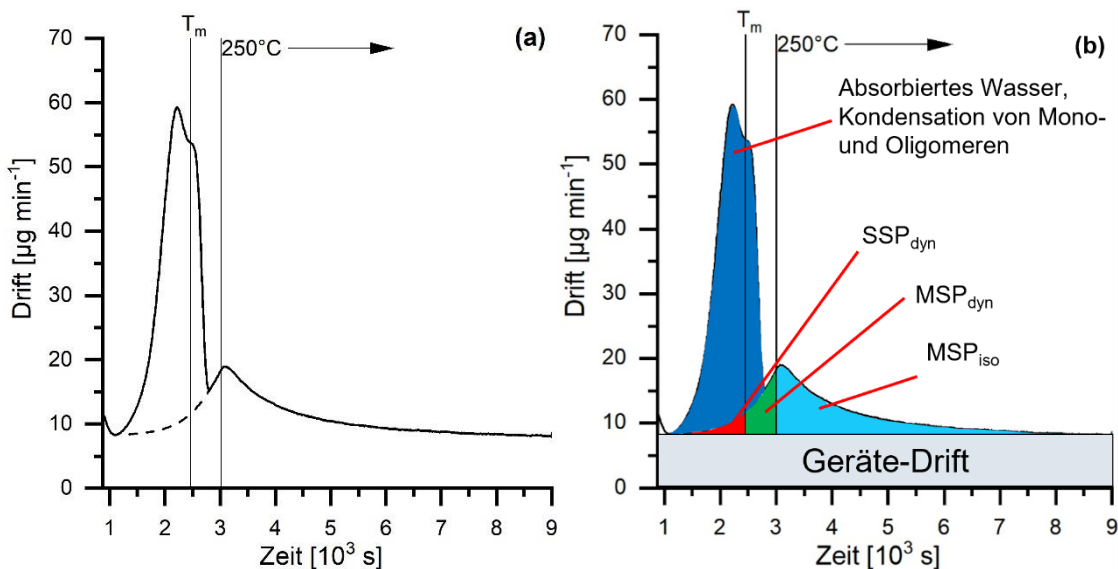


Abbildung 27: Drift-Zeit-Diagramme von PA11 Neupulver mit zusätzlicher Isotherme bei 250 °C für 100 min. a) Ergänzung durch Boltzmann-Basislinie des Doppelpeaks (gestrichelt). b) Einteilung von unterschiedlichen Anteilen der Polykondensation am Drift-Signal.

Abbildung 27 a) zeigt den Verlauf des Drifts für ein PA11 Neupulver. Emissionen von absorbierten Wassermolekülen sowie von der Kondensation von Mono- und Oligomeren überlagern die Detektion von Wasser als Kondensationsprodukt des Polymers. Zur Trennung dient eine Basislinie nach Boltzmann-Fit (gestrichelte

Linie), die aus dem Drift-Signal einer zweiten Aufheizung entwickelt wurde. Der daraus erhaltene Kurvenverlauf spiegelt die Bildung von Wasser als Spaltprodukt der Kondensation des Polymers bei niedrigen Temperaturen wider. Bei 3000 s erreicht die Probe die Isotherme bei 250 °C. Der Drift durchläuft dabei sein Maximum und fällt exponentiell auf die Ausgangslage zurück, woraus auf eine Temperaturabhängigkeit des beobachteten Effekts zu schließen ist. In Abbildung 27 b) erfolgt die Aufteilung des Messkurve in verschiedene Teilflächen. Zunächst trennt eine Konstante den gerätespezifischen Drift vom eigentlichen Messsignal. Die extrapolierte Basislinie entkoppelt Signale des doppelten Peaks vom eigentlichen Signal der Polykondensation. Aufgrund der Temperaturkorrektur können weiterhin Unterscheidungen zwischen Fest- (SSP) und Flüssigphasenpolymerisation (MSP), sowie dynamischen (MSP_{dyn}) und statischen (MSP_{iso}) Bereichen definiert werden. Der über die Boltzmann-Basislinie isolierte Peak enthält Informationen, die sowohl auf absorbierte Wassermoleküle (z.B. durch die Vorbehandlung) als auch auf Kondensationsreaktionen von Mono- und Oligomeren zurückzuführen sind. Abbildung 28 zeigt den Peak mit subtrahierter Basislinie und asymmetrischer Anpassung (Asym2Sig) der beiden Teilpeaks. Die Auftrennung des Signals erreicht ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,9998$.

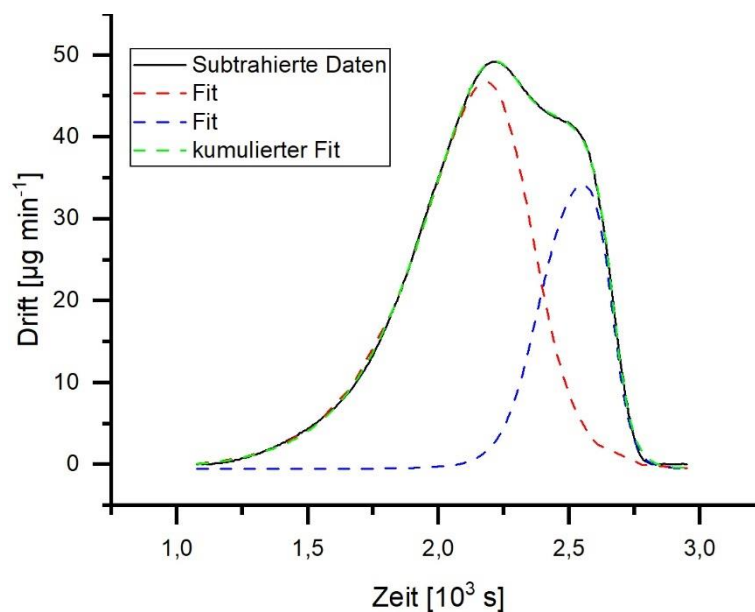


Abbildung 28: Basisliniensubtrahiertes Signal über den doppelten Peak von PA11 Neupulver. Mittels asymmetrischer Peakaufteilung (Asym2Sig) können die einzelnen Peaks genauer charakterisiert werden.

Durch die Integration der eingeteilten Bereiche lassen sich absolute Massen des gebildeten Wassers berechnen. Insgesamt ergeben sich folgende Beiträge des emittierten Wassers aus PA11 Neupulver unter dynamischer und isothermer Temperaturführung zwischen 50 °C und 250 °C, siehe Tabelle 5.

Tabelle 5: Integrationsergebnisse nach Peakaufteilung für PA11 Neupulver mittels KFT bei 5 K min⁻¹. SSP – Solid State Polymerisation, MSP_{dyn.} – Melt State Polymerisation bei Aufheizung, MSP_{iso} – Melt State Polymerisation während der Isothermen bei 250 °C

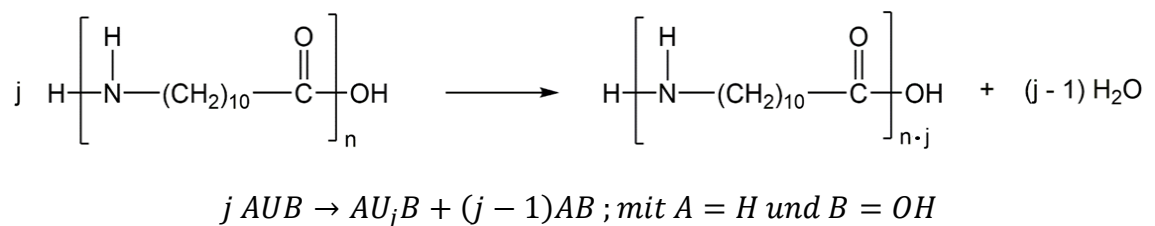
Bezeichnung	Peak [°C]	Fläche [µg/500 mg]	w %-Anteil [%]
Peak_{ads.}	50°C	2699	0,534
Peak_{abs.}	178,5	454	0,090
Peak_{Mono,Oligo}	208,0	187	0,037
SSP	-	40	0,008
MSP_{dyn}	-	68	0,013
MSP_{iso}	-	308	0,062
Total	-	3756	0,751

Der größte Anteil mit kombinierten 0,624 % ist adsorbierten und absorbierten Wassermolekülen zuzuordnen. Der Gehalt an Wasser, welches durch Kondensationsreaktionen des Polymers gebildet wird, liegt nur bei 0,12 %. Aus dem Wasser der Kondensation der Mono- und Oligomere kann der Mono- und Oligomeranteil des Pulvers mit 0,41 w % rückgerechnet werden (bezogen auf die Molmasse von AUA von 201,31 g mol⁻¹). Laut Literatur liegt der Restmonomergehalt im Bereich von ca. 0,19 % unter Berücksichtigung von linearen Mono- und Oligomeren und entspricht somit der Größenordnung der hier diskutierten Ergebnisse [44].

Das angepasste Temperaturprogramm bietet zusätzlich den Vorteil, dass anhand der Isothermen bei 250 °C die Kinetik der Polykondensation beurteilt werden kann. Dazu werden folgende Annahmen getroffen:

- Das gebildete Wasser ist nur auf Kondensationsreaktionen des Polymers zurückzuführen.
- Verkappungen der Endgruppen werden vernachlässigt.
- Die Reaktivität aller Makromoleküle ist identisch (einheitliche Molekulargewichtsverteilung).
- Einflüsse von Additiven werden vernachlässigt.
- Kondensationsprodukte werden unmittelbar und vollständig dem Reaktionsgemisch entzogen.

Es gilt folgende Reaktionsgleichung:



Bei PA11 handelt es sich um einen AB-Polymertyp. Dabei trägt das Monomer beide funktionellen Gruppen, sodass die Polykondensation stets stöchiometrisch verläuft. Die Bildungsgeschwindigkeit kann durch den Verbrauch an -NH₂ oder -COOH verfolgt werden. Zusätzlich wird berücksichtigt, dass die Säuregruppen eine interne „pseudo-katalytische“ Wirkung haben [115]. Der Verbrauch des Edukts erfolgt demnach über eine Reaktion 3. Ordnung.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^3 ; \text{interne Kat.} \quad \text{Gl. 8}$$

Die angegebenen Konzentrationen werden als Molalität angeben, da sonst Volumenänderungen durch die gasförmigen Kondensationsprodukte die Konzentration im Reaktionsgemisch beeinflussen würde. Werden alle Annahmen auf die KFT übertragen, so kann anhand der Detektion des gebildeten Wassers

$\{AB\}$ und der bekannten eingesetzten Konzentration des Polymers $\{A\}_0$ die Konzentration der Endgruppen über $\{A\} = \{A\}_0 - \{AB\}$ in der Isothermphase bestimmt werden.

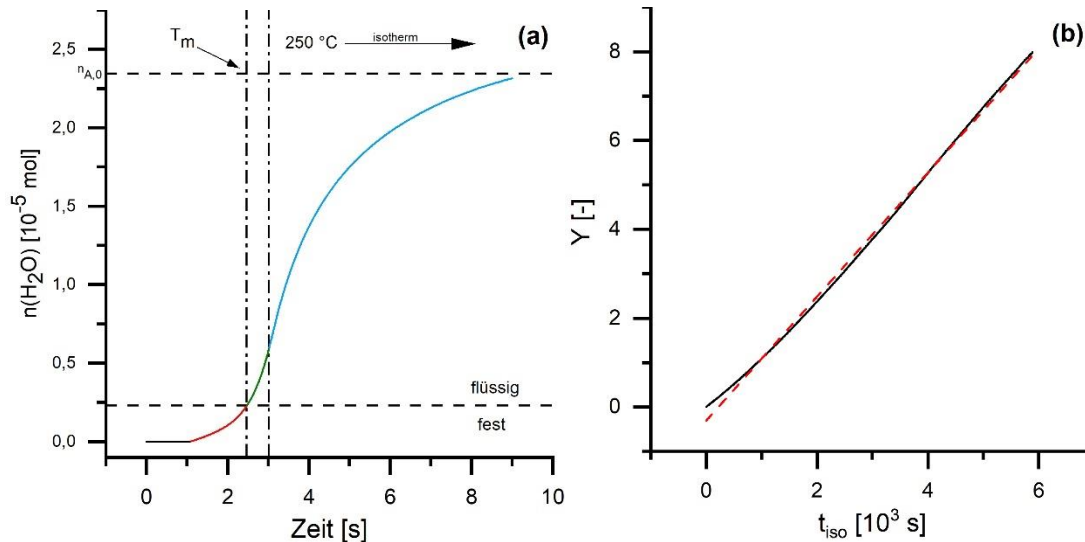


Abbildung 29: Darstellung der gebildeten Menge an Wasser über die gesamte Messdauer, aufgeteilt in verschiedene Phasen (a). Integral nach Variablentrennung des Geschwindigkeitszeitgesetzes der 3. Ordnung (b).

Abbildung 29 a) gibt die gebildete Stoffmenge von Wasser über den gesamten Messzeitraum wieder. Die horizontale Referenzlinie zu $n_{A,0}$ gibt die maximal zu erhaltene Stoffmenge an Wasser aus der Polykondensation über die Einwaage an. Der Kurvenverlauf während der Isotherme bei 250 °C deutet daraufhin, dass Werte oberhalb von $n_{A,0}$ erreicht werden. Unsicherheiten in der Temperaturkorrektur, der Basislinienextrapolation, der mathematischen Signalaufspaltung, der Bestimmung der Gerätekonstante sowie in der Näherung des Kinetikmodells, könnten zu dem genannten Effekt führen. Bereits in der festen Phase finden Kondensationsprozesse statt, die die Molmasse des Polymers beeinflussen können. Nach Phasenübergang nimmt die Abspaltung von Wasser durch die höhere potentielle Energie und Mobilität der Makromoleküle exponentiell zu. Bei einer Isothermen von 250 °C sinkt die Bildung von Wasser stetig und läuft gegen einen Grenzwert, der in der Nähe des theoretisch bestimmten Endpunkts liegt, der einem Umsatz von 100 % entspricht. Während der Isotherme entstehen 75 % der Kondensationsprodukte. Der Anteil an SSP beträgt 8 %.

Aus Abbildung 29 b) ist über die Steigung der linearen Regression die Gleichgewichtskonstante bei 250 °C bestimmbar.

$$k_{3,NP} = 12,6 * 10^5 \frac{g^2}{mol^2 s} \quad \text{Gl. 9}$$

Aus der Literatur sind ähnliche Konstanten für die Polymerisation von AUA in *m*-Cresol bekannt. Bei einer Temperatur von 176 °C wird die Geschwindigkeitskonstante mit $k_{\text{AUA},m\text{-Cresol}, 176^\circ\text{C}} = 18 * 10^5 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$ angegeben [115].

Zusammenfassung:

Die vorgestellte Methode ermöglicht gegenüber der klassischen Karl-Fischer-Titration zwischen verschiedenen Bindungsarten von Wassermolekülen in PA11 Pulvern zu unterscheiden. Die Mehrpunkt-Korrektur des Temperatursignals, ermittelt durch den Vergleich mit Analysen der Thermogravimetrie zur Kristallwasserabspaltung bei verschiedenen Salzen präzise Angaben über Freisetzungstemperaturen. Es konnten an PA11 Sinterpulvern temperaturlaufgelöst die Emission von Wasser durch Desorption und Polykondensation identifiziert und charakterisiert werden. Während Wärmebehandlung des Neupulvers treten hauptsächlich Kondensationen in der festen Phase auf. Unter hohen Temperaturen sind zusätzlich Reaktionen von Mono- und Oligomeren beteiligt, welches auch durch Analysen des Mono- und Oligomeranteils von gealterten PA11 Proben durch Studien von Scherer et al. [44] bestätigt wird. PA11 Pulver aus dem Laser-Sintern ist ein technisches Material mit zugeführten Additiven zur Erfüllung der gewünschten Anforderungen. Die Feuchtigkeit des Pulvers hat dabei einen starken Einfluss auf die Verarbeitung, da sie z.B. an der Oberfläche anti-statisch wirkt. Genauso spielen die Mono- und Oligomeranteile eine Rolle beim Energiehaushalt des Fertigungsverfahrens sowie der Reaktivität des Polymers zum Molmassenaufbau und beeinflussen damit die Schmelzviskosität und die mechanischen Eigenschaften des Endprodukts. Die vorgestellten Methoden bieten in den genannten Anwendungen viele Informationen zur Auslegung und Beurteilung von PA11-Sinterpulvern.

3.2 Einfluss der Wärmebehandlung auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten von PA11

Die Verarbeitung von PA11 im Laser-Sintern ist mit hohem Energieeintrag verbunden. Wie aus Kapitel 3.1 bekannt, ändert sich die Molekulargewichtsverteilung des Polymers und das Emissionsverhalten von Wassermolekülen. Für die Verarbeitung im Laser-Sintern nehmen die thermischen Eigenschaften, wie das Schmelz- und Kristallisationsverhalten, eine entscheidende Rolle ein.

3.2.1 Vergleich der thermischen Kenngrößen aus DSC-Analysen

Mittels Heatflux-DSC werden für Neupulver auftretende thermische Effekte über zwei Heizzyklen aufgezeigt, siehe Abbildung 30. Genaue Informationen über Probenvorbereitung, Temperaturführung und Messparameter sind im Instrumentalteil (Kapitel 5) aufgeführt.

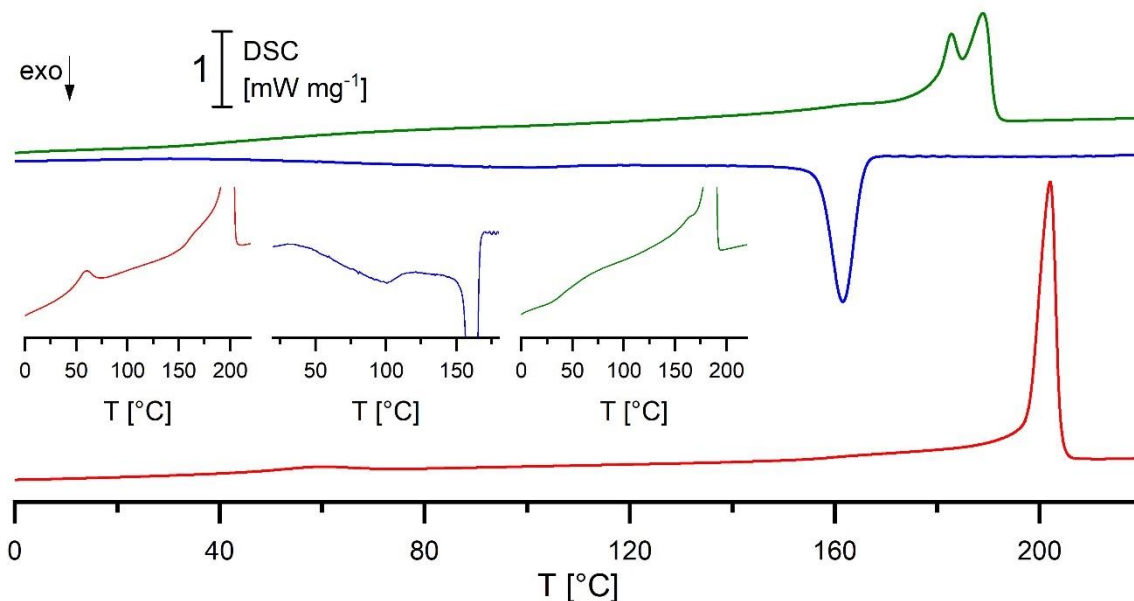


Abbildung 30: DSC Thermogramme von PA11 Neupulver bei einer Heiz- und Abkühlrate von 10 K min⁻¹. Exotherme Effekte sind negativ dargestellt. (rot) erste Aufheizung, (blau) Abkühlung, (grün) zweite Aufheizung.

Die erste Aufheizung (rot) ist durch einen einzelnen scharfen Schmelzpeak geprägt. Im „picture in picture“ (pip) (links) ist bei genauerer Betrachtung der Basislinie ein endothermer Begleiteffekt im Bereich des Glasübergangs (ca. 50 °C) sichtbar, der durch Aufbrechen von Wasserstoffbrückenbindungen

zwischen den Amid-Gruppen zu erklären ist. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zeitintensiver Effekt, welcher daher in der zweiten Aufheizung (grün) nicht aufgezeichnet wird [132]. Der Schmelzprozess beginnt bei ca. 150 °C und erreicht sein Maximum bei 202 °C. Die Schmelztemperatur ist ca. 10 °C – 12 °C oberhalb der Literaturangaben. Mit einer Schmelzenthalpie von 130 J g⁻¹ liegt auch die Kristallinität mit 69 % ($\Delta H_{m,100} = 189,05 \text{ J g}^{-1}$ [62]) über dem Literaturwert von ca. 30-40 %. PA11 wird für den LS-Prozess unter Druckbeaufschlagung in einer Wasserdampfatosphäre vorbehandelt [38]. Dadurch werden Defekte in der Ordnungsstruktur minimiert und bei gleichzeitigem Erhalt der Molmasse das Wachstum der Lamellenstärke gefördert. In der Abkühlung (blau) kristallisiert PA11 bei einer Temperatur von 165 °C und erreicht bei einer Abkühlrate von 10 K min⁻¹ eine Unterkühlung von 37 °C, wodurch ein weites Sinterfenster erhalten wird. Nach der Erstarrung ist ein weiteres exothermes Ereignis bei ca. 80 °C zu verzeichnen. Nach Pepin et al. [58] handelt es sich um den reversiblen Brill-Übergang der δ -Phase in die α' -Phase. Da die Gibbs-Energie für die triklinen α' -Phase niedriger liegt, muss eine Fest-Fest-Phasenumwandlung durch Wärmeübertragung an die Umgebung erfolgen und exotherm im Thermogramm erscheinen. DSC-Analysen liefern Informationen über die Stabilität und Morphologie von Kristalliten, die wiederum von der thermischen Historie (z.B. Erstarrungsbedingungen, Tempervorgänge etc.) abhängen. Demnach unterscheidet sich die in Abbildung 30, dargestellte zweite Aufheizung (grün) von der ersten Aufheizung (rot). Bei 45 °C wird der Glasübergang ohne zusätzliche Effekte und einem ΔC_p von 0,3 J g⁻¹ K⁻¹ durchschritten. Im Gegensatz zur Abkühlung ist der endotherme Brill-Übergang während des Aufheizens nicht sichtbar [58]. Der Schmelzvorgang beginnt bereits bei 110 °C und zeichnet eine Schulter bei 160 °C vor dem eigentlichen Schmelzpeak auf. Das Schmelzverhalten wird hauptsächlich durch einen doppelten Peak bei 182 °C und 188 °C charakterisiert. Während der Abkühlung aus der Schmelze bilden sich primär α' -Phasen in der Kristallstruktur des PA11 aus. Chocinski-Arnault et al. [133] führten das doppelte Schmelzverhalten auf eine Polymorphie durch verschiedene Kristallstrukturen zurück. Unter geringeren Temperaturen schmelzen pseudo-hexagonale Ordnungszustände der δ -Phase, wohingegen höhere Temperaturen zum Schmelzen der smektischen δ' -Form benötigt werden. Diese Annahme wurde

jedoch durch die Temperatur des Peaks nach rascher Abkühlung im Eisbad getroffen, ohne dabei den Einfluss der Abkühlrate auf die Ordnungsstruktur zu berücksichtigen. Das doppelte Aufschmelzverhalten wird in der Literatur hauptsächlich Rekristallisations- oder Reorganisationseffekte für das doppelte Schmelzverhalten zugeordnet. Während der Abkühlung erstarren die Makromoleküle in einer defektreichen Kristallitgrößenverteilung. Erneutes Aufschmelzen ist mit Reorganisationseffekten verbunden und führt zu einem zweiten, engerem Schmelzpeak bei höheren Temperaturen. Die Verteilung zwischen den beiden Peaks ist kinetisch kontrolliert und somit über die Mobilität des Polymers bestimmt [132,134–137].

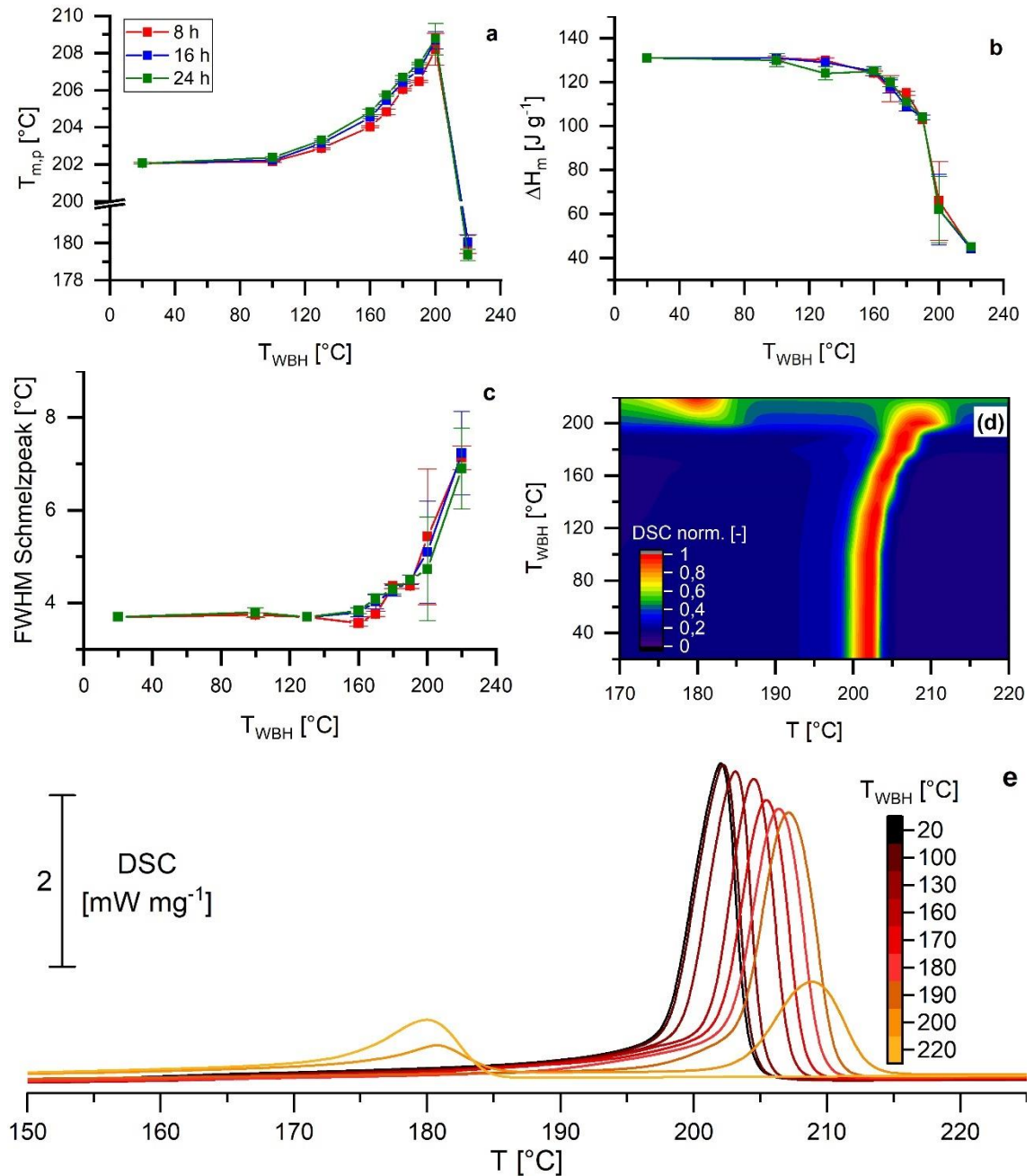


Abbildung 31: Übersicht über die thermischen Effekte während der ersten Aufheizung von PA11 Sinterpulver nach unterschiedlicher Wärmebehandlung T_{WBH} : a) Schmelzpeaktemperatur $T_{m,p}$ b) Schmelzenthalpie ΔH_m c) FWHM des Schmelzpeaks d) 2D-Farbdarstellung der normierten Thermogramme e) Übersicht der DSC-Thermogramme nach 16 h WBH.

Die Auswirkungen unterschiedlicher thermischer Belastungen auf das Aufschmelzverhalten der ersten Aufheizung sind in Abbildung 31 aufgeführt. Ab einer Wärmebehandlung von 130 °C wird ein Anstieg der Schmelzpeaktemperatur $T_{m,p}$ und -breite FWHM sowie eine Abnahme der Schmelzenthalpie ΔH_m festgestellt. $T_{m,p}$ steigt dabei von 202 °C für Neupulver auf 208 °C für $T_{WBH} = 200$ °C. ΔH_m verweilt bis $T_{WBH} = 160$ °C auf einem konstanten

Niveau von 130 J g^{-1} und fällt dann exponentiell auf 45 J g^{-1} bei $T_{\text{WBH}} = 220 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Halbwertsbreite des Schmelzpeaks steigt von $3,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $7,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ an. Die Wärmebehandlung der Makromoleküle des PA11 gleicht Ordnungsdefekte aus und erhöht die Schmelztemperatur des Pulvers. [138]. Zeitgleich werden Kristallite geringerer Stabilität aufgeschmolzen. Die erhöhte Molmasse hemmt jedoch die zeitlich limitierte Rekristallisation, wodurch die Schmelzenthalpie sinkt [107]. Ein direkter Einfluss der Molekülmasse auf die Schmelztemperatur ist nach der Theorie von Flory nur bei geringen Molmassen ($10^2 \text{ g mol}^{-1} < M < 10^3 \text{ g mol}^{-1}$) zu erwarten. [115]

Die Ergebnisse der darauffolgenden Abkühlung bei 10 K min^{-1} , von Neupulver bis hin zum Pulver aus einer Wärmebehandlung bei 220 °C über 24 h, sind in Abbildung 32 zusammengefasst.

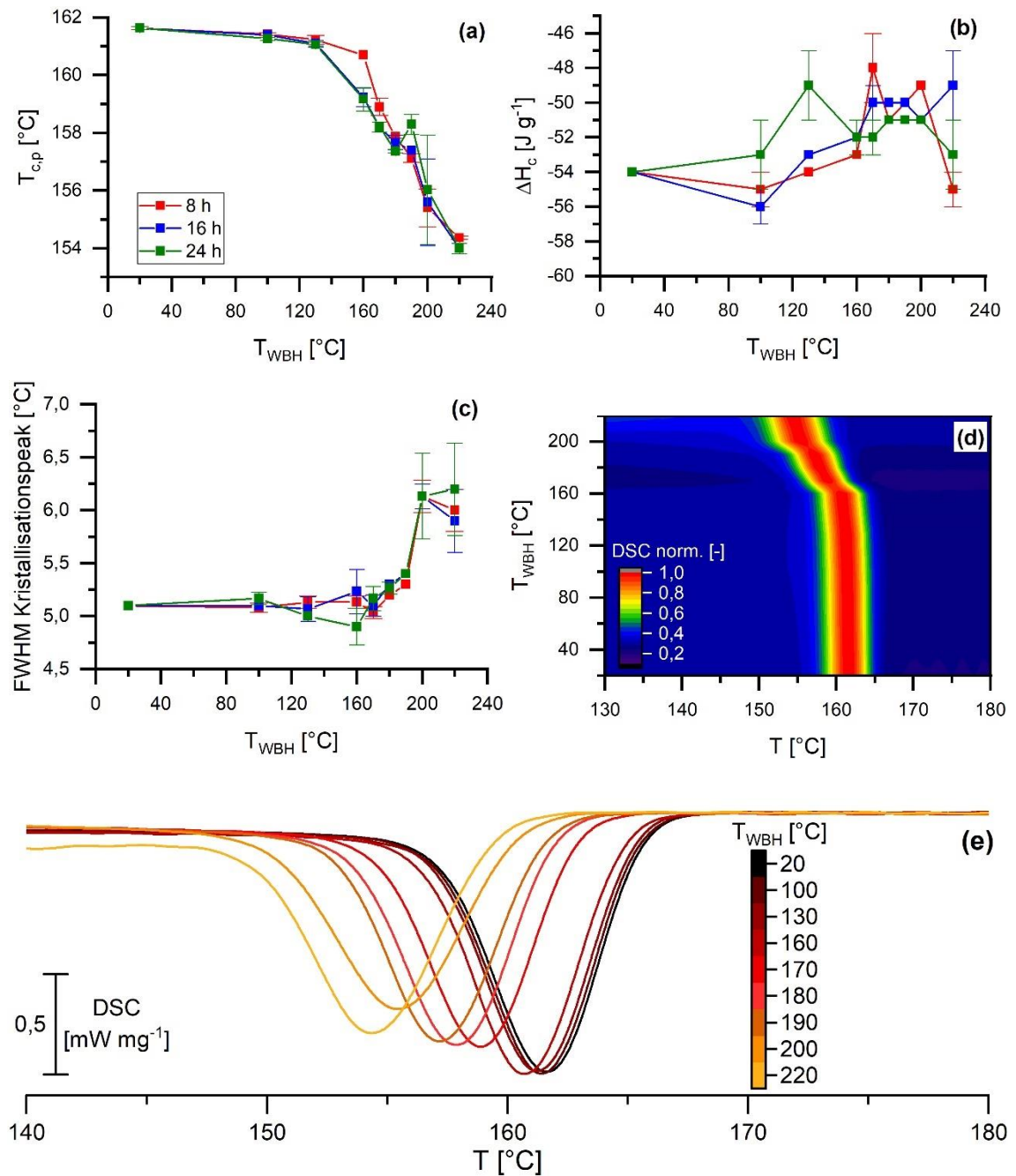


Abbildung 32: Übersicht über die thermischen Effekte während der Abkühlung von PA11 Sinterpulver nach unterschiedlicher Wärmebehandlung T_{WBH} : a) Kristallisationspeaktemperatur $T_{c,p}$ b) Kristallisationsenthalpie ΔH_c c) FWHM des Kristallisationspeaks d) 2D Farbdarstellung der normierten Thermogramme e) Übersicht der DSC Thermogramme nach 16 h WBH.

Ab $T_{WBH} > 130\text{ °C}$ finden Änderungen im Kristallisationsverhalten statt. Dabei wird die $T_{c,p}$ sukzessive von 162 °C auf 154 °C erniedrigt. Wärmebehandlungen in der flüssigen Phase ($T_{WBH} > 200\text{ °C}$) verringern $T_{c,p}$ signifikanter als Wärmebehandlungen in fester Phase. Die Halbwertsbreite der Kristallisation nimmt mit steigender Wärmebehandlung zu, wohingegen die Symmetrie des Peaks nahezu konstant bleibt. Die erhöhte Molmasse bewirkt einen Anstieg der Schmelzviskosität und zusätzlich eine Erhöhung der Reptationszeit der Moleküle. Da Breite und Enthalpie der Kristallisation nicht sensitiv auf Wärmebehandlungen reagieren, könnte es sich bei der ausgeprägten Unterkühlung um eine Hemmung der Nukleation handeln. Die geringen Kühlraten von 10 K min^{-1} schließen auf einen heterogenen Nukleationsmechanismus, wodurch die Anzahl an Nukleationskeimen nahezu konstant über den Kristallisationsverlauf ist [139,140]. Aus Studien von Acierno et al. [141] geht hervor, dass Verzweigungen einen Einfluss auf die Kristallisationsgeschwindigkeit haben können und auch die Molmasse des Makromoleküls mit der Erstarrung verknüpft ist [142]. Drummer et al. [143] beobachteten für PA12 unter thermo-oxidativer Alterung eine Zunahme der Viskosität sowie ein nichtlineares Kristallisationsverhalten, bei dem Überlagerungen zwischen Polykondensationsreaktionen, oxidativem Abbau und Vernetzungsreaktionen vermutet werden. Bei einer Alterung von 170 °C für über 64 h unter Luft konnte trotz steigender Viskosität eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur detektiert werden. Holland et al. [144] untersuchten für PA6 und PA6.6 das thermische Verhalten nach Alterung bei 280 °C . Neben einem starken Anstieg der Viskosität und einer Verringerung der Kristallinität sowie Verlust der Löslichkeit wurden Vernetzungsreaktionen über die Amid-Gruppe des Polymers als Ursache postuliert.

Die aus den Thermogrammen von Abbildung 32b bestimmte ΔH_c erlaubt durch die hohe Standardabweichung keine genauen Interpretationen. Bezüglich des Kristallwachstums sind im Fortschritt des Kapitels noch weitere Untersuchungen, die sich mit der Selbst-Nukleation und dem Gedächtniseffekt des Polymers beschäftigen, zu diskutieren. In der anschließenden zweiten Aufheizung schmelzen die Proben in einem Temperaturfenster von 110 °C bis 200 °C . Temperaturen bis ca. 170 °C zeigen lediglich Vorschmelzvorgänge. Das hauptsächliche Schmelzverhalten wird durch Abbildung 33 mit

Peaktemperaturen $T_{m,p}$, Enthalpie ΔH_m , Halbwertsbreite FWHM über die Stufen der Wärmebehandlungen zusammengefasst.

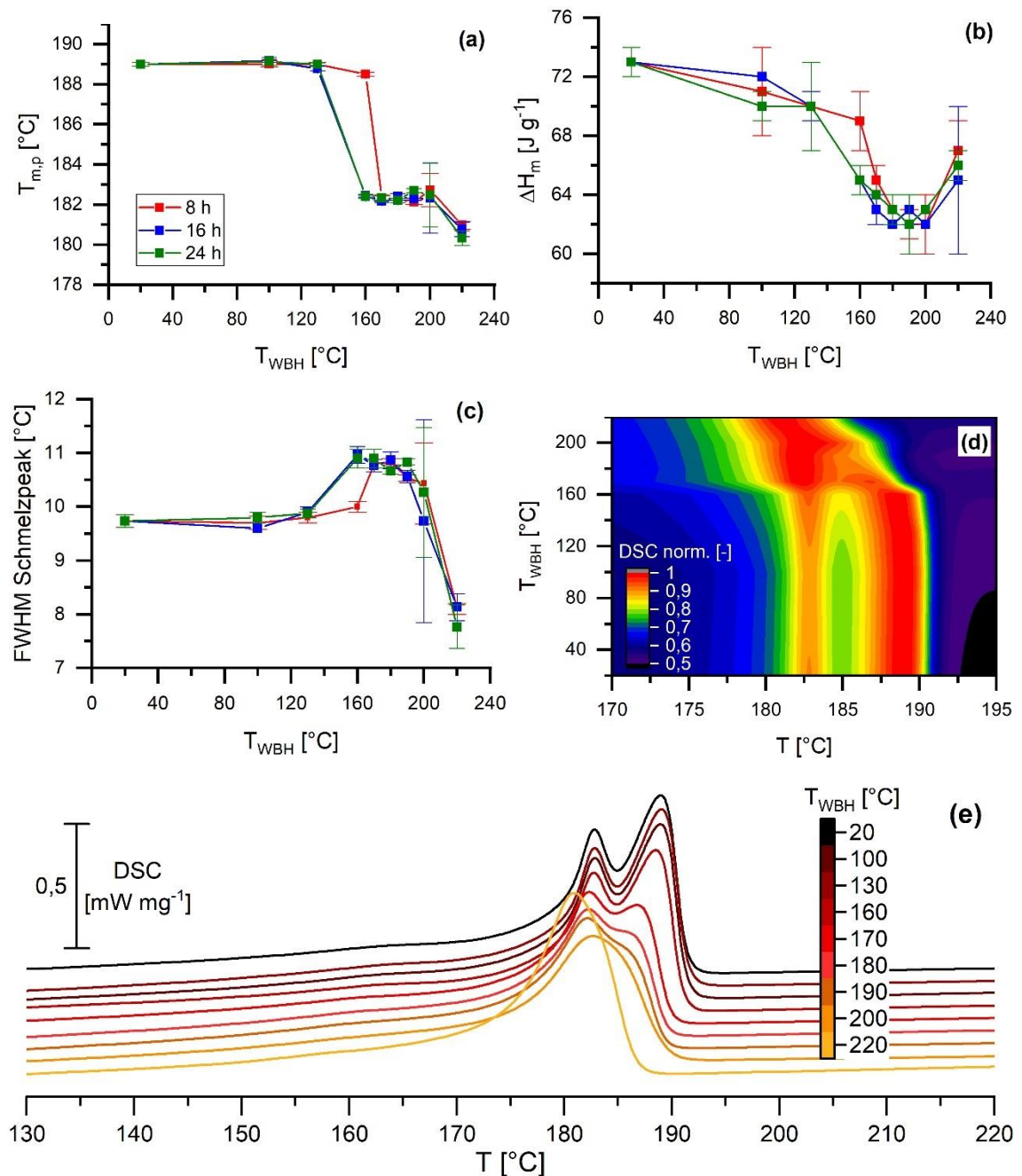


Abbildung 33: Übersicht über die thermischen Effekte während der zweiten Aufheizung von PA11 Sinterpulver nach unterschiedlicher Wärmebehandlung T_{WBH} : a) Schmelzpeaktemperatur $T_{m,p}$ b) Schmelzenthalpie ΔH_m c) FWHM des Schmelzpeaks d) 2D Farbdarstellung der normierten Thermogramme e) Übersicht der DSC-Thermogramme nach 16 h WBH.

