

**Untersuchung  
teilfluorierter Kohlenwasserstoffe  
in Dichtungswerkstoffen  
mittels NMR**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
genehmigte

DISSERTATION

von

(Dipl.-Ing. (FH) MSc) Sven Neutzler  
aus Villingen-Schwenningen

Tag des Kolloquiums: 22. Juli 2011  
Referent: Prof. Dr.-Ing. L. Oellrich  
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. R. Reimert

**für Miglena  
und meine Eltern**

## **Dank**

Die folgende Arbeit ist von April 2002 bis Dezember 2006 am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik der Universität Karlsruhe (TH) entstanden. An dieser Stelle möchte ich mich recht herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Mein besonderer Dank gilt an erster Stelle meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. L. Oellrich für sein Vertrauen ebenso wie für die stetige offene Kommunikation und Diskussionsbereitschaft. Vielen Dank!

Herrn Prof. Dr.-Ing. R. Reimert für die freundliche Übernahme des Korreferats und die fruchtvollen und anregenden Diskussionen.

Herrn Dr. E. Hardy, Herrn D. Mertens und Herrn E. Oliver Gonzalez für ihre unermüdliche Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Herrn Dr. M. Terekhov möchte ich an dieser Stelle für die sehr freundliche und erfolgreiche Zusammenarbeit danken, die sich mehr und mehr zu einer Freundschaft entwickelte. Selbstverständlich möchte ich mich auch bei allen weiteren Kollegen in der Forschergruppe für die nette Arbeitsatmosphäre und den stets regen Gedankenaustausch bedanken.

Allen Kollegen und Mitarbeitern des Instituts für die gute Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima.

Ein besonderes Dankeschön Herrn G. Rotter für seine unermüdliche Unterstützung in allen Fragen und Problemen mit dem Werkstoff Glas. Ein Vergelds-Gott!

Selbstverständlich allen „meinen“ Studenten, die mich als Praktikanten, studentische Hilfskräfte und / oder Studienarbeiterinnen begleitet und unterstützt haben. Sie haben einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit und meinem persönlichen Reifen beigetragen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die finanzielle Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Meinen Eltern möchte ich für Ihre Unterstützung und Liebe danken. Mein besonderer Dank gebührt meiner Frau Miglena, da ohne ihre Liebe, ihre Unterstützung und ihr Verständnis diese Arbeit nicht so realisierbar gewesen wäre. Danke!

---

# Inhaltsverzeichnis:

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND MOTIVATION .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>STAND DES WISSENS.....</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>GRUNDLAGEN .....</b>	<b>10</b>
<b>3.1</b>	<b>Kunststoffe .....</b>	<b>10</b>
3.1.1	Aufbau und Eigenschaften von Kunststoffen .....	10
3.1.2	Transport von Fluiden in Polymeren .....	11
<b>3.2</b>	<b>NMR-Messung .....</b>	<b>14</b>
3.2.1	Kernmagnetische Resonanz .....	14
3.2.2	Kernmagnetische Relaxation, Bloch-Gleichungen .....	17
3.2.3	Spin-Echo .....	19
3.2.4	Gepulste Feldgradienten .....	20
3.2.5	Pulssequenzen zur Diffusionsmessung .....	21
3.2.6	Imaging-Pulssequenzen .....	24
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLES .....</b>	<b>28</b>
<b>4.1</b>	<b>Materialien .....</b>	<b>28</b>
<b>4.2</b>	<b>NMR-Messtechnik .....</b>	<b>30</b>
<b>4.3</b>	<b>Probenvorbereitung und Probenhandhabung .....</b>	<b>31</b>
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>36</b>
<b>5.1</b>	<b>Messungen der Diffusionskoeffizienten .....</b>	<b>36</b>
5.1.1	Messung des Selbstdiffusionskoeffizienten $D_0$ .....	36
5.1.2	Messung des Diffusionskoeffizienten $D$ in der Polymerphase .....	43
<b>5.2</b>	<b>Bestimmung der Penetrationskinetik .....</b>	<b>51</b>
5.2.1	MSME-Messungen der Penetration.....	51
5.2.2	Simulation des Penetrationsprozesses.....	66
<b>5.3</b>	<b>Kontrast in der NMR-Messung.....</b>	<b>70</b>
<b>5.4</b>	<b>Konzentrationsmessung .....</b>	<b>74</b>
5.4.1	Untersuchung der Einflussgrößen auf die Signalintensität .....	75
5.4.2	Konzentrationsbestimmung .....	84
<b>5.5</b>	<b>Simulierter Einbauzustand .....</b>	<b>88</b>
<b>5.6</b>	<b>Sondenmolekül.....</b>	<b>93</b>
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>97</b>
	<b>ANHANG .....</b>	<b>108</b>



---

# 1 Einleitung und Motivation

Kunststoffe sind makromolekulare Werkstoffe, die aus synthetischen bzw. halbsynthetischen Polymeren mit unterschiedlichen organischen Gruppen bestehen. Aufgrund ihres komplexen Aufbaus und der großen Zahl an Freiheitsgraden bei ihrer Herstellung und Verarbeitung ergeben sich vielfältige Anwendungsbereiche, deren Zahl und Bedeutung in den letzten Jahrzehnten stark zunahm. Mehr und mehr ersetzen Kunststoffe klassische Werkstoffe aus Metall, Glas, Holz etc.

Dabei erlaubt die Freiheit in der Kombination der Ausgangsstoffe (Monomere), die Polymerisation unterschiedlich langer Ketten, die Vielzahl der Herstellungs- und Verarbeitungsverfahren mit unzähligen Zusatz- und Hilfsstoffen eine weite Variation der Stoffeigenschaften des Werkstoffes - speziell für seine jeweilige Anwendung. Dies begründet zusammen mit der Verfügbarkeit der Ausgangsprodukte den Erfolg des Werkstoffes Kunststoff.

Umso wichtiger ist die Auswahl des bestmöglichen Kunststoffes für eine gegebene Anwendung. Es ist eine schwierige Aufgabe, die sowohl ein tief greifendes Verständnis der Materialeigenschaften und der inneren Transport- und Relaxationsprozesse als auch vielseitige Untersuchungs- und Testmethoden erfordert. Oft entscheidet die Wahl des optimalen Werkstoffes über den technischen und wirtschaftlichen Erfolg einer Anwendung mit u. U. weit reichenden ökologischen, ökonomischen und / oder sicherheitstechnischen Auswirkungen.

Dies trifft besonders für die Auswahl von Materialien für Dichtungssysteme in Kälteanlagen zu. Dabei erfordern Dichtungen neben guten mechanischen Eigenschaften auch eine gute chemische Beständigkeit des einzusetzenden Materials. Zudem erwartet man noch eine hohe thermische Belastbarkeit und generell eine hohe Standzeit des eingesetzten Werkstoffes. Die Dichtwirkung selbst beruht dabei auf der Eigenschaft des Kunststoffes, den Hohlraum gut auszufüllen, gegenüber dem Kältemittel / Arbeitsfluid chemisch resistent zu sein, eine geringe Löslichkeit für das Fluid aufzuweisen und nicht zuletzt die Beweglichkeit der Fluide im Werkstoff minimal zu halten. Die Auswahl des Kunststoffes entscheidet so maßgeblich über die Kosten für Wartung bzw. die Häufigkeit und Dauer eines Ausfalls aufgrund einer Leckage und somit auch über den wirtschaftlichen Erfolg einer Anlage. Besonders der Leckagefall hat weit reichende technische Folgen mit damit u. U. verbundenen sicherheitstechnischen Problemen für abhängige Anlagen. Aus ökologischer Sicht ist in erster Linie das unkontrollierte Freisetzen von Kältemitteln mit möglicher schädigender Wirkung für die Umwelt zu vermeiden.

Aufgrund ihrer Ozonschicht schädigenden Wirkung wurden z. B. die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) seit 1995 und die halogenierten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (H-FCKW) seit 2000 in Neuanlagen in Deutschland verboten [1]. So ist seit dem 01.01.2004 die Verwendung von FCKW in allen Kälte- und Klimaanlageanlagen verboten. Ebenso gibt es ab dem 01.01.2010 einen Produktionsstopp für die H-FCKW. Ab dem 01.01.2010 bzw. 01.01.2015 sind bzw. werden dann die Verwendung von unverarbeitetem, recyceltem FCKW bzw. H-FCKW zur Instandhaltung und Wartung von Anlagen verboten und ab dem 01.01.2015 wird dann die Verwendung von FCKW und H-FCKW in Deutschland grundsätzlich verboten sein. Als Ersatz dienen hauptsächlich teilfluor-

rierte Kohlenwasserstoffe (HFKW). Diese weisen allerdings abweichende physikalische und chemische Eigenschaften auf, die zu einer grundlegenden Überarbeitung der einsetzbaren Dichtungs- und Schmierstoffe in Kälteanlagen so wie auch der thermodynamischen Auslegung der Anlagen geführt hat [2, 3]. Inzwischen kommt den HFKW eine herausragende wirtschaftliche und technische Bedeutung zu, d. h. die zügige aber aufwendige Umstellung war erfolgreich. Allerdings mussten dazu umfangreiche Tests der Dichtungswerkstoffe mit den neuen Kältemitteln durchgeführt werden. Eine flexible Untersuchungsmethode, die die grundlegenden Transportmechanismen und die Verteilung des Fluids innerhalb der industriellen Prüfstücke schnell und in situ zugänglich macht, hätte den Testaufwand vermutlich reduzieren können.

Die bisherigen Untersuchungsmethoden zur Eignung eines Polymers und Polymerwerkstoffes als Dichtungsmaterial können in die drei folgenden Gruppen eingeteilt werden [4, 5]:

- Gravimetrische Methoden, bei denen die Massenzunahme des Polymers während der Penetration des Fluids (unter Berücksichtigung der Auftriebskräfte) gemessen wird (u. U. auch mit einer Sichtzelle, um mögliche Veränderungen an dem Prüfstück, wie z. B. Schwellen, messen zu können) wie u. a. in DIN EN ISO 6179 ausgeführt.
- Volumetrische Methoden, die eine Bestimmung der Abnahme des Gasdrucks und damit indirekt der eingedrungenen Masse an Fluid erlauben (z. B. DIN 1399)
- Permeationsversuche, die die Flussdichte des Fluids durch das Werkstück (Membran) bestimmen (z. B. DIN EN ISO 2556)

Alle drei konventionellen Methoden werden aufgrund ihrer technischen Beherrschbarkeit standardmäßig zur Material- und Bauteilprüfung eingesetzt, besitzen aber inhärente Nachteile hinsichtlich der notwendigen Versuchszeit und der Probenvorbereitung. Die gravimetrische Methode hat bei kontinuierlichen Messungen durch die Einbindung des Prüfstücks in den Kraftaufnehmer eine Störung des Prüfstücks zur Folge. Bei diskontinuierlichen gravimetrischen Messungen ist dies nicht der Fall, allerdings ist dabei keine kontinuierliche Datenaufnahme möglich. Die volumetrische Methode ist nur für gasförmige Fluide anwendbar, erlaubt aber eine kontinuierliche Kontaktmessung. Per se ist die Gewinnung von orts aufgelösten Informationen aus dem Inneren des Werkstücks bei allen drei Methoden nur indirekt möglich, d. h. es können nur integrale Informationen über das Eindringverhalten des Fluids gewonnen werden. Eine Verteilung des Fluids innerhalb des Bauteils, das z. B. punktuell belastet oder defekt ist, konnte bisher nicht gemessen werden. Zudem erlauben die drei Methoden nur einen Zugang zu begrenzten Informationen (z. B. Massenänderung und Längen-/Volumenzunahme des Prüfstücks) während des Kontakts. Die Charakterisierung einzelner Transportmechanismen und -Widerstände ist nicht direkt möglich.

Hier bietet die Nuclear Magnetic Resonance (NMR) eindeutige Vorteile, da die NMR-Messung berührungs- und zerstörungsfrei durchführbar ist und neben zeitlichen auch orts aufgelöste Informationen über das Eindringen eines Fluids (sofern es NMR-aktiv ist) in eine dichte oder poröse Matrix (z. B. ein Festkörper) zugänglich macht. Zudem ist die NMR aufgrund ihrer ausgesprochenen Empfindlichkeit gegenüber molekularen und intermolekularen Wechselwirkungen hervorragend geeignet, die Beweglichkeit und Bewegungsphänomene, wie z. B. molekulare Diffusion qualitativ und quantitativ zu bewerten.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine Messmethode basierend auf vorhandenen Standard-NMR-Pulssequenzen zu konzipieren, die es erlaubt, die Eignung von industriellen (elastomeren) Dichtungswerkstoffen für ein HFKW-Kältemittel (Arbeitsfluid) zu untersuchen. Dabei sollen die vier wichtigsten Eigenschaften des Werkstoffes hinsichtlich seiner Dichtungseigenschaften bestimmt werden:

1. Herabsetzung der Beweglichkeit des Fluids im Polymer
2. Permeationswiderstand des Werkstoffes gegenüber dem Fluid
3. Schwelleigenschaften bzw. Veränderung des Polymers bei Fluidkontakt
4. Konzentration des Fluids im Polymer

In einem anschließenden Schritt soll die entwickelte Messmethode auf die Untersuchung von lokal veränderten bzw. belasteten Polymerproben angewandt werden. Hierbei kommen die Vorteile der NMR-Messtechnik zum Tragen, die eine zeitlich wie örtlich aufgelöste In-situ-Messung des Prüfstücks erlauben, ohne dabei den Eindringprozess zu stören oder zu verändern.

Zur Untersuchung der Beweglichkeit des Fluids im Polymer wurden die Diffusionskoeffizienten der Kältemittel selbst und der Kältemittel im Polymer mit Hilfe von gepulsten Magnetfeldgradienten (PFG-NMR) bestimmt. Die Messungen werden in Kapitel 5.1 erläutert.

Aus tomographischen Messungen (MRI) wurden basierend auf der Penetrationskinetik die Permeabilität des Polymers ermittelt. Die MRI-Messung gibt ebenfalls Aufschluss über die Schwellkinetik und ggf. auch über weitere Veränderungen des Werkstücks. Beides wird in Kapitel 5.2 gezeigt. Legt man ein vereinfachtes Lösungs-Diffusionsmodell für den Eindringprozess zu Grunde, so lassen sich aus den gewonnenen Diffusions- und Permeationsdaten bereits zu einem frühen Zeitpunkt der Untersuchung anhand einer Modellierung des Eindringprozesses qualitative Erkenntnisse über die einzelnen Widerstände beim Durchdringen des Polymers gewinnen (wie in Kapitel 5.2.2 dargestellt).

Die in Kapitel 5.2 eingesetzte Messmethode wurde durch eine geeignete  $T_2$ -Kontrasterhöhung in ihrer Anwendung erweitert (siehe Kapitel 5.3).

In Kapitel 5.4 werden Untersuchungen zur orts aufgelösten Konzentrationsbestimmung des Kältemittels im Polymer und erste Ergebnisse zu den gewonnenen Konzentrationen vorgestellt. Daraus konnte auf die örtliche Löslichkeit des Kältemittels in unbelasteten Polymerproben geschlossen werden.

Um die Tauglichkeit der Methode (aus Kapitel 5.2 und 5.4) zur Untersuchung belasteter Proben bzw. Proben mit Defekten zu demonstrieren, wurden erste Untersuchungen an gebogenen Polymerproben durchgeführt (Kapitel 5.5).

Um neben dem Eindringverhalten der fluiden Phase auch direkte Informationen über die Veränderungen des Polymers (und damit seine chemische Beständigkeit) zu erhalten, wurde der Einsatz eines Sondenmoleküls näher untersucht. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5.6 zusammengefasst.

Fügt man die durch die einzelnen Untersuchungen (Kapitel 5.1, 5.2.1 und 5.4) gewonnenen Daten zusammen, so erhält man in Summe eine NMR-Messmethode, die das Eindringverhalten (Absorption / Diffusion) eines Fluids in einen Polymerwerkstoff zeit- und orts aufgelöst, in situ ohne Veränderung des Eindringprozesses selbst quantitativ charakterisieren kann.

## 2 Stand des Wissens

Da das Eindringverhalten von HFKW in Dichtungsmaterialien mittels der NMR vorher noch nicht untersucht wurde, ist es sinnvoll, den Stand der bisherigen Arbeiten auf zwei Gebiete aufzuteilen und die beiden Fragen getrennt voneinander zu beantworten:

- Was wurde bereits über den Stofftransport und das Lösungsverhalten von polaren HFKW in Polymere bzw. Dichtungsmaterialien in Erfahrung gebracht?
- Was kann die NMR-Messtechnik allgemein über Eindring- und Diffusionsprozesse in einem Polymer, was über die Konzentration des Fluids im Polymer aussagen?

### *Transport von HFKW in Dichtungswerkstoffen*

Mehrere Autoren stellten bereits Messungen des Absorptionsverhaltens von Lösungsmitteln in Dichtungsmaterialien vor und passten Modellparameter an die gewonnenen Ergebnisse an. So wurden zwar quantitative Ergebnisse zu den Wechselwirkungen von organischen Lösungsmitteln mit Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EDPM) und Fluorkautschuk (FPM) vorgestellt [u. a. 16 - 18], doch diese beziehen sich meist auf unpolare aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, Styrol, Toluol. Wang et al. [17] untersuchten allerdings auch polare Lösungsmittel, wie niedermolekulare Ketone oder Alkohole. Zhu und Vesely [19] erforschten mit einer Permeationszelle die Schwelleneigenschaften und den Stofftransport von Methanol in Polymethylmethacrylat (PMMA) und konnten so die Widerstände der Absorption und der Diffusion in Abhängigkeit des Schwellzustandes bestimmen. Rajendran et al. [20] konnten anhand des Systems aus Pyrethroid / Polyurethan (PU) exemplarisch den Einfluss von Füllstoffen auf den Stofftransport bestimmen.