In der zweiten Aufheizung werden Charakteristika des Polymers sichtbar, da identische thermische Historien aus der Erstarrung vorliegen. Mit steigender

Wärmebehandlung ändert sich das Schmelzverhalten grundlegend. Der vom Neupulver bekannt doppelte Peak verschwindet größtenteils und ist nur noch als Schulter erkennbar. Zudem dreht sich das Intensitätsverhältnis beider Peaks. Unter Betrachtung der Studien nach Chocinski-Arnault et al. [133] sollten dabei im Verhältnis der vorliegenden Kristallstrukturen deutlich geringere Anteile der smektischen δ' -Phase zu finden sein. XRD-Analysen, siehe Abbildung 34, zeigen, dass der Ordnungszustand bei 23 °C für Neupulver und einem wärmebehandelten Pulver bei 170 °C und 24 h nahezu identisch ist. Sowohl beim Pulver als auch bei einem Schmelzfilm nach einer Abkühlung bei 10 K min⁻¹ aus der Schmelze unterscheiden sich die Röntgenreflexe nur geringfügig. Beide Pulverproben können durch scharfe Reflexe bei je 20° und 24° charakterisiert werden und stimmen mit der stabilen α -Phase überein. Die Schmelzfilme hingegen zeigen zwei sehr eng liegende Reflexe bei 20,5° und 23,2°, deren Beugungsmuster der α' -Phase entsprechen, die sich durch eine höhere Dichte an Defekten von der α -Phase unterscheidet. Auf Basis der XRD-Analysen wäre zu erwarten, dass während der Kristallisation beide Proben identisch erstarrten und somit auch bei erneutem Erwärmen gleich aufschmelzen. Da mittels DSC-Analysen ein verschiedenes Verhalten detektiert wurde, könnten Vorgänge, wie der Brill-Übergang oder Reorganisationseffekte während des Aufschmelzens, hierfür verantwortlich sein. Die erhöhte Molmasse könnte die Mobilität oberhalb des Glasübergangs beeinflussen, wodurch Aktivierungsenergien für notwendige Molekülbewegungen nicht aufgebracht werden könnten [69,118]. Bei einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit steht jeder Probe die gleiche Zeit für die Umwandlung, unabhängig ob Brill-Übergang oder Reorganisation, zur Verfügung. Mit abnehmender Molekülbeweglichkeit sinkt demnach über die Zeit der Umsetzungsgrad der Umwandlung und resultiert in einer Verschiebung der Intensitätsverhältnisse der beiden Schmelzpeaks.

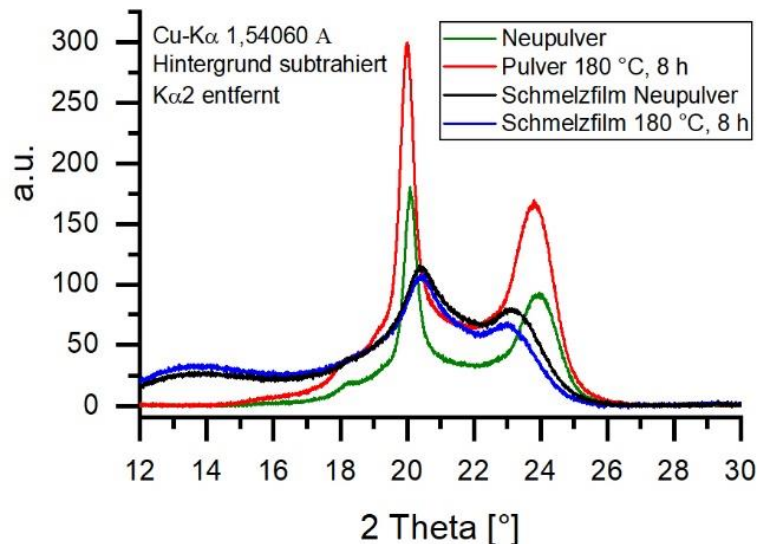


Abbildung 34: XRD Reflexe von PA11 Neupulver, PA11 Neupulver als Schmelzfilm nach 10 K min⁻¹, PA11 Pulver nach WBH bei 170 °C über 24h und PA11 Pulver nach WBH bei 170 °C über 24h als Schmelzfilm nach 10 K min⁻¹

In den Studien von Pepin et al. [58] wird angenommen, dass es sich bei den beiden Peaks um zwei verschiedene Kristallstrukturen von PA11 handelt. Die triklinen α' -Phase mit einer Schmelztemperatur von 181 °C und die bei höheren Temperaturen stabilere pseudo-hexagonale δ -Phase mit einer Schmelztemperatur von 189 °C. Der Brill-Übergang ist unter stationären Bedingungen bis Temperaturen von ca. 160 °C abgeschlossen [67,145,146]. Dynamische Temperaturführungen entsprechen jedoch nicht-stationären Bedingungen, sodass der Brill-Übergang kinetisch gehemmt wird. Die Zunahme der Molmasse von PA11 erfolgt unter den durchgeführten Wärmebehandlungen hauptsächlich in fester Phase und bei hohen Kristallinitäten. Polykondensationsreaktionen finden daher hauptsächlich in den amorphen Bereichen zwischen den Kristalliten statt. Es entstehen Verschlaufungen der Makromoleküle, die ebenfalls Rekristallisationen hemmen könnten. Wärmebehandlungen in flüssiger Phase erlauben eine homogenere Verteilung der Verschlaufungen. In diesem Rahmen sinkt auch die gemessene Schmelzenthalpie bis $T_{WBH} = 200$ °C von 73 J g⁻¹ auf 63 J g⁻¹ und steigt bei $T_{WBH} > T_m$.

Rekristallisationseffekte lassen sich mittels temperaturmodulierten DSC-Analysen untersuchen. In Abbildung 35 ist das Thermogramm von

PA11 Pulver bei einer Aufheizrate von 3 K min^{-1} , einer Amplitude von $0,5 \text{ K}$ und einer Frequenz von $1/60 \text{ s}$ zu finden.

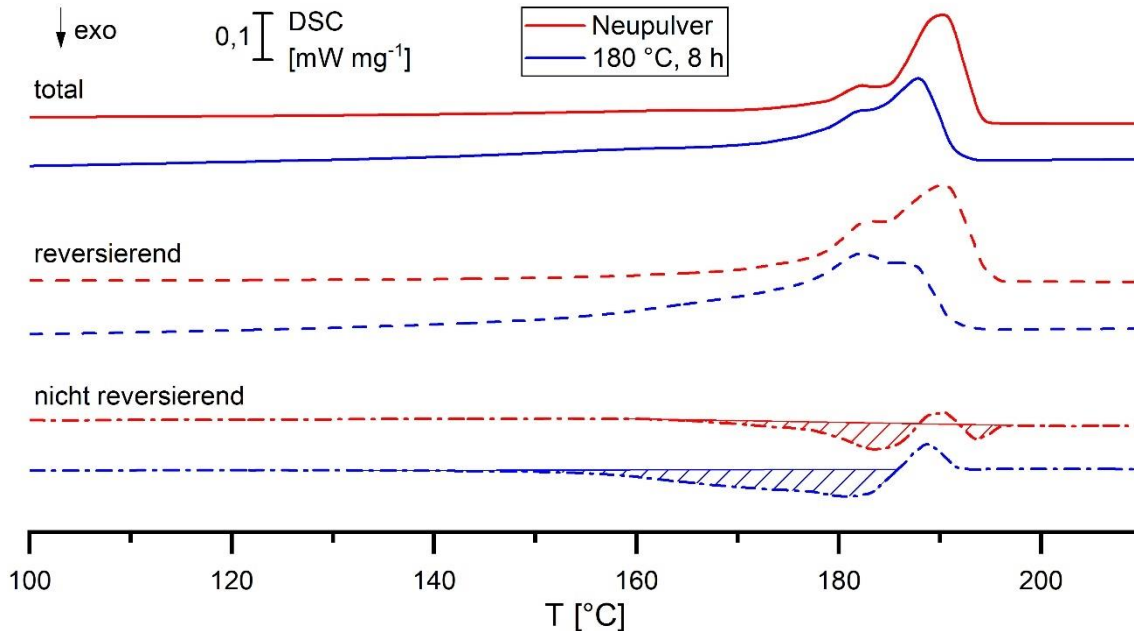


Abbildung 35: Thermogramm der TM-DSC von PA11 Neupulver (NP) und wärmebehandeltem PA11 (180°C , 8 h, N_2) bei 3 K min^{-1} , einer Amplitude von $0,5 \text{ K}$ und einer Frequenz von $1/60 \text{ s}$ in der zweiten Aufheizung. Darstellung des totalen, reversierenden und nicht-reversierenden Anteils des DSC Signals. Beide Proben besitzen eine identische Temperaturhistorie nach Aufschmelzen und Abkühlen mit 10 K min^{-1} .

Über die TM-DSC können reversierende und nicht-reversierende thermische Effekte gegenübergestellt werden. Das Schmelzverhalten im totalen Wärmefluss ist bei beiden Pulvern ähnlich. Die Polymorphie besitzt einen dominanten Peak bei höherer Temperatur. Im reversierenden Anteil des Wärmeflusses wird deutlich, dass das zuvor wärmebehandelte Pulver bereits bei geringeren Temperaturen (ab ca. 130°C) zu schmelzen beginnt. Die Polymorphie zeigt zudem identische Intensitäten der Maxima, woraufhin der Anteil an stabileren Kristalliten bei vorgehender Erstarrung unter Ausschluss der Rekristallisation deutlich geringer ausfällt. Im nicht-reversierenden Anteil des Signals ist die Rekristallisation durch einen zunächst exothermen Kurvenverlauf mit anschließendem Schmelzen dargestellt. In wärmebehandeltem Pulver treten Rekristallisationseffekte bei niedrigeren Temperaturen und insgesamt höherer Enthalpie ein.

Die Wärmebehandlung der PA11 Sinterpulver führen, wie in Kapitel 3.1 gezeigt, zu einer Erhöhung der mittleren Molmassen. Damit ist auch eine Veränderung im Schmelz- und Kristallisationsverhalten verbunden. Aus den Ergebnissen wird abgeleitet, dass die Temperatur gegenüber der Dauer der Wärmebehandlung die treibende Größe darstellt. Bei $T_{WBH} < 130\text{ °C}$ sind keine signifikanten Phänomene zu beobachten. Im Bereich von $130\text{ °C} < T_{WBH} < T_m$ treten Festphasen-Kondensationen im Polymer auf, die eine Erhöhung der Schmelztemperatur des Pulvers, eine Erniedrigung der Kristallisationstemperatur der Schmelze, eine Verringerung der Kristallinität und Verschiebung der Polymorphie der gebildeten Kristallite verursachen. Bei $T_{WBH} > T_m$ gehen sämtliche Kristallinformationen der mit Druck beaufschlagten Wasserdampf-Vorbehandlung des Sinterpulvers verloren. Die vermutlich hohen Molmassen unterdrücken die Rekristallisation des Polymers und bilden ein monomorphes Schmelzverhalten aus. Entgegen den Erwartungen nimmt die Kristallinität zu. Der starke Anstieg an FWHM von Schmelz- und Kristallisationsprozessen ist ebenfalls der hohen Molmasse und der damit einhergehenden Viskosität der Schmelze zu begründen. In Abhängigkeit vom Aggregatzustand bewirkt die Wärmebehandlung verschiedene Einflüsse auf das thermische Verhalten des PA11. Die aus der Kristallisation hervorgehende Polymorphie spricht dabei sensitiv auf die Wärmebehandlung an und ist durch weitere Analysen zu charakterisieren.

3.2.2 Selbst-Nukleation und Gedächtniseffekte

Selbst-Nukleation (SN) und Gedächtniseffekte (ME) beeinflussen die Struktur der Kristallite. Die Selbst-Nukleation ist eine Veränderung der Keimbildungsmechanismen, die in drei Domänen unterteilt wird. Bei konstanter Erwärmung oberhalb T_m bestimmt die Umkehrtemperatur T_s , welche Domäne vorliegt. Es gilt: $T_{D1} > T_{D2} > T_{D3}$. Domäne D1 entspricht einer vollständig isotropen Schmelze. Es finden keine „self-seeding“ oder „self-nucleation“ Effekte statt und der Kristallisationspeak der anschließenden Abkühlung durchläuft stets bei identischer Temperatur sein Maximum. Die Anzahl an Nukleationskeimen ist gering und konstant. Domäne D2 umfasst ebenfalls eine vollständige Schmelze, jedoch führen ausgeprägte intermolekulare Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, zu einem Ordnungszustand, der als „melt-memory“ beschrieben werden kann. Eine Abkühlung aus D2 begünstigt die

Kristallisation, da bereits geringfügige Änderungen von T_s die Anzahl an Nukleationskeimen stark beeinflussen. Im Temperaturbereich von Domäne D3 wird der Schmelzprozess unterbrochen, folglich verbleiben thermisch stabile Kristallite im umliegenden Schmelzebad und können „self-seeding“ bzw. „crystalline-memory“ hervorrufen. Die Kristallisation beginnt unmittelbar bei Abkühlung und bildet im Vergleich zu den anderen Domänen eine geringere Kristallisationsenthalpie ΔH_c aus. Anschließendes Aufschmelzen der Kristallite zeigt einen zweiten scharfen Schmelzpeak bei höheren Temperaturen [147]. Gedächtniseffekte können demnach in D2 und D3 auftreten. Es werden Informationen zur Ordnungsstruktur über einen amorphen Phasenwechsel übertragen, sodass bevorzugte Orientierungen der Polymerketten gebildet werden. Jariyavidyanont et al. [136] studierten die Selbst-Nukleation von PA11 mittels polarisierter Lichtmikroskopie (POM) und DSC für heterogene Nukleation bei geringer Unterkühlung der Schmelze. Dabei nahm die Dichte an Keimen und Kristallisationsgeschwindigkeit mit abnehmender T_s deutlich zu. Die Anzahl an Kristalliten stieg und deren Größe nahm gegenüber einer Referenzprobe, die über die $T_{m,eq}$ erhitzt wurde, ab.

In diesem Zusammenhang zeigt die vorliegende Arbeit den Einfluss der Wärmebehandlung, und der damit verbundenen höheren Molmasse, auf die SN von PA11-Sinterpulvern. Zusätzlich werden weitere Informationen über die ausgebildete Polymorphie durch eine dritte Aufheizung erhalten. Das verwendete Temperaturprogramm zeigt Abbildung 36.

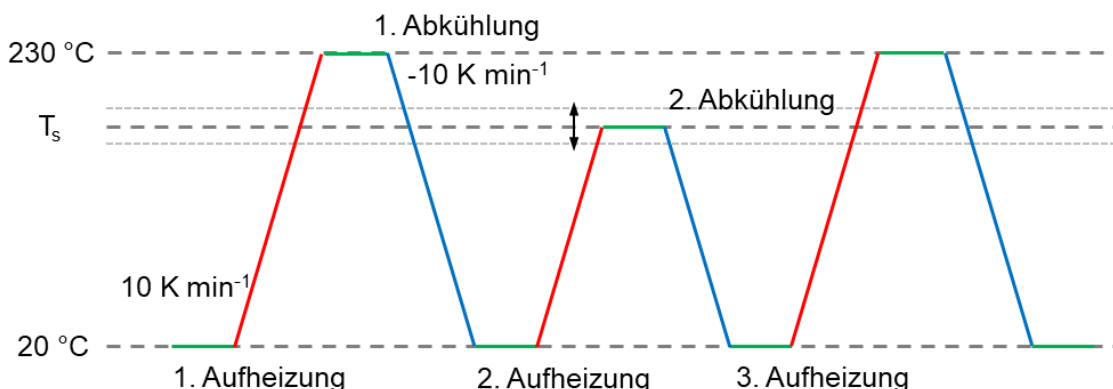


Abbildung 36: Temperaturprogramm zur Charakterisierung der Selbst-Nukleation von PA11 Sinterpulver. Das Temperaturprogramm von Fillon [147] wurde um eine dritte Aufheizung erweitert.

Die Höchsttemperatur von 230 °C liegt oberhalb von $T_{m,eq}$ und entspricht einer vollständig amorphen Schmelze, sodass im Ausgangszustand der Analyse eine identische thermische Historie vorliegt. Eine konstante Abkühlrate von 10 K min⁻¹ führt zu einheitlichen Erstarrungsbedingungen. In einer weiteren Aufheizung auf T_s (185, 190, 192, 193, 195, 197, 200, 230) °C und einer Isothermen von 3 min wird die Selbst-Nukleation angeregt. Die Charakterisierung der gebildeten Kristallite erfolgt in der anschließenden Abkühlung sowie dritten Aufheizung. Abbildung 37 stellt die erhaltenen thermischen Kenngrößen gegenüber.

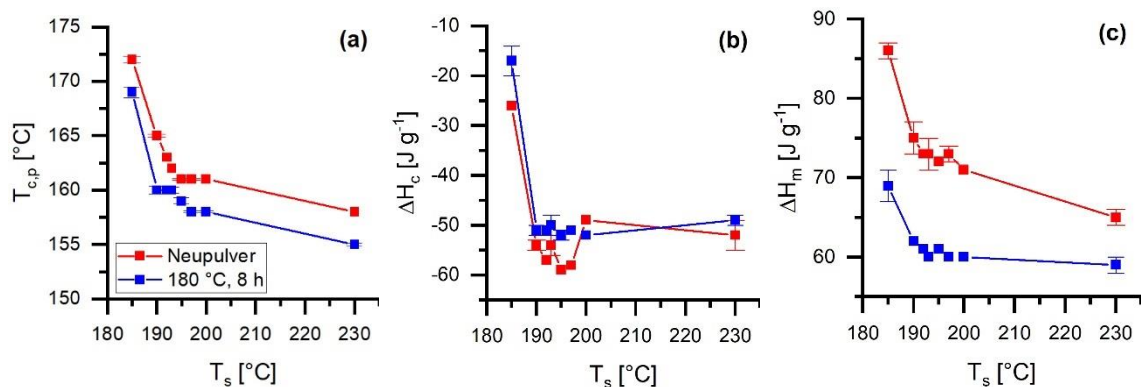


Abbildung 37: a) Kristallisationspeaktemperatur $T_{c,p}$, b) Kristallisationsenthalpie ΔH_c und c) Schmelzenthalpie ΔH_m der nachfolgenden Aufheizung von Neupulver und wärmebehandeltem Pulver bei 180 °C für 8 h

Bei $T_s = 185$ °C nimmt die Kristallisationspeaktemperatur $T_{p,c}$ stark zu und die Kristallisationsenthalpie ΔH_c nimmt ab. Der Schmelzvorgang wird unterbrochen, es liegen bei Kristallisation noch Kristallite des Ausgangsmaterials vor, die die Nukleation begünstigen. Es herrscht Domäne D3.

Bei 190 °C $\leq T_s \leq 200$ °C steigt $T_{c,p}$ mit geringer werdender T_s und verdeutlicht einen „self-nucleation“-Effekt. Der beobachtete Effekt ist beim Neupulver sensitiver, welches sich auch in einer höheren ΔH_c zeigt. $T_s = 230$ °C $> T_{m,eq}$ führt zu einer weiteren Abnahme der Kristallisationspeaktemperatur und entspricht der Domäne D1, bei der keine Selbst-Nukleationen erwartet werden. Die Schmelzenthalpie des Neupulvers ist stets höher als die des wärmebehandelten Pulvers. Die Auswirkungen der Selbst-Nukleation bei 190 °C $\leq T_s \leq 200$ °C ist bei wärmebehandeltem Pulver geringer aufgelöst und kann durch eine geringere Molekularbeweglichkeit erklärt werden. Abbildung 38 zeigt die Thermogramme

im Schmelzbereich der Proben in Abhängigkeit von T_s . Bei $T_s = 185\text{ °C}$ werden getrennte Schmelzpeaks erhalten, die auf Domäne D3 schließen lassen [147].

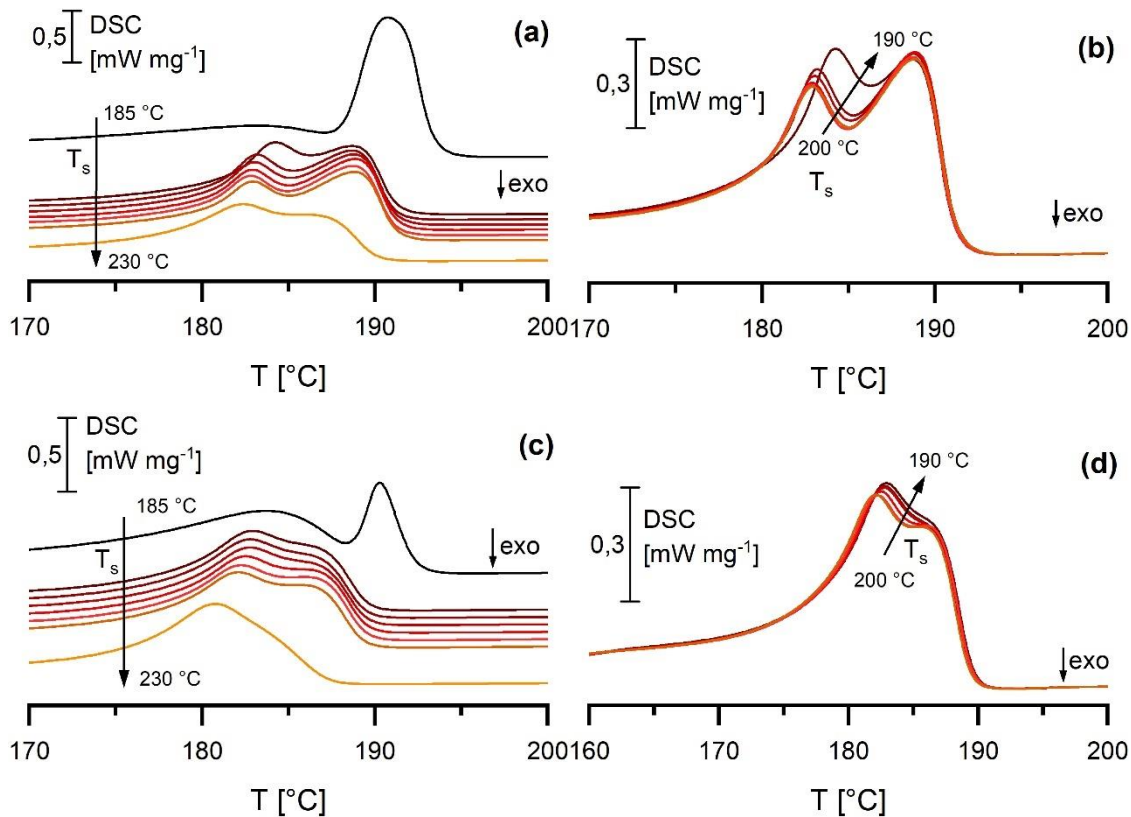


Abbildung 38: Darstellung der Thermogramme des Schmelzvorgangs in der dritten Aufheizung nach unterschiedlichen T_s für Neupulver (a-b) und wärmebehandeltem Pulver bei 180 $^{\circ}\text{C}$ für 8 h (c-d).

Werte von T_s zwischen 190 $^{\circ}\text{C}$ und 200 $^{\circ}\text{C}$ könnten demnach selbst-nukleierende Mechanismen oder Gedächtnis-Effekte (Domäne D2) anregen und so die Kristallisation beeinflussen. In Abbildung 38 b) und d) sind die Unterschiede im Schmelzverhalten gegenübergestellt für $190\text{ °C} \leq T_s \leq 200\text{ °C}$. Die Selbst-Nukleation führt zur Bildung einer größeren Anzahl von kleinen und instabilen Kristalliten, die während des Aufschmelzens vermehrt zu Reorganisation bzw. Rekristallisation führen [136,148]. $T_s > 200\text{ °C}$ ist der Domäne D1 zuzuordnen, da nur geringe Änderungen zwischen den spezifischen Temperaturen und Enthalpien zum Referenzzustand bei 230 $^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. Auch Jariyavidyanont et al. [136] bestätigen, dass keine Änderungen der Kristallmorphologie oberhalb von $T_s = 200\text{ °C}$ stattfinden.

Um Gedächtnis-Effekte bei $T_s = 230\text{ °C}$ vollständig auszuschließen und die Abhängigkeit gegenüber der Molmasse isoliert darzustellen, können insgesamt vier verschiedene Proben, darunter Neupulver als auch bei 180 °C für 8 h thermisch belastetes Pulver, jeweils mit zwei unterschiedlichen thermischen Historien, verglichen werden. Abbildung 39 zeigt das verwendete Temperaturprogramm, bei dem die Verweilzeit oberhalb des Schmelzpunktes zwischen 0 min und 300 min variiert wird.

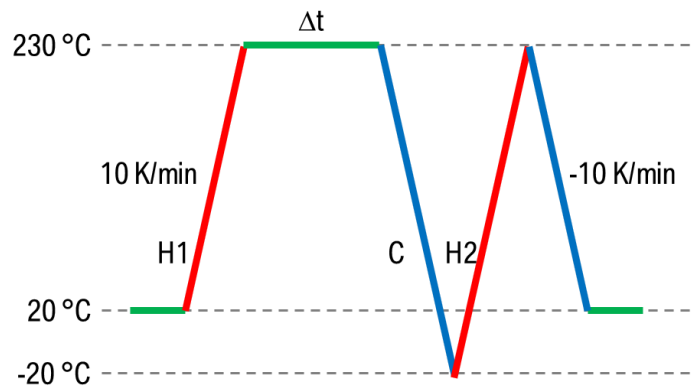


Abbildung 39: DSC Temperaturprogramm zur Untersuchung der Gedächtniseffekte von PA11.

Neben den Pulvern im Ausgangszustand, die eine möglichst hohe Kristallinität ausweisen, sind auch Proben mit einem sehr hohen amorphen Anteil vorzubereiten. Treten beim Phasenübergang Gedächtnis-Effekte ein, so müssen Unterschiede zwischen den Proben hinsichtlich der Kristallisations- und Schmelzvorgänge sichtbar sein.

Das jeweilige Pulver wird auf eine Temperatur von 250 °C , dies entspricht in etwa $T_{m,eq} + 25\text{ K}$ (Vorgabe nach DIN EN ISO 11357 [84]), erhitzt und im Anschluss in einem Bad aus flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Die wichtigsten Parameter zur Vorbereitung sind in Abbildung 40 dargestellt.

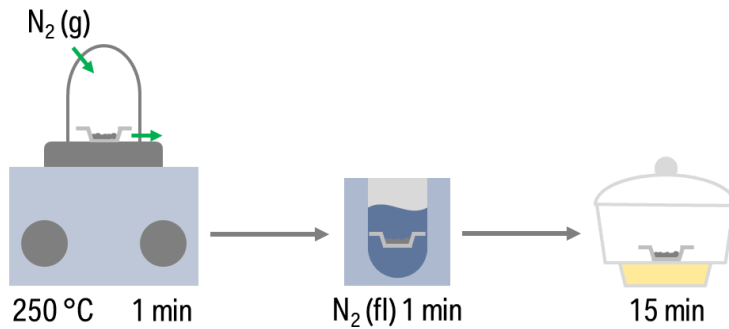


Abbildung 40: Probenvorbereitung für die Herstellung von DSC Proben geringer Kristallinität. (Links) Heizplatte mit Gasglocke, (Mitte) Dewar mit fl. Stickstoff, (Rechts) Exsikkator.

Die Pulver sind in einem DSC Tiegel vorzulegen und für 1 min auf einer Heizplatte bei 250 °C unter Stickstoffatmosphäre zu erwärmen. Neupulver schmelzen innerhalb weniger Sekunden zu einem transparenten Film ohne Fehlstellen (z.B. Gaseinschlüsse). Das wärmebehandelte Pulver (180 °C , 8 h) ergibt nach 1 min einen opaken Film. Unmittelbar im Anschluss werden die Proben in einem Bad aus flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Es folgt eine 15-minütige Konditionierung auf Raumtemperatur im Exsikkator, um ein Kondensieren von Feuchtigkeit auf den Schmelzfilme und dem Aluminium-Tiegel zu verhindern. Mittels DSC und Rasterkraftmikroskopie (AFM) werden die Unterschiede beider Ausgangszustände dargestellt. Tabelle 6 listet vergleichend die Kenngrößen der einzelnen Proben auf.

Tabelle 6: Kennwerte aus initialem Schmelzverhalten und der daraus erhaltenen Kristallitgröße.

*aufgrund der hohen Oberflächenrauheit nicht mittels AFM bestimmbar

Bezeichnung	$T_{m,p}$ [°C]	ΔH_m [J g ⁻¹]	Kristallitgröße [Ø µm]
Neupulver	202,0	134,5	>> 1
Neupulver + Quenchen	188,7	63,6	<< 1
Neupulver nach WBH	205,7	121,0	-*
Neupulver nach WBH + Quenchen	187,0	57,4	-*

Abbildung 41 verdeutlicht die Abhängigkeit der Mikrostrukturen von den jeweiligen Erstarrungsbedingungen.

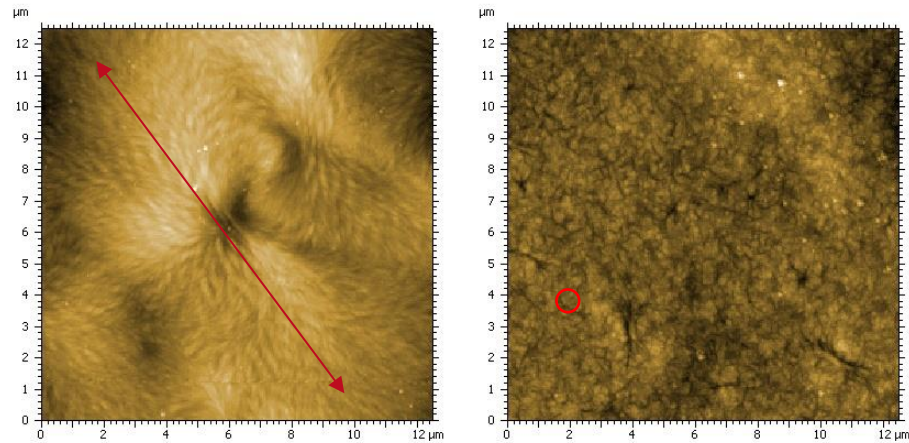


Abbildung 41: Darstellung der Topographie aus AFM im Tapping-Mode über eine Kantenlänge von 12 µm für Neupulver nach Abkühlung bei (Links) 10 K min⁻¹ sowie (Rechts) im Flüssigstickstoff

Eine geringe Abkühlrate von 10 K min⁻¹ führt zu wenigen, aber großen sphärolithischen Strukturen in einer Größenordnung > 1 µm, siehe Abbildung 41 (links). Hohe Abkühlraten (Abschrecken einer Schmelze in flüssigem Stickstoff) hingegen bilden viele knopfförmige Kristallite ohne erkennbare Lamellenstruktur bei einer Größe << 1 µm, wie auch bereits in der Literatur für PA11 beobachtet wurde [67]. Abkühlraten oberhalb von 100 K s⁻¹ würden die Kristallisation vollständig unterdrücken [139]. Die Thermogramme nach kalorimetrischen Bestimmungen sind in Abbildung 42 aufgezeigt, um das Aufschmelzverhalten beider Proben nach einer Abkühlung aus der Schmelze bei 10 K min⁻¹ oder in flüssigem Stickstoff zu vergleichen.

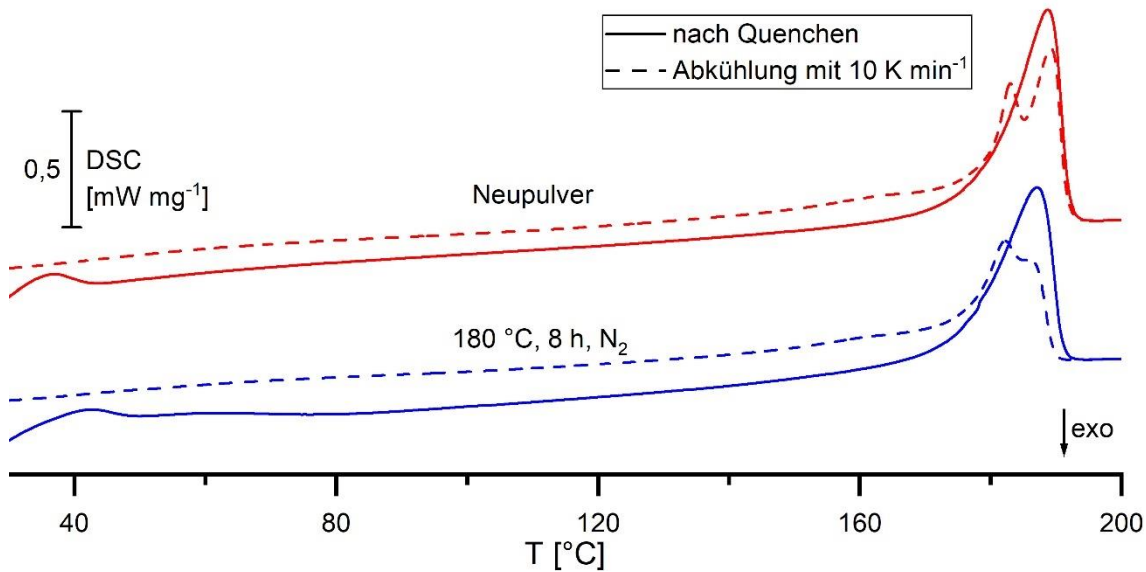


Abbildung 42: DSC Aufschmelzkurven von Neupulver (rot) und wärmebehandeltem Pulver bei 180 °C für 8 h (blau) mit 10 K min⁻¹ nach Abkühlung aus der Schmelze mit 10 K min⁻¹ (gestrichelt) und abgeschreckt in flüssigem Stickstoff (durchgezogen).

Durch eine Abkühlrate von 10 K min⁻¹, bildet sich bei erneutem Erwärmen nach Überschreitung des Glasübergangsbereichs eine stabile Basislinie aus. Nach dem Quenchen hingegen findet unmittelbar nach dem Glasübergang eine Kaltkristallisation, erkennbar am Absenken der Basislinie, statt. Die Kaltkristallisation ist beim Neupulver stärker ausgeprägt und läuft bei beiden Proben bis zum Schmelzvorgang. Im Gegensatz zur langsamen Abkühlrate bilden die abgeschreckten Schmelzfilme keine Polymorphie aus. Im Einklang zu Pepin et al. [58] geht die smektische δ' -Phase direkt in die hexagonale δ -Phase über. Besonders die identischen Peaktemperaturen von 188 °C aus langsamer und schneller Abkühlung unterstützen diese These.

Die im Temperaturprogramm (Abbildung 39) verwendete Isotherme bei 230 °C erstreckt sich über Intervalle von 0 min, 5 min, 10 min, 30 min, 60 min und 300 min. Informationen zur FWHM und die Lage der Peaktemperatur zur darauffolgenden Abkühlung und der darin stattfindenden Kristallisation sind der Abbildung 43 zu entnehmen.

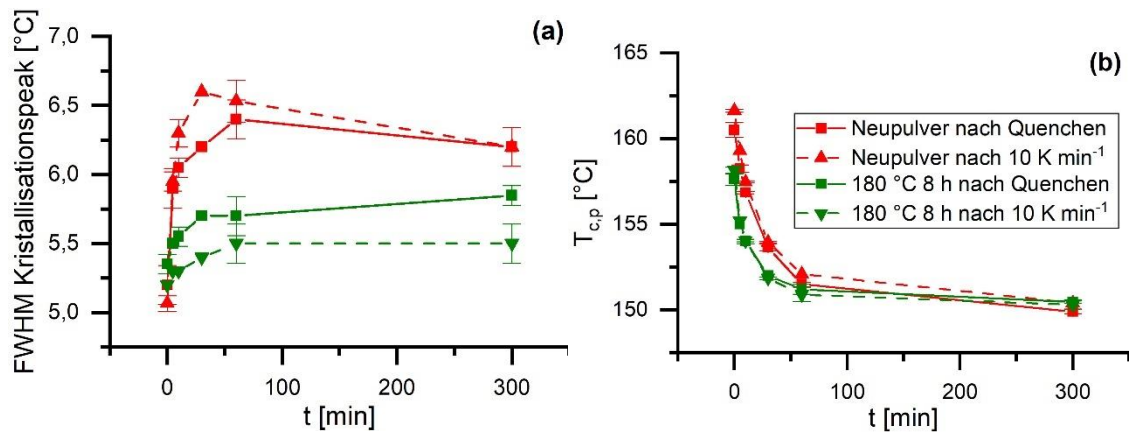


Abbildung 43: Einfluss der Dauer t der Isothermen auf die nachfolgende Kristallisation bei einer Abkühlrate von 10 K min^{-1} . Dargestellt sind (a) die Halbwertszeit und (b) die Kristallisationspeaktemperatur $T_{c,p}$.

Die Kristallisation wird mit zunehmender Dauer der Isothermen langsamer und zu geringeren Temperaturen verschoben. $T_{c,p}$ und FWHM laufen jedoch asymptotisch gegen einen Grenzwert und sind unabhängig von der initialen Struktur (langsamer oder rascher Abkühlung) und somit von keinen Gedächtnis-Effekten auszugehen ist. Entgegen den Erwartungen ist die FWHM bei einem wärmebehandelten Pulver geringer, woraufhin auf eine schnelle Kristallisation geschlossen werden kann. Wärmebehandelte Pulver bildeten während des Aufschmelzens bei 250 °C für 1 min keinen transparenten Schmelzfilm aus, so dass Gaseinschlüsse die Nukleation aufgrund der Oberflächenvergrößerung begünstigen.

Hohe Temperaturen in einer sauerstoffarmen Atmosphäre führen zur Fortsetzung der Polykondensation, sodass die mittlere Molmasse steigt. Die hohe Molmasse könnte dabei zunächst das Erreichen eines Nukleus der kritischen Größe behindern, die entsprechende Kristallisation zu geringeren Temperaturen verschieben und die Geschwindigkeit der Kristallisation herabsetzen. Aus Kapitel 3.2.1 ist bekannt, dass Wärmebehandlungen des Neupulvers mit $T_{\text{WBT}} > T_m$ zu verringerter Kristallisationsgeschwindigkeit führen. Dieses Phänomen tritt nicht bei Pulvern, die bereits eine Wärmebehandlung unterhalb T_m durchlaufen haben, ein. Folglich könnte die Orientierung der Makromoleküle des Ausgangszustands an den Vorgängen weiterer Wärmebehandlungen Einfluss nehmen.

Abbildung 44 zeigt die Thermogramme über den Schmelzprozess der ausgebildeten Kristallite.

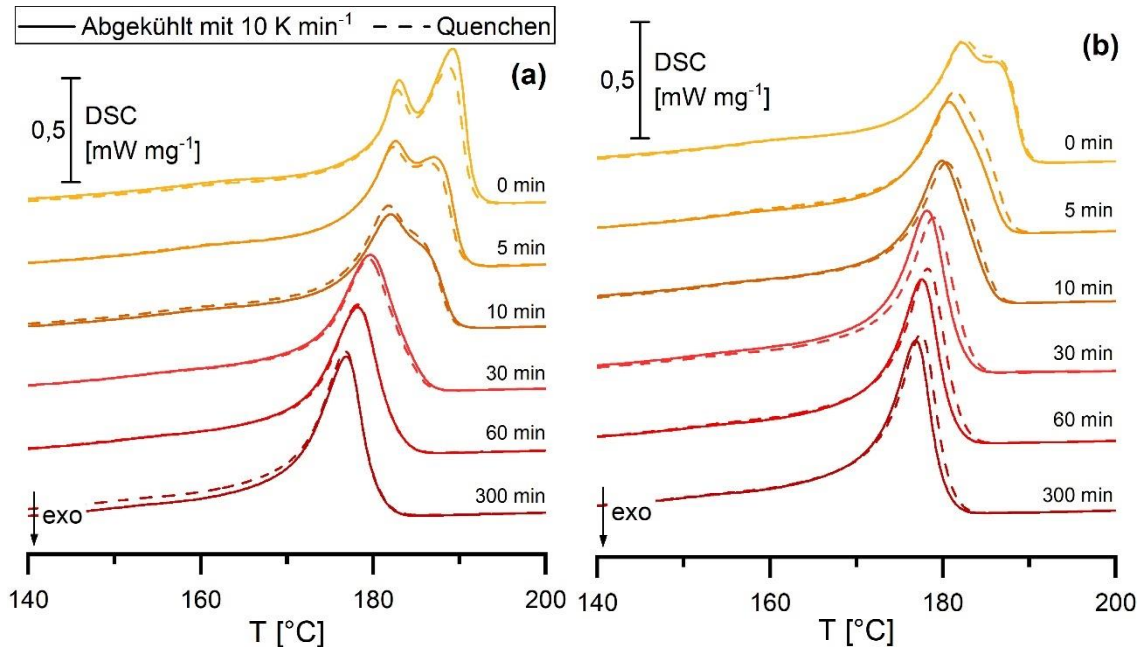


Abbildung 44: Gegenüberstellung der Thermogramme bei Aufschmelzen der, aus den Schmelzen nach unterschiedlicher Dauer an Isothermen bei 230 $^{\circ}\text{C}$, erstarrten PA11-Proben mit 10 K min^{-1} als Abkühlrate. (a) Neupulver, (b) wärmebehandeltes Pulver bei 180 $^{\circ}\text{C}$ für 8 h in N_2 -Atmosphäre.

Die thermische Historie scheint hinsichtlich des Ausgangszustands (langsame Abkühlung mit 10 K min^{-1} oder schneller Abkühlung im Bad aus fl. Stickstoff) irrelevant zu sein, da stets identische Schmelzvorgänge folgen. Den Erwartungen nach kommt es zu keinem Gedächtnis-Effekt, da der Domäne D1 als isotrope Schmelze keine nukleierenden Mechanismen zugeordnet werden können. Generell gilt für alle Proben, dass mit zunehmender Isothermen sich der polymorphe Charakter zu einem einzelnen Schmelzpeak wandelt. Dieses Verhalten tritt beim zuvor wärmebehandelten Pulver früher ein.

Beide Pulver streben nach einer Dauer von 300 min in der Isothermen ein identisches Schmelzverhalten an, siehe Abbildung 45.

Eine Gegenüberstellung zwischen NP und LP ist in Abbildung 45 aufgeführt.

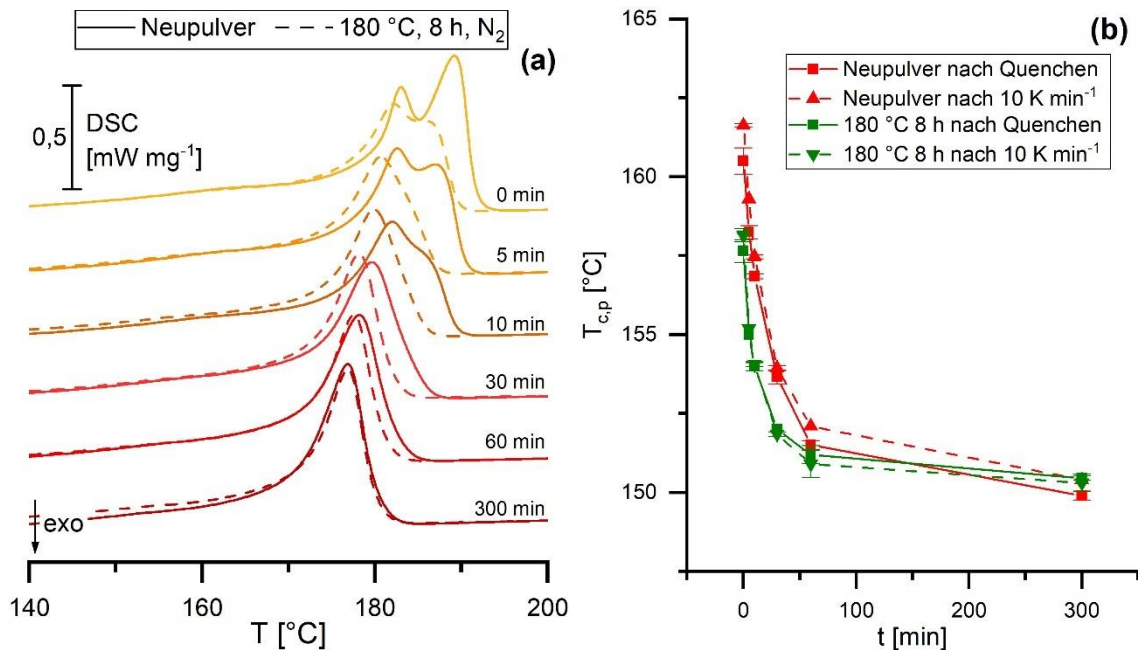


Abbildung 45: Vergleich der Aufschmelzkurven und der dazugehörigen Peaktemperaturen von NP und LP.

Unter Berücksichtigung des Ursprungs der Polymorphie wird ersichtlich, dass der beobachtete Effekt auf fortschreitende Steigerung der Molmasse durch Kondensationsreaktionen, die damit verbundene Verringerung der Molekülbeweglichkeit und eine unzureichende Fähigkeit zur Rekristallisation während des Schmelzens zurückzuführen ist.

Im Allgemeinen zeigen die untersuchten PA11 Proben bei einer Temperatur von 230 °C in der Schmelze keinen Einfluss durch Gedächtnis-Effekte oder Selbst-Nukleationen. Selbst-Nukleationen bei $190\text{ °C} \leq T_s \leq 200\text{ °C}$ sind für Neupulver stärker ausgeprägt. Die Kristallisationsgeschwindigkeit nimmt durch eine vorgelagerte Wärmebehandlung jedoch zu, die durch eine höhere Anzahl an Nukleationskeimen erreicht wird. Die geringere $T_{c,p}$ lässt darauf schließen, dass die Aktivierungsenergie für die Nukleation durch eine Wärmebehandlung zunimmt. In diesem Zusammenhang werden im folgenden Kapitel formalkinetische Betrachtungen zur Kristallisation durchgeführt. Wird der Schmelzprozess durch eine $T_s \leq 185\text{ °C}$ unterbrochen, bilden sich folglich unterschiedliche Kristallfronten mit heterogenem Schmelzverhalten aus.

3.2.3 Formalkinetische Betrachtung der Kristallisation

Wie bereits beschrieben, verschiebt eine Wärmebehandlung des polymeren Werkstoffs die Kristallisation zu geringeren Temperaturen. Durch Untersuchungen der Selbst-Nukleation wird vermutet, dass die Nukleation durch hohe mittlere Molmassen gehemmt wird. Die folgenden Versuchsreihen zur Kristallisationskinetik mittels Nakamura-Modell sollen Aufschluss über die Nukleation und das Wachstum während der Kristallisation liefern. In der Literatur werden hauptsächlich isotherme, über das Avrami-Modell, und nicht-isotherme Temperaturführungen, nach Nakamura oder Ozawa, zur kinetischen Betrachtung angewendet [35,149–152]. Nicht-isotherme Modelle sind formalkinetische Betrachtungen der Kristallisation, da meist die Abhängigkeit der finalen Kristallinität von der Abkühlgeschwindigkeit nicht berücksichtigt wird. [153,154]

Die Herleitung des Nakamura-Modells basiert auf einem Zusammenschluss des Avrami-Modells mit der Hoffman-Lauritzen-Theorie. Daraus ist es möglich auch bei nicht-isothermen Bedingungen die Kinetik der Kristallisation zu betrachten. Dabei lassen sich jedoch keine Vorhersagen über die sekundäre Kristallisation bei Zusammenstoß der Kristallite ableiten. Außerdem erzielen reale Polymere keine Kristallinität von 100 %, sodass amorphe Bereiche stets zwischen den Kristalliten vorliegen. Über das Avrami-Modell erfolgt die Beschreibung des Umsatzes der Kristallisation unter isothermen Bedingungen als Funktion der Zeit [155–157].

$$\alpha(t) = 1 - \exp[kt^n] \quad \text{Gl. 10}$$

Dabei entspricht k einer Wachstumsfunktion und n dem Avrami-Exponent. n ist ein Ausdruck der Kristallisationsordnung. Hoffman-Lauritzen (HT) beschreiben die Nukleation und den Transport von Makromolekülen an die Wachstumsgrenzflächen zwischen flüssiger und fester Phase unter isothermen Bedingungen anhand k [158–160].

$$k(T) = k_0 \exp\left[-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right] \exp\left[-\frac{K_g}{T_c(\Delta T)f}\right] \quad \text{Gl. 11}$$

Dabei entspricht k_0 dem Präexponentialfaktor, U^* und T_∞ entstammen aus der Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFTH) Theorie und beschreiben den Transport von Makromolekülen entlang der flüssig-fest-Grenzphase. Es gilt $T_\infty = T_G - 30 \text{ K}$. T_c ist die Kristallisationspeaktemperatur und $\Delta T = T_m - T_c$. f ist ein Korrekturfaktor mit $f = 2T_c/(T_m + T_c)$. Aus der HT-Theorie geht die Nukleationskonstante K_g hervor. Bei einer heterogenen sekundären Keimbildung gilt:

$$K_g = \frac{j b_0 \sigma \sigma_e T_{m,0}}{k_b \Delta H_m} \quad \text{Gl. 12}$$

Mit k_b als Boltzmann-Konstante, ΔH_m als Schmelzenthalpie, b_0 als Dicke der Lamellen an der Kristallfront, σ als laterale Oberflächenenergie in Wachstumsrichtung, σ_e als Oberflächenenergie bei Kettenfaltung und j als Faktor für das Maß der Unterkühlung der Schmelze.

- Regime I: $j = 4$, geringe Unterkühlung, Wachstum dominiert ggü. Nukleation
- Regime II: $j = 2$, moderate Unterkühlung, Wachstum und Nukleation gleichermaßen beteiligt
- Regime III: $j = 4$, starke Unterkühlung, Nukleation ist deutlich dominanter ggü. dem Kristallwachstum

Eine kinetische Betrachtung über das Nakamura-Modell, kombiniert die HL-Theorie mit dem Avrami-Modell. [161,162]

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left[- \left\{ \int_0^t k(T(\tau)) d\tau \right\}^n \right] \quad \text{Gl. 13}$$

Basis der formalkinetischen Betrachtung sind nicht-isotherme Kristallisationen des PA11 Pulvers. Es gilt zunächst Neupulver im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung (180 °C für 8 h in einer N₂-Atmosphäre) in eine amorphe Schmelze zu überführen. Nach einer anschließenden Abkühlung auf 190 °C werden die Proben mit unterschiedlichen Abkühlraten β von

1, 2, 5, 10, 20 K min⁻¹ auf eine Temperatur unterhalb des T_G erstarrt. Des Weiteren erfolgt eine zweite Aufheizung aller Proben mit identischen Heizraten von 10 K min⁻¹, um die erhaltenen Kristallite kalorimetrisch zu charakterisieren. Die jeweiligen Abkühlkurven sind in Abbildung 46 dargestellt.

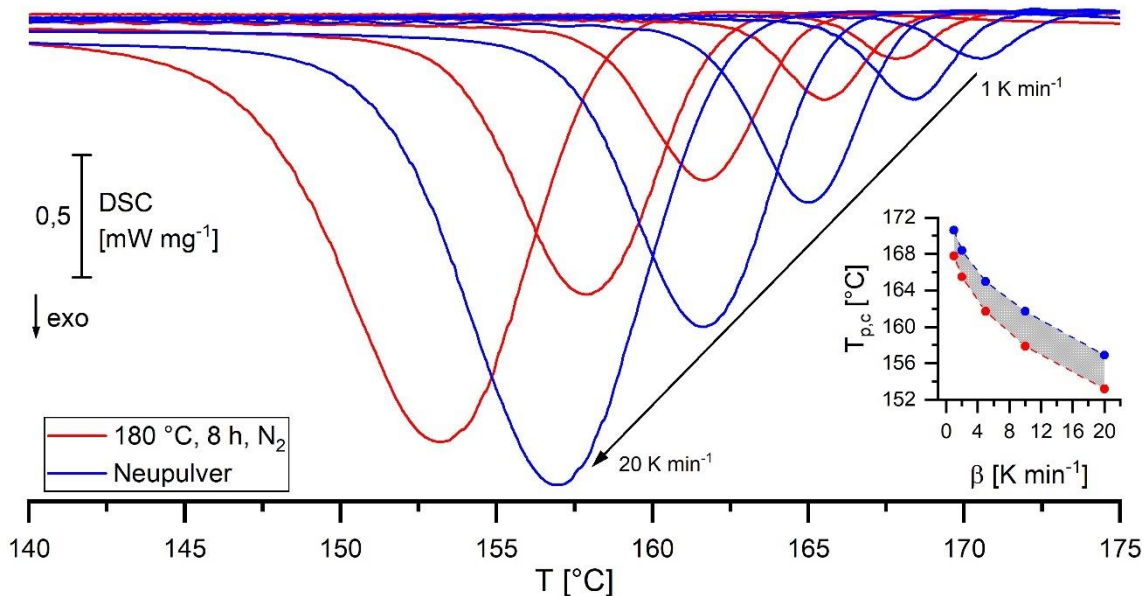


Abbildung 46: DSC-Thermogramme von NP (blau) und LP (rot) bei verschiedenen Abkühlraten aus der Schmelze zur Bestimmung der Kristallisationskinetik.

Beide Materialien zeigen unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit einen einzelnen Kristallisationspeak mit leichtem „Tailing“ (asymmetrischer Kurvenverlauf mit auslaufendem Ende zur Basislinie) zu geringeren Temperaturen. Die Lage der Peaktemperatur unterscheidet sich stark. Durch die Wärmebehandlung wird die Unterkühlung um ca. 3 °C – 4 °C vergrößert. Aus dem pip in Abbildung 46 zeigt sich, dass sich bei Abkühlraten > 5 K min⁻¹ konstant eine Differenz 4 °C zwischen beiden Pulvern in $T_{c,p}$ ausbildet. Die Differenz bei geringeren Abkühlraten fällt niedriger aus, da durch die fortschreitende Polykondensation der Materialunterschied angeglichen und somit die Kristallisation beeinflusst wird.

Zur Bestimmung der Kristallisationskinetik wird das Modell nach Nakamura herangezogen. Datenpunkte und Fit-Funktion sind in Abbildung 47 dargestellt.

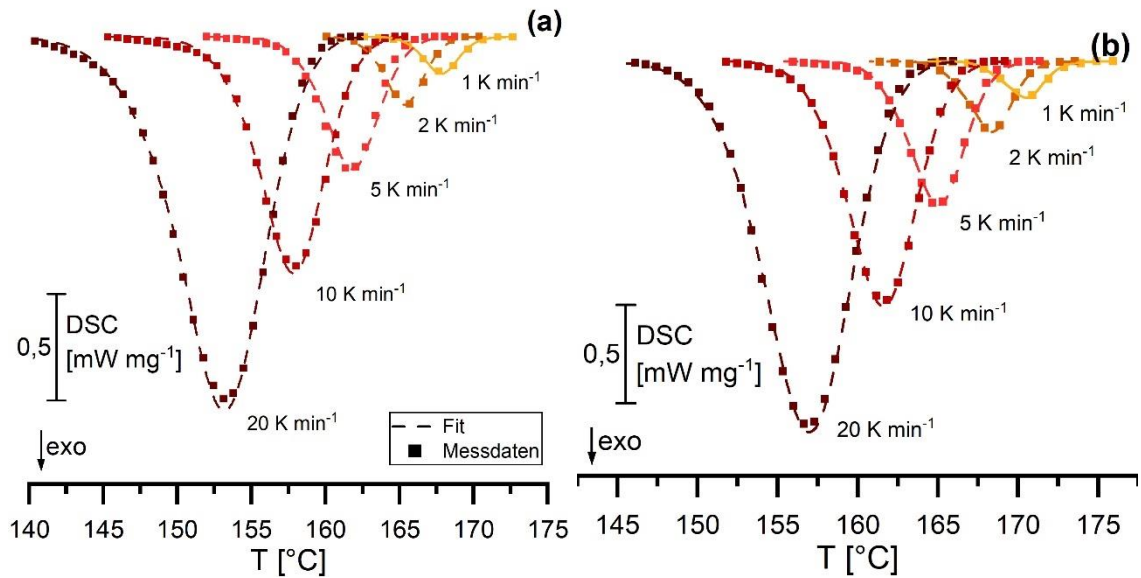


Abbildung 47: Anwendung des Nakamura-Modells auf die Kristallisation von PA11 Neupulver (a) vor und (b) nach Wärmebehandlung (180 °C für 8 h in N₂-Atmosphäre).

Ein konsekutives Reaktionsmodell ($A \rightarrow B \rightarrow C$) führt zu einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,9988 für Neupulver und 0,9972 für wärmebehandeltes Pulver. Die einzelnen Reaktionsschritte beziehen sich auf die Primär- und Sekundärkristallisation. Folgende Parameter werden erhalten:

Tabelle 7: Parameter des Nakamura-Modells für die Kristallisationskinetik von PA11.

Material	Reaktion	K_G	LogPre	n
Neupulver	1	47,199	2,614	2,940
	2	46,840	2,855	1,282
	Gesamt	45,520	2,7345	2,111
180 °C 8h	1	82,077	3,264	2,949
	2	68,371	3,142	1,273
	Gesamt	75,224	3,203	2,111

Beide Materialien erreichen einen Avrami-Exponenten n nahe 3 in der Primärkristallisation, wodurch ein 3-dimensionales Kristallitwachstum mit heterogener Nukleation angenommen werden kann. Die Sekundärkristallisation

verläuft dabei nahezu linear. Die Nukleationskonstante K_G steigt durch eine Wärmebehandlung des Pulvers deutlich an. Die Energie zum Erreichen eines Nukleationskeims mit kritischer Größe ist deutlich höher und stimmt mit den Ergebnissen der Analysen aus Kapitel 3.2.1 überein. Die Energiebarriere kann nur durch eine größere Unterkühlung aufgebracht werden. Die Kristallisationsgeschwindigkeit selbst wird durch eine Wärmebehandlung unterhalb T_m nicht beeinflusst.

Durch erneutes Aufschmelzen können die erhaltenen Kristallite miteinander verglichen werden. Abbildung 48 zeigt die dazugehörigen DSC-Thermogramme.

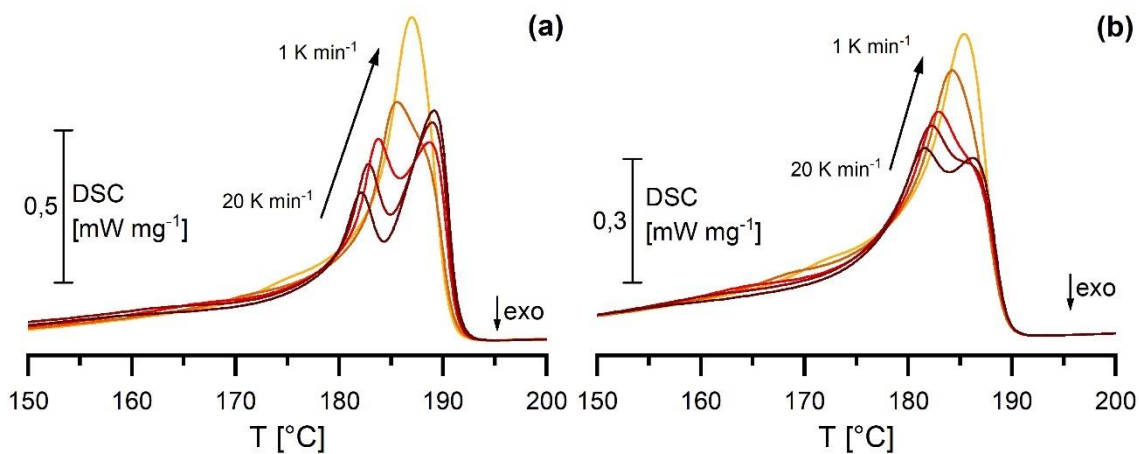


Abbildung 48: Aufschmelzverhalten bei 10 K min^{-1} von PA11 (a) Neupulver und (b) wärmebehandeltem Neupulver (180°C für 8 h in N_2 -Atmosphäre) nach Kristallisation unter verschiedenen Abkühlraten.

Eine langsame Abkühlgeschwindigkeit schwächt die Polymorphie von PA11. Der ausgebildete Schmelzpeak wird dabei zu höheren Temperaturen verschoben. Die benötigte Schmelzenthalpie liegt für Neupulver bei $67,7 \text{ J g}^{-1}$ ($\alpha = 35,8 \%$) und für wärmebehandeltes Pulver bei $59,2 \text{ J g}^{-1}$ ($\alpha = 31,3 \%$) unabhängig von der jeweiligen Abkühlrate. Eine geringe Abkühlgeschwindigkeit führt zu einer einheitlichen Morphologie der Kristallite, deren Schmelztemperatur durch die höhere Stabilität und geringeren Defekte zu höheren Temperaturen verschoben wird. Während des Aufschmelzens finden wenig Rekristallisationen statt. Hohe Abkühlraten hingegen bilden weniger stabile Kristallite aus, die während des Aufschmelzens ausgeprägte Rekristallisationen zulassen und einen dominanten Schmelzpeak bei höheren Temperaturen hervorrufen.

Zusammenfassung:

Der Einfluss der Wärmebehandlung auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten von PA11-Sinterpulver ist primär über die Temperatur T_{WBH} gesteuert und beginnt ab $T_{WBH} > 130\text{ °C}$. Das Schmelzverhalten des Pulvers zeigt eine Verschiebung des Schmelzbereichs um bis zu 6 K. Die Kristallisationstemperatur aus der Schmelze wird mit zunehmender T_{WBH} um bis zu 4 K verringert. Das Sinterfenster erweitert sich zudem um bis zu 11 K. Die höheren mittleren Molmassen hemmen die Nukleation des PA11. Die daraus erhaltenen Kristallite sind thermodynamisch weniger stabil – die Schmelztemperatur sinkt. Rekristallisationen, die einen doppelten Schmelzpeak bewirken, verlieren mit steigender T_{WBH} an Intensität. Insgesamt nimmt auch die Kristallinität ab. $T_{WBH} > T_m$ bewirkt im Vergleich eine höhere Kristallisationsgeschwindigkeit sowie nur eine geringfügigere Änderung der Kristallinität. Demnach könnten ablaufende Polykondensationen in fester bzw. flüssiger Phase zu verschiedenen Makrokonformationen der Polymerketten führen. Weitere Ableitungen zur Konformation werden im Kapitel 3.3 über die Glasübergangstemperatur und das thermische Degradationsverhalten gezogen.

3.3 Einfluss der Wärmebehandlung auf die Orientierung der Makromoleküle

Anhand von GPC und KFC konnte der Molmassenaufbau über Polykondensationsreaktionen und mittels DSC der Einfluss der Wärmebehandlung auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten bestätigt werden. Scherer et al. [106] zeigten, dass durch Wärmebehandlungen und den damit verbundenen Anstieg der Molmasse die Löslichkeit von PA11 in HFIP eingeschränkt wird. Dazu wurde die Löslichkeit von Neupulver und wärmebehandeltem Pulver bei einer Konzentration von 5 mg ml^{-1} in HFIP und *m*-Cresol betrachtet. Ab einer Alterung von 8 h bei 180 °C in reiner Stickstoff-Atmosphäre konnte lediglich eine Quellung des Polymers festgestellt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind zusätzliche Anteile an AUA zur Lösung hinzugefügt worden, die jedoch zu keiner Verbesserung der Löslichkeit führten. Die niedermolekularen Anteile in der Lösung hätten die Polymerketten interpenetrieren und den Lösungsvorgang beschleunigen können. Generell gilt, dass die Löslichkeit eines Polymers thermodynamisch über die HSP- und FH-Parameter determiniert wird. Die Molmasse des Polymers trägt dabei zum Entropiegewinn der Mischung bei. Selbst bei einer negativen Gibbs-Energie der

Lösung kann die Kinetik über den geringen Entropiegewinn bei hohen Molmassen für den Lösungsprozess sehr langsam ausfallen, wodurch besonders bei Mischungsversuchen ohne Konvektion und bei niedrigen Temperaturen letztendlich nur eine Quellung des Polymers erreicht wird [113–115]. Änderungen im Lösungsverhalten lassen darauf schließen, dass auch in der Schmelze Mischungsvorgänge durch die zunehmende Molmasse gestört werden und sich in Änderungen von thermodynamischen Vorgängen wie dem Glasübergang oder der thermischen Zersetzung widerspiegeln.

3.3.1 Das Verhalten am Glasübergang

Mittels dynamisch-thermomechanischer-Analyse (DTMA) können Temperatur und Aktivierungsenergie des Glasübergangs beurteilt werden. Die Glasübergangstemperatur T_G beschreibt thermische Relaxationen und somit die Segmentbeweglichkeit der Polymerketten in Abhängigkeit des freien Volumens. Unterhalb des T_G verhalten sich Polymere glasartig und oberhalb gummielastisch. Der T_G wird primär über die Konstitution des Polymers bestimmt. Kurzkettige Verzweigungen und hohe Vernetzungsdichten bewirken eine geringere Molekülbeweglichkeit und erhöhen die Aktivierungsenergie von Segmentbewegungen [141]. Abbildung 49 zeigt die für die DMA hergestellten Schmelzfilme von Neu- und wärmebehandeltem Pulver. Neupulver bildet einen transparenten Film mit guter Koaleszenz und geringen Gaseinschlüssen, wohingegen eine ausreichend hoher Wärmebehandlung nur ein Sintern der Pulverkörner bewirkt und somit einen weißen Schmelzfilm bildet.

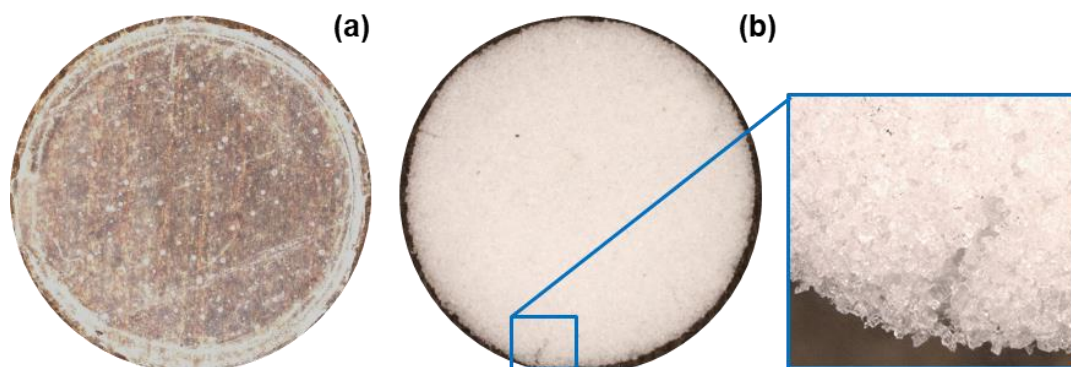


Abbildung 49: Schmelzfilme für Dynamisch-thermomechanische Analysen. Hergestellt mittels DSC unter identischem Temperaturprofil mit einer Abkühlung aus der isotropen Schmelze ($T = 230\text{ °C}$). Neupulver (a) und Pulver aus einer Wärmebehandlung von 180 °C für 8 h (b).

Der Glasübergang kann bei dynamisch-mechanischen Analysen über den Wendepunkt des Speichermoduls E' , das Maximum des Verlustmoduls E'' oder das Maximum des Dämpfungsfaktors $\tan \delta$ bestimmt werden. Aus der Messung des T_G bei verschiedenen Anregungsfrequenzen lässt sich über den Arrheniusansatz die Aktivierungsenergie berechnen. Abbildung 50 gibt für wärmebehandeltes PA11 bei 180 °C für 8 h in N_2 -Atmosphäre sowohl E' und E'' (a) als auch den Arrhenius-Plot (b) wieder.

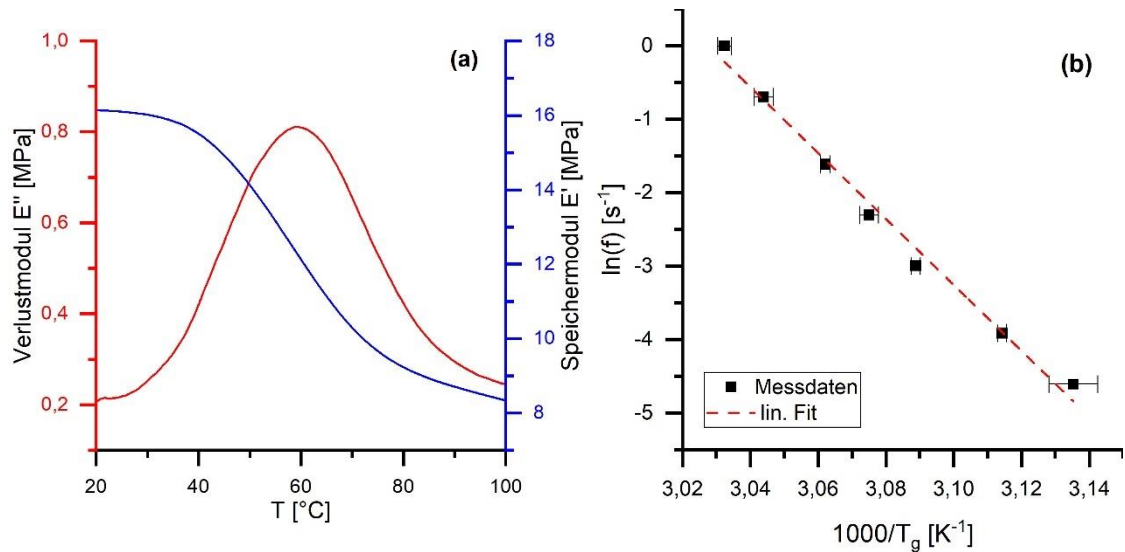


Abbildung 50: DTMA Auswertung des Temperatur-Sweeps anhand Speichermodul E' und Verlustmoduls E'' bei 0,2 Hz (a). T_G (E'') entlang des Frequenzbereichs von 0,01 Hz bis 1 Hz im Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie (b).

Eine Übersicht über T_G und E_A ist in Abbildung 51 gegeben. Die Sensitivität zur Bestimmung des T_G ist bei der DTMA deutlich höher als bei der DSC, da wenig Überlagerungen mit weiteren thermischen Effekten stattfinden [163].

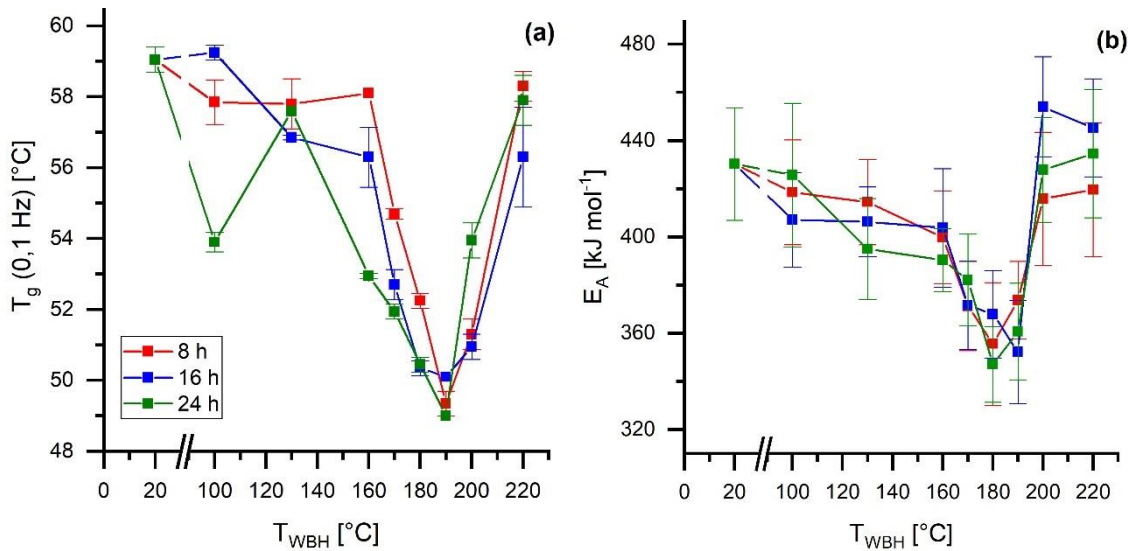


Abbildung 51: Übersicht der (a) Glasübergangstemperatur T_g bei 0,1 Hz in Abhängigkeit der jeweiligen Wärmebehandlung T_{WBH} und (b) der damit verbundenen Aktivierungsenergie E_A .

T_g und E_A zeigen eine Abhängigkeit, die primär über die Temperatur der Wärmebehandlung bestimmt wird. Von $23\text{ °C} \leq T_{WBH} \leq 160\text{ °C}$ nehmen beide Kenngrößen um ein geringes Maß stetig ab. Bis $T_{WBH} = 190\text{ °C}$ sinkt T_g als auch E_A stark von ca. 57 °C auf 49 °C bzw. von 400 kJ mol^{-1} auf 350 kJ mol^{-1} . Eine Wärmebehandlung oberhalb des Schmelzbereichs, $T_{WBH} > 190\text{ °C}$, führt zu einem Anstieg der T_g auf 58 °C und E_A auf 430 kJ mol^{-1} . Zum Vergleich, die Entwicklung der Kristallinität aus Kapitel 3.2.1 zeigt ebenfalls eine Trendwende ab $T_{WBH} > T_m$. Hierbei kam es erstmals zu einer Zunahme der Kristallinität. Bei Polyamiden können polare, niedermolekulare Stoffe, wie Wasser oder Monomere, den T_g des Polymers zu geringeren Temperaturen verschieben. Da jedoch die Proben innerhalb der DTMA zuvor getrocknet wurden und durch die thermische Historie keinerlei Monomere im Material verbleiben, ist eine Weichmachung auszuschließen. Der Glasübergang findet nur in den amorphen Bereichen des Polymers statt, die wiederum von den umliegenden Kristalliten eingeschlossen sind. Durch die Wärmebehandlung sinkt die Kristallinität des PA11 von 38,6 % auf 33,3 % und können damit eine Verringerung der benötigten Aktivierungsenergie und damit verbundenen Glasübergangstemperatur bewirken. Neben der Kristallinität, könnte auch die Verschlaufung der Makromoleküle, z.B. durch Kettenwachstum und Reorganisation, einen Einfluss auf die T_g haben. Die Segmentbewegung von teilkristallinen Polymeren oberhalb der Glasübergangstemperatur nimmt eine Längendimension von ca. 2 – 5 nm ein [164]. Verschlaufungen von Makromolekülen nach dem Reptations-Modell

bestehen aus mind. 100 Wiederholeinheiten. Für PA11 entspräche dies, unter Annahme einer C–C-Bindungslänge von 154 pm, einer Länge von 169 nm [165]. Der Einfluss von Molekülverschlaufungen auf die T_G kann demnach ausgeschlossen werden. Eine weitere Betrachtung hinsichtlich des amorphen Anteils von PA11 erfolgt über Eingliederung in mobile (MAF) und starre (RAF) Fraktionen. Die MAF entspricht dem mobilen Bulk des amorphen Bereichs. Die RAF beschreibt eine Interphase zwischen der Kristallitfront und den mobilen amorphen Makromolekülen. Die Moleküle in der RAF sind starr an die Kristallitfront gebunden, verfügen jedoch über keine eigenen Informationen einer Fernordnung. In einigen Polymeren ist die RAF stark ausgebildet, sodass ein weiterer Glasübergang mittels TM-DSC detektiert werden kann. Mit zunehmendem Anteil der RAF steigt die T_G [67,166]

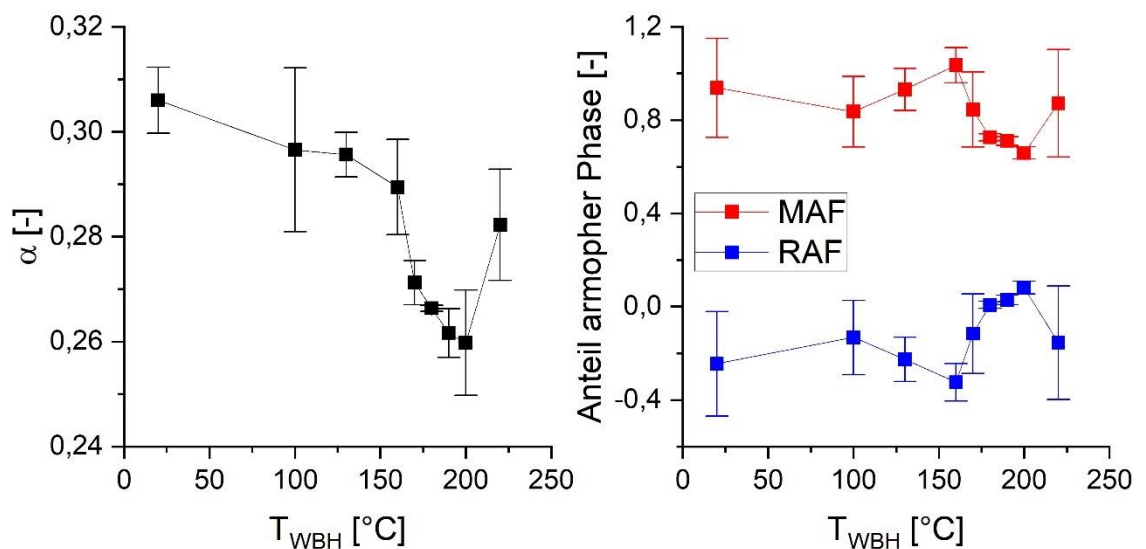


Abbildung 52: Gegenüberstellung der Kristallinität α von wärmebehandelten (T_{WBH}) Pulvern (8h in N_2 -Atmosphäre) und dem Anteil der MAF und RAF.

Für die Berechnung der MAF- und RAF-Anteile sind die Kristallinität und Änderungen der Wärmekapazität bei Überschreiten des T_G erforderlich [59,62,68,69]. Es gilt:

$$RAF = 1 - X_c - MAF \quad \text{Gl. 14}$$

In Abbildung 52 sind die jeweiligen Beiträge der amorphen Fraktionen in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung T_{WBH} dargestellt. Das Modell ist für PA11 fehlerhaft, da der Anteil an MAF über 1 und somit der Anteil an RAF negativ wird. Dieses Ergebnis tritt auch bei den Studien von Esposito et al. [167] auf. Zudem nimmt der Anteil an MAF bei sinkendem T_G ab und widerspricht den Erwartungen.

Die Fortführung der Kondensation während der Wärmebehandlung unterhalb T_m könnte in den amorphen Bereichen (nur ca. 34% bei Pulvermaterialien) hohe Dichten an Verschlaufungen der Makromoleküle hervorrufen. Wird das Material aufgeschmolzen, hemmen die Verschlaufungen die Bildung eines energetisch günstigen Zustands mit hoher Entropie. Nur kurze Phasen in der Schmelze führen daher zu einer geringeren Kristallinität, siehe Abbildung 53. Die geringere Kristallinität erhöht den amorphen Anteil zwischen den Lamellen und ermöglicht ein größeres freies Volumen, wodurch die Glasübergangstemperatur sinkt. Bei Übertragung auf die Verarbeitung im Laser-Sintern, könnten eine geringere Kristallinität und eine hohe Dichte an Verschlaufungen die Viskositätserniedrigung bei und nach dem Schmelzvorgang beeinflussen. Kristalline Bereiche Schmelzen in einem schmalen Temperaturbereich. Dabei können Makromoleküle aufgrund der Orientierung leicht voneinander abgleiten und eine rasche Viskositätserniedrigung auslösen. Im Kontrast benötigen eine hohe Verschlaufungsdichte in amorphen Bereichen und eine generell geringere Kristallinität mehr Zeit für eine Verringerung der Viskosität, da zunächst Verschlaufungen gelöst werden müssen.

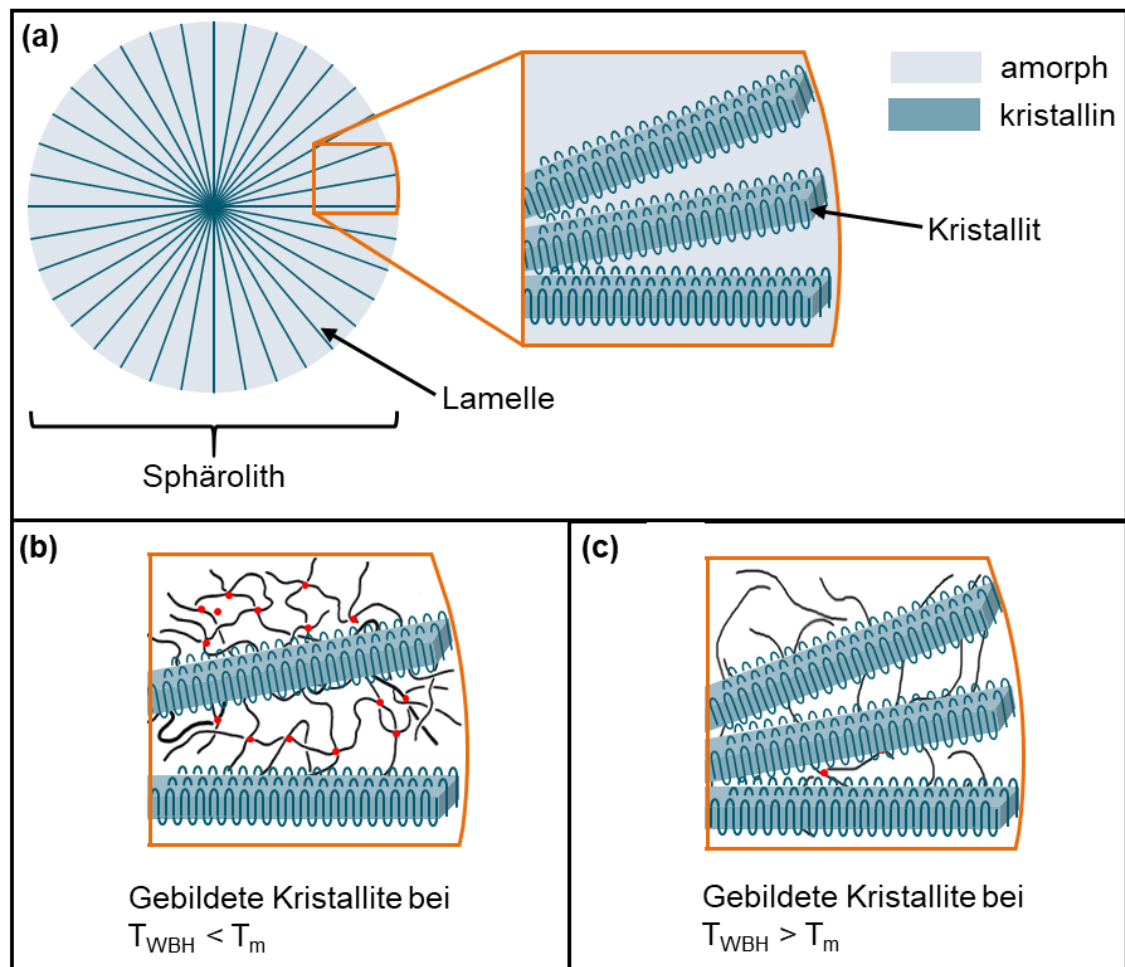


Abbildung 53: Darstellung der Makrokonformation von PA11. (a) Übersicht der Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur. (b) Verringerung der Kristallinität durch sperrige Verschlaufungen in den amorphen Bereichen durch Wärmebehandlungen unterhalb T_m . (c) Ungehinderte Kristallisation durch geringere Verschlaufungsdichte

3.3.2 Charakterisierung der thermischen Degradation

Neben dem Glasübergang ist auch die thermische Zersetzung von der Konstitution abhängig. Der Degradationsmechanismus eines Polymers wird durch den Polymertyp, Vernetzungs- und Verzweigungsgrad sowie von weiteren Faktoren, wie zugefügten Additiven und Füllstoffen, beeinflusst. Mittels Thermogravimetrie (TGA) kann die Zersetzung über ein mehrstufiges Temperaturprogramm in inerter Stickstoff- sowie oxidativer Sauerstoffatmosphäre kontrolliert überwacht werden (für weitere Details, siehe Instrumentalteil, Kapitel 5). Abbildung 54 zeigt den Masseverlust TG [%] und Gradienten DTG [% min⁻¹] als Funktion der Temperatur für PA11 Neupulver.