Für polare HFKW hingegen sind in dieser Detailtiefe keine Daten über das Absorptions- und Diffusionsverhalten bekannt. So beschäftigen sich zwar einige Arbeiten mit dem Eindringverhalten von HFKW in Dichtungsmaterialien wie sie heute oft in kälte-technischen Anwendungen eingesetzt werden [2, 21 - 24], aber diese konzentrieren sich lediglich auf einzelne Parameter wie die maximale Gewichts- oder Längenzunahme des Polymers.

Downing stellte Untersuchungen zum linearen Schwellverhalten und zur Permeabilität von Dichtungswerkstoffen in Kontakt mit HFKW vor [21]. Dabei wurden die wichtigsten Werkstoffe wie hydrierter Acryl-Nitril-Butadien-Kautschuk (HNBR), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EDPM), Fluorkautschuk (FPM) oder Chlor-Butadien-Kautschuk (CR) untersucht.

Es zeigte sich insbesondere für HNBR eine durchgängige Eignung hinsichtlich der Schwell- und Permeationseigenschaften für die untersuchten HFKW. Doch umfassen die vorgestellten Daten nicht die HFKW R143a und R152a. Für R134a sind sie hingegen nicht umfassend.

Eine umfassende Studie wurde von Henrici [2] durchgeführt. Dabei wurden wiederum die gängigen Dichtungswerkstoffe wie HNBR, EPDM, FPM und CR in Kontakt mit einigen HFKW untersucht. Bei den Polymerproben handelte es sich um Prüfmuster un-

terschiedlicher Shore C-Härte der Firma Freudenberg, Weinheim, sodass eine direkte Aussage zur Eignung dieser Werkstoffe möglich ist. Allerdings wurden von den für diese Arbeiten interessanten HFKW-Typen lediglich R134a und R143a eingehender untersucht. Gemessen wurden dabei das Quellverhalten, die Gewichtszu- bzw. abnahme und eine Änderung der elastischen Eigenschaften des Polymers während des Kontakts mit dem HFKW.

So konnten erste grundsätzliche Empfehlungen für den Einsatz der untersuchten Elastomere gegeben werden. Es zeigte sich generell eine Eignung von EPDM als Dichtungswerkstoff. HNBR und CR sind je nach Mischung als geeignet anzusehen, wobei von FPM als Dichtungswerkstoff für HFKW abgeraten wird. Der Hinweis, dass es sich nur um eine „Richtschnur“ handelt und weitere eingehendere Untersuchungen notwendig sind, ist zutreffend, da keine ausgiebigen Parameterstudien in Hinsicht auf Temperatureinflüsse oder der Einflüsse der Werkstoffzusammensetzung durchgeführt werden konnten.

Richter stellte Untersuchungen zur Änderung der elastischen Eigenschaften des Werkstoffes in Form des Druckverformungsrests (DVR) während des Kontakts mit HFKW vor [22]. Im Anschluss werden qualitative Aussagen zur Eignung der Werkstoffe (u. a. HNBR, EPDM, FPM und CR) als Dichtungsmaterial für HFKW getroffen.

Auch wenn keine quantitativen Daten zur Permeation der HFKW in den Werkstoffen gegeben wurden, ist der Beitrag einer der aktuellsten und hinsichtlich der untersuchten HFKW umfassendsten. Richter kommt dabei auch zu der Schlussfolgerung, dass EPDM sich sehr gut für alle Methan- bzw. Ethanabkömmlinge der HFKW-Reihe, HNBR hingegen nur in einzelnen Kombinationen, z. B. mit R134a und R143a eignet. FPM wird ebenfalls als ungeeignet eingestuft.

Eine 1990 durch das Air-Conditioning and Refrigeration Technology Institute (ARTI) in Auftrag gegebene Studie [3] stellt mit 85 untersuchten Polymerproben die umfassendste Untersuchung der Eignung von Elastomeren zur Dichtung von Anlagen mit HFKW als Arbeitsfluiden dar. Auch hierbei wurden Tests mit der vollständigen HFKW-Reihe an Methan- bzw. Ethanabkömmlingen durchgeführt. Änderungen im Gewicht, der Länge und der Härte der Probe wurden aufgezeichnet.

Aufgrund der daraus abgeleiteten Penetrations- und Schwelldaten konnten belastbare qualitative Aussagen zu der Eignung einzelner Werkstoffe getroffen werden. EPDM und CR zeigen dabei die größte Materialverträglichkeit. HNBR weist moderate Schwellleigenschaften auf und kann als einsetzbar angesehen werden. Lediglich FPM-Werkstoffe haben deutlich unvorteilhafte Schwellleigenschaften und sollten nicht eingesetzt werden.

Die meisten verfügbaren Aussagen über die Eignung von Werkstoffen für die Dichtung von HFKW sind rein qualitativer Natur. Am weitesten verbreitet sind dabei die Produktangaben der Hersteller von HFKW, wie z. B. [25, 26, 27] und die Angaben zu Einsatzgebieten der Hersteller von Dichtungsmaterialien, wie z. B. [28 - 31].

Meist wurde für die Bestimmung auf eine standardisierte Methode, wie z. B. in DIN 8944 beschrieben, zurückgegriffen. Dabei sind weitaus mehr Prüfungen für R134a als für jedes andere HFKW durchgeführt worden. Es ist anzumerken, dass die gewonnenen Daten aufgrund unterschiedlicher chemisch-physikalischer Eigenschaften nur schwer auf andere HFKW-Typen übertragbar sind. Gleiches gilt für die Übertragbarkeit

der Daten auf andere Polymere oder Dichtungswerkstoffe, da die Art und Menge der Zusatzstoffe (wie z. B. Füllstoffe, Additive, Härter) und der Herstellungsprozesse die Eigenschaften maßgeblich beeinflussen [23, 34]. Der Anteil der Zusatzstoffe kann dabei nicht selten 50 % überschreiten [33]. So wird laut Solvay generell von FPM-Dichtungen abgeraten. Für R152a soll (H)NBR und CR verwendet werden. Für R143a ergeben sich keine weiteren Einschränkungen. Die beste Datenlage hinsichtlich der Werkstoffeignung ist für R134a gegeben. So können auf einige thermoplastische Werkstoffe (u. a. Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP)) und auf elastomere Werkstoffe, wie z. B. CR, NBR und HNBR zurückgegriffen werden. Die Frage der Interaktion mit Schmierölen ist ebenfalls im Einzelfall abzuklären, sodass EPDM-Werkstoffe im Fall der Abwesenheit von Mineralölen durchaus eingesetzt werden können.

Die Aussagen der Dichtungshersteller [z. B. 28 - 31] sind hingegen weitaus allgemeiner gefasst: So werden EPDM gute Schwelleigenschaften gegenüber Säuren und Basen, Heißwasser und organischen Substanzen attestiert. Es ist aber ungeeignet im Kontakt mit aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. (H)NBR hingegen weist gute Schwelleigenschaften im Kontakt mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Mineralölen auf. Aber aufgrund der starken Wechselwirkungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Estern und chlorierten Substanzen ist in diesen Fällen vom Einsatz von (H)NBR abzuraten. FPM ist dank einer geringen Tendenz zum Schwellen für Dichtanwendungen von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Mineralölen geeignet. Zudem besitzt FPM eine geringe Gasdurchlässigkeit. Lediglich aufgrund starker Wechselwirkungen mit polaren Substanzen ist vom Einsatz in diesem Fall abzuraten.

Diese qualitativen Angaben lassen zwar keine detaillierten Aussagen zur Eignung der drei Polymere zur Abdichtung gegen polare HFKW zu, geben aber durchaus einen ersten Anhaltspunkt. Diesen gilt es dann im Einzelfall durch Nachfrage beim Hersteller, weitere Produktinformationen oder ggf. Materialtests zu klären.

Campion et al. [35] haben sich auf der anderen Seite mit allgemein gültigen Regeln für die Auswahl und den Einbau elastomerer Dichtungen in der Erdölförderung auseinandergesetzt. Aber auch sie betonen, dass die Eignung des Materials im Einzelfall zu prüfen ist. Dies gilt insbesondere für die chemische Beständigkeit und Undurchlässigkeit des Dichtungswerkstoffes. Hinsichtlich des Aufbaus der Dichtungssysteme liefern die Autoren eine fundierte Leitlinie zur Auswahl und Evaluation von Dichtungssystemen.