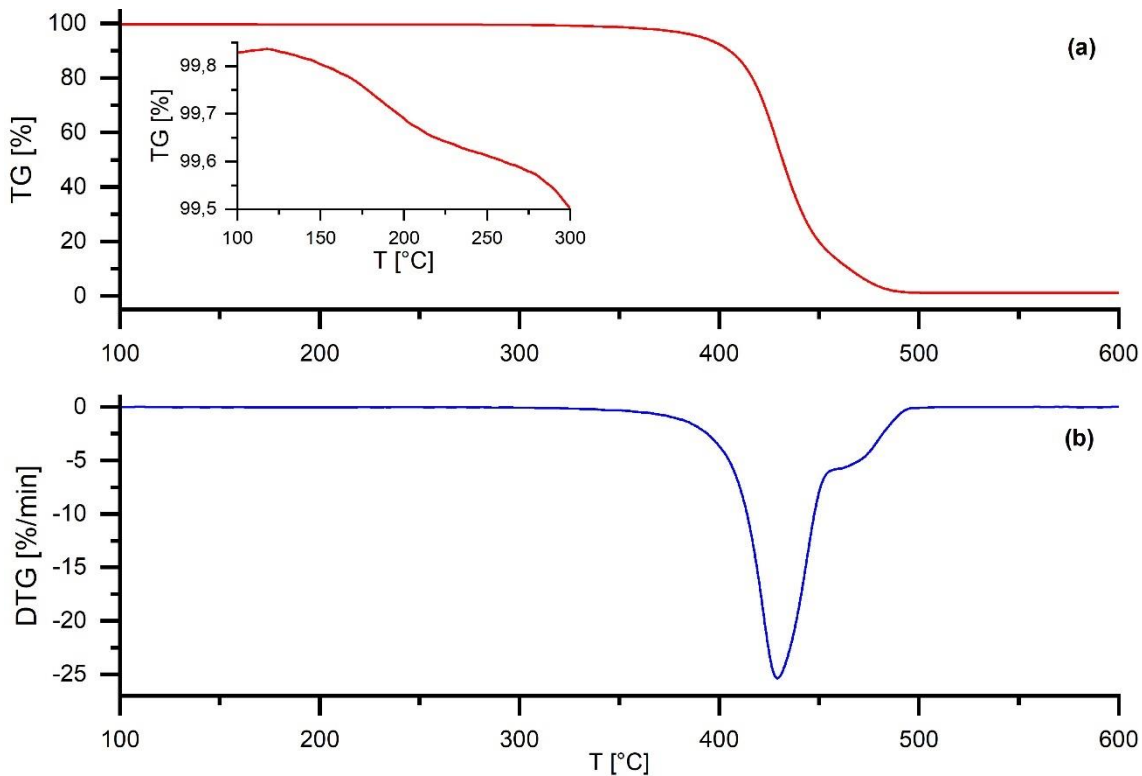


Abbildung 54: Thermogravimetrischer Massenabbau von PA11 Neupulver aus dem Laser-Sintern. Die Massenänderung wird über a) TG und b) die zeitliche Ableitung DTG während einer inerten Gasatmosphäre und einer Heizrate von 10 K min^{-1} dargestellt.

Das pip zeigt einen Masseverlust von ca. 0,15 %, der dem beim Phasenübergang emittierten Wasseranteil entspricht. Bei weiterem Erhitzen setzt ab einer Temperatur von 412 °C ein zweistufiger Zersetzungsprozess mit Peaktemperaturen bei 429 °C und 460 °C ein. Bis 600 °C verbleiben unter inerten Bedingungen nur ca. 1,5 % der Masse. PA11 bildet wenig Pyrolyseruß, sodass sich bei reiner Sauerstoffatmosphäre nur etwa 0,5 % Masse verflüchtigen. Hohe Temperaturen spalten niedere Lactame, Acetonitril, Acrylnitril ab. Endständige Abspaltungen des Polymers sind bevorzugt und finden am Carbonylkohlenstoff über intramolekulare Substitution zu Lactamen und über β -H-Abstraktion mit anschließender Dehydration zu Undecennitrilen statt [131,145,168,169], siehe Abbildung 55.

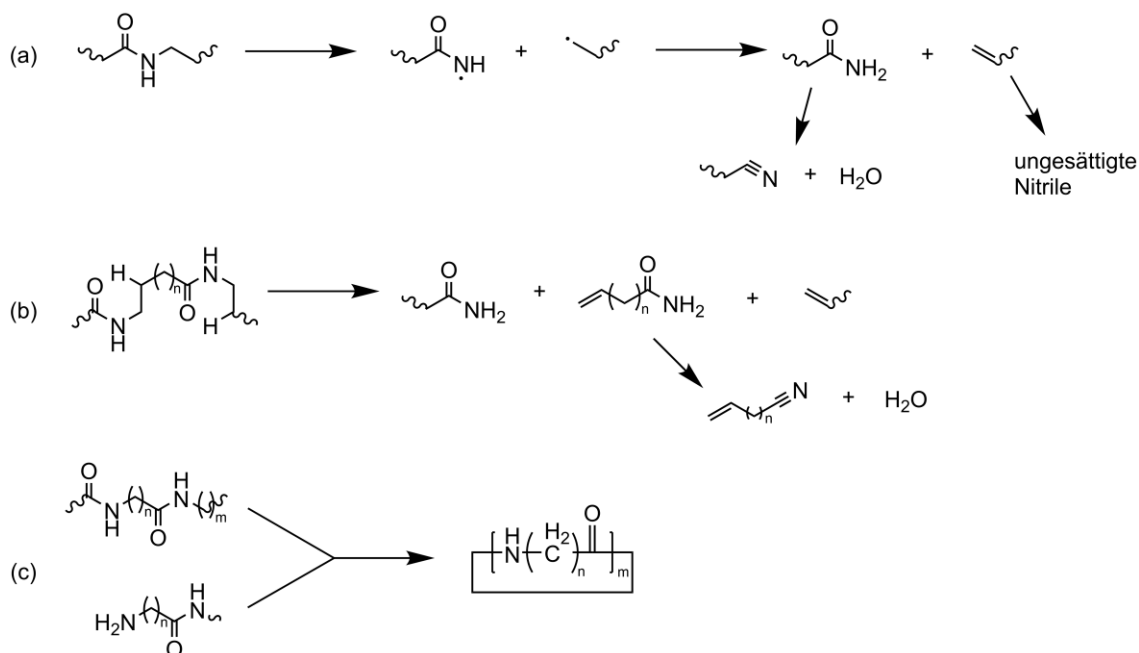


Abbildung 55: Thermische Degradationsmechanismen von Polyamid 11. a) Homolytische Spaltung des Carbamid-Restes mit Disproportionierung und anschließender Dehydratation. b) *cis*-Eliminierung zum endständigen Alken mit anschließender Dehydratation. c) Intramolekulare Carbamolyierung [131].

Martino et al. [137] unterteilen die thermische Degradation unter Sauerstoffausschluss in drei Stufen. Bei ca. 420 °C werden Monomere und niedere Oligomere abgespalten. Bei 470 °C zersetzen sich höhere Oligomere in komplexen Degradationsprozessen. Außerdem werden Vernetzungen im Polymer aufgebaut, die sich anschließend ab 490 °C zersetzen. Gegenüber anderen Polyamiden ist bei PA11 die Bildung von Vernetzungen während der Degradation, durch den hohen CH₂-Anteil im Polymerrückgrat, gering [131]. Wan et al. [170] studierten das thermische Verhalten von dendritischem PA11, welches eine einzelne Degradationsstufe bei 467 °C zeigt. Die Verzweigung des Polymers führte zu einem höheren T_{z,ei} von 440 °C. Die Erwartungen von PA11 Sinterpulver hinsichtlich der thermischen Degradation in Abhängigkeit der vorgelagerten Wärmebehandlung fokussieren sich auf die Ausbildung von Verzweigungen oder Vernetzungen im Polymer. Während der Wärmebehandlung gebildete Verzweigungen oder Vernetzungen bewirken einen Anstieg der T_{z,ei} sowie eine einzelne Zersetzungsstufe mit T_{z,p} von ca. 467 °C. Vernetzungen, die während der Zersetzung auftreten, wie durch Martino et al.

beschrieben, bilden einen mehrstufigen Zersetzungsprozess aus. Abbildung 56 gibt den Zersetzungsverlauf von wärmebehandelten PA11-Pulvern wieder.

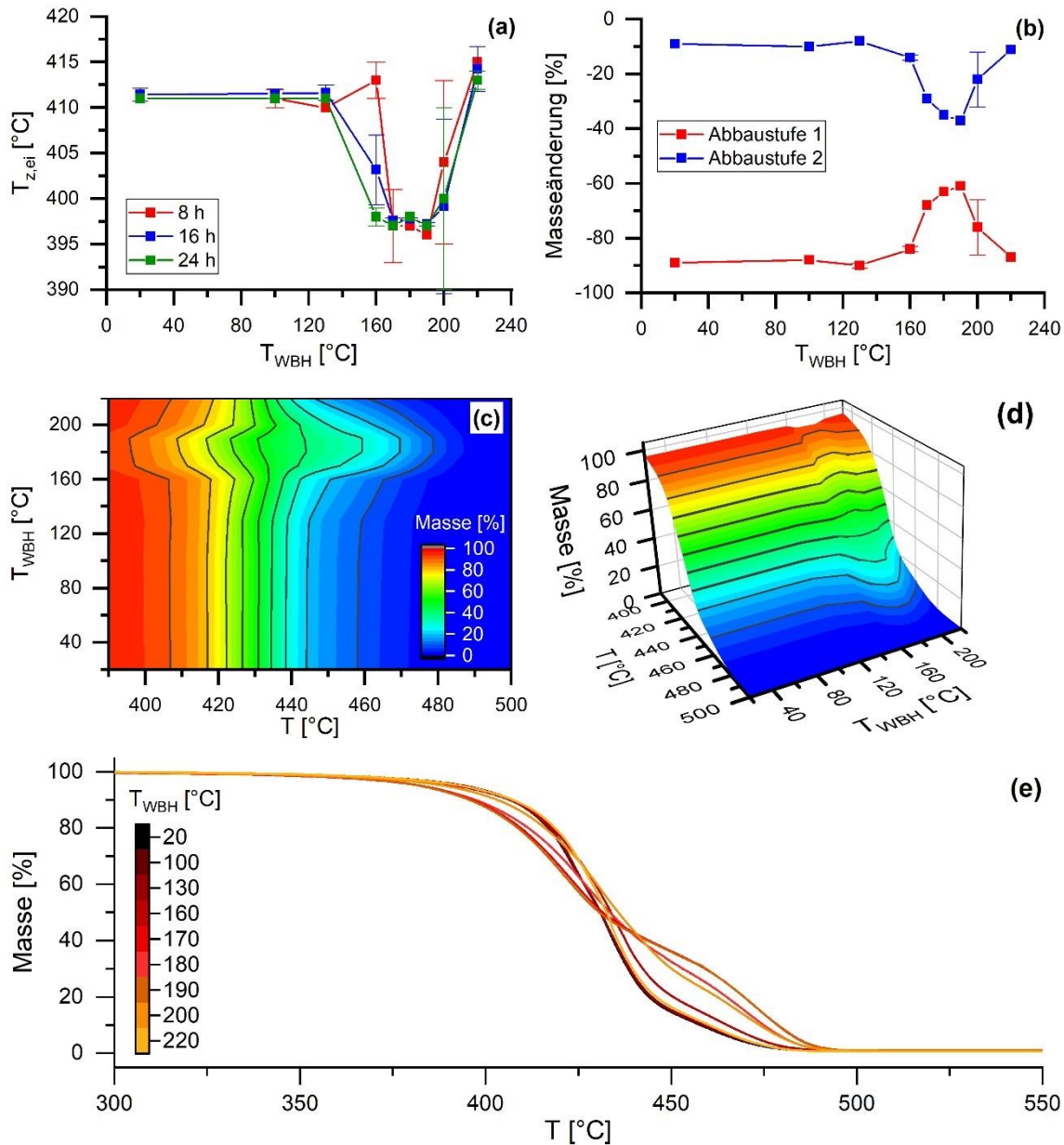


Abbildung 56: a) Zersetzungsbeginn $T_{z,ei}$ in Abhängigkeit von T_{WBH} . b) Anteil des Masseverlusts der jeweiligen Zersetzungsstufen. (1) Abbau linearer Ketten, (2) Abbau von gebildeten Verzweigungen. c) und d) Farbdarstellung des Masseabbaus in Abhängigkeit der Belastungstemperatur über eine Dauer von 16 h. e) Massenverlust über den Temperaturbereich von 300 °C bis 500 °C in Abhängigkeit von T_{WBH} über 16 h.

Der Zersetzungsbeginn $T_{z,ei}$ [$T_{z,ei}$ (Neupulver) = 410 °C] sowie die Massenänderung [Δm_1 (Neupulver) = 88 %] bei der 1. Zersetzungsstufe zeigen ab $T_{WBH} > 130$ °C eine Abnahme, bis sie schließlich ihr Minimum von 390 °C bzw.

61 % bei $T_{WBH} = 190\text{ °C}$ erreichen. Ab einer Wärmebehandlung bei 200 °C nehmen die Zersetzungsstufen und auch $T_{z,ei}$ das ursprüngliche Niveau des Neupulvers an. Es lassen sich die bereits in Kapitel 3.2 beschriebenen verschiedenen Einflüsse der Wärmebehandlung in Abhängigkeit der vorliegenden Phase feststellen. Die Zunahme der 2. Zersetzungsstufe deutet auf eine verstärkte Bildung von Vernetzungen bei $T_{WBH} < T_m$. Da sich der Zersetzungsbeginn $T_{z,ei}$ nicht erhöht, müssen sich die Vernetzungen erst während des Degradationsprozesses bilden. Bei $T_{WBH} > T_m$ sind keine Änderungen am Zersetzungsverhalten erkennbar. Die Verringerung der $T_{z,ei}$ könnte mit den aus Kapitel 3.3.1 beschriebenen Verschlaufungen der Makromoleküle des amorphen Bereichs erklärt werden. In diesem Zusammenhang sollen formalkinetische Betrachtungen des Zersetzungsverhaltens von Neupulver und wärmebehandeltem Pulver bei 180 °C über 8 h in N_2 -Atmosphäre weitere Interpretationen zulassen. Dazu werden beide Proben mit unterschiedlichen Heizraten thermisch degradiert und mittels modellfreier Friedman-Analyse beurteilt. Die Friedman-Analyse ist eine modellfreie Methode zur Beschreibung der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit des Umsatzes α . Auf Basis des Arrhenius-Gesetzes gilt für die Friedman-Analyse:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\alpha) \cdot f(\alpha) \cdot \exp\left(\frac{-E_A(\alpha)}{RT}\right) \quad \text{Gl. 15}$$

Dabei entsprechen $A(\alpha)$ einem Präexponentialfaktor und $E_A(\alpha)$ der jeweiligen Aktivierungsenergie. Beide Größen lassen sich in einem Friedman-Plot über konstanten Umsatz bestimmen. $f(\alpha)$ entspricht einem kinetischen Modell, welches auf drei Grundtypen reduziert werden kann: normale Reaktion, beschleunigte Reaktion und verzögerte Reaktion. Zur Annahme einer modellfreien Analyse gilt vereinfacht, dass der Degradationsverlauf über eine einzelne Kinetik-Gleichung abgebildet werden kann und die darin enthaltene Reaktionsrate bei einem bestimmten Umsatz alleinig eine Funktion der Temperatur darstellt. Es ist hervorzuheben, dass Aktivierungsenergie und der Präexponentialfaktor jedoch stets Funktionen des Umsatzes sind.

Der Friedman-Plot entspricht einer Analogie des Arrhenius-Plots durch Integration der Differentialgleichung.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A(\alpha) \cdot f(\alpha)] - \frac{E_A(\alpha)}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Gl. 16}$$

Durch dynamische Degradationsvorgänge bei verschiedenen Heizraten lassen sich Trendlinien entlang eines konstanten Umsatzes bilden, aus denen Aktivierungsenergie und Präexponentialfaktor berechnet werden [171–173].

Bei der Friedman-Analyse sind keine Kenntnisse über den genauen Reaktionsverlauf notwendig und lassen trotzdem Aussagen über die Aktivierungsenergie bei verschiedenem Umsatz zu [174,175]. Detaillierte Informationen über die Versuchsdurchführung können aus dem Instrumentalteil, Kapitel 5, dieser Arbeit gewonnen werden. Abbildung 57 zeigt den Umsatz der thermischen Zersetzung beider Materialien als Funktion der Temperatur bei Heizraten von (5, 10, 20, 40) K min⁻¹. Beide Materialien folgen einem mehrstufigen Zersetzungsverhalten, welches sich mit abnehmenden Heizraten stärker ausprägt. Generell gilt, dass der Beginn der zweiten Zersetzungsstufe mit abnehmender Heizrate zu geringeren Umsätzen und Temperaturen verschoben wird.

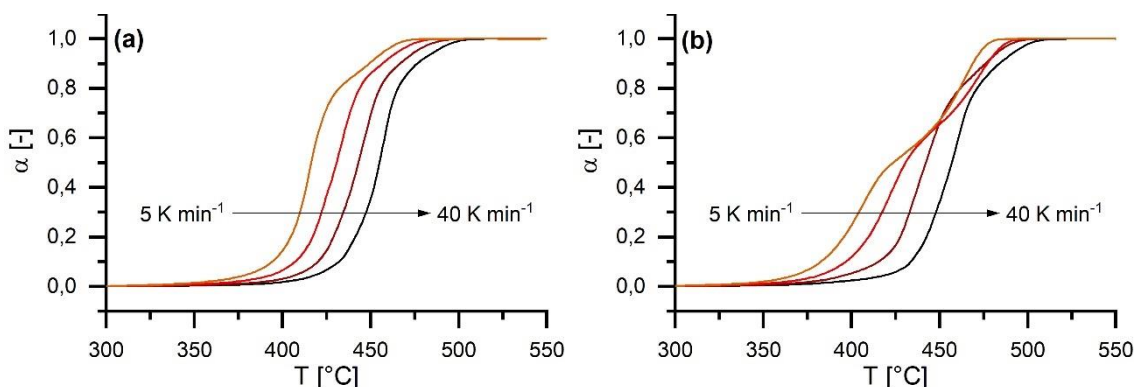


Abbildung 57: Darstellung des Umsatzes der thermischen Zersetzung von (a) Neupulver und (b) wärmebehandeltem Pulver bei 180 °C für 8 h in N₂-Atmosphäre unter Aufheizraten von 5 K min⁻¹, 10 K min⁻¹, 20 K min⁻¹, 40 K min⁻¹

Abbildung 58 zeigt den jeweiligen Friedman-Plot. Dabei wird $\log(d\alpha/dt)$ gegen $1000/T$ für die jeweiligen Heizraten aufgetragen. Eine Trendlinie (gestrichelt) verbindet bei gleichem Umsatz die Messwerte verschiedener Aufheizraten. Da jeweils zwei Maxima in den Friedman-Plots vorliegen, kann mindestens ein zweistufiger Degradationsmechanismus postuliert werden. Durch geringe Heizraten werden dominante Zersetzungsreaktionen mit hoher Sensitivität getrennt. Die Steigung der Trendlinien bei niedrigen Temperaturen sind in der gleichen Größenordnung wie die Steigung der Messkurven, woraus eine normale Reaktion (1. Ordnung) resultiert [172,173].

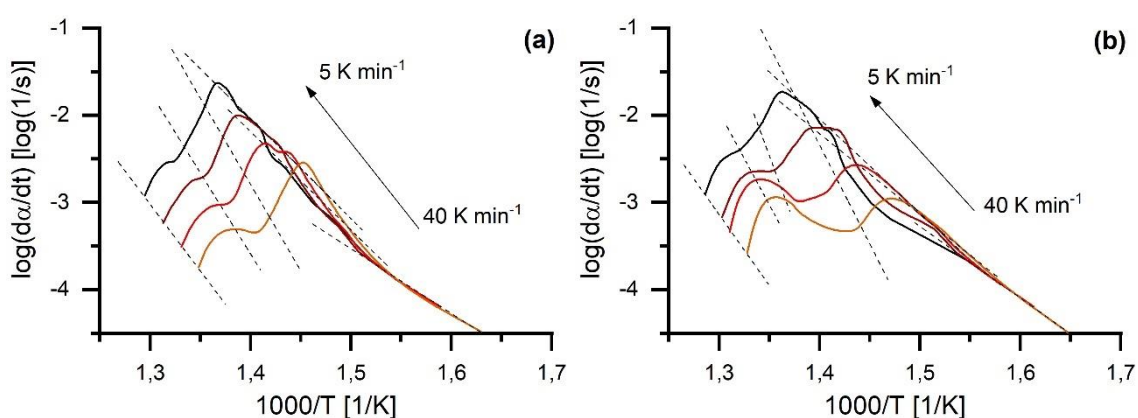


Abbildung 58: Friedman-Plot für (a) Neupulver und (b) wärmebehandeltes Pulver bei 180 °C für 8 h in N₂-Atmosphäre aus verschiedenen Heizraten von 5 K min⁻¹, 10 K min⁻¹, 20 K min⁻¹ und 40 K min⁻¹. Es sind die Trendlinien unter konstantem Umsatz (0,01; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8; 0,9; 0,99) eingezeichnet.

Abbildung 59 zeigt den Friedman-Fit und die dazugehörige E_A als Funktion des Umsatzes. Das Bestimmtheitsmaß R^2 für Neupulver liegt bei 0,9922 und für das wärmebehandelte Pulver bei 0,9996 und entspricht somit einer hohen Übereinstimmung. Der Verlauf der Aktivierungsenergie deutet erneut auf einen mehrstufigen Reaktionsverlauf hin. Bei $\alpha = 0,15$ erreicht die E_A für Neupulver bei 230 kJ mol⁻¹ das erste Maximum, wohingegen die E_A von wärmebehandeltem Pulver bis $\alpha = 0,4$ konstant 200 kJ mol⁻¹ beträgt. Eine niedrige E_A steht im Einklang mit den zu tieferen Temperaturen verschobenen $T_{Z,ei}$ aus Abbildung 56. Die Zersetzung bei höheren Umsätzen ist bei beiden Proben mit einer Steigerung der Aktivierungsenergie verbunden und erreicht ihr Maximum bei $\alpha = 0,85$ und 400 kJ mol⁻¹ für Neupulver und $\alpha = 0,67$ und ca. 1000 kJ mol⁻¹ für wärmebehandeltes Pulver.

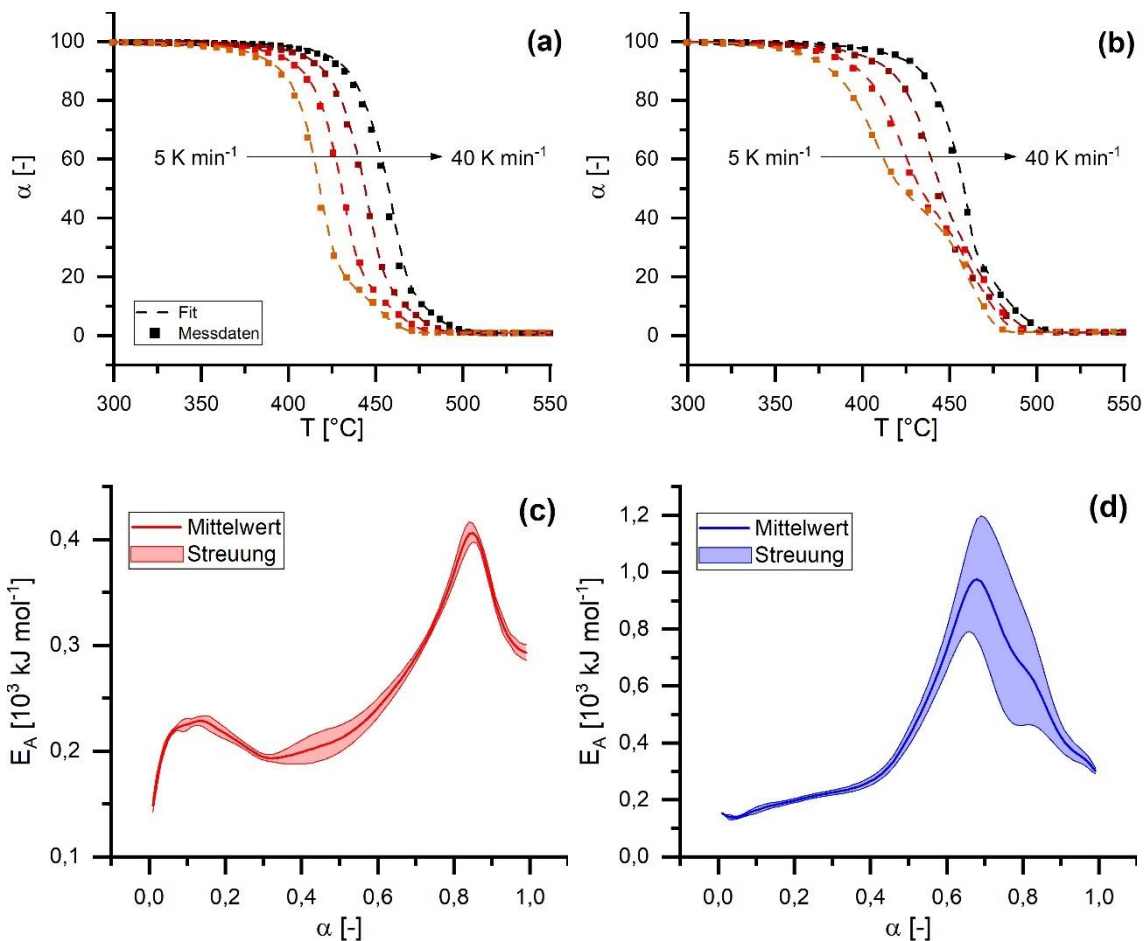


Abbildung 59: Fit der Friedman-Analyse von a) NP und b) LP sowie die dazugehörigen Aktivierungsenergien in Abhängigkeit des Umsatzes von c) NP und d) wärmebehandeltes Pulver bei 180 °C für 8 h in N₂-Atmosphäre.

Die Wärmebehandlung verschiebt den Übergang zur zweiten Zersetzungsstufe zu geringeren Umsätzen. Die Unterschiede in der Aktivierungsenergie sind zunächst zu vernachlässigen, da die Friedman-Analyse ohne Kenntnisse über die tatsächlich ablaufenden Reaktionen diesbezüglich keine Aussagekraft besitzt. Die im vorherigen Kapitel 3.3.1 aufgestellte Theorie über die lokale Bildung von Molekülverschlaufungen in den amorphen Bereichen könnte ebenfalls unter hohen Temperaturen zu Vernetzungen führen. Kenntnisse über die Spaltprodukte des Temperaturbereichs zwischen 300 °C und 600 °C könnte die Theorie tiefergehend betrachten.

3.3.3 Bestimmung der Degradationsprodukte

Bisherige thermogravimetrische Analysen zeigen eine Verschiebung des Degradationsverhaltens durch Wärmebehandlungen bei $T_{WBH} < T_m$. In diesem

Zusammenhang sind Kenntnisse über die Emissionen der Zersetzung sinnvoll und erlauben weitere Schlüsse über Orientierungen der Makromoleküle. Dazu wurden Neupulver und Pulver nach einer Wärmebehandlung bei 180 °C für 8 h in N₂-Atmosphäre parallel mit TGA und Pyrolyse-GC-MS unter identischem Temperaturprofil analysiert. Mittels temperaturgesteuertem Pyrolyseofen und Thermodesorption können Zersetzungsprodukte bei definierten Zeitpunkten entlang des Temperaturprofils auf die Trennsäule geleitet werden. Nach chromatographischer Trennung gelangen die Stoffe in ein Massenspektrometer, der Ionen nach dem Molmassen-Ladungs-Verhältnis in Fraktionierungsmustern detektiert. Detaillierte Angaben zur Versuchsdurchführung sind im Instrumentalteil, Kapitel 5, zu finden.

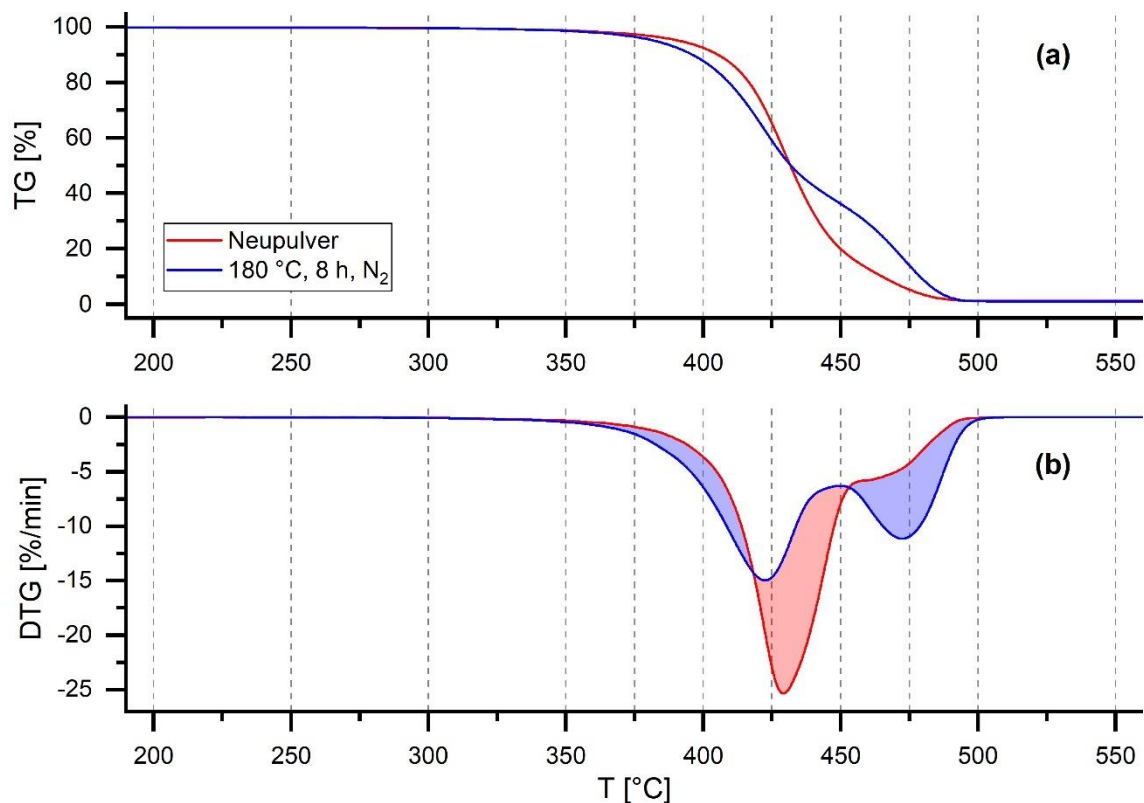


Abbildung 60: a) Masseverlust TG für Pulver im Neuzustand und nach 180 °C für 8 h in N₂-Atmosphäre. b) Differentieller Massenverlust DTG. Zusätzlich sind, anhand von Referenzlinien, die jeweiligen Temperaturen für die Emissionsgasanalyse mittels Pyrolyse-GC-MS eingezeichnet.

In Abbildung 60 sind Massenverluste als Funktion der Temperatur dargestellt. Emissionsgasanalysen finden zwischen 200 °C und 550 °C statt, sodass auch flüchtige Stoffe vor Einsetzen der Degradation detektiert werden können. Die

Degradation von PA11 findet zwischen 350 °C und 500 °C statt. Der Vergleich der DTG Kurven beider Proben zeigt, dass die Wärmebehandlung die Zersetzung zu geringeren Temperaturen beschleunigt und eine klare Trennung beider Abbaustufen bewirkt.

Die erhaltenen Chromatogramme wurden nach den intensivsten Signalen der Zersetzungsprodukte integriert. Dazu zählen: das Monomer AUA, zyklisches AUA, Undecennitril, weitere niedere Kohlenwasserstoffe und Nitrile, Fragmente des Dimers, zyklisches Dimer und das En-Nitril des Dimers. Zu den Kohlenwasserstoffen und Nitrilen siedeln sich hauptsächlich 1-Alkene oder 1-Nitrile der Kettenlänge Heptan bis Decan an. Die detektierten Pyrolyseprodukte entsprechen den Erwartungen und decken sich mit den Befunden der Literatur [131,169,176–178]. Im Vergleich zu PA12 werden aufgrund der höheren Ringspannung weniger Lactame des Mono- und Dimers gebildet. Die Flächenintegrale aller Stoffe wurden für die jeweilige Freisetzungstemperatur in Abbildung 61 gegenübergestellt.

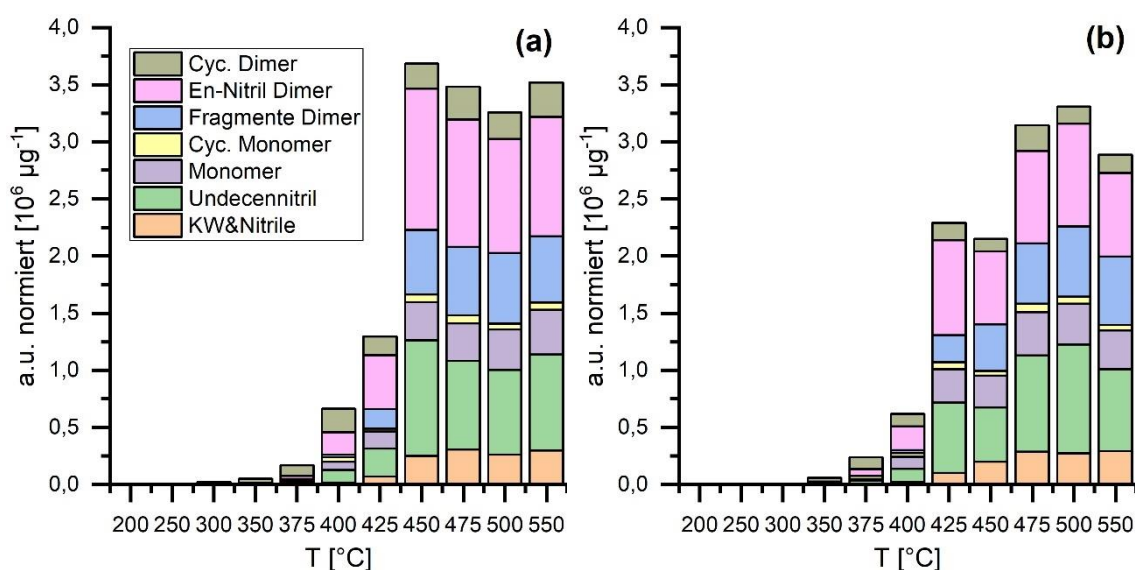


Abbildung 61: Normierte Flächenintegrale der Zersetzungsprodukte des PA11 in Abhängigkeit der Temperatur. a) Neupulver, b) Wärmebehandeltes Pulver bei 180 °C für 8 h in N₂-Atmosphäre.

Bis 300 °C werden keine flüchtigen Stoffe detektiert, sodass kein restliches Monomer oder Oligomer unter den angewendeten Parametern entweicht. Bei höheren Temperaturen bis 375 °C verlassen zyklisierte Mono- und Dimere das System. Zum Beginn der Zersetzung zwischen 400 °C und 425 °C werden hauptsächlich ungesättigte Nitrile des Mono- und Dimers sowie das Monomer

selbst aufgezeichnet. Der Massenverlust des wärmebehandelten Pulvers ist thermogravimetrisch zum Beginn der Zersetzung etwas höher. Dies spiegelt sich auch in der Emissionsgasanalyse durch das größere Flächenintegral wider. Temperaturen ≥ 450 °C setzen auch einfache Alkene und niedere Nitrile frei. Der Anteil der Monomere und Dimere in zyklischer Form nimmt nur einen untergeordneten Anteil an den Spaltprodukten ein und variiert entlang der Degradation nur geringfügig. Daraus wird geschlossen, dass beide Stoffe nur bedingt als Degradationsprodukt hervorgehen.

Aus der Gesamtsumme der Integrale im „total ion chromatogram“ (TIC) können bei Normierung der Intensitäten pseudo-TGA Kurven erzeugt werden, siehe Abbildung 62.

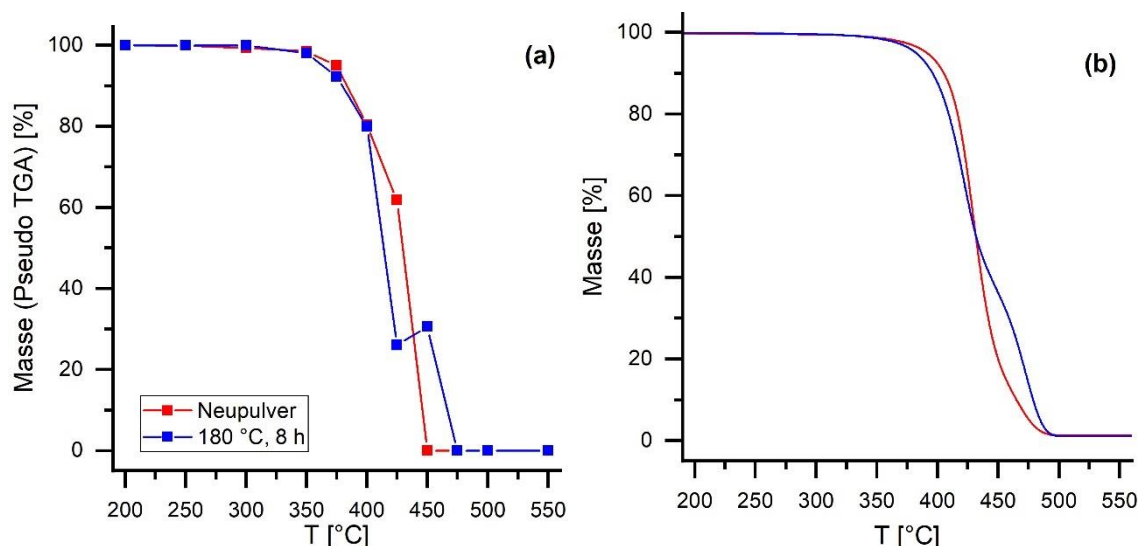


Abbildung 62: Masse des PA11 im Neuzustand und nach Wärmebehandlung bei 180 °C für 8 h in N₂-Atmosphäre als Funktion der Temperatur für (a) Summe der Flächenwerte der Einzelpeaks des Chromatogramms – pseudo-TGA (b) Thermogramm der TGA.

Die pseudo-TGA zeigt identische Merkmale zum Thermogramm der TGA. Darunter fällt der zu tieferen Temperaturen verschobene Zersetzungsbeginn und die scharfe Trennung des zweistufigen Massenabbaus des wärmebehandelten Pulvers.

Um von der thermischen Zersetzung Ableitungen auf strukturelle Informationen der Makromoleküle treffen zu können, ist es notwendig, die einzelnen Spaltprodukte der beiden Proben zu vergleichen. Abbildung 63 zeigt die

Bildungsrate (auf die Einwaage normiertes Flächenintegral nach der jeweiligen Temperatur abgeleitet).

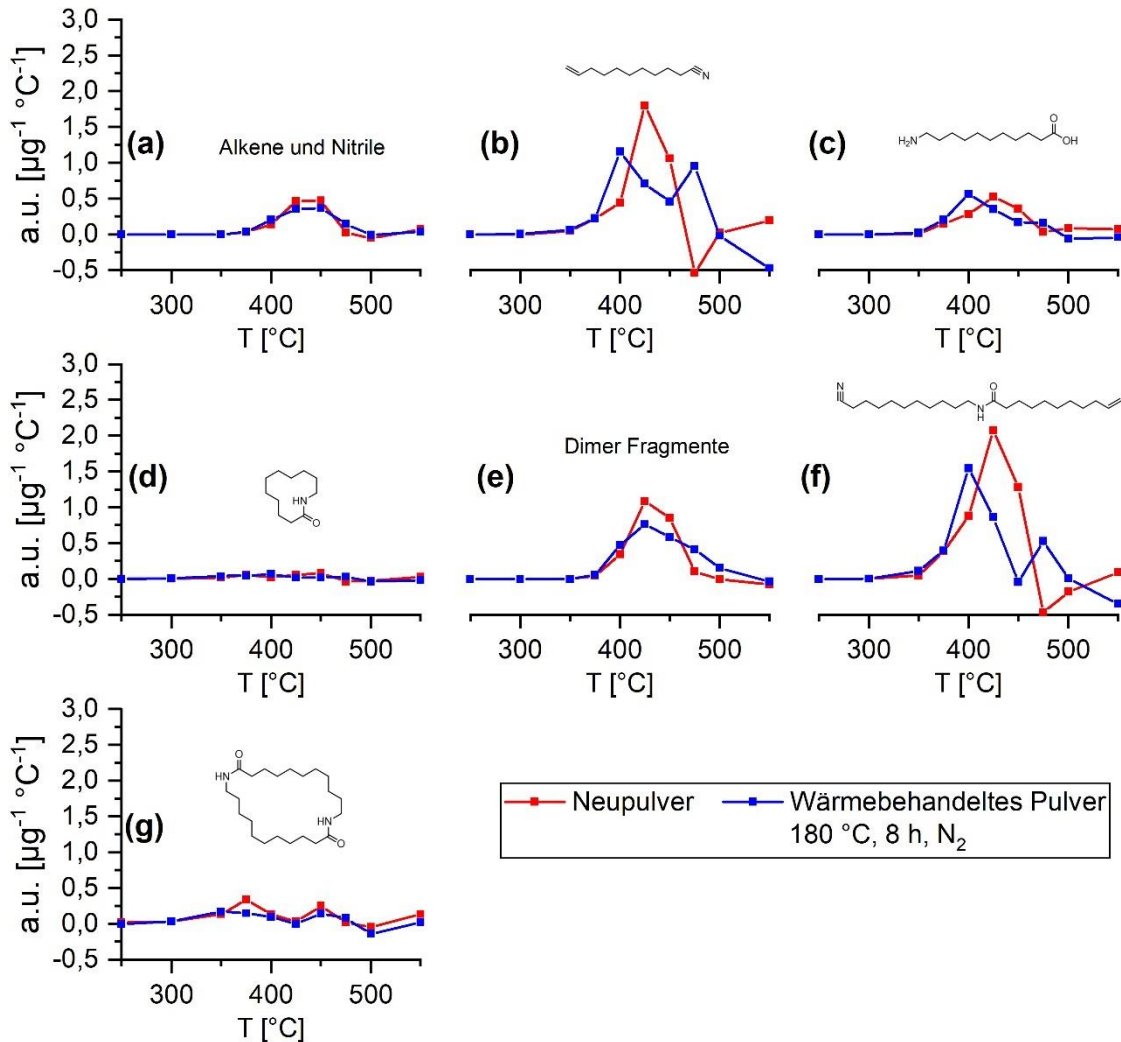


Abbildung 63: Bildungsrate der Hauptpyrolyseprodukte in Abhängigkeit der Desorptionstemperatur. a) niedere Alkene und Nitrile, b) 10-Undecennitril, c) AUA, d) Undecyllactam, e) Fragmente des Dimers, f) ungesättigtes Nitril des Dimers, g) zyklisches Dimer

Die primären Zersetzungsprodukte, die ungesättigten Nitrile des Monomers b) und Dimers f), werden im Neupulver in einer einzelnen Stufe bei ca. 450 °C freigesetzt. Durch die Wärmebehandlung mit $T_{WBH} < T_m$ und der damit verbundenen Festphasenkondensation werden Nitrile in zwei Stufen bei 425 °C und 475 °C freigesetzt. Die Bildung von Nitrilen erfolgt hauptsächlich durch homolytische Spaltung oder *cis*-Eliminierung in β -Position, woraufhin das „back-biting“ der Hauptkette als Zersetzungsreaktion untergeordnet stattfindet [131]. In der Schmelze befindet sich in den zuvor amorphen Bereichen eine hohe

Dichte an Molekülverschlaufungen. Bei Temperaturen nahe des Zersetzungsbeginns können weniger Molekülbewegungen entlang der Reptations-Röhre erfolgen, um Energie zu dissipieren. Es folgt eine Verschiebung der Degradation zu geringeren Temperaturen bei 425 °C und der Abspaltung von ungesättigten Nitrilen des Monomers und Dimers. Zusätzlich könnten durch die Verschlaufungen Verzweigungen und Vernetzungen durch die Bildung höherwertiger Amine, Amide oder Imine während der thermischen Degradation begünstigt werden, die aufgrund der hohen Aktivierungsenergie erst bei 475 °C zersetzen.

Zusammenfassung:

Wärmebehandlungen mit $T_{WBH} < T_m$ zeigen, dass eine verringerte Kristallinität die T_G zu geringeren Temperaturen verschiebt. Dazu könnten in den amorphen Bereichen lokal hohe Dichten an Verschlaufungen der Makromoleküle entstehen. Diese Verschlaufungen verweilen in der Schmelze und führen bei erneuter Kristallisation zu höheren Abständen zwischen den Lamellen des Sphärolithen. Beim Laser-Sintern könnte das geringe Zeitintervall auf hohen Temperaturen dazu führen, dass amorphe Bereiche nicht die nötige Viskosität ausbilden wie kristalline Bereiche mit scharfem Schmelzpunkt. Die Ordnungszustände könnten unmittelbar nach Aufschmelzen zum Abgleiten der Makromoleküle führen und die Viskosität der Schmelze rasch herabsetzen. Die hohe Entropie in amorphen Bereichen könnte während des Laser-Sinterns das Abgleiten und rasche Ändern der Viskosität hindern. Durch weiteres Erhitzen werden die Polymere in einem mehrstufigen Mechanismus zersetzt. Bei $T_{WBH} < T_m$ wird der Zersetzungsbeginn durch eine schlechtere Energiedissipation zu geringeren Temperaturen verschoben. Außerdem steigt die Intensität der zweiten Abbaustufen ($T_{p,z} \approx 475$ °C) durch die Bildung von Verzweigungen und Vernetzungen während der Degradation. Spaltprodukte der thermischen Zersetzungen sind primär ungesättigte Nitrile des Monomers und Dimers.

3.4 Prozessorientierte Analytik – Rückschlüsse auf die Bauteil- und Prozessqualität bei Einsatz von Rezyklat

3.4.1 Potentiale und Risiken von Rezyklatmischungen mit Neupulver

Die thermische Vorgeschichte und die damit verbundenen Materialeigenschaften, wie Kristallinität oder Schmelztemperatur, tragen sowohl bei Pulvern im Neuzustand als auch nach Wärmebehandlung (z.B. überschüssiges Pulver bei Fertigungsende = Rezyklat) zur Verarbeitungs- und Bauteilqualität bei. In der Prozessführung wird zwecks Wirtschaftlichkeit eine Mischung aus Rezyklat und Neupulver mit einem Neupulveranteil von 50 % bis 60 % eingesetzt. Kenntnisse über den Einfluss der Auffrischrate auf das thermische Eigenschaftsprofil sind zur Optimierung des Fertigungsprozesses notwendig und werden folgend mittels thermischer Analyse erhalten. Dazu werden Pulvermischungen mit verschiedenen Neupulveranteilen in einem Taumelmischer angesetzt und homogenisiert.

Nähere Informationen über die Mischparameter können dem Instrumentalteil, Kapitel 5, entnommen werden. Abbildung 64 zeigt die Beschaffenheit von Schmelzfilmen aus identischen Erstarrungsbedingungen. Zusätzlich ist die Häufigkeit von Gaseinschlüssen schematisch dargestellt.

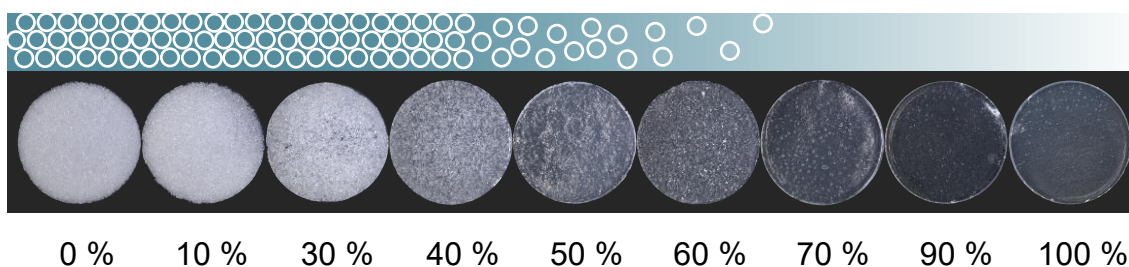


Abbildung 64: Vergleich zwischen DSC-Schmelzfilmen aus Pulvermischungen mit verschiedenen Anteilen an Neupulver von 0 – 100 %. Aufheizung und Abkühlung erfolgten mit 10 K min^{-1}

Wärmebehandeltes Pulver (180°C für 8 h bei N_2 -Atmosphäre) bildet einen weißen und porösen Film. Neupulver zeigt hingegen einen transparenten Film ohne jegliche Gaseinschlüsse. Wie bereits in Kapitel 3.2 diskutiert, wirkt die hohe Viskosität der Schmelze der Entgasung des Films entgegen. Neupulveranteile von bis zu 40 % haben keinerlei Einfluss auf die Beschaffenheit des Polymerfilms. Erst ab 50 % sinkt die Anzahl an Gaseinschlüssen kontinuierlich.

Der Film ist transparent und erscheint durch die Rayleigh-Streuung an verbleibenden Partikeln bläulich. Die kalorimetrischen Daten beim Aufschmelzen der Pulvermischungen sind in Abbildung 65 aufgeführt.

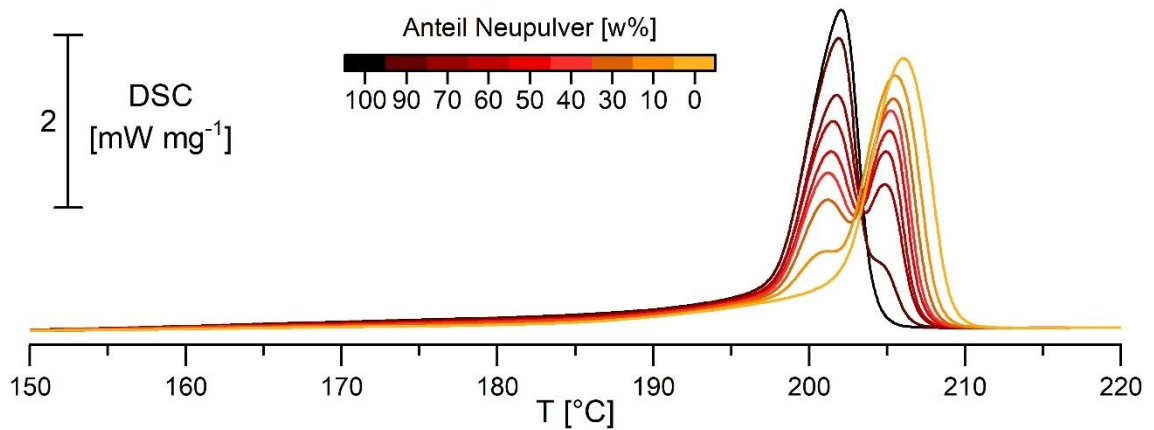


Abbildung 65: DSC Thermogramm bei Aufschmelzen der Pulvermischungen aus Neupulver und wärmebehandeltem Pulver bei 180 $^{\circ}\text{C}$ für 8 h in N_2 -Atmosphäre mit verschiedenen Neupulveranteilen von 0 – 100 %.

Beide Pulver bilden in der Mischung je einen eigenständigen Schmelzpeak, der auch bei sehr geringem Anteil noch als Schulter zu erkennen ist. Die Lage des Peaks des Neupulvers bleibt stets unverändert bei einer Temperatur von 202 $^{\circ}\text{C}$. Der Peak des wärmebehandelten Pulvers wird mit zunehmender Auffrischung durch die Schmelze des Neupulvers nur teilweise beeinflusst und zu etwas geringeren Temperaturen verschoben. Die Verschiebung liegt dabei zwischen 206 $^{\circ}\text{C}$ und 204 $^{\circ}\text{C}$. Auch bei Betrachtung der benötigten Schmelzwärme wird eine lineare Beziehung detektiert, siehe Abbildung 66. Die erzwungene Polymorphie erweitert zudem den Schmelzbereich deutlich.

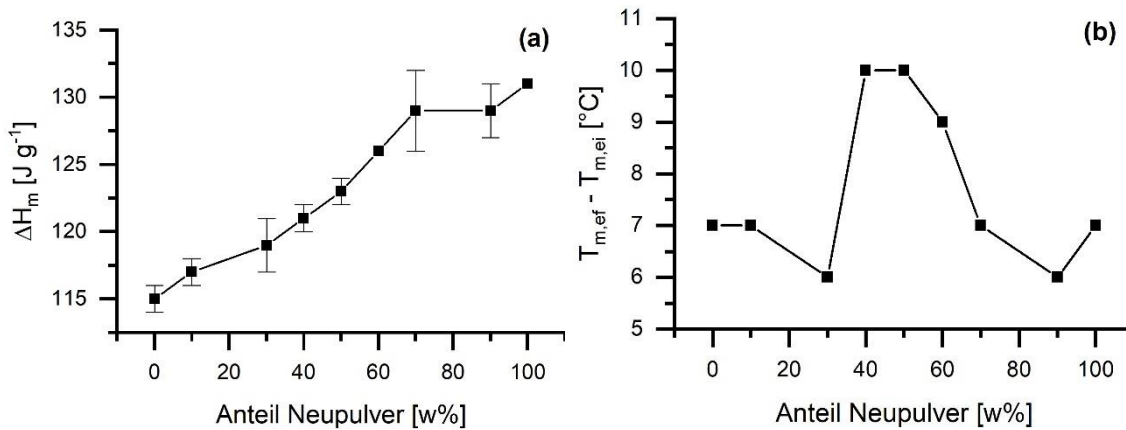


Abbildung 66: Verlauf der a) Schmelzenthalpie ΔH_m und der b) Breite (Differenz aus extrapoliertem Peak-Ende $T_{m,ef}$ und Peak-Anfang $T_{m,ei}$) des Schmelzbereichs in Abhängigkeit des Anteils von Neupulver in einer Pulvermischung aus Neu- und wärmebehandeltem Pulver.

Nach vollständigem Aufschmelzen beider Fraktionen erstarrt die Polymermischung bei konstanter Abkühlrate von 10 K min⁻¹ in einem uniformen Kristallisationsvorgang. Der Kurvenverlauf ist in Abbildung 67 dargestellt.

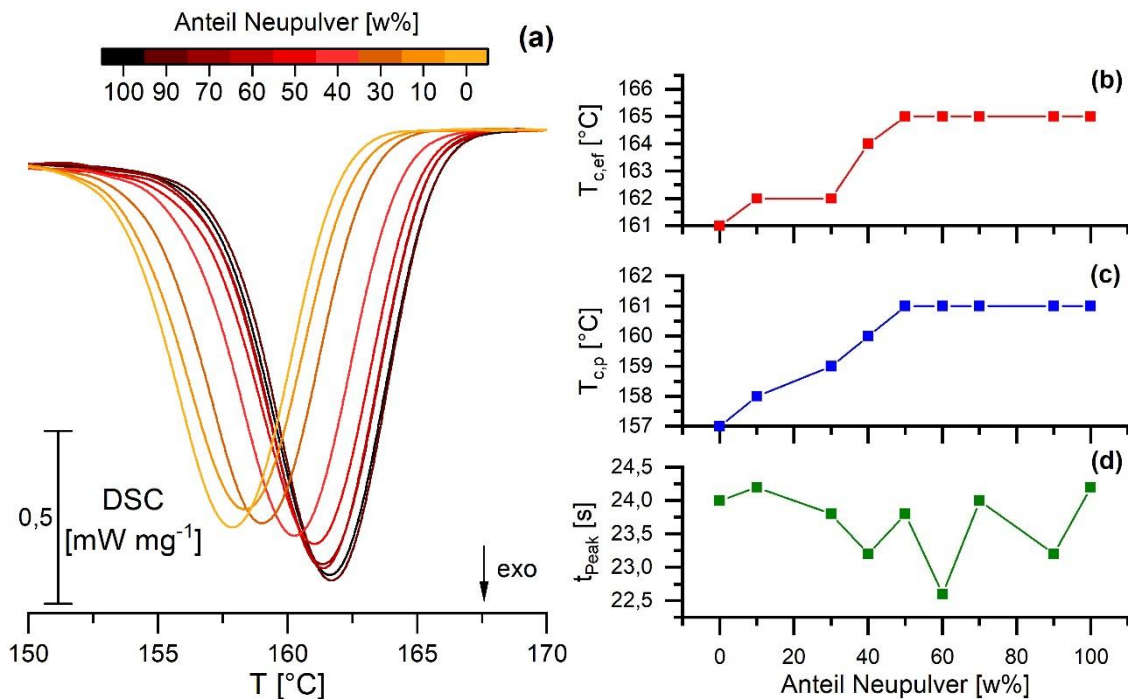


Abbildung 67: Darstellung des a) Kristallisationsverlaufs und Abhängigkeit der Kenngrößen b) Kristallisationsbeginn $T_{c,ef}$, c) Kristallisationspeaktemperatur T_c und d) Peakzeit t_{Peak} aus Differenz von (c)-(b) von Pulvermischungen aus Neu- und wärmebehandeltem Pulver.

Ein Neupulveranteil von $> 30\%$ führt zu einem starken Anstieg der Kristallisationstemperaturen der Pulvermischungen. Die Peakzeit t_{Peak} bleibt über alle Mischungen konstant. Die Polymerketten beider Pulver vermischen sich homogen zu einer amorphen Schmelze. Bei Abkühlung können die gebildeten Nukleationskeime mit geringerem Energiebedarf zur kritischen Größe heranwachsen und Kristallitwachstum induzieren. Ein erneutes Aufschmelzen unter definierten Bedingungen erlaubt Rückschlüsse auf die Morphologie des kristallinen Bereichs, siehe Abbildung 68.

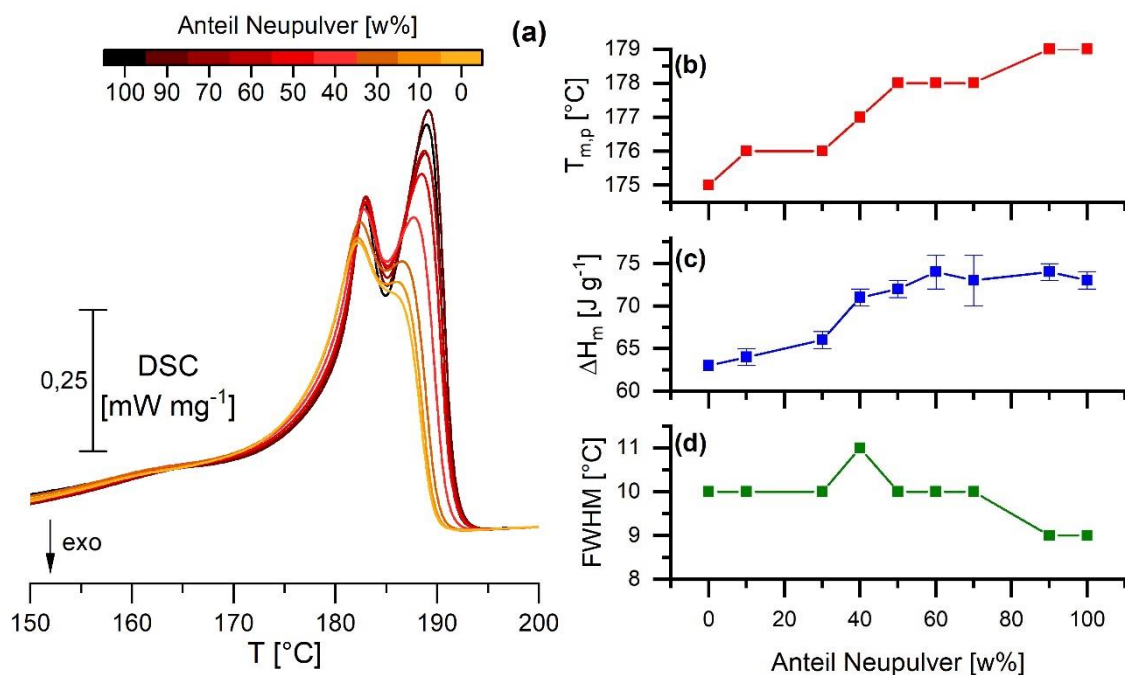


Abbildung 68: Darstellung des a) Schmelzverlaufs und Abhängigkeit der Kenngrößen b) Schmelzpeaktemperatur $T_{m,p}$, c) Schmelzenthalpie ΔH_m und d) Halbwertsbreite FWHM von Pulvermischungen aus Neu- und wärmebehandeltem Pulver.

Mit zunehmendem Neupulveranteil wird eine Polymorphie im Material aufgebaut. Die Schmelzenthalpie und Kristallinität nehmen ab einem Neupulveranteil von über 40 % verstärkt zu und erreichen bei ca. 60 % den Wert des reinen Neupulvers. Die Halbwertsbreite des gesamten Peaks nimmt ab 40 % Neupulveranteil linear ab. Die Intensität des ersten Peaks stagniert ab einem Anteil von 50 % Neupulver, wohingegen der zweite Peak stetig an Intensität gewinnt. Die steigende $T_{m,p}$ deutet zum einen auf Kristallite mit weniger Defekten hin. Zum anderen besteht die Möglichkeit zur Rekristallisation während des Schmelzvorgangs. Aus den kalorimetrischen Untersuchungen geht

zusammenfassend hervor, dass die Pulvermischungen erst in flüssiger Phase einheitliche Eigenschaften bezüglich des Schmelz- und Kristallisationsvorgangs bilden. Ab einem Neupulveranteil von > 50 % zeigt die Pulvermischung ähnliche Eigenschaften wie das reine Neupulver.

Das thermogravimetrisch bestimmte Zersetzungsverhalten unter Stickstoffatmosphäre bis 500 °C ist in Abbildung 69 dargestellt.

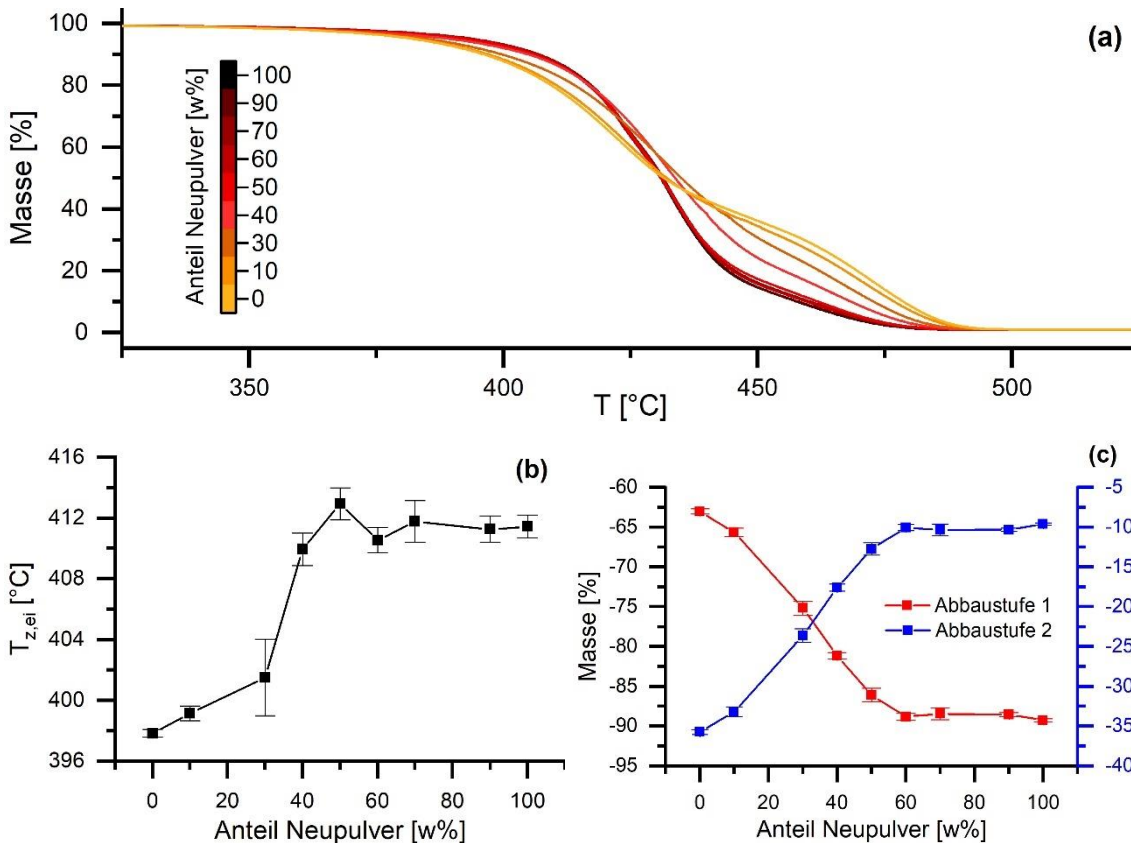


Abbildung 69: Darstellung des a) thermischen Zersetzungsverlaufs und Abhängigkeit der Kenngrößen b) extrapolierter Zersetzungsbeginn $T_{z,ei}$, c) Anteil der beiden Zersetzungsstufen von Pulvermischungen aus Neu- und wärmebehandeltem Pulver.

Beide Pulver in Reinform können eindeutig anhand der Anteile der Degradationsstufen sowie an dem Zersetzungsbeginn $T_{z,ei}$ identifiziert werden. Zwischen den beiden Zuständen liegen Pulvermischungen mit steigendem Neupulveranteil. Ab einem Neupulveranteil von 60 % gleicht das Degradationsverhalten der Mischung dem des Neupulvers. Wie bereits in Kapitel 3.3. diskutiert, nimmt die Bildung von Verzweigungen bzw. Vernetzungen durch das Neumaterial in der Pulvermischung stark ab.

Die in der DSC hergestellten Schmelzfilme wurden zudem mittels DTMA am Glasübergangsbereich untersucht. Daraus sind Glasübergangstemperatur T_G bei 0,1 Hz und die dazugehörige Aktivierungsenergie E_A über einen Frequenzbereich von 0,01 Hz bis 1 Hz durch den Arrhenius-Ansatz ermittelt worden. Abbildung 70 gibt die Ergebnisse graphisch wieder. T_G und E_A nehmen durch die höhere Kristallinität kontinuierlich und linear zu.

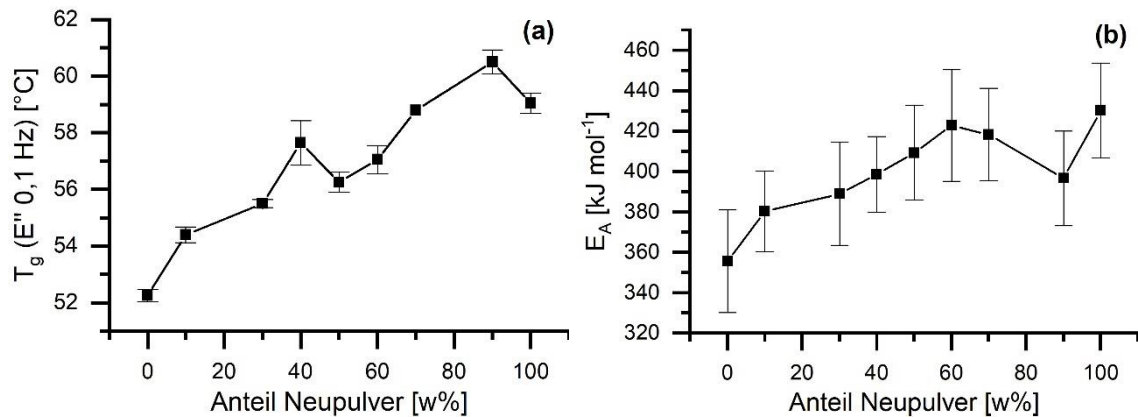


Abbildung 70: Auftragung der a) Glasübergangstemperatur T_G bei 0,1 Hz und der b) Aktivierungsenergie E_A für Pulvermischungen aus Neupulver und wärmebehandeltem Pulver bei 180 °C für 8 h in N₂-Atmosphäre.

Zusammenfassend zeigen Ergebnisse der thermischen Analyse von verschiedenen Mischpulverzuständen, dass erst nach dem Schmelzvorgang ein gemeinsames Eigenschaftsprofil ausgebildet wird. Temperaturen oberhalb des Schmelzbereichs bewirken eine Durchmischung der Makromoleküle, die bei Neupulveranteilen zwischen 100 % und 60 % den Neupulverzustand aufrechterhalten kann. Industriell werden aus Effizienzgründen im Laser-Sinterverfahren Mischpulver mit Neupulveranteilen von 50 % bis 60 % eingesetzt. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass es dabei zu einem besonders breiten Temperaturfenster im ersten Schmelzvorgang des Pulvers kommt und so die Verarbeitung erschwert. Der Polymerverbund im geschmolzenen Zustand und die damit verbundenen Eigenschaften nach einer Erstarrung liegen jedoch auf einem Niveau, welches mit Neupulver vergleichbar ist. Bei geringeren Neupulveranteilen nehmen die thermischen Kenngrößen stark ab und könnten die Verarbeitung und Bauteilqualität zusätzlich beeinträchtigen.

3.4.2 Alternative Aufbereitung von Rezyklat

Die Aufbereitung von Rezyklat kann grundsätzlich Pulvermischungen oder Hydrolyse erfolgen. Während der Hydrolyse wird das Pulver erneut einer Wasserdampfbehandlung unterzogen, sodass mittlere Molmasse und Polydispersität den Ausgangszustand von Neupulver erreichen. Das Verfahren ist jedoch operativ, durch die Notwendigkeit eines Autoklavens, kostenintensiv und instrumentell aufwendig. Eine neue Technik zur Wiederverwendung des Rezyklats stellt die Zugabe des niedermolekularen Monomers 11-Aminoundecansäure (AUA) dar. Rezyklat und AUA liegen pulverförmig vor und konnten mittels Taumelmischer homogen vermischt werden. Abbildung 71 zeigt DSC-Schmelzfilme nach einer kontrollierten Abkühlung mit einem Zusatz von 0 w% bis 20 w% AUA. Zusätzlich ist die Häufigkeit von Gaseinschlüssen schematisch dargestellt.

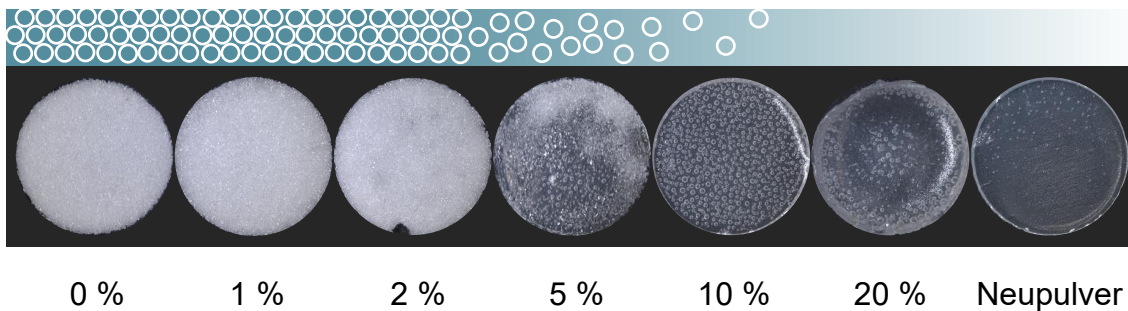


Abbildung 71: Vergleich zwischen DSC-Schmelzfilmen aus Pulvermischungen mit verschiedenen Anteilen an AUA von 0 – 20 %. Aufheizung und Abkühlung erfolgten mit 10 K min^{-1}

Der Zusatz von verschiedenen Gewichtsanteilen AUA zum wärmebehandelten Pulver beeinflusst die Beschaffenheit des Schmelzfilms. Ab ca. 5 w% nimmt die Transparenz des Schmelzfilms zu und die Dichte an Gaseinschlüssen sinkt. Ab 10 w% ist der Film vollständig transparent und Gaseinschlüsse sind bei 20 w% nur marginal erkennbar. Abbildung 72 spiegelt das kalorimetrische Aufschmelzverhalten der Pulvermischungen wider.

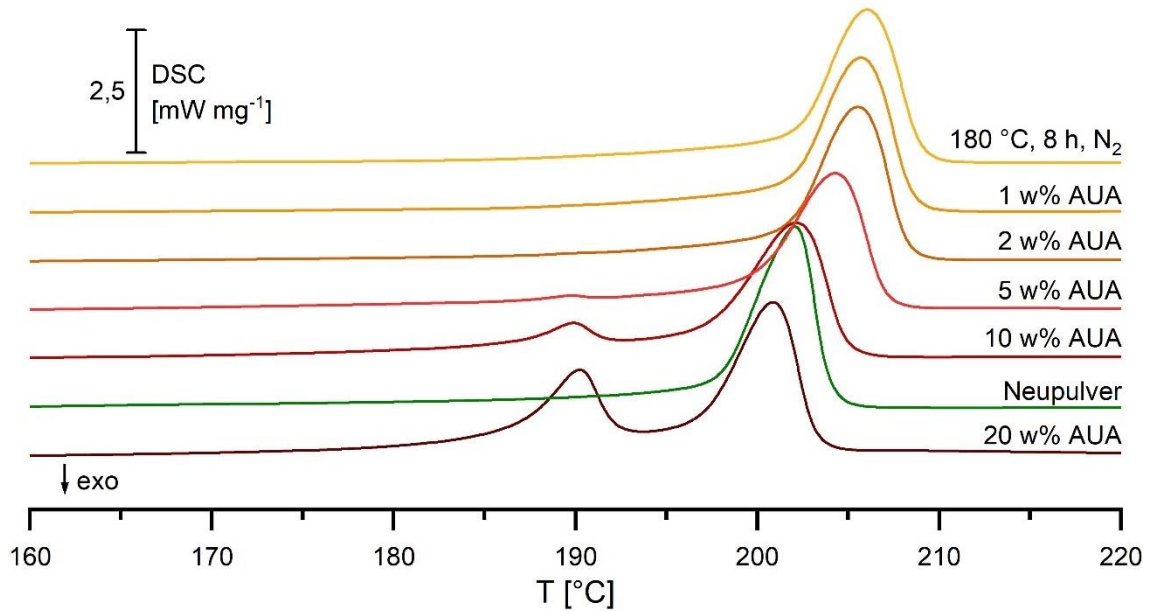


Abbildung 72: DSC Thermogramme im Aufschmelzbereich der Pulvermischungen aus wärmebehandeltem Pulver (180 °C, 8 h, N₂-Atmosphäre) mit unterschiedlichem Anteil an AUA. Die Messkurve des Neupulvers ist durch die grüne Kurve vergleichend eingezeichnet.

Das AUA ist ab einer Zugabe ab 5 w% zum PA11 durch einen weiteren Schmelzpeak bei 190 °C zu erkennen. In Reinform polymerisiert AUA unmittelbar nach dem Schmelzvorgang, siehe Abbildung 18. Der Schmelzprozess von PA11 wird mit zunehmendem Anteil an AUA zu geringeren Temperaturen verschoben. Eine 10 w%-ige Zugabe von AUA senkt die Schmelztemperatur auf den Ausgangszustand des Neupulvers. In diesem Zusammenhang sind $T_{p,m}$ und ΔH_m gegen den zugeführten AUA-Anteil in Abbildung 73 aufgeführt. Reines NP ist über eine Referenzlinie eingezeichnet.

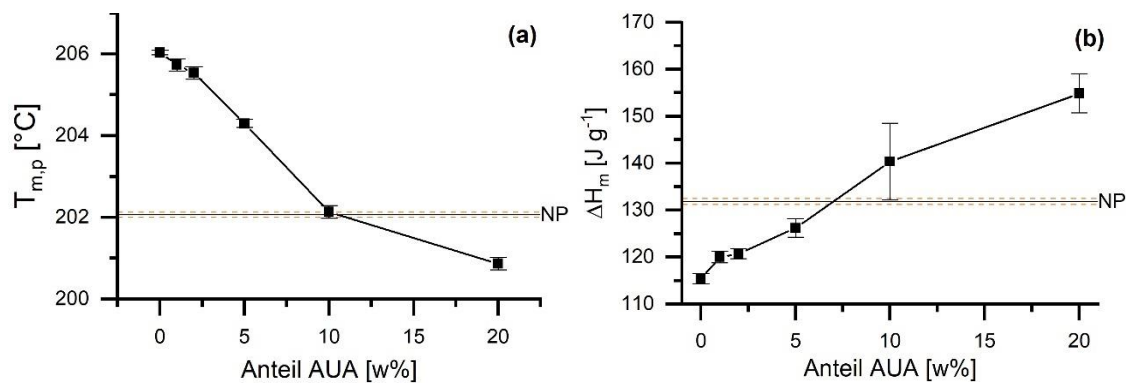


Abbildung 73: Auftragung von a) Schmelztemperatur $T_{p,m}$ und b) Schmelzenthalpie ΔH_m als Funktion des zugeführten Anteils an AUA.

$T_{p,m}$ und ΔH_m entwickeln sich gegenüber dem Monomergehalt linear. Zwischen 5 w% und 10 w% überschneiden sich die Eigenschaften des Neupulvers mit der jeweiligen Pulvermischung. Im Gegensatz zu Pulvermischungen mit Neupulver, können bei der vorgestellten Methode auch Schmelztemperaturen unterhalb und Schmelzwärmen oberhalb der Werte eines Neupulvers erreicht werden. AUA ist als Mischungspartner hochkristallin und schmilzt bei geringeren Temperaturen. Die Wechselwirkungen zwischen AUA und PA11 könnten auf Lösungseffekte nach Schmelzen des AUA zurückzuführen sein. Eine Erniedrigung der Umwandlungsenthalpie ist jedoch nur bedingt zu beobachten, da die Polymerisation und auch der Schmelzprozess von AUA den Schmelzpeak des PA11 überlagern. Des Weiteren ist nicht auszuschließen, dass durch die umgebende Schmelze des AUA die eingebrachte Wärme homogener in die Pulverpartikel des Rezyklat-Pulvers transportiert wird. Hohlräume und Poren werden durch das geschmolzene AUA geschlossen und verdrängen die darin befindlichen Gase. Eine direkte Polymerisation in die Makromoleküle des PA11 Pulvers ist ebenfalls möglich. Abbildung 74 verdeutlicht den Kristallisationsverlauf während der Abkühlung aus einer amorphen Schmelze bei 230 °C und die damit verbundenen Peaktemperaturen $T_{p,c}$ in Abhängigkeit vom zugesetzten AUA.

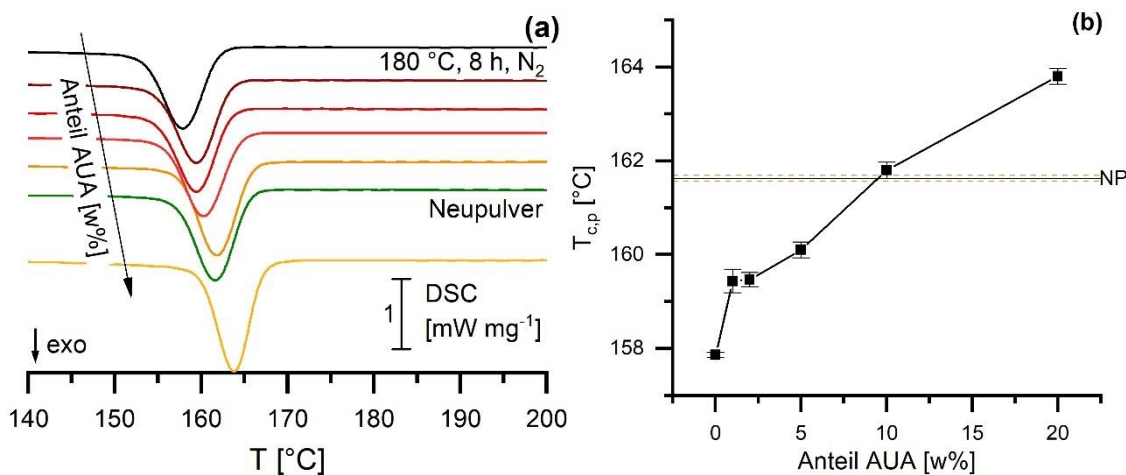


Abbildung 74: a) Darstellung des Kristallisationsverlaufs aus einer Abkühlung mit 10 K min⁻¹ von 230 °C und b) der daraus erhaltenen Peaktemperaturen $T_{c,p}$ in Abhängigkeit vom zugeführten AUA. Als Referenzlinie wurde die $T_{c,p}$ von Neupulver eingezeichnet. Die Messkurve des Neupulvers ist als grüne Kurve vergleichend eingezeichnet.

Die Thermogramme zeigen einen einheitlichen Kurvenverlauf im Bereich der Kristallisation. Mit steigendem Anteil an AUA nimmt auch die $T_{c,p}$ zu. Bereits geringe Mengen von 1 w% AUA haben einen starken Einfluss auf die $T_{c,p}$. Ein AUA-Anteil von 10 w% hebt die Kristallisationstemperatur auf die des Neupulvers an. 20 w% AUA führen zu einer weiteren Erhöhung und zeitgleich zu einer Verringerung der Kristallisationszeit. Aufgrund des einheitlichen Kristallisationsverlaufs kann auf eine Polymerisation beider Stoffe geschlossen werden. Die Bindung an die Kettenenden der bereits vorliegenden Makromoleküle ist möglich, aber thermodynamisch ungünstig, da Polykondensationsreaktionen des AB-Typs stets nach einem Stufenwachstum erfolgen [115]. Die Polymere des AUA bilden demnach eine zweite PA11-Fraktion aus, die vollständig mit dem ursprünglichen PA11 des Rezyklats mischbar ist.

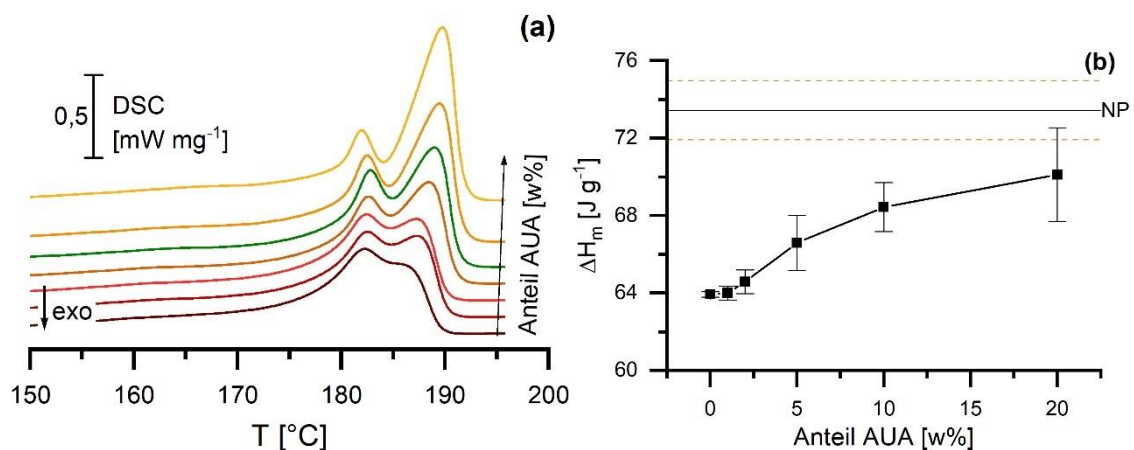


Abbildung 75: DSC Thermogramme im Aufschmelzbereich der kristallisierten Pulvermischungen aus wärmebehandeltem Pulver (180 °C, 8 h, N₂-Atmosphäre) mit unterschiedlichem Anteil an AUA. Die Messkurve des Neupulvers ist durch die grüne Kurve vergleichend eingezeichnet.