Betrachtet man nun nicht nur den Einfluß des Polymerwerkstoffes sondern auch den Einbauzustand der Dichtung, so geben zum Beispiel Ho und Nau Hinweise zu erwartenden lokalen Permeationsraten in eingebauten O-Ringen auf der Basis unbelasteter Proben [36]. Dazu wurde der Fluidtransport in einem belasteten O-Ring in einer quadratischen Passform mit FEM simuliert und daraus Widerstandswerte proportional zu den Belastungszuständen angepasst. Der resultierende transmembrane Transport wurde berechnet. Das vorgestellte Modell ist zudem erweiterbar für die Berücksichtigung von Inhomogenitäten in der Kristallinität. Allerdings fehlen für eine Evaluation der vorhergesagten Daten die Möglichkeit, ortsaufgelöst Messungen der Permeation in einem eingebauten Probenstück durchzuführen.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die Daten zum Transport von HFKW in Polymeren der vorgestellten Quellen nur schwer miteinander vergleichbar sind, da sie

insbesondere in den Testbedingungen, den Zusammensetzungen und Herstellungsbedingungen der Polymerproben teilweise stark abweichen. Auch eine Einordnung der getroffenen (qualitativen) Aussagen ist oft nicht möglich, da klar definierte konsistente Entscheidungskriterien fehlen. Zwar sind diese Daten zur Eignung von Dichtungswerkstoffen für HFKW bekannt, beschränken sich aber meist auf eine maximale Gewichts- und Längenzunahme des Polymers während des Kontakts. Aussagen zu einzelnen Widerständen beim Durchdringen des Polymers, z. B. für die Absorption oder die Diffusion, können in diesem Zusammenhang aus den gegebenen Literaturdaten nicht getroffen werden. Es zeigt sich so der Bedarf an eingehenderen Untersuchungen, als auch bisherige Absorptions- wie Kontaktmessungen keine Möglichkeit besitzen, orts aufgelöste Informationen über den Eindringprozess zu geben. Lediglich Ansätze aus FEM-Berechnungen zum Transport in belasteten Proben dienen momentan einer möglichen Optimierung von Dichtungsgeometrien. Genau für diesen Fall zeigt sich die Notwendigkeit einer einheitlichen Testmethode, die einzelne Transportwiderstände quantitativ zugänglich macht. Dabei kann die NMR-Messtechnik helfen, diese Wissenslücke zu schließen.

### ***NMR-Methoden zur Bestimmung des Stofftransports***

Neben weiteren bildgebenden Messverfahren wie der Neutronenstreuung und der Raman-Spektroskopie verfügt auch die NMR-Messtechnik über die Möglichkeit, Transportvorgänge in Feststoffen zerstörungsfrei und orts aufgelöst zu messen. So berichteten verschiedene Autoren über die Anwendung von NMR-Messungen zur Charakterisierung des Eindringverhaltens von Fluiden in Polymeren und neuerdings zur verfahrenstechnischen (Grundlagen-)Forschung [6 – 9, 38].

Insbesondere Koenig [11] und Rothwell und Gentempo [37] konnten mit Hilfe der orts aufgelösten NMR (MRI) Diffusions- und Penetrationsprozesse charakterisieren. Andere Autoren kombinierten die orts aufgelösten MRI-Messungen, um gleichzeitig das Schwellverhalten wie auch die Penetrationskinetik untersuchen zu können [12 - 14]. Weisenberger und Koenig lieferten eine differenzierte Diskussion der Limitationen hinsichtlich der örtlichen Auflösung und der beobachtbaren Diffusionsgeschwindigkeiten [14]. Wenige Untersuchungen befassen sich dabei mit industriell relevanten und eingesetzten Polymerwerkstoffen. Mansfield et al. z. B. untersuchten Nylon 6.6 und sein Verhalten im Kontakt mit Wasser [15]. Valtier et al. konnten das Eindringverhalten von n-Pentan, Trichlorethylen und Toluol in Polyvinylchlorid (PVC) visualisieren [39]. Dabei wurden mehrere Proben während des Kontaktexperiments gestreckt, was man als einen definierten Belastungszustand ansehen könnte. Neben weiteren Autoren untersuchten Webb und Hall bereits das gleichzeitige Eindringen mehrerer Komponenten [40]. Zusätzlich zu Verbesserungen der MRI-Methoden und einer Verbesserung der Kontrasterzeugung wurden auch schnelle bildgebende Methoden entwickelt, um die notwendige Messzeit zu minimieren und so auch schnelle Eindringprozesse beobachten zu können [z. B. 41].

Neben der orts aufgelösten Messung liegt ein weiterer Vorteil der NMR-Messtechnik in der Möglichkeit, Transportprozesse (in Form einer Verschiebung) summarisch zu messen. So werden seit Mitte der 60er Jahre des letzten Jahrhunderts (Selbst-) Diffusionskoeffizienten mit Hilfe gepulster Magnetfeldgradienten (PFG-NMR) gemessen [z. B. 10]. Eine umfassende Zusammenfassung dazu findet sich u. a. in [10, 42, 43].

Dass sich die NMR-Messtechnik zur kontaktfreien, orts aufgelösten Konzentrationsbestimmung eignet, beweisen klinische Forschungsvorhaben. So wird seit etwa 1990 die Metabolitenkonzentrationen im Gehirn orts aufgelöst bestimmt [44 - 57]. Dabei gilt es, mit Hilfe von orts aufgelösten Spektrometrie-Methoden (MRS) die Konzentration in einem Gewebe über die bestimmte Spindichte und eine Probe definierter Konzentration, den Standard, zu bestimmen. Tofts und Wray [44], Usenius et al. [45] und Kreis et al. [46, 47] beschäftigten sich schon früh mit der Frage der Wahl der Bezugskonzentration in einer inhomogenen, lebenden Matrix. Meist wird heute dabei extrazelluläres ausrelaxiertes Wasser als die Bezugskonzentration in der Probe oder als interner Standard gewählt [49]. Eine weitere wichtige Fragestellung beinhaltet die Identifikation und Beschreibung der das NMR-Signal beeinflussenden Parameter und Einstellungen, und deren Neutralisation bzw. Kompensation. So wurden von Podo et al. [50] und in Ringversuchen an mehreren Forschungszentren und Kliniken [51 - 54] intensive Studien durchgeführt, um diese Parameter zu identifizieren und zu quantifizieren. Es zeigt sich generell ein starker Zusammenhang zwischen der Aussagekraft der Messung und der Qualität der  $B_0$ - und  $B_1$ -Felder sowie der optimalen Pulslänge der Refokussierungspulse [44, 55].

Der Einfluss der Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  wird dabei von allen angegebenen Autoren korrigiert. In der Bestimmung der Relaxationszeit und ihrer Genauigkeit weichen die Autoren allerdings voneinander ab.

Weitere Einflussgrößen, die das Messsignal ungewollt verfälschen können, sind der Einfluss der gepulsten Magnetfeldgradienten [46, 56, 57] und der Auswertelgorithmen. Besonders De Beers et al. [53], aber auch Podo et al. [50] haben sich im Rahmen eines Forschungsvorhabens intensiv mit der Art der Datenauswertung, des Einflusses des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (SNR) und der Form der Basislinie (Hintergrundsignal) sowie deren Vermeidung mit Hilfe von Testmessungen befasst.

Eine Anwendung der Konzentrationsbestimmung mittels NMR in Polymer/Fluid-Systemen steht allerdings noch aus. Eine Adaption der MRS-Methode auf andere tomographische Pulssequenzen, wie Multi-Slice-Multi-Echo (MSME) wurde ebenfalls nicht versucht, sodass in dieser Arbeit mit eigenen Parameterstudien hierzu begonnen werden musste.

### **Zusammenfassung**

Abschließend kann angemerkt werden, dass über das Eindringverhalten von HFKW in Dichtungswerkstoffe viele qualitative Informationen zur Eignung der einzelnen Materialien existieren. Quantitative Aussagen zur maximalen Gewichts- und Längenzunahme während des Kontakts lassen aber noch keine Aussagen zu den Einflüssen der einzelnen Widerständen (Absorption und Diffusion) zu. Ebenfalls sind orts aufgelöste Informationen mit den klassischen Sorptions- und Permeationsversuchen nicht zugänglich.

Hier kann die NMR-Messtechnik die Wissenslücke schließen. NMR-Untersuchungen werden bereits zur Untersuchung von Eindring- und Schwellprozessen in Polymeren eingesetzt. Diffusionskoeffizienten können standardmäßig mit Hilfe der PFG-NMR bestimmt werden. Die orts aufgelöste Bestimmung von Konzentrationen hat sich in der medizinischen Anwendung etabliert, ist aber immer noch als aufwendig einzustufen. In den Materialwissenschaften, zur Untersuchung von Eindringprozessen in Polymere, wurde die Konzentrationsbestimmung noch nicht angewandt. Eine Kombination der

Ergebnisse der einzelnen Messmethoden (PFG-NMR-Messungen zur Bestimmung der Diffusion und MRI zur Untersuchung von Eindringvorgängen) erscheint sehr vorteilhaft für die Beurteilung von Dichtungswerkstoffen. Sie wurde aber derart noch nicht durchgeführt, sodass die vorliegende Arbeit hier ansetzt.

## 3 Grundlagen

### 3.1 Kunststoffe

#### 3.1.1 Aufbau und Eigenschaften von Kunststoffen

Allgemein sind Kunststoffe aus einzelnen wiederholenden Bausteinen (Monomeren) aufgebaute Makromoleküle (Polymere). Durch eine Polyreaktion (z. B. Polymerisation) entstehen langkettige Polymere. Diese können verzweigt und / oder vernetzt sein. Ihre Eigenschaften werden maßgeblich von der chemischen Struktur und der Anordnung der Monomere, der Kettenlängenverteilung und der möglichen Verzweigungs- oder Vernetzungsdichte bestimmt.