Aus der zweiten Aufheizung können Informationen über die vorliegende Morphologie der erstarrten Polymermischung erhalten werden, siehe Abbildung 75. Mit steigendem AUA-Anteil schmelzen die Kristallite mit einer ausgeprägten Polymorphie und höherer Schmelzenthalpie ΔH_m . Bei zunehmender Wärmebehandlung von PA11 konnte in Kapitel 3.2.1 ein rückläufiges Verhalten des doppelten Schmelzpeaks charakterisiert werden. Aus der Abkühlung wird eine kinetisch bestimmte Kristallitphase (= vorderer Peak der Polymorphie) ausgebildet, die dann während des Aufschmelzens rekristallisiert

und einen zweiten Schmelzpeak ausbildet. Die Intensität des zweiten Schmelzpeaks wird mit steigendem AUA-Anteil größer und dominiert das Schmelzverhalten ab ca. 5 w% AUA im Stoffgemisch. Bis zu einem Anteil von 20 w% bleibt der vordere Schmelzpeak in seiner Intensität konstant. Daraus ableitend erhöht AUA die Molekularbeweglichkeit der Polymere im Stoffgemisch.

Zusätzlich zu kalorimetrischen Analysen wurde ebenfalls die thermische Degradation des Stoffgemischs aus Rezyklat und AUA charakterisiert. Besonders die Bildung von Verzweigungen und Vernetzungen während der Zersetzung ist von der Makrokonformation abhängig, siehe Kapitel 3.3. Abbildung 76 zeigt den Masseverlust im Temperaturbereich des Schmelz- und Zersetzungsvorgangs.

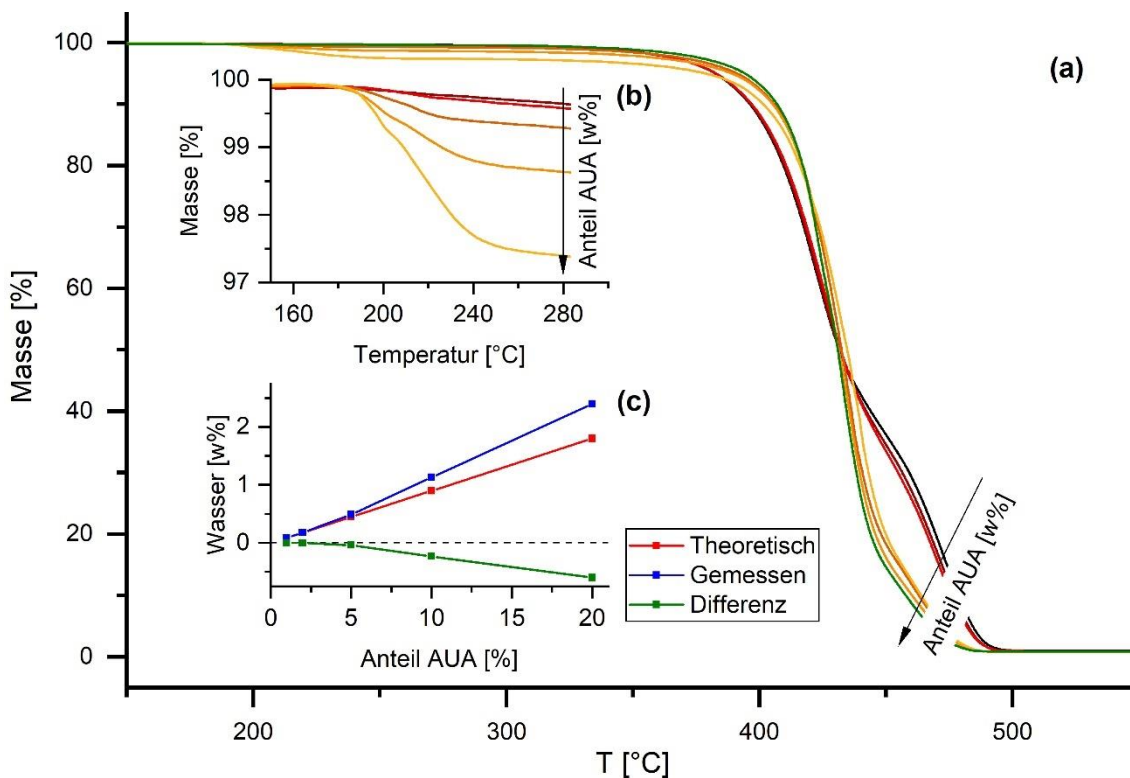


Abbildung 76: TGA Kurven über eine Temperaturspanne von 25 °C bis 600 °C von wärmebehandeltem Pulver (180 °C für 8 h in N₂-Atmosphäre) mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an AUA. a) Gesamtdarstellung, b) Schmelzbereich, c) Masseverlust durch Freisetzung von Wassermolekülen des AUA. Das Zersetzungsverhalten von Neupulver ist grün dargestellt.

Während des Schmelzens entweichen in Abhängigkeit vom AUA-Anteil bis zu 2,4 % Wasser dem Stoffgemisch, siehe Abbildung 76 c). Bei einer vollständigen Umsetzung von AUA zu PA11 kann theoretisch ein Masseverlust von 1,8 % erreicht werden. Ab einem Anteil von 5 w % AUA zum PA11 entweicht mehr Wasser als durch die Zugabe von AUA möglich ist, woraus geschlossen werden kann, dass AUA Wechselwirkungen mit dem vorliegenden PA11 eingeht und dabei die Polykondensation des Polymers im Rezyklat fördert. In Abbildung 76 b) ist ebenfalls bei ca. 220 °C eine zusätzliche Stufe erkennbar, die auf einen weiteren Prozess aus einer Interaktion zwischen AUA und PA11 hindeuten könnte. Auch die thermische Degradation wird durch die Zugabe von AUA beeinflusst. Ab 5 w% AUA wechselt das Degradationsverhalten sprunghaft und ist mit dem Verhalten eines Neupulvers vergleichbar, siehe vergleichend Abbildung 77.

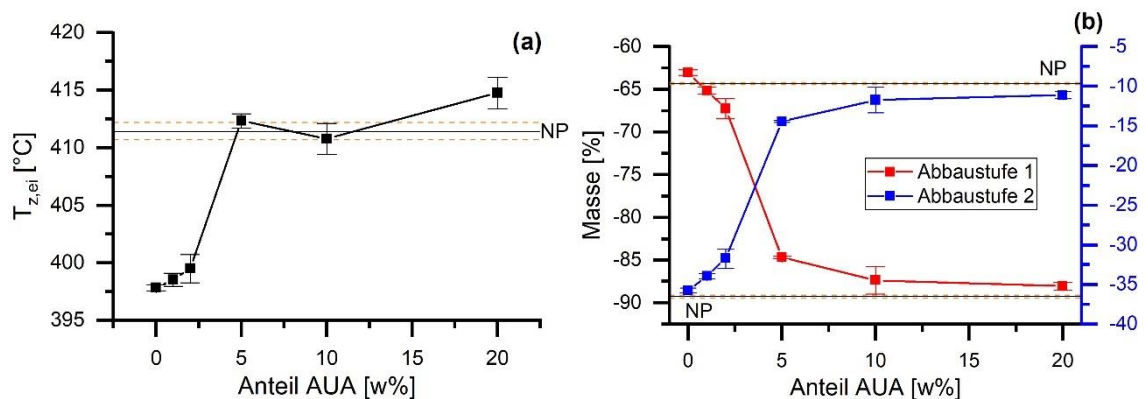


Abbildung 77: Auftragung der a) Temperatur des Zersetzungsbeginns $T_{z,ei}$ und der b) Massenverluste über die beiden Zersetzungsstufen in Abhängigkeit des Anteils an AUA im Stoffgemisch mit wärmebehandeltem (180 °C, 8 h, N₂-Atmosphäre) PA11-Pulver.

PA11 und AUA lassen sich hinsichtlich ihrer Reaktivität mittels HS-KFT analysieren (siehe Kapitel 3.1). In diesem Zuge sollen auch Mischungen aus wärmebehandeltem Pulver und AUA betrachtet werden. Abbildung 78 stellt den Drift über den Temperaturbereich von 50 °C bis 250 °C dar. Titrationen von Neupulver (vorderste Messkurve in Abbildung 78) zeigten, dass bei 180 °C durch Freisetzung von gebundenem Wasser innerhalb des amorphen Bereichs sowie bei 209 °C aus Kondensationsreaktionen, z.B. von Polymerisation von Monomermolekülen, Peaks in der Drift-Kurve entstehen. Um diesen Effekt zu bestätigen, sind die Drift-Werte bei 209 °C in der yz-Ebene aufgetragen und mit

einer linearen Regression versehen. Die Messpunkte korrelieren sehr gut zur linearen Anpassung und stimmen mit den zugeführten Mengen von AUA überein. Daraus kann geschlossen werden, dass der Peak bei 209 °C dem Reaktionswasser des Monomers zuzuordnen ist. Aufgrund der Wärmebehandlung ist kein Peak bei 180 °C zu erkennen. Ab einem AUA-Anteil von 5 w% ist bei ca. 240 °C ein weiterer Peak zu erkennen, der ggf. auf Polykondensationen des Polymers zurückzuführen ist. Dies steht in Übereinstimmung mit den Befunden der thermogravimetrischen Analyse, die einen zusätzlichen Masseverlust im Bereich von 200 °C – 250 °C zeigen und so auf eine Förderung der Polykondensation des Polymers des Rezyklats hindeuten.

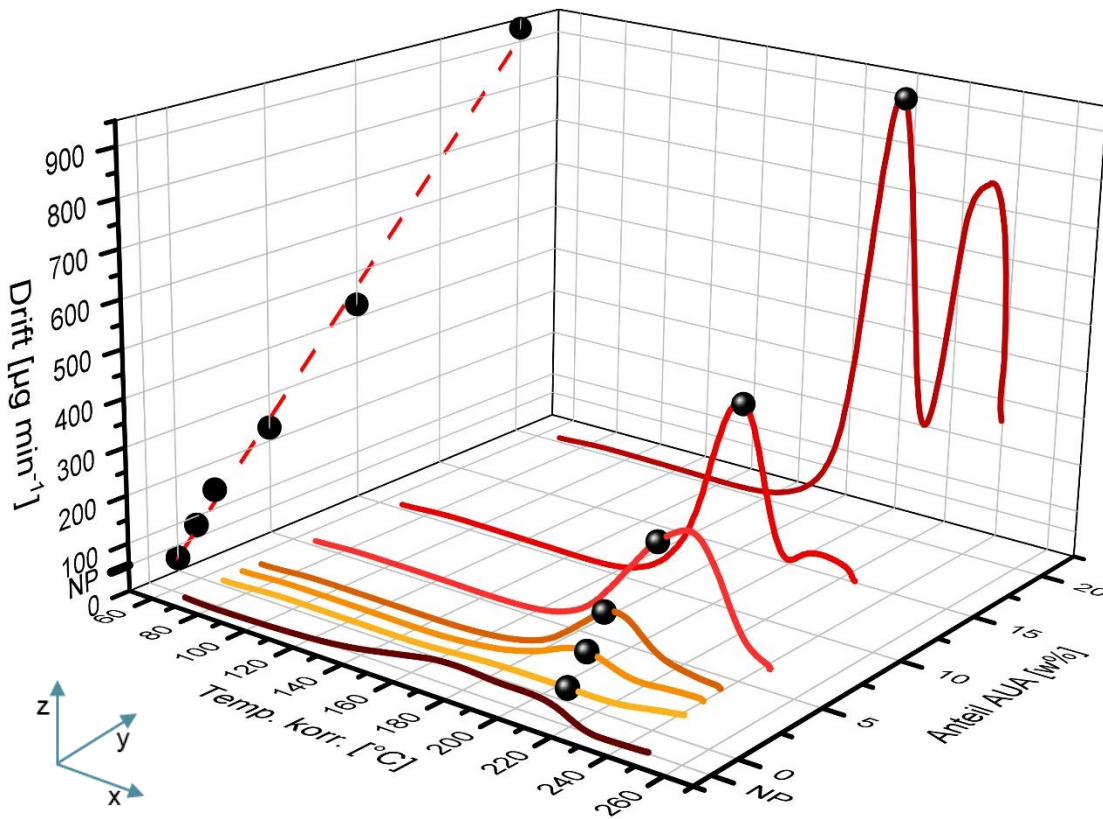


Abbildung 78: Darstellung der Drift-Messkurven nach HS-KFT von Pulvermischungen aus wärmebehandeltem (180 °C, 8 h, N₂-Atmosphäre) Pulver und AUA. Das Titrationsmaximum von AUA liegt bei 209 °C und wurde in allen Messungen gekennzeichnet. Die zugehörigen Drift-Werte sind in der yz-Ebene mit einer linearen Regression hervorgehoben.

Aus den Ergebnissen der thermischen Analyse an Pulvermischungen aus wärmebehandeltem Pulver (180 °C, 8 h, N₂-Atmosphäre) gilt, dass durch den Zusatz von 5 w% bis 10 w% AUA ebenfalls wie bei Aufbereitung mit Neupulver

die thermischen Eigenschaften dem Neuzustand angepasst werden können. Mit dem Schmelzprozess von AUA wird die Schmelztemperatur des Rezyklats herabgesetzt. Es ist davon auszugehen, dass AUA hauptsächlich mit sich selbst oder mit den freistehenden Endgruppen des PA11 reagieren kann. Im geschmolzenen Zustand wird ein Polymerverbund erhalten, der Kristallisation und Morphologie der Kristallite positiv beeinflusst. Bei industrieller Verwendung der vorgestellten Methode ist darauf zu achten, dass der Schmelzpunkt des Monomers im Bereich der Baukammertemperatur liegt und somit die Applikation des Pulvers und die Wärmeaufnahme des Pulvers beeinflusst. Außerdem kann bei langen Prozesszeiten das PA11-Pulver durch den geschmolzenen Anteil des AUAs koagulieren. Bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes sind zudem Sublimationen des Monomers zu erwarten, die ggf. zu Resublimaten an „Cold-Spots“ in der Baukammer führen. Außerdem ist das zugeführte Monomer ein Reinstoff und somit nicht mit Stabilisatoren und weiteren Additiven versetzt. Es ist nicht vor thermo-oxidativer Degradation geschützt. Die vorgestellte Methode bietet innovative Lösungsvorschläge für das Recycling von überschüssigem Pulver des Laser-Sinterns an. Eine Zugabe von AUA in einem einstelligen Prozentbereich verbessert die thermischen Eigenschaften des Rezyklats signifikant und führt dabei zu einer deutlich höheren Rückführungsrate im Laser-Sintern. Kombinationen aus einer Aufbereitung des Pulvers mit Neupulver und AUA könnte zu zusätzlichen Vorteilen führen.

3.4.3 Korrelationen zu den mechanischen Eigenschaften von laser-gesinterten PA11 Bauteilen

Die Orientierung von Makromolekülen beeinflusst makroskopisch die mechanischen Eigenschaften von gefertigten Kunststoffbauteilen. Dazu wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit mit Scherer et al. [106] gesinterte Zugstäbe aus PA11, die unter identischen Bedingungen (z.B. Pulvermaterial, Sintermaschine, Sinterparameter) hergestellt wurden, mittels GPC und DSC untersucht. Es wurden Korrelationen zwischen Bruchdehnung und der Polydispersität sowie Kristallisationstemperatur festgestellt.

Ein unzureichendes Bruchverhalten kann bei lasergesinterten Bauteilen verschiedene Ursachen haben. Dazu zählen beispielsweise externe oder interne Kontaminationen, wie Brown- und Black-Spots als Bruchauslöser. Bauteile aus

PA11 sollen eine hohe Duktilität mit Bruchdehnungen ϵ_B von ca. 30 % aufweisen. Zur Untersuchung standen Zugstäbe mit ϵ_B zwischen 9,6 % und 39 %, die keine Kontaminationen in der Bruchfläche zeigten, zur Verfügung. Eine Übersicht über die Positionen der Zugstäbe im Bauraum ist dem Anhang 6.3 zu entnehmen. Das Bruchverhalten der Zugstäbe erstreckt sich von spröde bis duktil über verschiedene Mischformen, siehe Abbildung 79.

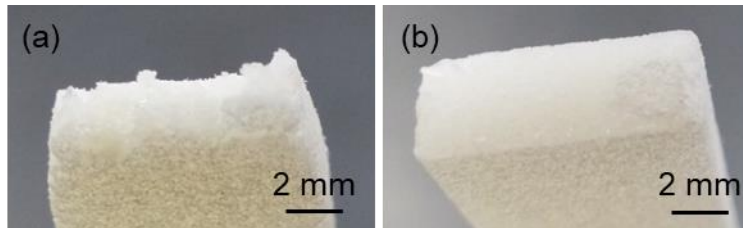


Abbildung 79: Lichtbild-Aufnahmen duktiler (a) und teilweise duktiler (b) Bruchflächen von gesinterten PA11 Zugstäben.

Scherer studierte die Molekulargewichtsverteilung der Zugproben, bei denen Korrelationen zwischen Bruchdehnung und Polydispersität P abgeleitet wurden. Eine Abhängigkeit der mittleren Molmasse konnte nicht bestätigt werden. Zusätzlich sind durch den Gyrationradius, ähnlich dem Neupulver, zwei Formfaktoren für PA11 bei Zugstäben mit sprödem Bruchverhalten festgestellt worden. Es wurde postuliert, dass hohe Anteile an Neupulver ohne vollständige Koaleszenz und Durchmischung der Polymermatrix zu schlechten mechanischen Eigenschaften führen können [106]. Ergänzend wurden im Rahmen dieser Arbeit kalorimetrische Analysen an den Zugproben durchgeführt. Abbildung 81 zeigt exemplarisch die Thermogramme von zwei Zugproben.

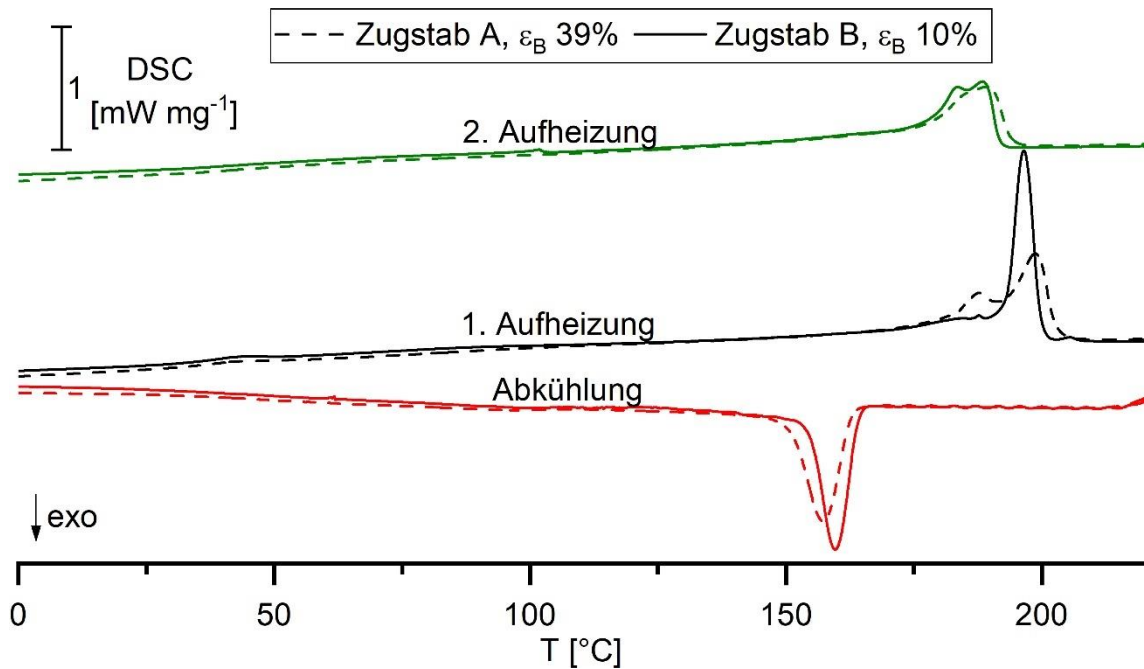


Abbildung 80: Thermogramme von Zugproben A) 39 % und B) 10 %. Die Aufheizrate beträgt 10 K min^{-1} . Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Kurven entlang der y-Achse verschoben.

Während der ersten Aufheizung entwickelt Zugstab A eine breite Polymorphie mit $T_{m,p}$ bei $187,8 \text{ °C}$ und $198,8 \text{ °C}$. Zugstab B hingegen bildet beim Aufschmelzen einen scharfen Schmelzpeak mit $T_{m,p} = 193,2 \text{ °C}$ und breiter Schulter bei $184,7 \text{ °C}$ ab. Zusätzlich ist ein weiterer Peak bei $203,1 \text{ °C}$ erkennbar, der auf nicht-aufgeschmolzene Partikel hinweist. Der schmale Schmelzbereich von Probe B deutet zudem auf eine einheitliche Kristallitgrößenverteilung hin. Die Kristallinität α der beiden Zugstäbe ist mit 34 % für A und 39 % für B stark verschieden. Hocker et al. [56] studierten für PA11 das mechanische Bruchverhalten in Abhängigkeit von der Kristallinität. Dabei wurde eine kritische Kristallinität α_{krit} für die Versprödung von PA11 mit 67 J g^{-1} bzw. 35,4 % ($\Delta H_{m,100} = 189,05 \text{ J g}^{-1}$ [62]) formuliert. Der Vergleich der Kristallinität von Zugstab A und B ist im Einklang mit den Arbeiten von Hocker et al., da auch hier für Zugstab B ein sprödes Bruchverhalten beobachtet wird. Hocker et al. führten hauptsächlich die Versprödung auf die Degradation von PA11 zurück. Polymerketten mit geringer Molmasse lagern sich bei Temper- und Kristallisationsvorgängen in die vorhandenen Kristallite ein und verdicken die Lamellen. Dieses Phänomen gilt allgemein als Chemikristallisation, sofern vorab durch die Degradation einzelne Wiederholeinheiten aus dem Makromolekül getrennt werden [179]. Chemikristallisation wird hauptsächlich bei thermo-

oxidativem Abbau beobachtet. Das mechanische Versagen von teilkristallinen Polymeren äußert sich meist, bevor eine ausreichend hohe Intensität der entsprechenden Carbonyl-Verbindungen in einem FTIR-Spektrum sichtbar ist. Eine Indikation erfolgt in vielen Fällen als bräunliche Defektstelle an den Bauteilen [180]. Für PA11 Sinterpulver gilt jedoch, dass durch die sauerstoffarme Atmosphäre oxidative Reaktionen minimiert werden. Die Versprödung von Bauteilen des Laser-Sinterns durch Überschreitung der kritischen Kristallinität kann hauptsächlich über eine zu gering eingebrachte Wärmemenge erklärt werden. Bei Abkühlung von Zugstab A und B mit einem Gradienten von 10 K min^{-1} erstarren beide Schmelzbäder in einem einheitlichen Kristallisationspeak. Der Peak von Zugstab A ist im Vergleich zum Peak von Zugstab B breiter und zu geringeren Temperaturen verschoben. Dieses Verhalten ist aus Kapitel 3.2. bekannt und auf die langsamere Nukleation von PA11 Makromolekülen hoher Molmasse und Polydispersität zurückzuführen. Durch erneutes Aufschmelzen der Kristallite zeigt nur Zugstab B eine Polymorphie. Eine Polymorphie ist charakteristisch für Materialien mit niedriger Molmasse und Polydispersität.

Die gemessenen Kenngrößen von allen weiteren Zugproben sind im Anhang 6.4 aufgelistet. Da die Abkühlraten während des Laser-Sinterns etwa $0,2 \text{ K min}^{-1}$ betragen, ist mit hohen Schmelzenthalpien in der ersten Aufheizung zu rechnen [12]. Die Schmelzenthalpie der ersten Aufheizung ist von den Prozessbedingungen im Laser-Sintern abhängig und repräsentiert die Kristallinität des Polymers der Zugstäbe. $\Delta H_{m,1}$ Werte variieren zwischen $63,1 \text{ J g}^{-1}$ und $69,3 \text{ J g}^{-1}$. Zugstäbe mit hoher Bruchdehnung ($\epsilon_B \geq 24,9 \%$) verfügen über eine Kristallinität unterhalb des kritischen Werts von $35,4 \%$.

In Kontrast sind Zugstäbe mit besonders geringen $\varepsilon_B \leq 10\%$ mit einer Kristallinität oberhalb des kritischen Werts behaftet und folgen dem Mechanismus des Sprödbruchs, siehe Abbildung 81.

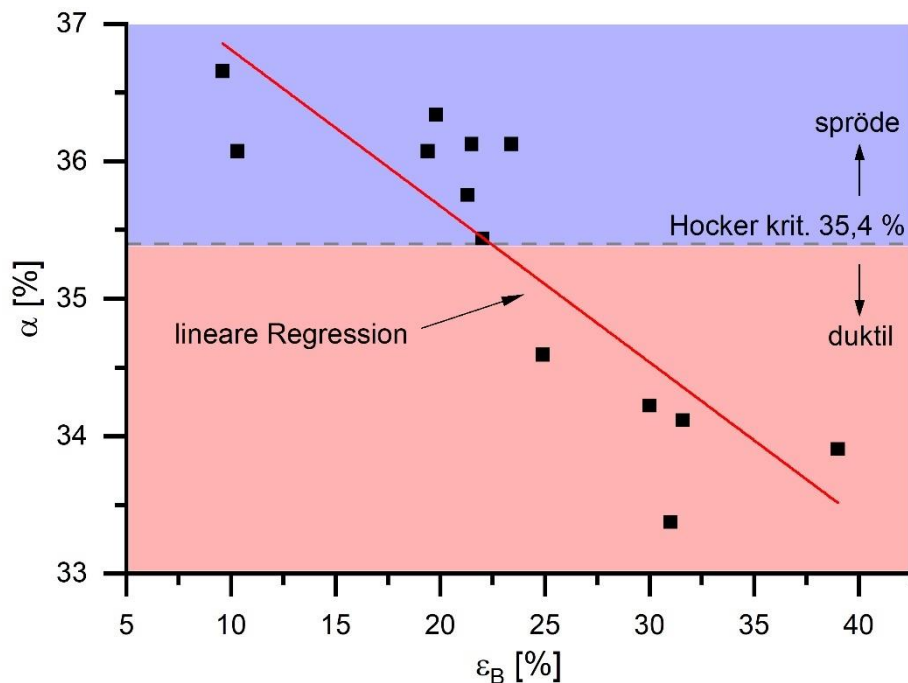


Abbildung 81: Auftragung der Bruchdehnung ε_B gegen die Kristallinität α der untersuchten Zugstäbe aus PA11.

Duktile Zugstäbe mit $\varepsilon_B \geq 24,9\%$ zeigen einen Kristallisationsbeginn $T_{ei,c}$ von maximal $163,1\text{ °C}$ (siehe Zugstäbe A, M, L im Anhang 6.4). Ein sprödes Bruchbild ist bei den Zugstäben B und C mit einem $T_{ei,c}$ von mindestens $163,9\text{ °C}$ verbunden. Die restlichen Zugstäbe sind einem Mischgebiet zuzuordnen. Aus den Ergebnissen von Kapitel 3.2.1 konnte der Einfluss einer Wärmebehandlung auf die thermischen Kenngrößen ermittelt werden. Ein Vergleich zu den Kenngrößen der Zugstäbe lässt darauf schließen, dass die eingebrachte Wärme während des Laser-Sinterns einer Wärmebehandlung von ca. 8 h bis 16 h bei 170 °C entspricht. Zugstäbe mit besonders niedriger Bruchdehnung zeigen auch thermische Eigenschaften von Pulvern aus einer geringeren Wärmebehandlung (siehe Zugstäbe B und C).

Neben der Kristallinität α zeigen auch weitere Kenngrößen eine Korrelation zur Bruchdehnung der Zugproben. Die Polydispersität P , der Kristallisationsbeginn $T_{c,ei}$ sind in Abbildung 82 gegen die Bruchdehnung ε_B aufgetragen.

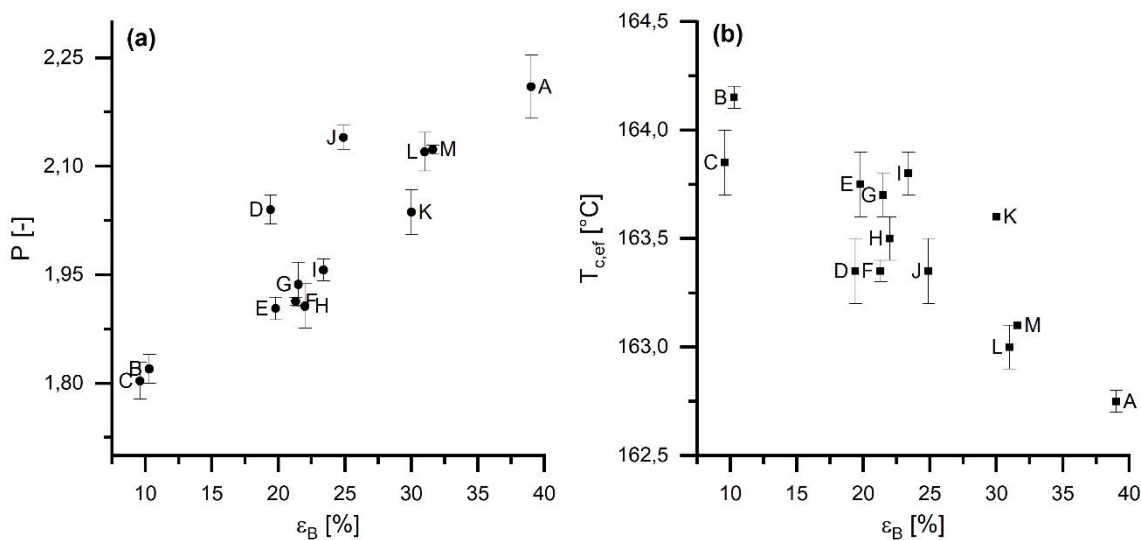


Abbildung 82: Auftragung von a) Polydispersität P und b) Kristallisations-Onset $T_{c,ei}$ gegen die Bruchdehnung ϵ_B .

Eine enge Molmassenverteilung und eine frühe Kristallisation führen, wie die von Hocker et al. formulierte kritische Kristallinität, zur Versprödung des Bauteils. Bei Betrachtung der Polydispersität, Kristallisationstemperaturen und Kristallinität des Neupulvers, siehe dazu Kapitel 3.1 und 3.2, lässt sich ein sehr sprödes Bruchverhalten für Bauteile vorhersagen. Demnach ist im Prozess eingebrachte Wärme und die daraus hervorgehende Polykondensation des PA11 für eine hohe Qualität der Bauteile notwendig.

3.4.4 Bestimmung der im Laser-Sintern eingebrachten Wärmemenge anhand der thermischen Eigenschaften des Pulvers

Anhand von GPC und DSC Analysen konnte der Zustand des PA11 aus Zugstäben mit den wärmebehandelten Pulvern verglichen werden. Weiterführend wird der Zustand des im Prozess verwendeten Pulvers über eine einheitliche Methode bestimmt.

Die Methode umfasst Messdaten aus DSC-, GPC-, und TG-Analyse, die sensitiv auf die Polykondensation des wärmebehandelten Pulvers reagieren. Dazu gehören kalorimetrisch ermittelte Peaktemperaturen sowie Schmelzenthalpien, thermogravimetrisch bestimmte Massenverluste und Zersetzungstemperaturen und ebenfalls chromatographisch aufgezeichnete mittlere Molmassen.

Eine Übersicht ist in Abbildung 83 zu finden.

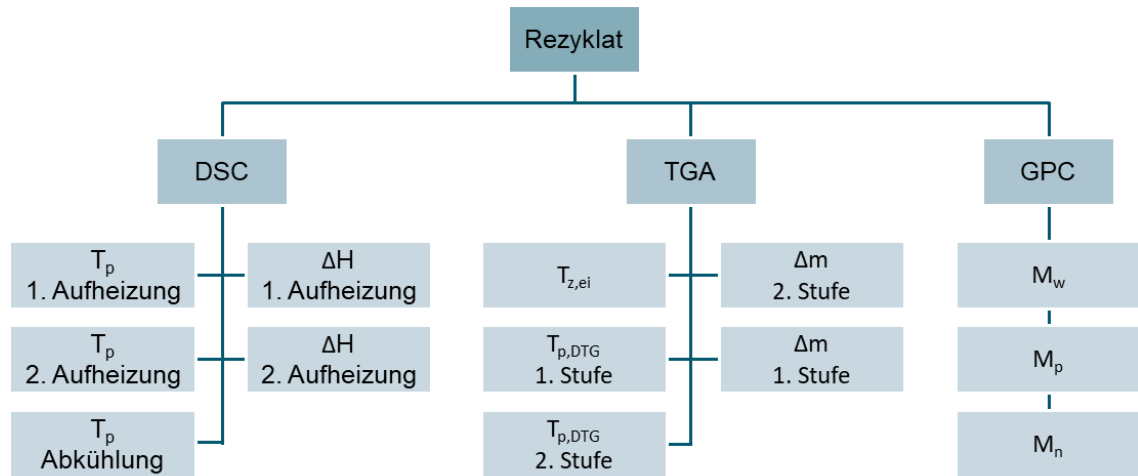


Abbildung 83: Übersicht aller Kenngrößen, die auf die Polykondensation von wärmebehandelten PA11-Pulvern sensitiv reagieren.

Die Polydispersität wird indirekt über die Berücksichtigung von M_n und M_w einbezogen. Die insgesamt 13 Kennwerte des betrachteten Pulvermaterials aus der Fertigung sowie alle wärmebehandelten Pulvermaterialien werden anschließend auf die Kennwerte des Neupulvers normiert. Die dimensionslosen Kennzahlen jeder Messmethode werden summiert sodass nur noch 3 Kennzahlen betrachtet werden. Die drei Kennzahlen lassen sich über einen Vektor im dreidimensionalen Raum darstellen, siehe Abbildung 84.

Anschließend wird der Vektorabstand zwischen den wärmebehandelten Pulvern und dem Pulver aus der Fertigung (siehe. Abbildung 84 „AP“) ermittelt. Je geringer der Abstand, desto ähnlicher ist die Höhe des Wärmeeintrags beider Pulver. Das untersuchte Pulver zeigt den geringsten Vektorabstand zu einem wärmebehandelten Pulver bei 170 °C für 8 h.

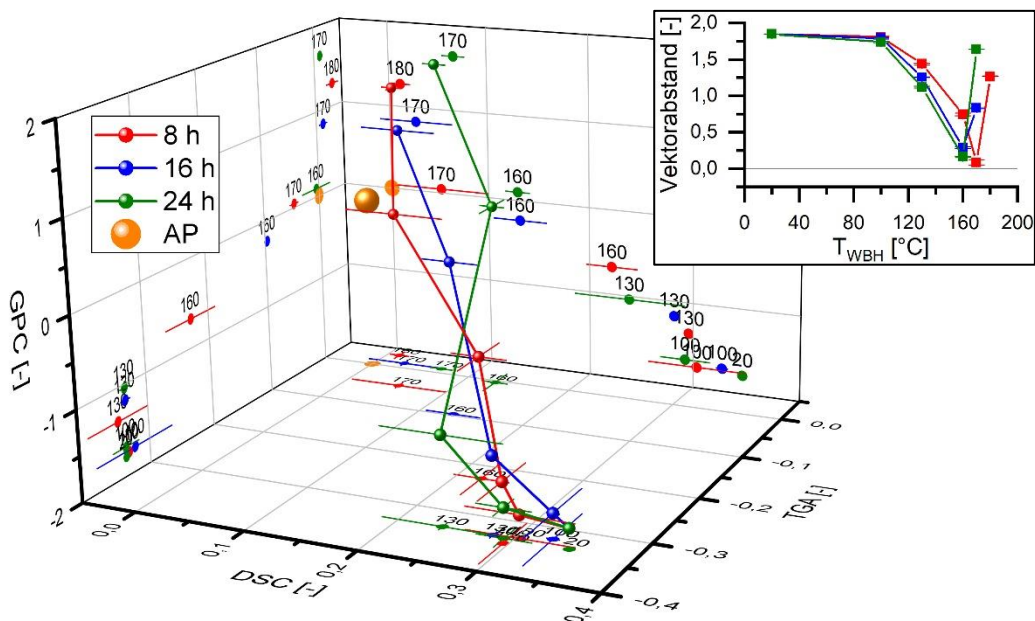


Abbildung 84: Darstellung der Vektoren für verschiedene wärmebehandelte PA11-Pulver über Temperaturen von 20 – 180 °C über einen Zeitraum von 8 – 24 h.

Die ausgewählten charakteristischen Kenngrößen reagieren progressiv auf den Nullpunkt, da bereits geringe Änderungen in einem hohen Vektorabstand resultieren. Die vorgestellte Methode ermöglicht es, auf die thermische Historie zu schließen. Daraus bieten sich Möglichkeiten zur Prozessüberwachung und somit Steigerungen der Fertigungs- und Bauteilqualität. Beispielsweise könnten Pulverproben aus verschiedenen Stellen der Baukammer analysiert werden, um lokal die thermische Historie zu ermitteln.

Zusammenfassung:

In Kapitel 3.4 wurden die gewonnen Erkenntnisse über den Einfluss einer Postkondensation auf die Aufbereitung von bereits genutztem Pulvermaterial (Rezyklat) des Laser-Sinterns angewendet. Mischungen aus Rezyklat und Neupulver gleichen ab einem Neupulveranteil von > 50 w% die Einflüsse der Polykondensation aus und könnten somit die Verarbeitbarkeit deutlich steigern.

Höhere Anteile an Neupulver bringen hingegen kaum noch Verbesserungen und senken somit die Wirtschaftlichkeit des Fertigungsprozesses.

Zusätzlich wurde eine neue Aufbereitung des Rezyklats durch Zugabe von 11-Aminoundecansäure (AUA) vorgestellt. Bereits geringe Anteile von 5 – 10 w% stellen die thermischen Eigenschaften des Neupulvers wieder her. AUA polymerisiert in der Schmelze bevorzugt mit weiteren Mono- sowie Oligomeren und vermischt sich vollständig mit den vorliegenden PA11-Ketten des Rezyklats. Durch die Detektion von freigesetzten Wassermolekülen, die nicht allein auf die Polymerisation des AUA zurückzuführen sind, wird geschlossen, dass auch die Polykondensation des PA11 begünstigt wird.

Aus thermischen und chromatographischen Analysen von verschiedenen Zugprüfkörpern wurde aufgezeigt, dass hohe Bruchdehnungen mit hoher Polydispersität und niedriger Kristallisationstemperatur korrelieren. Folgernd führt Neupulver ohne Einsetzen der Polykondensation zu geringeren Bruchdehnungen des Bauteils.

Über die entwickelten Analysemethoden ist es möglich, die eingebrachte Wärme im Pulver einzuordnen. Dazu wurden verschiedene Kenngrößen aus DSC, TGA und GPC von definiert wärmebehandelten Pulvern und einem Rezyklat verglichen. Der Zustand des Rezyklats entspricht einer Wärmebehandlung von 170 °C über 8 h.

4 ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden Einflüsse der Nachkondensation auf die thermischen Eigenschaften von Polyamid 11 Pulver des Laser-Sinterns charakterisiert, um die Verarbeitbarkeit von Rezyklat zu beurteilen.

Wärmebehandlungen von Polyamid 11 unter isothermen Bedingungen in reiner Stickstoffatmosphäre induzieren die Nachkondensation des Polymers. Mittels thermischer Analyse wurden folgende thermische Eigenschaften charakterisiert:

- Emission von Wassermolekülen
- Schmelz- und Kristallisationsvorgänge
- Glasübergang
- Thermische Degradation und Spaltprodukte

Kenngößen, wie die Kristallisationstemperatur oder Schmelzenthalpie, wurden ermittelt, um auf die thermische Historie von Pulvern und die Bruchdehnung von Bauteilen des Laser-Sinterns zu schließen. Daraufhin konnte durch den Vergleich von Neupulver und wärmebehandeltem Pulver die Rückführung von überschüssigem Pulver zum Fertigungsprozess bewertet werden. Dazu sind Mischungen von überschüssigem Pulver mit Neupulver oder Monomer in verschiedenen Verhältnissen angesetzt und hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften evaluiert worden. Die Wärmebehandlung von Polyamid 11 Pulver unter isothermen Bedingungen und Ausschluss von Sauerstoff führte zu einer steilen Zunahme der Molmasse und Polydispersität ab einer Temperatur von 130 °C. Dabei konnte eine deutlich verringerte Löslichkeit ab einer Wärmebehandlung bei 180 °C oder höher festgestellt werden. Insgesamt stieg die Molmasse von 32 kDa auf 166 kDa und die Polydispersität von 1,6 auf 2,2.