Man unterscheidet je nach Aufbau der Polymere im einfachsten Fall zwischen Thermoplasten, Duroplasten und Elastomeren. Der molekulare Aufbau einzelner Gruppen bestimmt auch ihre thermischen und mechanischen Eigenschaften, was eine Einteilung prinzipiell leicht macht.

Langkettige, unverzweigte Moleküle bilden die thermoplastischen Werkstoffe. Die Moleküle können dabei ungeordnet vorliegen oder sich in Bereichen orientiert ausrichten und so kristalline oder teilkristalline Werkstoffe bilden. Die Verteilung und Häufigkeit der amorphen und der kristallinen Bereiche bestimmen die Eigenschaften des Kunststoffes. Allgemein können Thermoplaste unter Wärmeeinwirkung geschmolzen und verformt werden. Sie behalten ihre Form nach dem Erstarren bei. Durch Aufschmelzen kann so beliebig oft eine Verformung erreicht werden.

Sind die Polymere vernetzt, entscheidet der Quervernetzungsgrad maßgeblich über die Eigenschaften des Polymers. Handelt es sich um ein engmaschiges Netzwerk, spricht man von Duroplasten. Elastomere hingegen haben ein weitmaschiges (durch schlaufenbildende Molekülketten verwobenes) Netz. Duroplaste, im Gegensatz zu Thermoplasten, können aufgrund ihres starren engen Netzes nicht unter Wärmeeinwirkung verformt werden. Es kommt bei ausreichend hohen Temperaturen zu einer Zersetzung des Polymers.

Elastomere hingegen haben durch ihr weitmaschiges Netz - bis zu einem gewissen Grad - die Möglichkeit, sich elastisch zu verformen. Die Eigenschaft behält der Werkstoff allerdings nur in einem definierten Temperaturbereich, oberhalb der sogenannten Glasübergangstemperatur  $T_g$  und unterhalb der Schmelztemperatur  $T_s$ . Unterhalb von  $T_g$  wird das Elastomer zähelastisch und bei noch tieferen Temperaturen spröde. Diese Eigenschaften werden zum Beispiel in einem Schubmodul / Temperatur-Diagramm visualisiert.

Neben dem Polymer, seinem Aufbau und seiner Vernetzung bzw. Kettenlängenverteilung, bestimmen auch die Art und Menge der Zusatzstoffe (z. B. Füllstoffe, Additive, wie Weichmacher oder Härter) und das Herstellungs- und Weiterverarbeitungsverfahren die Eigenschaften des Kunststoffes. Oft werden industriell angewandte Kunststoffe mit kostengünstigen Füllmaterialien „gestreckt“. Diese können auch positive Einflüsse auf mechanische Eigenschaften (z. B. Abriebfestigkeit) haben. Weiterhin besteht auch die Möglichkeit, mehrere Kunststoffe oder Materialien zu Kunststoffmischungen oder Verbundwerkstoffen zu verarbeiten.

Man kann zusammenfassen, dass Kunststoffe hoch komplexe, aus Makromolekülen aufgebaute Vielstoffsysteme darstellen, die vielfältige Herstellungs- und Verarbeitungsschritte bis zum fertigen Produkt durchlaufen. Eine exakte Charakterisierung ist daher kaum möglich, sondern nur eine Charakterisierung spezieller mechanischer, thermischer oder chemischer Eigenschaften je nach Anforderung und Aufgabe. Diese stehen selbstverständlich mit dem Aufbau, der Molekülgrößenverteilung oder dem Quervernetzungsgrad in Zusammenhang, der allerdings oft nur vereinfacht und modellhaft beschrieben werden kann.

An Dichtungsmaterialien (z. B. O-Ring-Dichtungen) werden besondere Anforderungen gestellt. Neben guten mechanischen und thermischen Eigenschaften sollen sie auch eine gute chemische Beständigkeit und vorteilhafte Wechselwirkung mit den eingesetzten Kontaktmedien haben. Dies können neben den Fluiden auch Schmierstoffe, Wasser oder Kontaktflächen (wie Metalle und Lackschichten) sein. Generell ist eine hohe Standzeit des eingesetzten Werkstoffes gefordert. Die Dichtwirkung selbst beruht dabei auf der Eigenschaft des Kunststoffes, den Hohlraum gut auszufüllen und so Bypassströme um die Dichtung herum zu unterbinden. Gegenüber dem Arbeitsfluid soll der Werkstoff chemisch resistent sein und eine geringe Löslichkeit aufweisen.

Selbstverständlich kann die gegebene Darstellung des Aufbaus und der Eigenschaften von Kunststoffen und Dichtungsmaterialien nur eine Zusammenfassung darstellen. Genauere Darstellungen zu dem Aufbau, den Eigenschaften und der Prüfung von Kunststoffen finden sich z. B. bei Schwarz, Domininghaus oder Menges [58 - 60]. Die modellhafte Beschreibung der Eigenschaften von Polymeren wird u. a. von van Krevelen, Sperling und Flory [61 - 63] diskutiert. Die Eigenschaften und die Verarbeitung von Elastomeren werden insbesondere von Gent und Nagdi [33, 64] und die von Dichtungswerkstoffen von Krumeich [65] detailliert behandelt.

### **3.1.2 Transport von Fluiden in Polymeren**

Die Fluid-Transportphänomene in einem polymeren Werkstoff können vielfältig sein. Sie hängen u. a. von der Struktur des Werkstoffes (porös / nicht-porös), der Wechselwirkung des Fluids mit dem Polymer und einer möglichen Veränderung der Polymereigenschaften (z. B. Schwellen) ab.

Der Transport eines Gases in einer porösen Struktur kann im einfachsten Fall durch freie Gasdiffusion bzw. je nach Porosität mit einem Knudsen-Diffusionsmodell beschrieben werden [4, 66, 67]. Sollte das Polymer allerdings keine porösen Strukturen aufweisen, muss das Fluid erst an der Oberfläche adsorbiert werden. Anschließend erfolgen eine Absorption und eine Diffusion im Polymer [68 - 70]. Je nach Temperatur, Wechselwirkungen mit dem Polymer und der Konzentration können unterschiedliche Absorptions- und Diffusionsmodelle zur Beschreibung herangezogen werden [71]. Diese können verschiedene Diffusionscharakteristika, wie einfache Ficksche Diffusion, konzentrationsabhängige oder die aktivierte Diffusion, beinhalten. Weiterhin sind Veränderungen im Polymer, wie Schwellen oder Haarrissbildung, möglich. In einem ersten Ansatz kann von einer Absorption nach dem Henryschen und einer Diffusion nach dem Fickschen Gesetz ausgegangen werden.

Um den Stofftransport in ein Polymer beschreiben zu können, wird auf die folgende Definition des Flusses  $J$  einer Komponente  $i$  als Stoffstrom  $\dot{n}_i$  durch die Querschnittsfläche  $A$  zurückgegriffen:

$$J_i = \frac{\dot{n}_i}{A} \quad (3.1)$$

Im Folgenden soll vereinfachend nur noch der Transport einer Komponente betrachtet werden. Es ergibt sich ein Gesamtfluss  $J$ , der dem Einzelfluss  $J_i$  entspricht. Generell ist eine Anwendung auf Mehrkomponentensysteme möglich, wobei der möglichen Interaktion der einzelnen Komponenten Rechnung getragen werden muss.

Aus der örtlichen Änderung des chemischen Potentials  $\mu$  ergibt sich, basierend auf der Definition des Flusses  $J$  aus Gl. 3.1, ein Fluss mit dem Ziel, dieses Gefälle auszugleichen (siehe Gl. 3.2a), wobei  $z$  die Ortskoordinate in Richtung des Potentialgefälles darstellt.

$$J = -K \left( \frac{\partial \mu}{\partial z} \right)_{p,T} \quad (3.2a)$$

$$\mu = \mu^o + RT \cdot \ln \left( \frac{c}{c^o} \right)_p \quad (3.2b)$$

Setzt man nun das chemische Potential  $\mu$  über Gl. 3.2b in Verbindung mit der Konzentration  $c$  in der Probe und dem chemischen Potential  $\mu^o$  bei Standarddruck  $p^o$ , so ergibt sich für die Ableitung  $\partial \mu / \partial z$  unter der vereinfachenden Annahme der konstanten Temperatur innerhalb der Probe folgender Zusammenhang [72]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu(z,t)}{\partial z} &= \frac{\partial \mu^o}{\partial z} + \frac{\partial RT \cdot \ln \left( \frac{c(z,t)}{c^o} \right)}{\partial z} = RT \frac{\partial \ln \left( \frac{c(z,t)}{c^o} \right)}{\partial z} \\ &= \frac{RT c^o}{c(z,t)} \cdot \frac{\partial \left( \frac{c(z,t)}{c^o} \right)}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.2c)$$