In Kapitel 3.1 wurde eine Analysevorschrift für die coulometrische Headspace-Karl-Fischer-Titration vorgestellt, die Emissionen von Wassermolekülen in Abhängigkeit von der Temperatur ermöglichte. Das Temperatursignals des Messgerätes wurde dazu über die Freisetzungstemperaturen von anorganischen Salzen korrigiert. Bis 120 °C wird vom Sinterpulver hauptsächlich adsorbierte Feuchtigkeit in Höhe von 0,53 w% emittiert. Bei einer Temperatur von 180 °C

entweicht Wasser (= 0,09 w%) aus amorphen Bereichen des Polymers, bis bei 209 °C verbliebene Mono- und Oligomere Wasser (= 0,04 w%) aus der Kondensationsreaktion abspalten. Zusätzlich nimmt die Kondensation des Polymers ab einer Temperatur von 130 °C exponentiell zu. Wassermengen aus der Kondensation des Polymers steigen mit hoher Temperatur und Übergang in die flüssige Phase zu und nehmen einen Anteil von gesamthaft 0,08 w% ein. Bei Annahme einer Reaktion 3. Ordnung wurde eine Geschwindigkeitskonstante bei 250 °C in der Schmelze von $12,6 \cdot 10^5 \text{ g}^2 \text{ mol}^{-2}$ ermittelt.

Kapitel 3.2 umfasst das Schmelz- und Kristallisationsverhalten von Polyamid 11. Kalorimetrische Effekte des Sinterpulvers sind eine starke Enthalpielaxation am Glasübergang, eine hohe Kristallinität von bis zu 69 % mit einheitlicher Kristallitgrößenverteilung, die ab ca. 150 °C partiell aufschmilzt und bei 202 °C ihren Schmelzpeak erreicht. Die Kristallisation bei Abkühlung aus der amorphen Schmelze verläuft uniform bei starker Unterkühlung mit einer Temperatur von 165 °C. Bei etwa 100 °C findet der Fest-Fest-Phasenübergang nach Brill statt. Bei erneutem Aufschmelzen bewirken Schmelz-Rekristallisationsvorgänge eine Polymorphie. Die Charakterisierung des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens an Sinterpulver im Neuzustand und nach Wärmebehandlung ermöglicht, Kenngrößen mit hoher Sensitivität bezüglich der Nachkondensation zu identifizieren. Mit zunehmender Molmasse und Polydispersität steigt die Schmelztemperatur des Pulvers auf 208,8 °C, wohingegen die Kristallinität durch das Schmelzen instabiler Kristallite bis $T_{WBH} = 190 \text{ °C}$ auf 55 % abnimmt. Bei 230 °C wird eine vollständig amorphe Schmelze erreicht, aus der keine Gedächtniseffekte bei anschließender Abkühlung stattfinden. Kinetische Betrachtungen der Erstarrung unter konstantem Temperaturgradienten zeigen eine gehemmte Nukleation. Die Festphasenkondensation führt zur Erhöhung der Energiebarriere K_g von 45,5 K² (Neupulver) auf 75,2 K² (WBH bei 180 °C für 8 h) für die Bildung von Nukleationskeimen kritischer Größe. Daraufhin sinkt die Kristallisationstemperatur von 161,6 °C (Neupulver) auf 157,8 °C (WBH bei 180 °C für 8 h). Die für Neupulver bekannte Reorganisation bei erneutem Aufschmelzen wird unterdrückt, die Kristallinität nimmt weiter ab von 39 % auf 33 %. Wärmebehandlungen oberhalb der Schmelztemperatur führen zu keiner Erniedrigung der Kristallinität, woraufhin auf phasenabhängige Nachkondensationen geschlossen werden kann.

In Kapitel 3.3 konnten durch die Charakterisierung der thermischen Stabilität und des Glasübergangs Informationen über die Makrokonformation der Polymere abgeleitet werden. Durch die Wärmebehandlung in fester Phase nimmt die Glasübergangstemperatur T_G von 59 °C (Neupulver) auf 49 °C (190 °C für 24 h) und die dazugehörige Aktivierungsenergie E_A von 430 kJ mol⁻¹ (Neupulver) auf 347 kJ mol⁻¹ (180 °C für 24 h) ab. Eine Wärmebehandlung oberhalb der Schmelztemperatur führt zu einem Anstieg der T_G auf 58,4 °C (220 °C für 24 h) sowie der E_A auf 445 kJ mol⁻¹ (220 °C für 16 h). Der Glasübergang findet im amorphen Anteil der Makromoleküle statt und wird somit über die Kristallinität bestimmt. Mit abnehmender Kristallinität sinkt auch die T_G . Dieser Effekt korreliert mit den Erkenntnissen aus kalorimetrischen Analysen. Ein Einfluss durch Molmasse oder Makrokonformation besteht nicht, da Verschlaufungen der Polymerketten auf höheren Skalenebenen stattfinden. Die Bestimmung der thermischen Stabilität erfolgte mittels Thermogravimetrie und Emissionsgasanalyse. Neben linearen und zyklischen Amiden sowie einfachen Kohlenwasserstoffen sind ungesättigte Nitrile des Mono- und Dimers primäre Spaltprodukte der zweistufigen thermischen Degradation. Wärmebehandlungen zwischen 150 °C und 190 °C verschieben den Zersetzungsbeginn $T_{z,ei}$ von 411 °C (Neupulver) zu 396 °C (190 °C für 8 h), sodass Vernetzungen während der Lagerung ausgeschlossen werden können. In der zweiten Stufe könnten Vernetzungen durch primäre Amine, freie Carbonsäuren und Nitrile stattfinden. Deren Anteil nimmt mit der Temperatur der Wärmebehandlung zu, sofern die Makromoleküle in fester Phase verbleiben. Kinetische Auswertungen bestätigen das thermische Abbauverhalten durch den Anstieg der Aktivierungsenergie ab 450 °C. Wärmebehandlungen oberhalb der Schmelztemperatur ändern das Verhalten der thermischen Degradation nicht. Der zugrundeliegende Mechanismus ist demnach nicht von der Molmasse abhängig und auf verschiedene Orientierungen der Makromoleküle innerhalb des amorphen Bereichs zurückzuführen. Während einer Festphasenpolymerisation von Polyamid 11 verläuft die Kondensationsreaktion hauptsächlich in dem geringen amorphen Anteil. Dadurch werden lokal hohe Dichten an Verschlaufungen gebildet, die im Temperaturbereich der Zersetzung verstärkt Vernetzungsreaktionen zulassen, siehe Abbildung 85.

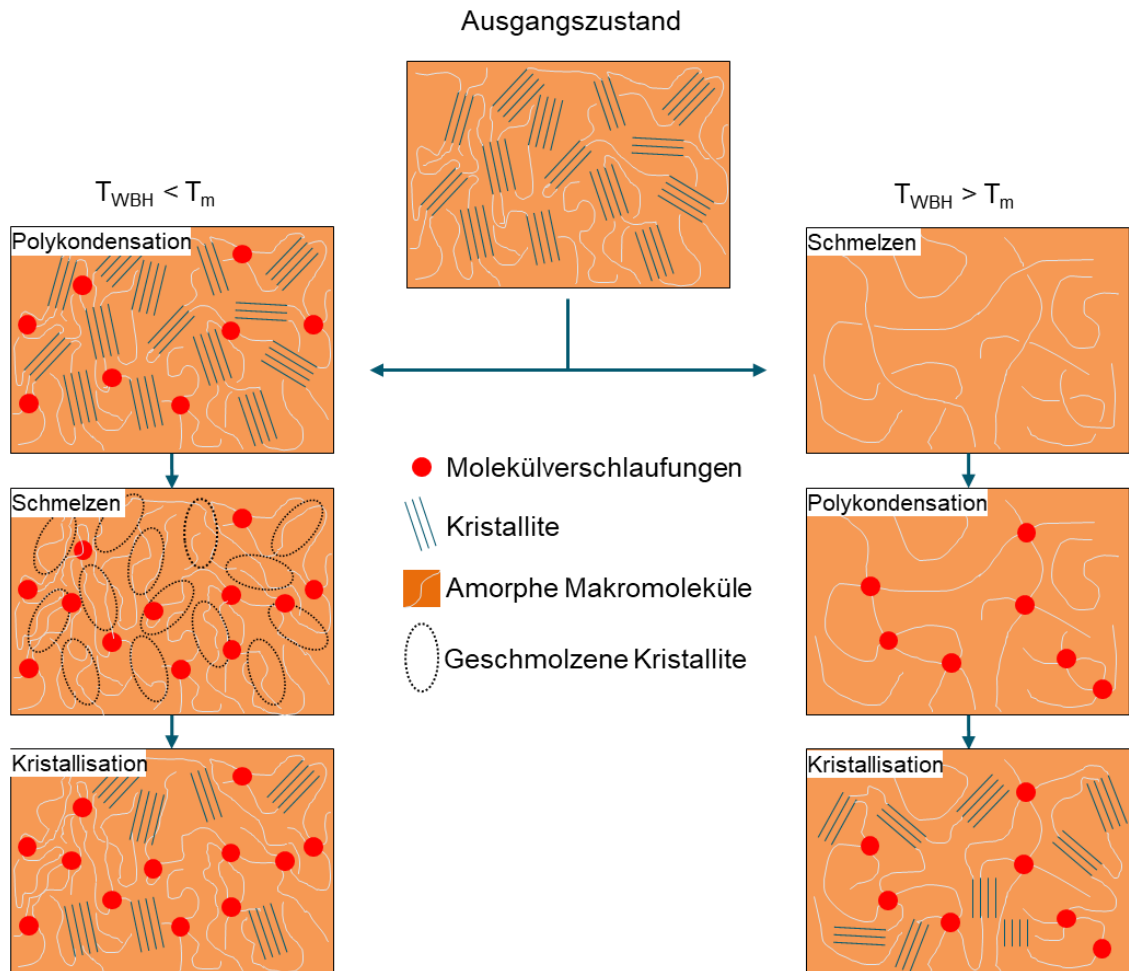


Abbildung 85: Einfluss der Temperatur der Wärmebehandlung auf die Makrokonformation der PA11-Molekülketten.

Eine anschließende Erstarrung führt zu einer geringeren Kristallinität. In der Schmelze liegen die Makromoleküle nahezu vollständig amorph vor, sodass Kondensationsreaktionen nicht durch Kristallite gehindert werden. Die lokale Dichte an Molekülverschlaufungen ist gering und hat keinen Einfluss auf die anschließende Kristallisation. Die Viskosität während des Aufschmelzens im Laser-Sintern kann durch die Kristallinität und die Makrokonformation zusätzlich zur Molmasse beeinflusst werden. Kristalline Anteile schmelzen rasch durch einen scharfen Schmelzbereich auf und könnten durch Abgleiten der Makromoleküle eine stärkere Viskositätserniedrigung hervorrufen. Amorphes PA11 mit stark ausgeprägten Verschlaufungen könnte bei gleichem Energieeintrag zunächst nur eine geringe Viskositätserniedrigung verursachen und die Koaleszenz der Sinterhälse hemmen.

Kapitel 3.4 betrachtet eine prozessorientierte Analytik, die Korrelationen der thermischen Eigenschaften des PA11 zu der Bruchdehnung von Bauteilen sowie

Verarbeitbarkeit des Sinterpulvers erstellt. Eine geringe Bruchdehnung korreliert zusätzlich zur Kristallinität auch mit der Polydispersität und Kristallisationstemperatur des Polymers. Über die entwickelten Analysemethoden ist es möglich, die eingebrachte Wärme im Pulver zu ermitteln. Dazu wurden verschiedene Kenngrößen aus DSC, TGA und GPC von definiert wärmebehandelten Pulvern und einem Rezyklat verglichen. Die thermische Historie eines Rezyklats aus dem Fertigungsprozess entspricht einer Wärmebehandlung von 170 °C über 8 h.

Die konventionelle Aufbereitung von überschüssigem Pulvermaterial gelingt durch Mischung mit Neupulver. Beide Pulver liegen bis zur Schmelze unabhängig nebeneinander vor, wodurch ein weiterer Schmelzbereich entsteht, der die Verarbeitbarkeit senkt. Erst in einer amorphen Schmelze zeigt die Mischung einheitliche thermische Eigenschaften. Zur Aufrechterhaltung der Verarbeitbarkeit ist ein Neupulver-Anteil von mindestens 50 w% notwendig. In diesem Zusammenhang wurde eine neue Methode vorgestellt, die durch Zusätze von Monomer die Aufbereitung von überschüssigem Pulver zu höheren Anteilen ermöglicht. Dazu wurde dem Rezyklat 1 w% bis 20 w% 11-Aminoundecansäure zugeführt. Bereits ab 5 w% interpenetriert das Monomer während des Schmelzens die Makromoleküle und senkt die Schmelztemperatur des Rezyklats. Bei Abkühlung aus einer amorphen Schmelze wird die Nukleation der Makromoleküle gefördert. 11-Aminoundecansäure reagiert bevorzugt mit weiteren Monomeren, da die Viskosität der Schmelze herabgesetzt und die Polykondensation des Polymers in der Schmelze begünstigt wird. Bereits 5 – 10 w% des Monomers kompensieren Effekte einer Wärmebehandlung.

Weiterführende Arbeiten könnten sich mit der Kombination beider Strategien zur Aufbereitung von Rezyklat befassen. Zudem könnten weitere Analysen der Kristallite, z.B. durch polarisierte Lichtmikroskopie (POM), Hot-Stage-FTIR und Röntgendiffraktometrie (XRD) Erkenntnisse über die Theorien dieser Arbeit liefern. Die entwickelten Methoden zur Charakterisierung von Sinterpulvern könnten zusätzlich zur Optimierung von Laser-Sinterprozessen oder zur Entwicklung neuer Materialien genutzt werden.

5 INSTRUMENTALTEIL

Der Instrumentalteil dient zur Information über detaillierte Geräte- und Methodenparameter.

Wärmebehandlung:

Für die Wärmebehandlung der Pulverproben wurde eine Microchamber M-CTE250 (Markes, Offenbach am Main, Deutschland) verwendet. Das Pulver wurde dazu in den 4 Probenkammern mit je $1 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ in Aluminiumschalen vorgelegt. Während der gesamten Wärmebehandlung sind die Kammern mit Stickstoff (5.3) und einer Flussrate von 10 ml min^{-1} gespült worden. Ein kalibrierter RS1316 Data-Logger diente zur Überprüfung der Temperaturverteilung über die Beprobungskammern. Die Temperaturabweichungen sind in Abbildung 86 dargestellt.

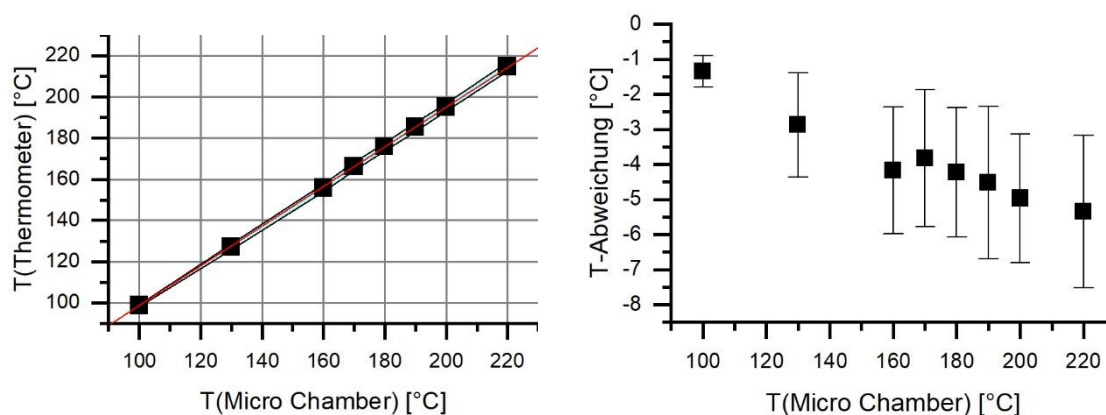


Abbildung 86: Temperaturabweichung als Mittelwert der 4 Beprobungskammern. a) Auftragung der eingestellten Temperatur gegenüber der wahren Temperatur. b) Temperaturabweichung mit Standardabweichung.

Mit steigender Temperatur nimmt die Abweichung zu und stabilisiert sich bei $-4,5^{\circ}\text{C}$ mit einer Standardabweichung von 2°C . Nach Wärmebehandlung sind die Proben in 60 ml Headspace-Vials überführt und mit Argon (5.0) gespült worden. Alle Proben wurden bei 23°C gelagert.

Pulvermischungen:

Die verwendeten Pulvermischungen wurden mit einem Taumelmischer Turbula T2F (WAB, Nidderau-Heldenberge, Deutschland) angesetzt. Dazu sind 20 ml Schnappdeckelgläser zu 60 % mit den jeweiligen Pulvern gefüllt worden. Die Mischparameter beliefen sich auf eine Nenndrehzahl von 72 U min^{-1} über zwei Zyklen von je 60 s. Die Mischunterbrechung war notwendig, da sonst eine fehlerhafte Durchmischung durch Rückstände am Schnappdeckels hervorging. Das Gefäß ist dazu zwischen den Mischzyklen aus der Spannvorrichtung genommen und vorsichtig auf eine plane Oberfläche aufgesetzt worden. Dadurch lösten sich Pulverreste vom Deckel. Die Mischparameter wurden über eine Methodenentwicklung aus PA1101, farblos, und PA1102, schwarz, (beides EOS, Krailling, Deutschland) bestimmt. Dazu wurde die Mischgüte in Abhängigkeit von Nenndrehzahl, Geometrie des Behälters, Füllungsgrad, Mischzeit und Mischzyklen verglichen. In Summe konnte eine Mischgüte von $> 95 \%$ erreicht werden. Beim Taumelmischen von Pulvern können spontane Bildungen von Agglomeraten durch die Aufnahme von Feuchtigkeit oder Segregation auftreten. Auch wenn die Standardabweichung von Taumelmischern, für eine Mischung von 1:1, bereits bei einer Drehzahl von 42 U min^{-1} und einer Mischzeit von 120 s stagniert, wurde die Drehzahl auf 72 U min^{-1} angehoben, um den Anteil an Stoßdurchmischung zu erhöhen. Dadurch konnten Agglomeratbildungen verhindert und Diffusionsvorgänge erhöht werden [181] [182]. In der Literatur werden häufig gravimetrische Methoden zur Bestimmung der Mischgüte verwendet. Beide PA11 Pulver besitzen jedoch eine fast identische Dichte, sodass mittels optischer Mikroskopie und der Software ImageJ eine Auswertung der Partikelanzahl auf einer definierten Fläche durchgeführt wurde. Die jeweiligen Pulvermischungen sind in einem Aluminium-Tiegel mit einem Innendurchmesser von 12 mm bis zum Rand gefüllt worden. Überschüssiges Material wurde durch einen Rakel abgetragen und die Oberfläche glatt verstrichen. Die Aufnahmen des Auflichtmikroskops wurden in eine Binärdarstellung umgewandelt. Anhand der Farbunterschiede erfolgte eine Partikelzählung und die Bestimmung der Mischgüte.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC):

Kalorimetrische Messungen wurden an einer DSC 204 F1 Phoenix mit CC300 N_2 -Kühlung (Netzsch, Selb, Deutschland) in Anlehnung an DIN 51005 [183] und

DIN EN ISO 11357 [84] durchgeführt. Die Kühlung (GN_2) erfolgte manuell mit einer Leistung von 35 % über den CC300. Dadurch konnte ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis gewährleistet werden. Es wurde ebenfalls auf die STC (Sample Temperature Control) Regelung verzichtet, woraufhin sich die Temperatur der Abszisse aller Thermogramme auf die Temperatur des Referenztiegels beziehen. Das Kalorimeter wurde mit Stickstoffgasstrom (5.3) von 20 ml min^{-1} für die Zellspülung und 60 ml min^{-1} für den Geräteschutz durchströmt. Die Probenvorbereitung umfasste die Einwaage von $5 \text{ mg} \pm 0,05 \text{ mg}$ Probe in einem planen Aluminiumtiegel mit gelochtem Aluminiumdeckel und einem Gesamtvolumen von $40 \mu\text{l}$. Das Pulver wurde durch leichtes Aufsetzen gleichmäßig am Tiegelboden verteilt. Auf zusätzliches Komprimieren durch einen Stempel wurde verzichtet, da sich aus Voruntersuchungen Schwankungen im Messsignal und eine verringerte Reproduzierbarkeit der Messkurven herausstellten. Das Messgerät wurde auf die Heizraten (1, 2, 3, 5, 10, 20) K min^{-1} anhand von zertifizierten Substanzen (Adamantan, Indium, Zinn, Bismut, Zink, Cäsiumchlorid) kalibriert. Über die gesamte Studiendauer wurde das Gerät mit einem Indiumstandard in regelmäßigen Abständen geprüft. Das Messgerät konnte somit einem Toleranzbereich von 0,1 K und ca. 3 % Enthalpie genügen.

Thermogravimetrische Analysen (TGA):

Thermogravimetrische Analysen wurden mit einem TG 209 F1 Libra (Netzsch, Selb, Deutschland) durchgeführt. Das Messgerät wurde mittels zertifizierter Standards auf die Heizraten von (2, 5, 10, 20, 40) K min^{-1} anhand von Wasser, Indium, Zinn, Bismut, Aluminium und Silber kalibriert. Der Ofen wurde über Stickstoff (5.3) und Sauerstoff (5.0) mit einer Flussrate von 25 ml min^{-1} gespült. Der Schutzgasstrom betrug zusätzlich 50 ml min^{-1} (N_2 5.3). Zur Probenvorbereitung sind die Pulver mit einer Einwaage von $10,5 \text{ mg} \pm 0,5 \text{ mg}$ in einen offenen Aluminiumoxid-Tiegel mit einem Volumen von $85 \mu\text{l}$ vorgelegt worden. Messungen zum Einfluss der Wärmebehandlung von PA11 wurden bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} durchgeführt. Das Temperaturprogramm umfasst in einer inerten Atmosphäre eine Isotherme von 15 min bei 25°C , eine Aufheizphase auf 800°C und einer abschließenden Isothermen von 10 min bei 800°C . Folgend wird der Gasfluss von Stickstoff auf Sauerstoff umgestellt und

die Probe weiter auf 950 °C erhitzt. Zuletzt wird die Probe bei 950 °C für 10 min isotherm gehalten.

Dynamische-Thermomechanische Analyse (DTMA):

DTMA Messungen wurden mittels TMA 402 F1 Hyperion (Netzsch, Selb, Deutschland) unter Kraftoszillation durchgeführt. Die Polymerproben wurden dazu mittels DSC in eine amorphe Schmelze überführt und anschließend bei 10 K min⁻¹ auf 25 °C kontrolliert abgekühlt. Der erhaltene Schmelzfilm erreicht dabei eine einheitliche Geometrie von 4 mm Durchmesser und je nach Pulvertyp eine Dicke von 300 µm – 800 µm. DTMA Messungen wurden unter einer Heizrate von 5 K min⁻¹, einer Kraftmodulation von statischen 0,1 N mit einer Amplitude von 0,05 N bei einer Frequenz von 1 Hz im Temperaturbereich von 25 °C bis 100 °C durchgeführt. Vor dem Messzyklus wurden die Proben in der TMA bei einer Temperatur von 110 °C getrocknet. Als Spülgas wurde Helium (5.0) mit einer Flussrate von 20 ml min⁻¹ verwendet. Die Auswertung des Glasübergangs erfolgte am Peakmaximum des Verlustmoduls E“. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wurden weitere Frequenzen von 0,01 Hz, 0,02 Hz, 0,05 Hz, 0,1 Hz, 0,2 Hz und 0,5 Hz angelegt.

Headspace-Karl-Fischer-Titration (HS-KFT):

Die Messungen wurden mit einem 774 Sample Oven Processor und einem 801 Stirrer (beides Deutsche Metrohm, Herisau, Schweiz) durchgeführt. Das Messsystem verfügt über ein Doppel-Hohlnadel-Injektionssystem, bestehend aus einer 83 mm langen Injektionsnadel und einer 12 mm Auslassnadel. Als Trägergas wurde Stickstoff (5.3) mit einer Flussrate von 80 ml min⁻¹ eingesetzt. Für die Titration wurde das KF-Reagenz Hydranal (Honeywell, Charlotte, North Carolina, USA) verwendet. Die Titrationszelle wurde mit einer Pt-Generatorelektrode mit Gitternetzstruktur ohne Diaphragma sowie mit einer Doppel-Pt-Draht-Indikatorelektrode betrieben. Die Analysen fanden im Gradienten-Modus im Temperaturbereich von 50 °C bis 250 °C mit den Heizraten von 2 K min⁻¹, 5 K min⁻¹ und 10 K min⁻¹ statt. Die Starttemperatur von 50 °C sind zuvor 10 min isotherm gehalten worden. Die Proben wurden in einem 5 ml Headspace-Vial (VWR, Darmstadt, Deutschland) mit 0,5 g ±0,02 g eingewogen und mittels Septums verschlossen. Vor den Probenmessungen ist der Blindwert zur Berücksichtigung der Luftfeuchtigkeit anhand von 3 Blindproben bei 170 °C

erfasst worden. Außerdem wurden messtäglich Referenzstandards aus Natriumwolframat-Monohydrat zur Überwachung der Titrationsgenauigkeit gemessen. Zur Entwicklung der Vergleichsmethode zur TGA sind alle Einwaage der untersuchten Salze mit Ottawa-Sand (VWR, Darmstadt, Deutschland) auf eine Einwaage von ebenfalls $0,5 \text{ mg} \pm 0,02 \text{ mg}$ ergänzt worden. Es wurden folgende Salze verwendet:

Calciumoxalat-Monohydrat (Merck, Darmstadt, Deutschland)

Natriumwolframat-Monohydrat (Merck, Darmstadt, Deutschland)

Kupfersulfat-Pentahydrat (Merck, Darmstadt, Deutschland)

Pyrolyse – Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (Pyr-GC-MS):

Die Pyrolyse-GC-MS Analysen wurden an einem GC Modell 7890A, einem Massenspektrometer des Modells 5975C (beides Agilent, Waldbronn, Deutschland) und einer Pyrolyse-Einheit AS-1020 E (Frontier Lab, Fukushima, Japan) durchgeführt. Für die Probenpräparation wurden die Pulverproben in einen geglühten Pyrolyse-Tiegel überführt und gewogen (ca. $75\text{--}95 \text{ }\mu\text{g}$). Das Pulver wurde anschließend noch mit einer hitzebeständigen Quarzwolle im Tiegel fixiert. Als Trägergas wurde Helium (5.0) und als Kühlmedium Stickstoff (5.3) verwendet. Die Probenaufgabe erfolgte mit einem „Double-Shot“-Programm an der Pyrolyseaufgabeeinheit: 1. Injektion (Thermodesorption), Aufheizen von $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ auf die jeweilig eingestellte Temperatur ($200, 250, 300, 350, 375, 400, 425, 450, 475, 500, 550$) $^{\circ}\text{C}$ mit Heizrate 10 K min^{-1} , 1 min Isotherme; 2. Injektion (Pyrolyse), 30s bei $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Jede Injektion fand unter Heliumatmosphäre statt. Die Interface-Temperatur betrug $320 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Inlet der Säule unterlag einem Split von 25:1. Als Trennsäule wurde eine 30 m lange Kapillarsäule mit einem Innendurchmesser von $250 \text{ }\mu\text{m}$ und einer Poly(5%-phenyl-95%-methylsiloxan)-Beschichtung (Schichtdicke $0,25 \text{ }\mu\text{m}$, Modell 19091S-433 der Fa. Agilent) verwendet. Die Messung erfolgte mit einem konstanten Gasfluss von $0,9 \text{ ml min}^{-1}$. Folgendes Temperaturprogramm des GC-Säulenofens wurde für die Analyse verwendet: 4 min isotherm $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Aufheizen auf $320 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Heizrate von 8 K min^{-1} , 8min isotherm bei $320 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Gesamtmesszeit lag somit bei 47 min.

Gelpermeationschromatographie (GPC):

Es wurde ein 1260 Infinity System (Agilent, Waldbronn, Deutschland) mit einer isokratischen Pumpe und Säulenofen (PSS, Mainz, Deutschland) bei 40 °C betrieben. Der Säulenaufbau der stationären Phase bestand aus einer Vorsäule mit 4 x 3 mm und zwei Phenogel Linear-Säulen mit 300 x 4,5 mm und 5 µm (Penomenex, Aschaffenburg, Deutschland). Das Detektionssystem umfasste einen Brechungsindexdetektor Optilab T-rEx und einem Multiwinkeldetektor Dawn HELEOS II (beides Wyatt Technologies, Santa Barbara, USA). Der RI-Detektor wurde bei 40 °C betrieben. Als Eluent wurde 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol (HFIP) (ChemPur, Karlsruhe, Deutschland) mit 0,05 M Kaliumtrifluoressigsäure (KTFAc) (Alfa Aesar, Kandel, Deutschland) mit einer Flussrate von 0,35 ml min⁻¹ eingesetzt. Das Injektionsvolumen betrug bei einer Probenkonzentration von 5 mg ml⁻¹ 15 µl gemäß ISO 16014. Zur Probenpräparation wurden die Pulver für mindestens 16 h ruhend im Eluenten gelöst und vor Beginn der Messung über einen 0,25 µm Vorsteckfilter filtriert. Alle Molmassen wurden in absoluten Werten aufgenommen. Dazu wurde das Brechungsindexinkrement dn/dc^{-1} für PA1101 Neupulver mit 0,2374 ml g⁻¹ bestimmt.

Rasterkraftmikroskopie (AFM):

Messungen der Oberflächentopologie erfolgten mittels Flex AFM 5 (Nanosurf, Liestal, Schweiz). Es wurden Tap300-AI-G (BudgetSensors, Sofia, Bulgarien) im Tapping-Mode über eine Bildgröße von 50 µm Kantenlänge eingesetzt.

Röntgendiffraktometrie (XRD):

Pulverproben konnten direkt ohne zusätzliche Vorbereitung gemessen werden. Schmelzfilme wurden mittels TMA in einem Aluminium-Tiegel mit Innendurchmesser von 12 mm und PTFE-Sohle hergestellt. Das Temperaturprogramm der TMA konnte dabei eine Kristallisation unter einer Abkühlrate von 10 K min⁻¹ reproduzierbar die PA11 Proben aus einer isotropen Schmelze erstarren. Dank der PTFE-Sohle konnten die Schmelzfilme einfach entnommen und ohne weitere Vorbereitung für XRD-Messungen gemessen werden.

Pulvermaterial, Zugstabproben und Zugversuche:

Hauptbestandteil aller Analysen ist das Ausgangsmaterial. Es wurde PA1101 (EOS, Krailling, Deutschland) als farbloses Polyamid 11 Pulver vorgelegt. PA1101 ist ein ungefülltes Material, dass weder Verstärkungsstoffe noch Pigmente oder Farbstoffe enthält. Zugstäbe wurden mittels Laser-Sinter-Anlage P396 (EOS, Krailling, Deutschland) der Länge 170 mm, Dicke 4 mm, Breite 10 mm am Schaft und 20 mm Weite am Kopf nach DIN EN ISO 527 gefertigt. Die Zugversuche sind mit einer UPM Z100 (Zwick Roell, Ulm, Deutschland) nach DIN EN ISO 527 durchgeführt worden. Dabei kam eine Kraftmessdose von 100 kN bei Umgebungsbedingungen von 23 °C und 50 %rel. Feuchtigkeit zum Einsatz.

6 ANHANG

6.1 Synthese Polyamid 11

Abbildung 87 beschreibt den Syntheseweg für die Darstellung von PA11.

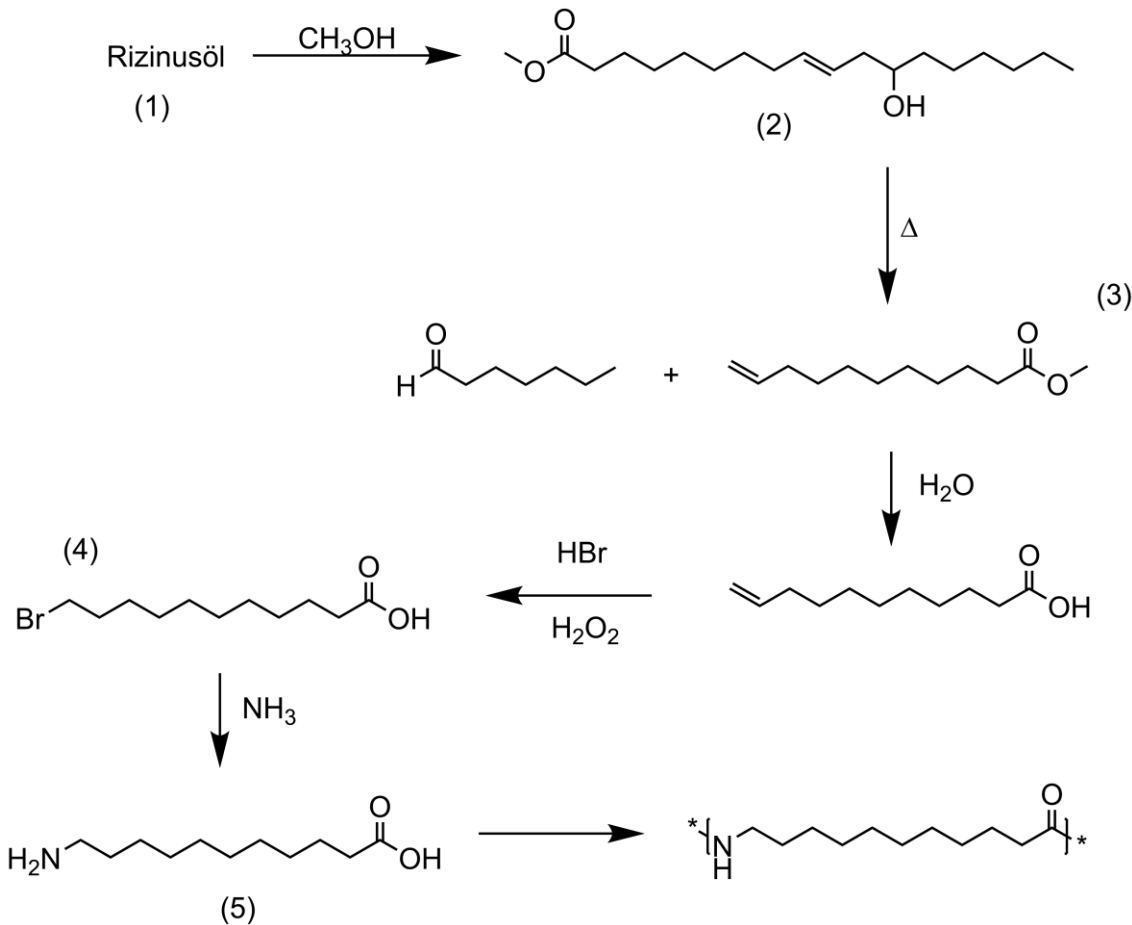


Abbildung 87: Syntheseweg PA11 für die industrielle Herstellung [40].

Rizinusöl (1) besteht aus Triglyceriden mit einem Anteil von ca. 80 – 95 % an Rizinussäure. Über die Methanolyse des Öls wird der Rizinussäuremethylester (2) erhalten. Im Anschluss pyrolysiert der Ester über Wasserdampf bei 550 °C zu Undecylensäure (3), welches zum Anti-Markovnikow-Produkt 11-Bromundekansäure (4) hydrobromiert wird [184]. Die Reaktionsführung erfolgt, stark verdünnt, in einem unpolaren Lösemittel unter Anwesenheit von molekularem Sauerstoff. Die Ausbeute beträgt bis zu 97%.

Mittels Ammonolyse erfolgt die Umsetzung von (4) zum Monomer 11-Aminoundecansäure (5).

6.2 Temperaturkorrektur der HS-KFT

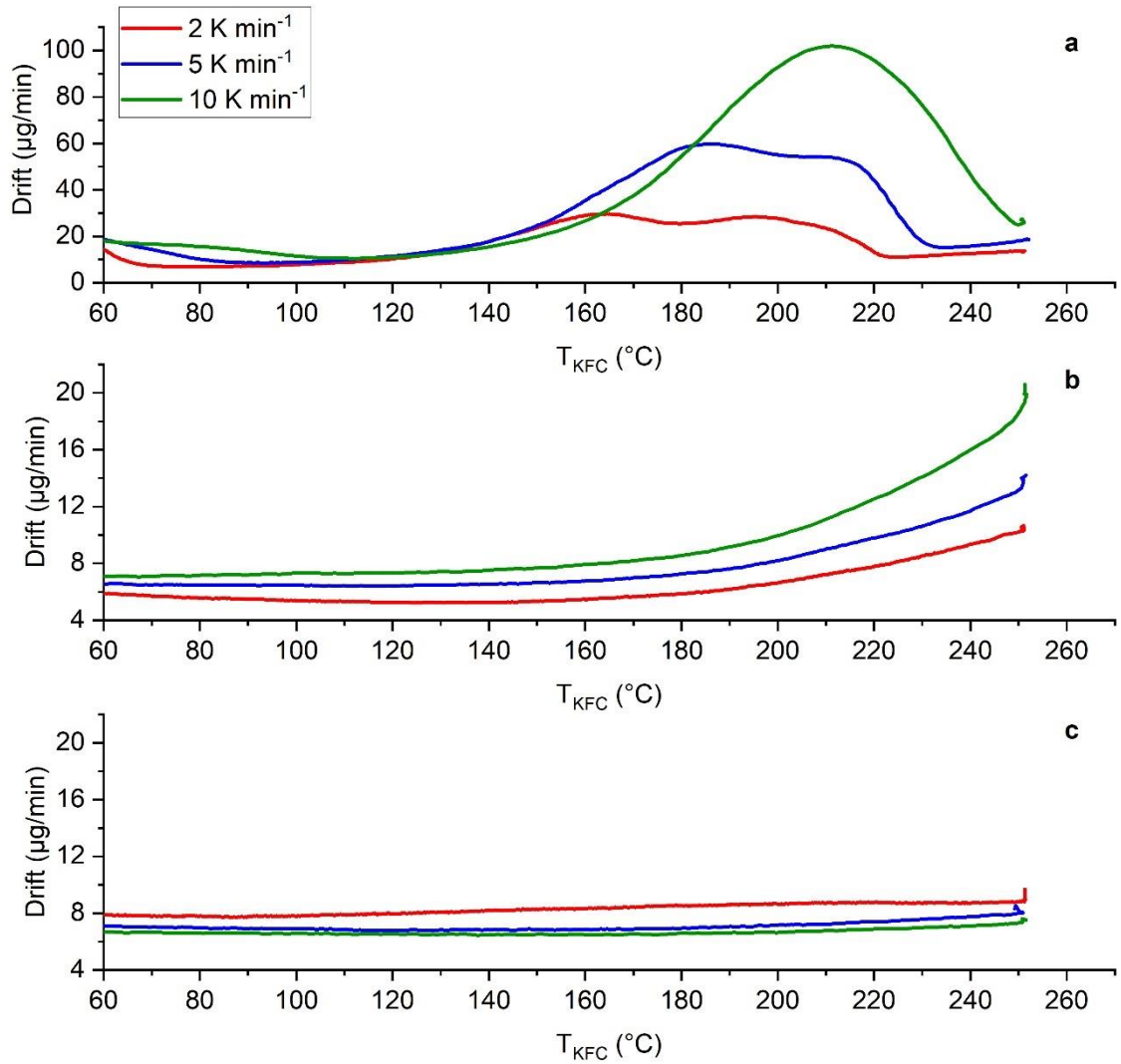


Abbildung 88: Gegenüberstellung des Drifts aus a) der ersten Aufheizung des PA11 Neupulvers, b) zweiten Aufheizung des PA11 Neupulvers und c) Blindproben ohne PA11.

Tabelle 8: Auflistung der Zersetzungstemperaturen aus unkorrigierten sowie korrigierten Daten der KFT und DTG Kurven von $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bei Heizraten von 2 K min^{-1} , 5 K min^{-1} und 10 K min^{-1} .

	2 K min^{-1}			5 K min^{-1}			10 K min^{-1}		
Probe	Na_2WO_4	CaC_2O_4	CuSO_4	Na_2WO_4	CaC_2O_4	CuSO_4	Na_2WO_4	CaC_2O_4	CuSO_4
T_{TGA}	61,6	137,9	96,4 211,8	70,8	154,8	101,6 221,4	73,8	167,0	106,0 227,9
T_{KFC}	66,6	142,1	103,3 211,3	77,8	163,4	114,7 223,6	94,9	188,9	129,1 237,6
$T_{\text{TGA}} - T_{\text{KFC}}$	-5	-4,2	-4,2 0,5	-7	-8,6	-13,1 -2,2	-21,1	-21,9	-23,1 -9,7
$T_{\text{korrr, 1.O.}}$	58,4	137,7	96,9 210,4	61,0	155,0	101,5 221,1	62,5	173,0	102,7 230,3
$T_{\text{korrr, 2.O.}}$	62,6	135,8	97,3 208,8	70,4	150,9	102,7 219,3	77,4	167,3	105,3 230,3
$T_{\text{korrr, 3.O.}}$	62,5	137,2	96,4 212,3	69,3	153,8	101,9 221,8	77,3	167,5	105,3 230,3

Tabelle 9: Auflistung der Präexponentialfaktoren der Polynome zur Anpassung der Temperaturskala der KFT in Abhängigkeit der Heizrate.

Grad [/]	Heizrate [K min^{-1}]	A_0 [$^{\circ}\text{C}$]	A_1 [/]	A_2 [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]	A_3 [$^{\circ}\text{C}^{-2}$]	R^2 [/]
1.	2	-11,6325	0,0508	-	-	0,8634
1.	5	-24,4750	0,0984	-	-	0,9981
1.	10	-49,0968	0,1759	-	-	0,6695
2.	2	3,5435	-0,1527	5,8691E-4	-	0,4712
2.	5	14,1507	-0,3805	1,3300E-3	-	0,8084
2.	10	28,7235	-0,7105	2,3500E-3	-	0,9504
3.	2	21,7662	-0,6563	4,6500E-3	-9,5021E-6	0,9493
3.	5	34,0146	-0,9314	5,7400E-3	-1,0248E-5	0,9623
3.	10	29,3206	-0,7274	2,4900E-3	-3,0837E-7	0,9256

6.3 Position der PA11-Zugstäbe in der Baukammer

Tabelle 10: Schemazeichnung zur Position der Zugstäbe in der Baukammer. Die Zugstäbe wurden zusätzlich mit der jeweiligen Bruchdehnung ε_b beschriftet. Die Zugstäbe wurden in z-Richtung gefertigt.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1									
2		H: 22%						K: 30%	
3									
4						J: 24.9%	F: 21.3%		
5	I: 23.4%								
6							M: 31.6%		
7					A: 39%				
8								D: 19.4%	
9	E: 19.8%		L: 31%						B: 10.3%
10									
11									
12	C: 9.6%								
13									
14									
15									
16				G: 21.5%					



6.4 Thermische Eigenschaften von PA11-Zugstäben aus dem Laser-Sintern

Tabelle 11: Überblick der analysierten Zugproben mit verschiedenen Bruchdehnungswerten ε_B . Die thermischen Kenngrößen: Schmelz-Onset der ersten Aufheizung $T_{ei,m1}$, Schmelzenthalpie der ersten Aufheizung $H_{f,1}$, Kristallinität α_1 mit $\Delta H_{m,100} = 189,05 \text{ J g}^{-1}$. Kristallisations-Onset nach der ersten Aufheizung $T_{ei,c}$, Schmelz-Onset der zweiten Aufheizung $T_{ei,m2}$, und die Schmelzenthalpie der zweiten Aufheizung $H_{f,2}$.

Bez.	ε_B [%]	$T_{ei,m1}$ [°C]	$\Delta H_{m,1}$ [J g ⁻¹]	α_1 [J g ⁻¹]	$T_{ei,c}$ [°C]	$T_{ei,m2}$ [°C]	$\Delta H_{m,2}$ [J g ⁻¹]
A	39,0	192,3	64,1	33,9	162,8	176,7	62,7
B	10,3	193,2	68,2	36,1	164,2	177,6	62,2
C	9,6	193,2	69,3	36,7	163,9	177,5	62,9
D	19,4	194,5	68,2	36,1	163,4	177,4	63,7
E	19,8	193,1	68,7	36,3	163,8	177,4	62,5
F	21,3	194,7	67,6	35,8	163,3	177,1	63,7
G	21,5	192,8	68,3	36,1	163,7	177,0	63,0
H	22,0	192,6	67,0	35,4	163,5	177,2	61,7
I	23,4	192,6	68,3	36,1	163,8	177,4	63,8
J	24,9	194,4	65,4	34,6	163,4	177,0	61,9
K	30,0	191,6	64,7	34,2	163,6	177,1	63,1
L	31,0	186,6	63,1	33,4	163,0	176,8	62,4
M	31,6	193,9	64,5	34,1	163,1	176,6	62,3

7 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
AFM	Rasterkraftmikroskopie
α	defektfreie triklin Kristallstruktur von PA11, Umsatz, Kristallinität
α'	trikline Kristallstruktur von PA11
AM	Additive Manufacturing
AUA	11-Aminoundecansäure
b_0	Lamellendicke
β	Heizrate,
CDLP	Continuous Digital Light Processing
C_p	Wärmekapazität bei konstantem Druck
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
δ	pseudo-hexagonale Kristallstruktur von PA11
δ'	smektische pseudohexagonale Kristallstruktur von PA11
$\Delta H_{m,100}$	Schmelzenthalpie bei 100% Kristallinität
ΔH_c	Kristallisationsenthalpie
DLP	Digital Light Processing
DSC	Differential Scanning calorimetry
DTA	Differential Thermal Analysis
DTG	Differenzierte Thermogravimetrie
DTMA	Dynamische Thermomechanische Analyse
DWDK	Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie
E_A	Aktivierungsenergie
EGA	Emissionsgasanalyse
ε	Dehnung
ε_b	Bruchdehnung
$f(\alpha)$	Kinetisches Modell in der Friedman-Analyse
FDM	Fused Deposition Modeling
FWHM	Halbwertsbreite
γ	Pseudohexagonale Kristallstruktur von PA11
GC-MS	Gaschromatographie – Massenspektrometrie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HD-PE	Polyethylen mit hoher Dichte

HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol
HL	Hofman-Lauritzen-Theorie
HS-KFT	Headspace-Karl-Fischer-Titration
HSP	Hansen Solution Parameter
IR	Infrarotspektroskopie
K	Geschwindigkeitskonstante
k	Wachstumsfunktion
k_0	Präexponentialfaktor
k_b	Boltzmann-Konstante
KFT	Karl-Fischer-Titration
K_g	Nukleationskonstante
LD-PE	Polyethylen mit geringer Dichte
LLD-PE	lineares Polyethylen mit geringer Dichte
LS	Laser-Sintern
M	Molmasse
MAF	mobile amorphe Fraktion
ME	Memory-Effekt
MIR	mittlere Infrarotstrahlung
MJF	Multi Jet Fusion
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_p	mittlere Molmasse am Maximum des Elugramms
M_P	Messstelle für Temperatur der Probe
M_R	Messstelle für Temperatur der Referenz
MSP_{dyn}	Polymerisation in flüssiger Phase bei dynamischem Temperaturprofil
MSP_{iso}	Polymerisation in flüssiger Phase bei isothermem Temperaturprofil
M_w	gewichtsgemittelte mittlere Molmasse
n	Stoffmenge, Avrami-Exponent
P	Polydispersität
PA11	Polyamid 11
PA12	Polyamid 12
PA6	Polyamid 6
PA6.6	Polyamid 6.6
PAI	Polyamidimid
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat

PEEK	Polyetheretherketon
PEI	Polyetherimid
PET	Polyethylenterephthalat
Φ_{OP}	Wärmefluss zwischen Ofen und Probe
Φ_{OR}	Wärmefluss zwischen Ofen und Referenz
Φ_{PR}	Wärmefluss zwischen Probe und Referenz
Φ_r	Wärmefluss der Reaktion
PMMA	Polymethylmethacrylat
POM	Polyoxymethylen
PPE mod.	Modifiziertes Polyphenylenether
PPSU	Polyphenylensulfon
PS	Polystyrol
PSU	Polysulfon
R	ideale Gaskonstante
RAF	starre amorphe Fraktion
R_m	Festigkeit
R_{MP}	Wärmewiderstand zwischen Messstelle und Probe
R_{MR}	Wärmewiderstand zwischen Messstelle und Referenz
ρ	Dichte
R_{OP}	Wärmewiderstand zwischen Ofen und Probe
R_{OR}	Wärmewiderstand zwischen Ofen und Referenz
R_{PR}	Wärmewiderstand zwischen Probe und Referenz
SAN	Styrol-Acrylnitril-Copolymer
σ	laterale Oberflächenenergie in Wachstumsrichtung
σ_e	Oberflächenenergie bei Kettenfaltung
SLA	Stereolithographie
SLM	selective laser melting
SLS	selective laser sintering
SN	Selbst-Nukleation
SSP_{dyn}	Polykondensation in fester Phase bei dynamischem Temperaturprofil
TA	Thermische Analyse
τ	Reptationszeit, Zeit
T_c	Kristallisationstemperatur
$T_{c,ei}$	extrapolierter Kristallisationsbeginn
T_{D1}	Temperatur Domäne D1 der Selbst-Nukleation

T_{D2}	Temperatur Domäne D2 der Selbst-Nukleation
T_{D3}	Temperatur Domäne D3 der Selbst-Nukleation
TFA	Trifluoressigsäure
TG	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TIC	total ion chromatogram
$T_{m,ei}$	extrapolierter Schmelzbeginn
$T_{m,eq}$	Gleichgewichts-Schmelztemperatur
$T_{m,p}$	Schmelzpeaktemperatur
TM-DSC	temperature modulated differential scanning calorimetry
T_{MP}	Temperatur an der Probenmessstelle
T_{MR}	Temperatur an der Referenzmessstelle
TPU	Thermoplastisches Polyurethan
T_s	Umkehrtemperatur bei Selbst-Nukleation
T_{∞}	$T_G - 30 \text{ K}$
T_{WBT}	Temperatur der Wärmebehandlung
$T_{z,ei}$	extrapolierter Zersetzungsbeginn
$T_{z,p}$	Zersetzungstemperatur
U^*	VFTH Parameter
UV	Ultraviolette Strahlung
VFTH	Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse-Theorie
WBH	Wärmebehandlung

8 LITERATUR

- [1] A. Gebhardt, J.-S. Hötter, M. Fateri, Generative Fertigungsverfahren: Additive manufacturing und 3D Drucken für Prototyping - Tooling - Produktion, fourth., neubearb. und erw. Aufl., Hanser, München, 2013.
- [2] 3D-Hubs, Additive Manufacturing Technologies. <https://www.3dhubs.com/get/am-technologies/> (aufgerufen am 30.03.2021).
- [3] M. Schmid, Selektives Lasersintern (SLS) mit Kunststoffen, Hanser, München, 2015.
- [4] Deutsches Institut für Normung e.V., Additive Fertigung - Konstruktion - Teil 2: Laserbasierte Pulverbettfusion von Polymeren, Beuth Verlag GmbH, Berlin 25.030, 2020.
- [5] Verein Deutscher Ingenieure e.V., Additive Fertigungsverfahren - Laser-Sintern von Kunststoffbauteilen - Güteüberwachung, Beuth Verlag GmbH, Berlin 25.030, 2019.
- [6] Verein Deutscher Ingenieure e.V., Additive Fertigungsverfahren - Laser-Sintern von Kunststoffbauteilen - Materialqualifizierung, Beuth Verlag GmbH, Berlin 25.030, 2018.
- [7] L.-M. Gassner, Der ‚MINI Electric Pacesetter inspired by JCW‘ - der erste elektrische MINI als FIA Formula E Safety Car., 2021. <https://www.press.bmwgroup.com/deutschland/article/detail/T0328380DE/der-mini-electric-pacesetter-inspired-by-jcw-der-erste-elektrische-mini-als-fia-formula-e-safety-car> (aufgerufen am 26.04.2021).
- [8] M. Bode, „Next Level of Individualisation“: MINI Yours Customised gewinnt German Innovation Award in Gold., 2018. <https://www.press.bmwgroup.com/deutschland/article/detail/T0282291DE/next-level-of-individualisation-mini-yours-customised-gewinnt-german-innovation-award-in-gold> (aufgerufen am 26.04.2021).
- [9] M. Schmid, Additive Fertigung mit Selektivem Lasersintern (SLS), Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2015.

- [10] H. Bikas, P. Stavropoulos, G. Chryssolouris, Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review, *Int J Adv Manuf Technol* 83 (2016) 389–405.
- [11] J.-P. Kruth, P. Mercelis, J. van Vaerenbergh, L. Froyen, M. Rombouts, Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting, *RPJ* 11 (2005) 26–36.
- [12] S. Josupeit, H.-J. Schmid, Temperature history within laser sintered part cakes and its influence on process quality, *RPJ* 22 (2016) 788–793.
- [13] X. Li, B. van Hooreweder, W. Lauwers, B. Follon, A. Witvrouw, K. Geebelen, J.-P. Kruth, Thermal simulation of the cooling down of selective laser sintered parts in PA12, *RPJ* 24 (2018) 1117–1123.
- [14] S. Greiner, K. Wudy, A. Wörz, D. Drummer, Thermographic investigation of laser-induced temperature fields in selective laser beam melting of polymers, *Optics & Laser Technology* 109 (2019) 569–576.
- [15] D. Drummer, M. Drexler, K. Wudy, Derivation of heating rate dependent exposure strategies for the selective laser melting of thermoplastic polymers, Cleveland, Ohio, USA, AIP Publishing LLC, 2015, p. 160006.
- [16] A. Wegner, G. Witt, Understanding the decisive thermal processes in laser sintering of polyamide 12, Cleveland, Ohio, USA, AIP Publishing LLC, 2015, p. 160004.
- [17] K. Wudy, M. Drexler, L. Lanzl, D. Drummer, Analysis of time dependent thermal properties for high rates in selective laser sintering, *RPJ* 24 (2018) 894–900.
- [18] K. Wudy, S. Greiner, M. Zhao, D. Drummer, Selective laser beam melting of polymers: In situ and offline measurements for process adapted thermal characterization, *Procedia CIRP* 74 (2018) 238–243.
- [19] M. Abdelrahman, T.L. Starr, Quality certification and control of polymer laser sintering: layerwise temperature monitoring using thermal imaging, *Int J Adv Manuf Technol* (2015).
- [20] T.T. Diller, M. Yuan, D.L. Bourell, J.J. Beaman, Thermal model and measurements of polymer laser sintering, *RPJ* 21 (2015) 2–13.

- [21] A. Wegner, Theorie über die Fortführung von Aufschmelzvorgängen als Grundvoraussetzung für eine robuste Prozessführung beim Laser-Sintern von Thermoplasten. Dissertation, Duisburg-Essen, 2015.
- [22] R.D. Goodridge, C.J. Tuck, R. Hague, Laser sintering of polyamides and other polymers, *Progress in Materials Science* 57 (2012) 229–267.
- [23] M. Blattmeier, Strukturanalyse von lasergesinterten Schichtverbunden mit werkstoffmechanischen Methoden. Zugl.: Duisburg-Essen, Univ., Diss., 2011, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2012.
- [24] K. Dotchev, W. Yusoff, Recycling of polyamide 12 based powders in the laser sintering process, *RPJ* 15 (2009) 192–203.
- [25] S. Josupeit, H.-J. Schmid, S. Tutzschky, M. Gessler, Powder ageing and material properties of laser sintered polyamide 12 using low refresh rates, in: G. Witt, A. Wegner, J. Sehr (Eds.), *Neue Entwicklungen in der Additiven Fertigung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015, pp. 63–78.
- [26] M. Schmid, K. Wegener, Additive Manufacturing: Polymers Applicable for Laser Sintering (LS), *Procedia Engineering* 149 (2016) 457–464.
- [27] C. Kummert, S. Josupeit, H.-J. Schmid, Thermoplastic Elastomer Part Color as Function of Temperature Histories and Oxygen Atmosphere During Selective Laser Sintering, *JOM* 70 (2018) 425–430.
- [28] S. Ziegelmeier, F. Wöllecke, C.J. Tuck, R.D. Goodridge, R.J. Hague, Aging behavior of thermoplastic elastomers in the laser sintering process, *J. Mater. Res.* 29 (2014) 1841–1851.
- [29] S.C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt, Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing, *Chem. Rev.* 117 (2017) 10212–10290.
- [30] S. Dadbakhsh, L. Verbelen, O. Verkinderen, D. Strobbe, P. van Puyvelde, J.-P. Kruth, Effect of PA12 powder reuse on coalescence behaviour and microstructure of SLS parts, *European Polymer Journal* 92 (2017) 250–262.
- [31] T. Stichel, T. Frick, T. Laumer, F. Tenner, T. Hausotte, M. Merklein, M. Schmidt, A Round Robin study for Selective Laser Sintering of polyamide 12: Microstructural origin of the mechanical properties, *Optics & Laser Technology* 89 (2017) 31–40.

- [32] G. Alscher, Das Verhalten teilkristalliner Thermoplaste beim Lasersintern. Zugl.: Essen, Univ., Diss., 2000, Shaker, Aachen, 2000.
- [33] S. Berretta, O. Ghita, K.E. Evans, Morphology of polymeric powders in Laser Sintering (LS): From Polyamide to new PEEK powders, *European Polymer Journal* 59 (2014) 218–229.
- [34] EOS GmbH, Technisches Datenblatt PA1101 PA11, 2013. https://technografica.de/inhalte/48/D/114/PA1101_Datenblatt_EOS_de.pdf. (aufgerufen am 04.08.2022)
- [35] D. Rietzel, Werkstoffverhalten und Prozessanalyse beim Laser-Sintern von Thermoplasten. Zugl.: Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., 2011, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Erlangen, 2011.
- [36] D. Drummer, D. Rietzel, F. Kühnlein, Development of a characterization approach for the sintering behavior of new thermoplastics for selective laser sintering, *Physics Procedia* 5 (2010) 533–542.
- [37] S. Monsheimer (Degussa AG) DE102004062761A1, 2004.
- [38] G.-M. Filou, S. Cyrille, 20180361681, 2018.
- [39] H. Zarringhalam, N. Hopkinson, N.F. Kamperman, J.J. de Vlieger, Effects of processing on microstructure and properties of SLS Nylon 12, *Materials Science and Engineering: A* 435-436 (2006) 172–180.
- [40] M. Genas, Rilsan (Polyamid 11), Synthese und Eigenschaften, *Angew. Chem.* 74 (1962) 535–540.
- [41] M. Winnacker, B. Rieger, Biobased Polyamides: Recent Advances in Basic and Applied Research, *Macromol. Rapid Commun.* 37 (2016) 1391–1413.
- [42] G.W. Ehrenstein, S. Pongratz, Beständigkeit von Kunststoffen, Hanser, München, 2007.
- [43] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, F. Pery, B. Fayolle, Quantification of hindered phenols in polyamide 11 during thermal aging, *Polymer Testing* 52 (2016) 63–70.

- [44] B. Scherer, F.-M. Matysik, Investigations of polymer samples of polyamide 11 concerning the content of monomer, oligomers, and the oxidation stabilizer Irganox 1098 by utilizing inverse gradient HPLC in combination with a triple detection system (diode array detection/mass spectrometry/charged aerosol detection), *Talanta Open* 3 (2021) 100023.
- [45] P. Marechal, R. Legras, J.M. Dekoninck, Postcondensation and oxidation processes in molten polyamide 6, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 31 (1993) 2057–2067.
- [46] F. Paolucci, M. van Mook, L.E. Govaert, G. Peters, Influence of post-condensation on the crystallization kinetics of PA12: From virgin to reused powder, *Polymer* 175 (2019) 161–170.
- [47] R. Vieweg, A. Müller, G.W. Becker, K. Krekeler (Eds.), *Polyamide: Herstellung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung; mit 111 Tabellen*, Hanser, München, 1966.
- [48] S. Maïza, X. Lefebvre, N. Brusselle-Dupend, M.-H. Klopffer, L. Cangémi, S. Castagnet, J.-C. Grandidier, Physicochemical and mechanical degradation of polyamide 11 induced by hydrolysis and thermal aging, *J. Appl. Polym. Sci.* 136 (2019) 47628.
- [49] T. Mazan, R. Berggren, J.K. Jørgensen, A. Echtermeyer, Aging of polyamide 11. Part 1: Evaluating degradation by thermal, mechanical, and viscometric analysis, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) n/a-n/a.
- [50] T. Mazan, J.K. Jørgensen, A. Echtermeyer, Aging of polyamide 11. Part 2: General multiscale model of the hydrolytic degradation applied to predict the morphology evolution, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) n/a-n/a.
- [51] Arkema, technical data sheet Rilsan BESNO TL: Arkema High Performance Polymers - Polyamide 11. <http://catalog.ides.com/Datasheet.aspx?l=26793&E=30982> (aufgerufen am 28.04.2021).
- [52] I. Plahuta, WO2008135487A1, 2008.

- [53] M.A. Dechet, A. Goblirsch, S. Romeis, M. Zhao, F.J. Lanyi, J. Kaschta, D.W. Schubert, D. Drummer, W. Peukert, J. Schmidt, Production of polyamide 11 microparticles for Additive Manufacturing by liquid-liquid phase separation and precipitation, *Chemical Engineering Science* 197 (2019) 11–25.
- [54] B. Scherer, I.L. Kottenstedde, F.-M. Matysik, Material characterization of polyamide 12 and related agents used in the multi-jet fusion process: complementary application of high-resolution mass spectrometry and other advanced instrumental techniques, *Monatsh Chem* 151 (2020) 1203–1215.
- [55] N. Dencheva, Z. Denchev, M.J. Oliveira, S.S. Funari, Relationship between crystalline structure and mechanical behavior in isotropic and oriented polyamide 6, *J. Appl. Polym. Sci.* 103 (2007) 2242–2252.
- [56] S.J. Hocker, W.T. Kim, H.C. Schniepp, D.E. Kranbuehl, Polymer crystallinity and the ductile to brittle transition, *Polymer* 158 (2018) 72–76.
- [57] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [58] J. Pepin, V. Miri, J.-M. Lefebvre, New Insights into the Brill Transition in Polyamide 11 and Polyamide 6, *Macromolecules* 49 (2016) 564–573.
- [59] A. Xenopoulos, B. Wunderlich, Thermodynamic properties of liquid and semicrystalline linear aliphatic polyamides, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 28 (1990) 2271–2290.
- [60] G.A. Gordon, Glass transition in nylons, *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.* 9 (1971) 1693–1702.
- [61] M. Inoue, Studies on crystallization of high polymers by differential thermal analysis, *J. Polym. Sci. A Gen. Pap.* 1 (1963) 2697–2709.
- [62] Q. Zhang, Z. Mo, S. Liu, H. Zhang, Influence of Annealing on Structure of Nylon 11, *Macromolecules* 33 (2000) 5999–6005.
- [63] M. Pyda, Nylon 11 (NYLON11) Heat Capacity, Enthalpy, Entropy, Gibbs Energy: Datasheet from “The Advanced THERmal Analysis System (ATHAS) Databank - Polymer Thermodynamics” Release 2014 in SpringerMaterials.

- [64] T.G. Fox, S. Loshaek, Influence of molecular weight and degree of crosslinking on the specific volume and glass temperature of polymers, *J. Polym. Sci.* 15 (1955) 371–390.
- [65] T.G. Fox, P.J. Flory, Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight, *Journal of Applied Physics* 21 (1950) 581–591.
- [66] T.G. Fox, P.J. Flory, The glass temperature and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight, *J. Polym. Sci.* 14 (1954) 315–319.
- [67] A. Mollova, R. Androsch, D. Mileva, C. Schick, A. Benhamida, Effect of Supercooling on Crystallization of Polyamide 11, *Macromolecules* 46 (2013) 828–835.
- [68] J.D. Menczel, M. Jaffe, How did we find the rigid amorphous phase?, *Journal of Thermal Analysis* 89 (2007) 357–362.
- [69] H. Chen, P. Cebe, Investigation of the rigid amorphous fraction in Nylon-6, *Journal of Thermal Analysis* 89 (2007) 417–425.
- [70] S.S. Nair, C. Ramesh, K. Tashiro, Crystalline Phases in Nylon-11: Studies Using HTWAXS and HTFTIR, *Macromolecules* 39 (2006) 2841–2848.
- [71] R. Androsch, K. Jariyavidyanont, C. Schick, Enthalpy Relaxation of Polyamide 11 of Different Morphology Far Below the Glass Transition Temperature, *Entropy* 21 (2019) 984.
- [72] K.G. Kim, B.A. Newman, J.I. Scheinbeim, Temperature dependence of the crystal structures of nylon 11, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 23 (1985) 2477–2482.
- [73] S. Rhee, J.L. White, Crystalline structure and morphology of biaxially oriented polyamide-11 films, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 40 (2002) 2624–2640.
- [74] W.P. Slichter, Crystal structures in polyamides made from ω -amino acids, *J. Polym. Sci.* 36 (1959) 259–266.
- [75] Q. Zhang, Z. Mo, H. Zhang, S. Liu, S. Cheng, Crystal transitions of Nylon 11 under drawing and annealing, *Polymer* 42 (2001) 5543–5547.

- [76] R. Brill, Über das Verhalten von Polyamiden beim Erhitzen, J. Prakt. Chem. 161 (1942) 49–64.
- [77] A. Kawaguchi, T. Ikawa, Y. Fujiwara, M. Tabuchi, K. Monobe, Polymorphism in lamellar single crystals of nylon 11, Journal of Macromolecular Science, Part B 20 (1981) 1–20.
- [78] K. Jariyavidyanont, J.L. Williams, A.M. Rhoades, I. Kühnert, W. Focke, R. Androsch, Crystallization of polyamide 11 during injection molding, Polym. Eng. Sci. 58 (2018) 1053–1061.
- [79] N.S. Murthy, Hydrogen bonding, mobility, and structural transitions in aliphatic polyamides, J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 44 (2006) 1763–1782.
- [80] B. Wunderlich, Thermal analysis of polymeric materials, Springer, Berlin, 2005.
- [81] W.F. Hemminger, H.K. Cammenga, Methoden der thermischen Analyse, Springer, Berlin, 1989.
- [82] J.D. Menczel, R.B. Prime (Eds.), Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications, Wiley, Hoboken, NJ, 2009.
- [83] W. Hemminger, G. Höhne, Grundlagen der Kalorimetrie, Verl. Chemie, Weinheim, 1979.
- [84] Deutsches Institut für Normung e.V., Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 1: Allgemeine Grundlagen, Beuth Verlag GmbH, Berlin 83.080.01, 2017.
- [85] Netzsch-Gerätebau GmbH, Dynamische Differenz-Kalorimetrie DSC 204 F1 Phoenix: Methode, Technik, Applikation.
- [86] G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, Thermal analysis of plastics: Theory and practice, Hanser, Munich, 2004.
- [87] C. Schick, Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers, Anal. Bioanal. Chem. 395 (2009) 1589–1611.
- [88] P.S. Gill, S.R. Sauerbrunn, M. Reading, Modulated differential scanning calorimetry, Journal of Thermal Analysis 40 (1993) 931–939.
- [89] C. Schick, R. Androsch, Fast Scanning Chip Calorimetry, in: Recent Advances, Techniques and Applications, Elsevier, 2018, pp. 47–102.

- [90] A.M. Rhoades, N. Wonderling, C. Schick, R. Androsch, Supercooling-controlled heterogeneous and homogenous crystal nucleation of polyamide 11 and its effect onto the crystal/mesophase polymorphism, *Polymer* 106 (2016) 29–34.
- [91] K. Fischer, Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern, *Angew. Chem.* 48 (1935) 394–396.
- [92] E. Scholz, *Karl Fischer Titration*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1984.
- [93] A.G. Jones, A review of some developments in the use of the Karl Fischer reagent, *Analyst* 76 (1951) 5.
- [94] J.C. Verhoef, E. Barendrecht, Mechanism and reaction rate of the Karl-Fischer titration reaction, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 75 (1977) 705–717.
- [95] A. Cedergren, Reaction rates between water and the Karl Fischer reagent, *Talanta* 21 (1974) 265–271.
- [96] A. Cedergren, Determination of kinetics of the karl Fischer reaction based on coulometry and true potentiometry, *Anal. Chem.* 68 (1996) 784–791.
- [97] M. Margreth, R. Schlink, A. Steinbach, Water Determination By Karl Fischer Titration, in: S.C. Gad (Ed.), *Pharmaceutical Sciences Encyclopedia*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2010.
- [98] Metrohm, Wassergehaltsbestimmung: Wichtige Aspekte der Karl-Fischer-Ofentechnik, Application Note F_KF_0206_V1_17 (2017).
- [99] P. Bruttel, R. Schlink, Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration, Application Note (2006).
- [100] S.A. Margolis, Source of the Difference between the Measurement of Water in Hydrocarbons As Determined by the Volumetric and Coulometric Karl Fischer Methods, *Anal. Chem.* 71 (1999) 1728–1732.
- [101] R. Aro, M.W. Ben Ayoub, I. Leito, É. Georgin, Moisture in Solids: Comparison Between Evolved Water Vapor and Vaporization Coulometric Karl Fischer Methods, *Int J Thermophys* 41 (2020).

- [102] L. Meier, Automated water content determination with the 874 Oven Sample Processor, Application Bulletin AB-280.
- [103] B. Faas, Wasserbestimmung in CPE+ Filamenten für 3D-Drucker, KF Application Note DE-K-30.
- [104] B. Faas, Wasserbestimmung in Polylactid-Filamenten (PLA) für 3D-Drucker, KF Application Note DE-K-30.
- [105] G. Porter, M. Margreth, C. Haider, Water determination in various plastics, Application Note 8.000.6062EN.
- [106] B. Scherer, I.L. Kottenstedde, W. Bremser, F.-M. Matysik, Analytical characterization of polyamide 11 used in the context of selective laser sintering: Physico-chemical correlations, *Polymer Testing* 91 (2020) 106786.
- [107] D.T. Pham, K.D. Dotchev, W.A.Y. Yusoff, Deterioration of polyamide powder properties in the laser sintering process, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science* 222 (2008) 2163–2176.
- [108] K. Wudy, D. Drummer, Aging effects of polyamide 12 in selective laser sintering: Molecular weight distribution and thermal properties, *Additive Manufacturing* 25 (2019) 1–9.
- [109] E. Richaud, O. Okamba Diogo, B. Fayolle, J. Verdu, J. Guilment, F. Fernagut, Review: Auto-oxidation of aliphatic polyamides, *Polymer Degradation and Stability* 98 (2013) 1929–1939.
- [110] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, B. Fayolle, Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation, *Polymer Degradation and Stability* 108 (2014) 123–132.
- [111] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, B. Fayolle, Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation – Kinetic modeling, *Polymer Degradation and Stability* 120 (2015) 76–87.

- [112] K. Schubert, J. Kolb, F. Wohlgemuth, D. Lellinger, I. Alig, Thermische Alterung und Eigenschaften von Polymermaterialien für das Selektive Lasersintern, in: H.A. Richard, B. Schramm, T. Zipsner (Eds.), Additive Fertigung von Bauteilen und Strukturen, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2017, pp. 159–172.
- [113] Hansen solubility parameters: A user's handbook, second. ed., CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [114] M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier (Eds.), Makromolekulare Chemie, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [115] H.-G. Elias, Macromolecules - 1: Volume 1: Structure and Properties, Second Edition, Revised and Expanded., Springer New York, Boston, MA, 1984.
- [116] T. Mazan, J.K. Jørgensen, A. Echtermeyer, Aging of polyamide 11. Part 3: Multiscale model predicting the mechanical properties after hydrolytic degradation, J. Appl. Polym. Sci. 132 (2015) n/a-n/a.
- [117] G. Serpe, N. Chaupart, J. Verdu, Ageing of polyamide 11 in acid solutions, Polymer 38 (1997) 1911–1917.
- [118] M. Doi, S.F. Edwards, S.F. Edwards, The theory of polymer dynamics, Clarendon Press, Oxford, 1986.
- [119] P.G. de Gennes, Motions of one stiff molecule in an entangled polymer melt, J. Phys. France 42 (1981) 473–477.
- [120] V.R. Tarnawski, T. Momose, W.H. Leong, G. Bovesecchi, P. Coppa, Thermal Conductivity of Standard Sands. Part I. Dry-State Conditions, Int J Thermophys 30 (2009) 949–968.
- [121] A.L. Moore, A.T. Cummings, J.M. Jensen, L. Shi, J.H. Koo, 2009. Thermal Conductivity Measurements of Nylon 11-Carbon Nanofiber Nanocomposites. Journal of Heat Transfer 131, 091602.
- [122] L. Silva, S. Tognana, W. Salgueiro, Study of the water absorption and its influence on the Young's modulus in a commercial polyamide, Polymer Testing 32 (2013) 158–164.

- [123] G. Serpe, N. Chaupart, Relaxation-structure relationship in bulk and plasticized polyamide 11, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 34 (1996) 2351–2365.
- [124] N.S. Murthy, M. Stamm, J.P. Sibia, S. Krimm, Structural changes accompanying hydration in nylon 6, *Macromolecules* 22 (1989) 1261–1267.
- [125] H. Hopff, A. Müller, F. Wenger, *Die Polyamide*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1954.
- [126] T. Hochrein, *Terahertz-Spektroskopie: Systementwicklung und Einsatz in der Polymeranalytik*, Würzburg University Press, Würzburg, 2018.
- [127] C. Jördens, S. Wietzke, M. Scheller, M. Koch, Investigation of the water absorption in polyamide and wood plastic composite by terahertz time-domain spectroscopy, *Polymer Testing* 29 (2010) 209–215.
- [128] R. Puffr, J. Šebenda, On the Structure and Properties of Polyamides. XXVII. The Mechanism of Water Sorption in Polyamides, *J. polym. sci., C Polym. symp.* 16 (1967) 79–93.
- [129] M. Laurati, P. Sotta, D.R. Long, L.-A. Fillot, A. Arbe, A. Alegria, J.P. Embs, T. Unruh, G.J. Schneider, J. Colmenero, Dynamics of Water Absorbed in Polyamides, *Macromolecules* 45 (2012) 1676–1687.
- [130] E. Vinken, *Polyamides:hydrogen bonding, the Brill transition, and superheated water*, Technische Universiteit Eindhoven, 2008.
- [131] S.V. Levchik, E.D. Weil, M. Lewin, Thermal decomposition of aliphatic nylons, *Polym. Int.* 48 (1999) 532–557.
- [132] P. Frübing, A. Kremmer, R. Gerhard-Multhaupt, A. Spanoudaki, P. Pissis, Relaxation processes at the glass transition in polyamide 11: from rigidity to viscoelasticity, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 214701.
- [133] L. Chocinski-Arnault, V. Gaudefroy, J.L. Gacougnolle, A. Rivière, Memory Effect and Crystalline Structure in Polyamide 11, *Journal of Macromolecular Science, Part B* 41 (2002) 777–785.
- [134] X. Zhang, T. Xie, G. Yang, Isothermal crystallization and melting behaviors of nylon 11/nylon 66 alloys by in situ polymerization, *Polymer* 47 (2006) 2116–2126.

- [135] Y. Lee, R.S. Porter, J.S. Lin, On the double-melting behavior of poly(ether ether ketone), *Macromolecules* 22 (1989) 1756–1760.
- [136] K. Jariyavidyanont, A. Janke, R. Androsch, Crystal self-nucleation in polyamide 11, *Thermochimica Acta* 677 (2019) 139–143.
- [137] L. Martino, L. Basilissi, H. Farina, M.A. Ortenzi, E. Zini, G. Di Silvestro, M. Scandola, Bio-based polyamide 11: Synthesis, rheology and solid-state properties of star structures, *European Polymer Journal* 59 (2014) 69–77.
- [138] S. Gogolewski, K. Czerntawska, M. Gastorek, Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. Nylon 12 (polylaurolactam), *Colloid & Polymer Science* 258 (1980) 1130–1136.
- [139] K. Jariyavidyanont, C. Schick, R. Androsch, Nucleation-controlled dual semicrystalline morphology of polyamide 11, *Polym. Int.* 68 (2019) 263–270.
- [140] F. Paolucci, D. Baeten, P.C. Roozmond, B. Goderis, G. Peters, Quantification of isothermal crystallization of polyamide 12: Modelling of crystallization kinetics and phase composition, *Polymer* 155 (2018) 187–198.
- [141] S. Acierno, P. van Puyvelde, Effect of short chain branching upon the crystallization of model polyamides-11, *Polymer* 46 (2005) 10331–10338.
- [142] S. Acierno, N. Grizzuti, H.H. Winter, Effects of Molecular Weight on the Isothermal Crystallization of Poly(1-butene), *Macromolecules* 35 (2002) 5043–5048.
- [143] D. Drummer, F. Kühnlein, D. Rietzel, G. Hüdler, Untersuchung der Materialalterung bei pulverbasierten Schichtbauverfahren, *RTEjournal - Forum für Rapid Technologie* 7 (2010).
- [144] B.J. Holland, J.N. Hay, Thermal degradation of nylon polymers, *Polym. Int.* 49 (2000) 943–948.
- [145] M.L. Di Lorenzo, R. Androsch, *Thermal Properties of Bio-based Polymers*, Springer International Publishing, Cham, 2019.
- [146] S. Tencé-Girault, S. Lebreton, O. Bunau, P. Dang, F. Bargain, Simultaneous SAXS-WAXS Experiments on Semi-Crystalline Polymers: Example of PA11 and Its Brill Transition, *Crystals* 9 (2019) 271.

- [147] B. Fillon, J.C. Wittmann, B. Lotz, A. Thierry, Self-nucleation and recrystallization of isotactic polypropylene (α phase) investigated by differential scanning calorimetry, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 31 (1993) 1383–1393.
- [148] K. Jariyavidyanont, R. Androsch, C. Schick, Crystal reorganization of poly (butylene terephthalate), *Polymer* 124 (2017) 274–283.
- [149] F. Neugebauer, V. Ploshikhin, J. Ambrosy, G. Witt, Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 12 used in laser sintering, *J Therm Anal Calorim* 124 (2016) 925–933.
- [150] Felipe Amado, Manfred Schmid, Levy G., Konrad Wegener, Characterization and modeling of non-isothermal crystallization of Polyamide 12 and co-Polypropylene during the SLS process, in: 5th International Polymers & Moulds Innovations Conference, 2012, pp. 207–216.
- [151] M. Zhao, K. Wudy, D. Drummer, Crystallization Kinetics of Polyamide 12 during Selective Laser Sintering, *Polymers (Basel)* 10 (2018).
- [152] Deutsches Institut für Normung e.V., Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 7 Bestimmung der Kristallisationskinetik, Beuth Verlag GmbH, Berlin 83.080.01, 2015.
- [153] H. Janeschitz-Kriegl, Crystallization Modalities in Polymer Melt Processing, Springer Vienna, Vienna, 2010.
- [154] J.E.K. Schawe, Cooling rate dependence of the crystallinity at nonisothermal crystallization of polymers: A phenomenological model, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) n/a-n/a.
- [155] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. I General Theory, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103–1112.
- [156] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212–224.
- [157] M. Avrami, Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 177–184.

- [158] J.D. Hoffman, J.I. Lauritzen, Crystallization of Bulk Polymers With Chain Folding: Theory of Growth of Lamellar Spherulites, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A Phys. Chem.* 65A (1961) 297–336.
- [159] J.D. Hoffman, G.T. Davis, J.I. Lauritzen, The Rate of Crystallization of Linear Polymers with Chain Folding, in: N.B. Hannay (Ed.), *Treatise on Solid State Chemistry*, Springer US, Boston, MA, 1976, pp. 497–614.
- [160] J.D. Hoffman, R.L. Miller, Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment, *Polymer* 38 (1997) 3151–3212.
- [161] K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, T. Amano, Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions, *J. Appl. Polym. Sci.* 16 (1972) 1077–1091.
- [162] K. Nakamura, K. Katayama, T. Amano, Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition, *J. Appl. Polym. Sci.* 17 (1973) 1031–1041.
- [163] K.P. Menard, N.R. Menard, Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers, in: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley, 2002, pp. 1–33.
- [164] C. Schick, E. Donth, Characteristic length of glass transition: experimental evidence, *Phys. Scr.* 43 (1991) 423–429.
- [165] M. Pütz, K. Kremer, G.S. Grest, What is the entanglement length in a polymer melt?, *Europhys. Lett.* 49 (2000) 735–741.
- [166] E. Parodi, L.E. Govaert, G. Peters, Glass transition temperature versus structure of polyamide 6: A flash-DSC study, *Thermochimica Acta* 657 (2017) 110–122.
- [167] G.R. Esposito, T.J. Dingemans, R.A. Pearson, Changes in polyamide 11 microstructure and chemistry during selective laser sintering, *Additive Manufacturing* 48 (2021) 102445.
- [168] A. Ballistreri, D. Garozzo, M. Giuffrida, G. Impallomeni, G. Montaudo, Primary thermal decomposition processes in aliphatic polyamides, *Polymer Degradation and Stability* 23 (1989) 25–41.

- [169] R. Lehrle, I. Parsons, M. Rollinson, Thermal degradation mechanisms of nylon 6 deduced from kinetic studies by pyrolysis-g.c, *Polymer Degradation and Stability* 67 (2000) 21–33.
- [170] J. Wan, Z.-Y. Bu, C. Li, H. Fan, B.-G. Li, Preparation, melting, glass relaxation and nonisothermal crystallization kinetics of a novel dendritic nylon-11, *Thermochimica Acta* 524 (2011) 117–127.
- [171] G. Berčič, The universality of Friedman’s isoconversional analysis results in a model-less prediction of thermodegradation profiles, *Thermochimica Acta* 650 (2017) 1–7.
- [172] E. Moukhina, Determination of kinetic mechanisms for reactions measured with thermoanalytical instruments, *Journal of Thermal Analysis* 109 (2012) 1203–1214.
- [173] P.R. Hondred, S. Yoon, N. Bowler, E. Moukhina, M.R. Kessler, Degradation kinetics of polyimide film, *High Performance Polymers* 23 (2011) 335–342.
- [174] H.L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *J. polym. sci., C Polym. symp.* 6 (1964) 183–195.
- [175] P. Budrugaec, Comparison between model-based and non-isothermal model-free computational procedures for prediction of conversion-time curves of calcium carbonate decomposition, *Thermochimica Acta* 679 (2019) 178322.
- [176] V. Mailhos-Lefievre, D. Sallet, B. Martel, Thermal degradation of pure and flame-retarded polyamides 11 and 12, *Polymer Degradation and Stability* 23 (1989) 327–336.
- [177] M. Herrera, G. Matuschek, A. Kettrup, Main products and kinetics of the thermal degradation of polyamides, *Chemosphere* 42 (2001) 601–607.
- [178] M. Herrera, G. Matuschek, A. Kettrup, Thermal Degradation Studies of some Aliphatic Polyamides using Hyphenated Techniques (TG-MS, TG-FTIR), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 59 (2000) 385–394.

- [179] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, J. Verdu, Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state, *J Mater Sci* 43 (2008) 6999–7012.
- [180] A. Ballara, J. Verdu, Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate, *Polymer Degradation and Stability* 26 (1989) 361–374.
- [181] I. Bauman, D. Ćurić, M. Boban, Mixing of solids in different mixing devices, *Sadhana* 33 (2008) 721–731.
- [182] C. Mayer-Laigle, C. Gatumel, H. Berthiaux, Mixing dynamics for easy flowing powders in a lab scale Turbula ® mixer, *Chemical Engineering Research and Design* 95 (2015) 248–261.
- [183] Deutsches Institut für Normung e.V., Thermische Analyse (TA) - Begriffe, Beuth Verlag GmbH, Berlin 01.040.71, 2019.
- [184] M.S. Kharasch, F.R. Mayo, The Peroxide Effect in the Addition of Reagents to Unsaturated Compounds. I. The Addition of Hydrogen Bromide to Allyl Bromide, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 2468–2496.