Setzt man voraus, dass sich die Konzentration  $c(z)$  zu einem gegebenen Zeitpunkt nicht ändert, so ergibt sich durch Einsetzen von Gl. 3.2c in Gl. 3.2a das erste Ficksche Gesetz:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial z} \quad (3.3)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $K$  steht daher über die Konzentration  $c$ , die Temperatur  $T$  und die universelle Gaskonstante  $R$  im Zusammenhang mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  (Gl. 3.4):

$$K = \frac{Dc}{RT} \quad (3.4)$$

Vereinfacht man die allgemeine Form des ersten Fickschen Gesetzes aus Gl. 3.3 für ein dünnes unendlich langes Volumenelement (Streifen) der Dicke  $s$ , so ergibt sich Gl. 3.5. Der Zustand 1 stellt die Seite des hohen Potentials und der Zustand 2 die des niedrigen Potentials dar.

$$J = D \frac{(c_1 - c_2)}{s} \quad (3.5)$$

Der Diffusion im Polymer geht die Absorption des Fluids ins Polymer voraus. Im einfachsten Fall ist die Konzentration  $c_i$  im Polymer direkt proportional zum Partialdruck  $p_i$ . Die Proportionalität wird durch den Henry-Koeffizienten  $K_H$  ausgedrückt (Gl. 3.6). Die Anwendung des Henry-Gesetzes ist dabei aber auf verdünnte Zustände und einfache Lösungsvorgänge beschränkt.

$$c_i = K_H \cdot p_i \quad (3.6)$$

Kombiniert man nun Gl. 3.5 und 3.6, so ergibt sich die Transportgleichung für das Lösungsdiffusionsmodell:

$$J = D \cdot K_H \frac{(p_{i,1} - p_{i,2})}{s} \quad (3.7)$$

Oft wird noch eine Permeabilität oder ein Permeationskoeffizient  $P$  definiert, der sich aus dem Produkt des Lösungskoeffizienten (Henry-Koeffizient  $K_H$ ) und dem Diffusionskoeffizienten  $D$  ergibt:

$$P = K_H \cdot D \quad (3.8)$$

Aus Gl. 3.7 und 3.8 erhält man dann:

$$J = P \frac{(p_{i,1} - p_{i,2})}{s} \quad (3.9)$$

Aufgrund der Massenerhaltung ergibt sich aus dem ersten Fickschen Gesetz (Gl. 3.4) die zeitliche Änderung der Konzentration aufgrund des lokalen Flusses:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial z} \quad (3.10)$$

Aus der in Gl. 3.10 dargestellten Beziehung lässt sich dann das zweite Ficksche Gesetz ableiten (Gl. 3.11).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (3.11)$$

Die Lösung der inhomogenen Differentialgleichung in Gl. 3.11 ist je nach zugrunde liegender Geometrie und den Randbedingungen des Problems oft nicht mehr analytisch lösbar, sodass numerische Lösungsverfahren herangezogen werden müssen [73]. Für einen dünnen, von beiden Seiten penetrierten Streifen ergibt sich dann die vereinfachte Lösung der Differentialgleichung [75]:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \left( \frac{2}{s} \right) \left( \frac{D \cdot t}{\pi} \right)^{1/2} \quad (3.12)$$

Man kann so die eingedrungene Masse  $m_t$  zum Zeitpunkt  $t$  bei Kenntnis der Masse im Gleichgewichtszustand  $m_\infty$  (für  $t = \infty$ ), der Schichtdicke  $s$  und des Diffusionskoeffizienten  $D$  bestimmen oder umgekehrt den Diffusionskoeffizienten  $D$  bei Kenntnis der Massen  $m_t$  bzw.  $m_\infty$  und der Schichtdicke  $s$ .

Allgemein gilt das zweite Ficksche Gesetz und seine Lösungen nur für einen konstanten (nicht konzentrationsabhängigen) Diffusionskoeffizienten. Dies ist aber oft nicht der Fall, sodass zur akkuraten Beschreibung eines realen Diffusionsvorgangs auf eine Funktion  $D(c_i)$  zurückgegriffen werden muss, deren Bestimmung durch eine Anpassung an die gewonnen Messdaten erreicht wird.

## 3.2 NMR-Messung

### 3.2.1 Kernmagnetische Resonanz

In den folgenden Abschnitten sollen kurz die theoretischen Grundlagen der Kernmagnetischen Resonanz (NMR) im Allgemeinen, des orts aufgelösten Magnetic Resonance Imaging (MRI) mit Hilfe von gepulsten Magnetfeldgradienten und der verwendeten Pulssequenzen im Speziellen dargestellt werden. Detaillierte Informationen zu den Grundlagen der NMR findet man in einschlägigen Lehrbüchern [z. B. 7, 75 - 77]. Einige Bibliographien orientieren sich mehr an den praktischen Aspekten der NMR [z. B. 6, 78, 79]. Der praktische Messablauf einer NMR- bzw. MRI-Messung wird in Kapitel 4 erläutert.

Voraussetzung für ein NMR-Experiment ist die Eigenschaft eines Atomkerns, einen von Null verschiedenen Gesamtdrehimpuls  $\vec{P}$  zu haben. Dies ist bei Kernen mit ungerader Protonen und / oder Neutronenzahl der Fall, siehe Tab. 3.1. Die Empfindlichkeit, mit der ein NMR-aktiver Kern gemessen werden kann, ist von der natürlichen Isotopenhäufigkeit und seiner relativen Empfindlichkeit abhängig. Der Gesamtdrehimpuls ist mit dem magnetischen Kerndipolmoment  $\vec{\mu}$  über das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  verbunden (Gl. 3.13).

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{P} \quad (3.13)$$

Isotop	Ungepaarte Protonen	Ungepaarte Neutronen	Spinquantenzahl I	Natürliche Isotopenhäufigkeit / %	Absolute Empfindlichkeit ( $^1\text{H} \equiv 1,00$ )
$^1\text{H}$	1	0	1/2	99,98	1,00
$^2\text{H}$	1	1	1	0,015	$1,45 \cdot 10^{-6}$
$^{13}\text{C}$	0	1	1/2	1,108	$1,76 \cdot 10^{-4}$
$^{19}\text{F}$	1	0	1/2	100	0,83

Tab. 3.1: Liste ausgesuchter NMR-aktiver Atomkerne und ihrer natürlichen Häufigkeit [86]

Das gyromagnetische Verhältnis ist dabei eine kernspezifische, experimentell bestimmbare Größe.  $^1\text{H}$ -Wasserstoffkerne besitzen ein gyromagnetisches Verhältnis von  $\gamma^{^1\text{H}} = 2,675 \cdot 10^8 \text{ radT}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $^{19}\text{F}$ -Fluorkerne von  $\gamma^{^{19}\text{F}} = 2,518 \cdot 10^8 \text{ radT}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Von allen stabilen Atomkernen besitzt  $^1\text{H}$ -Wasserstoff die höchste absolute NMR-Empfindlichkeit, gefolgt von  $^{19}\text{F}$ -Fluor. Aus diesem Grund sind teilfluorierte Kohlenwasserstoffe (HFKW) gut mit der  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{19}\text{F}$ -Anregungsfrequenz messbar.

Sowohl das magnetische Kerndipolmoment als auch der Gesamtdrehimpuls sind quantenmechanische Größen. Die Spinquantenzahl  $I$ , mit den  $|I|^2$  Eigenwerten von  $I(I+1)$ , kann halb- oder ganzzahlig sein. Es ergibt sich so für den Gesamtdrehimpuls und somit auch für das magnetische Kerndipolmoment eine Quantelung:

$$|\vec{\mu}| = \gamma \hbar \cdot \sqrt{I(I+1)} \quad (3.14)$$

Wobei  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum dividiert durch  $2\pi$  ist.

In einem statischen Magnetfeld  $B_0$  spalten sich durch den Kern-Zeeman-Effekt die Energie eines einzelnen Kerns in  $2I+1$  Niveaus auf. Es ergibt sich der Energieunterschied  $\Delta E$  zwischen zwei benachbarten Zeeman-Energieniveaus ( $E_m, E_{m+1}$ ) nach Gl. 3.15.

$$\Delta E = E_m - E_{m+1} = \gamma \hbar B_0 = \hbar \omega_L \quad (3.15)$$

Definiert man nun ein kartesisches Koordinatensystem mit der Z-Achse in Richtung des äußeren Magnetfeldes, so ist die Larmorfrequenz  $\omega_L$  die Frequenz, mit der die makroskopische Magnetisierung um die Hauptmagnetfeldachse Z präzediert. Deshalb spricht man auch von der Präzessionsfrequenz anstelle von der Resonanzfrequenz. Durch Einstrahlen eines elektromagnetischen Wechselfeldes  $\vec{B}_1$  senkrecht zu  $\vec{B}_0$  mit der Frequenz  $\omega_{RF}$  und der Energie  $\Delta E = \hbar \omega_F$ , die dem Unterschied der Energieniveaus der Resonanzfrequenz entspricht, werden dann Übergänge zwischen den Energieniveaus ausgelöst. Die Resonanzfrequenz  $\omega_{RF}$  ist dabei direkt proportional zu der Stärke des angelegten Magnetfeldes  $B_0$ :

$$\omega_{RF} = \omega_L = \gamma B_0 \quad (3.16)$$

Die Präzessionsbewegung für das Kerndipolmoment  $\vec{\mu}$  gehorcht Gl. 3.17.

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\vec{\mu} \times \vec{B}_0 \quad (3.17)$$

Die Quantelung der Energieniveaus führt zu  $(2I+1)$  unterschiedlichen Zuständen, die als magnetische Quantenzahl  $m$  charakterisiert wird. Im thermischen Gleichgewicht sind die  $m$  Zustände entsprechend einer Boltzmannverteilung besetzt und die Quantenzahl läuft von  $-I$  bis  $+I$ . Für Kerne mit  $I=1/2$  (z. B. Wasserstoffatomkerne) erhält man so zwei Energieniveaus mit den Besetzungen  $N_\alpha$  mit  $m=+1/2$  und  $N_\beta$  mit  $m=-1/2$ . Deren Verhältnis ergibt sich durch:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\{-\Delta E/k_B T\} = \exp\{-\gamma\hbar B_0/k_B T\} \quad (3.18)$$

$k_B$  ist die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur. Die Energiedifferenz  $\Delta E$  ist sehr klein im Vergleich zu der thermischen Energie  $k_B T$ , so dass im thermischen Gleichgewicht bei etwa Raumtemperatur nur ein geringer Überschuss an Kernen im niedrigeren Energieniveau  $N_\alpha$  anzutreffen ist. Dieser nimmt aber mit höheren Magnetfeldstärken  $B_0$  zu, so dass die Empfindlichkeit steigt.

Aus dem Energieüberschuss ergibt sich die Nettomagnetisierung  $\vec{M}$  anhand von Gl. 3.19 über die Spindichte  $\rho$  in einem kleinen Volumenelement  $dV$  (Voxel).

$$\vec{M} = \rho\vec{\mu} = \frac{N_\alpha - N_\beta}{V} \vec{\mu} \quad (3.19)$$

Dieser Überschuss ist als makroskopische Nettomagnetisierung  $\vec{M}$  entlang der Z-Achse orientiert. Der absolute Wert der aufgebauten Magnetisierung folgt dem Curie-Gesetz, ist aber, durch das viel stärkere Hauptmagnetfeld  $\vec{B}_0$ , nicht direkt messbar. Erst durch eine Anregung der Spinpopulation durch einen Radiofrequenzpuls des elektromagnetischen Wechselfeldes  $\vec{B}_1$ , erfahren die Spins eine Auslenkung in die XY-Ebene (siehe Abb. 3.1) und präzedieren dort weiter.

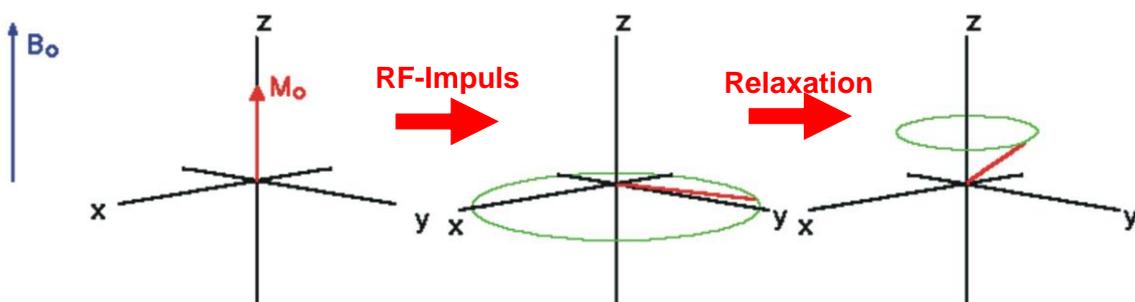


Abb. 3.1: Darstellung der Netto-Magnetisierung  $M_0$  (li.) vor dem Experiment, Anregung der Spins mit Hilfe eines RF-Pulses (mi.) und anschließendes Erreichen des Ausgangszustandes durch die longitudinale Relaxation ( $T_1$ -Relaxation) (re.)

Der Auslenkungswinkel  $\alpha$  ist sowohl eine Funktion der Stärke  $B_1$  des Wechselfeldes als auch der zeitlichen Dauer seiner Wirkung (Pulsdauer  $t_p$ ) [78], siehe Gl. 3.20. Es sind zwei spezielle Auslenkwinkel von besonderer Bedeutung: Ein  $90^\circ$ -Puls dreht die Magnetisierung z. B. aus der Z-Richtung genau um  $90^\circ$  senkrecht in XY-Ebene. In diesem Fall ist auch der messbare Anteil der Nettomagnetisierung maximal. Ein  $180^\circ$ -Puls dreht die Magnetisierung auf die genau entgegengesetzte Position, z. B. von +Z nach -Z, was eine Invertierung des Systems darstellt. Durch die zeitliche Abfolge verschiedener Pulse (u. U. in verschiedene Raumrichtungen) entsteht das sogenannte Pulsprogramm, die Grundlage des NMR-Experiments.

$$\alpha = \gamma B_1 t_p \quad (3.20)$$

Für die Überlagerung der beiden Magnetfelder, dem statischen Hauptmagnetfeld  $\vec{B}_0$  und dem zirkular polarisierten Wechselfeld  $\vec{B}_1$ , ergibt sich aus Gl. 3.17 folgende Beziehung für die Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_1 = \gamma \vec{M} \times B_1(t) (\cos \phi \vec{e}_x + \sin \phi \vec{e}_y) \quad (3.21)$$

Wobei  $\vec{e}_x$  bzw.  $\vec{e}_y$  die Einheitsvektoren darstellen und  $\phi$  den Winkel des  $B_1$ -Feldes zur X-Achse. Die X- bzw. Y-Anteile der Magnetisierung können dabei als Real- und Imaginärteil aufgefasst werden.

### 3.2.2 Kernmagnetische Relaxation, Bloch-Gleichungen

Nach jeder Störung des Spinsystems durch ein gepulstes elektromagnetisches Wechselfeld (kurz: Puls) stellt sich nach einiger Zeit wieder das thermische Gleichgewicht ein. Der Übergang erfolgt über Relaxationsvorgänge, die indirekt experimentell bestimmbar sind. Die Bewegung der relaxierenden Magnetisierung wurde von Felix Bloch phänomenologisch mit einem Ansatz erster Ordnung beschrieben [87], siehe Gl. 3.22.

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_{ges} - \frac{1}{T_1} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_z - |\vec{M}| \end{pmatrix} - \frac{1}{T_2} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

Der erste Term der Differentialgleichung (Gl. 3.22) beschreibt die Präzession der Magnetisierung  $\vec{M}$  um das aus den beiden Magnetfeldern ( $\vec{B}_0$  und  $\vec{B}_1$ ) zusammengesetzte effektive Magnetfeld  $\vec{B}_{ges}$ . Der zweite Term beschreibt den Einfluss der longitudinalen Relaxation des Spinsystems, d. h. wie schnell sich die makroskopische Magnetisierung senkrecht zum  $B_0$ -Feldes abbaut. Sie beruht auf dem Energieaustausch zwischen den Spins und der Umgebung der Spins. Der dritte Term stellt die transversale Relaxation dar, d. h. wie lange die Phasenkohärenz der Spins in der XY-Ebene erhalten bleibt. Der Abbau der Phasenkohärenz ist hauptsächlich auf die Interaktion der Spins untereinander zurückzuführen.

Die longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxation wird über die Zeitkonstante  $T_1$  charakterisiert. Sie bezeichnet das Anwachsen der makroskopischen Magnetisierung in Richtung des äußeren statischen Magnetfeldes. Verantwortlich hierfür ist die Einstellung des dy-

namischen Gleichgewichts durch Umbesetzung der Energieniveaus des Spinsystems und Abgabe der freiwerdenden Energie an das Gitter. Unter Gitter versteht man alle spinunabhängigen Freiheitsgrade des Gesamtspinsystems.

Die transversale oder Spin-Spin-Relaxation wird über die Konstante  $T_2$  charakterisiert und beschreibt den Verlust der Information der Spins durch Entropieeffekte ohne eine Änderung der Energie des Spinsystems. Durch Spin-Spin-Wechselwirkungen wird die Phasenkohärenz der Präzession nach einem Puls aufgehoben. Dies führt zu einer Abnahme der Quermagnetisierung  $M_{XY}$ .

Die Größe der Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  sind durch die Randbedingungen und den Zustand der Probe bestimmt. Sie geben die Lebensdauer des NMR-Signals vor und bestimmen so maßgeblich die NMR-Messung. Die Relaxationszeiten werden ebenfalls von der Magnetfeldstärke  $B_0$  beeinflusst. Generell möchte man eine lange Phasenkohärenz (lange  $T_2$ -Zeit) und eine schnelle Wiederholbarkeit des Experiments (kurze  $T_1$ -Zeit). Allerdings sind die Verhältnisse der Relaxationszeiten, wie in Abb. 3.2 dargestellt von der Beweglichkeit des Kerns oder Moleküls abhängig. Die Zeit zwischen zwei Umorientierungen des Moleküls (Schwingungen, Rotationen und Translationen) wird als Korrelationszeit  $\tau_c$  bezeichnet. Es lässt sich somit oft kein eindeutiger (aber zumindest ein qualitativer) Zusammenhang zwischen dem Relaxationszeitverhalten und der Beweglichkeit des Moleküls herstellen. So besitzen niederviskose Flüssigkeiten in homogenen Magnetfeldern in etwa gleiche  $T_1$  wie  $T_2$ -Relaxationszeiten. Dabei ist immer  $T_2 \leq T_1$ . In Festkörpern ist dagegen  $T_2 \ll T_1$ .

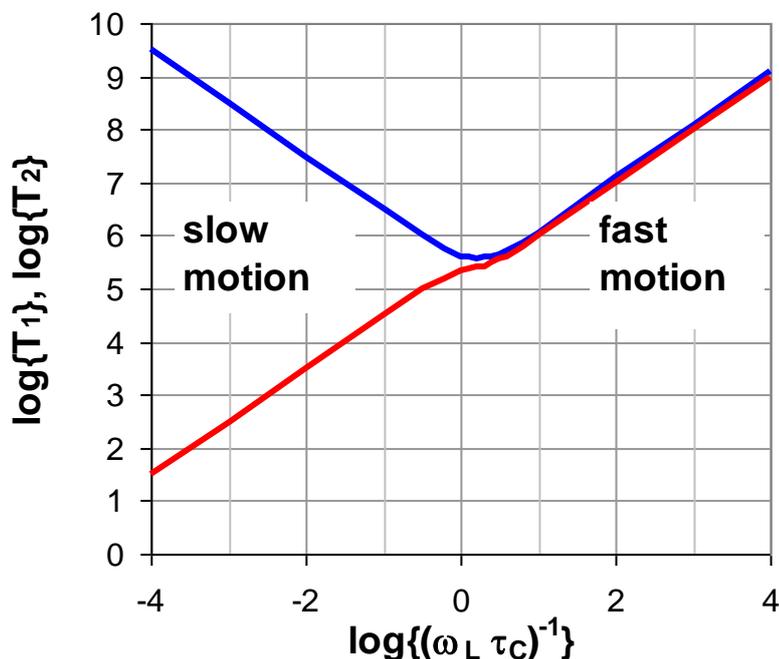


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen den Relaxationszeiten  $T_1$  bzw.  $T_2$  und der Korrelationszeit  $\tau_c$  [7]

Nimmt man im Gegensatz zum festen Laborkoordinatensystem ein mit der Frequenz  $\omega_L$  um  $\vec{B}_0$  rotierendes Koordinatensystem (mit  $X'$ ,  $Y'$  und  $Z$ ) an, so kann man die

von Bloch entwickelten gekoppelten linearen Differentialgleichung ohne das  $\vec{B}_1$ -Feld zu Gl. 3.23 vereinfachen:

$$\begin{aligned} M_{x'}(t) &= M_{x'}(t=0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \\ M_{y'}(t) &= M_{y'}(t=0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \\ M_z(t) &= M_z(t=0) \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Wurde durch Anlegen eines  $90^\circ$ -Pulses die makroskopische Magnetisierung aus der Z-Richtung in die XY-Ebene gedreht, präzedieren die einzelnen Kernspins entsprechend ihrer Resonanzfrequenz um die Z-Achse, wobei anfänglich eine Phasenkohärenz besteht, die durch die  $T_2$ -Relaxation verloren geht. Befindet sich nun in der XY-Ebene die Empfangsspule, wird durch die zeitliche Änderung der Gesamtmagnetisierung in dieser eine hochfrequente Wechselspannung induziert, die nach einer Verstärkung als freier Induktionsabfall (Free Induction Decay, FID) messbar ist. Neben der eigentlichen  $T_2$ -Relaxation bewirken Magnetfeldinhomogenitäten oder statische überlagerte Magnetfelder (z. B. Hintergrundgradienten in stark inhomogenen Proben) einen reversiblen bzw. irreversiblen Verlust der Phasenbeziehung und somit des Signals. Beides führt zu einem - im Vergleich zu reinen transversalen Relaxation - schnelleren exponentiellen Abfall des FID-Signals, der durch die sogenannte  $T_2^*$ -Zeit charakterisiert ist.

### 3.2.3 Spin-Echo

Sehr viele Pulssequenzen, oder auch Impulssequenzen, basieren auf der Spin-Echo-Methode [81]. Bei dieser wird der Gesamtmagnetisierungsvektor  $\vec{M}$ , wie in Abb. 3.1 dargestellt, durch einen  $90^\circ_x$ -Puls um die  $X'$ -Achse in die  $X'Y'$ -Ebene geklappt. Die nun auftretende Dephasierung des Signals, die von Magnetfeldinhomogenitäten und damit verbundenen Unterschieden in der Larmorfrequenz der einzelnen Spins herrührt, lässt sich mit Hilfe eines  $180^\circ_x$ -Pulses nach der Zeit  $T_E/2$  wiederherstellen. Durch den  $180^\circ$  (Inversions-)Puls werden die  $Y'$ -Anteile der einzelnen Magnetisierungskomponenten umgedreht und refokussieren wieder. Auf diese Weise entsteht nach einer Zeit  $T_E$  (Echozeit) wieder ein messbares Signal, das Spin-Echo (SE) oder Hahn-Echo. Da allerdings die transversalen Relaxationsvorgänge nicht rückgängig gemacht werden können, ist der Betrag der Gesamtmagnetisierung beim Spin-Echo geringer als beim FID.

Anstelle einer Refokussierung mit einem  $180^\circ$  (Inversions-)Puls besteht auch die Möglichkeit, die Magnetisierungskomponenten über zwei  $90^\circ$ -Pulse umzukehren. Dabei werden mittels des ersten  $90^\circ$ -Refokussierungspulses die Spins aus der XY-Ebene die senkrecht stehende Ebene geklappt. Hier findet keine transversale Relaxation ( $T_2$ ) sondern nur die langsamere  $T_1$ -Relaxation statt. Anschließend wird die Gesamtmagnetisierung wieder mit einem  $90^\circ$ -Puls zurück in die XY-Ebene gekippt, wo sie zu refokussieren beginnt. Allerdings werden dabei nur die Z-Komponente der Magnetisierung refokussiert. Dies führt insgesamt zu einem Signalverlust auf die Hälfte im Vergleich zur

Spin-Echo-Pulssequenz. Dies wird im Gegensatz zum Hahn- oder Spin-Echo als Stimuliertes Echo (STE) bezeichnet. STE-Pulssequenzen sind bei Proben mit sehr kurzen  $T_2$ -Relaxationszeiten von Vorteil, sie refokussieren allerdings nur die Hälfte der Spinpopulation, so dass die Vor- und Nachteile der Impulssequenz im Einzelfall abzuwägen sind.

### 3.2.4 Gepulste Feldgradienten

Eine weitere Möglichkeit der Manipulation der Spins besteht in der Überlagerung des statischen Hauptmagnetfeldes  $\vec{B}_0$  mit räumlich konstanten magnetischen Feldgradienten  $\vec{G}$  (Gl. 3.24). Diese Magnetfeldgradienten können auch kurzzeitig dem  $B_0$ -Feld überlagert werden. Man spricht dann von Puls Field Gradient (PFG) NMR.

$$\vec{G} = \begin{pmatrix} \partial B_z / \partial x \\ \partial B_z / \partial y \\ \partial B_z / \partial z \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

Das zusätzliche Magnetfeld des Gradienten ist zwar parallel zu  $B_0$ , der Gradient selbst kann aber in jede beliebige Raumrichtung weisen, so dass das Gesamtmagnetfeld  $B$  abhängig vom Ort  $\vec{r}$  wird:

$$B(\vec{r}, t) = B_0 + \vec{G} \cdot \vec{r} \quad (3.25)$$

Legt man Gl. 3.16 zugrunde, ergibt sich aus Gl. 3.25 so auch eine Änderung der Resonanzfrequenz mit dem Ort  $\vec{r}$ .

$$\omega(\vec{r}) = \omega_0 + \gamma \vec{G} \cdot \vec{r} \quad (3.26)$$

Der Winkel zwischen der Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem und der X-Achse wird als Phase des Signals bezeichnet. Der Unterschied in den Resonanzfrequenzen macht sich somit in einer zeitlich zunehmenden Phasenverschiebung  $\Delta\varphi(t)$  zwischen  $\omega_0 t$  und  $\omega(\vec{r})t$  bemerkbar. Da die Phasenänderung  $\Delta\varphi$  abhängig von der Zeit ist, während derer der Gradient wirkt, wird  $\vec{G} \cdot \vec{r}$  zum Integral  $\int_0^{t'=t} \vec{G}(t') \cdot \vec{r} dt'$ , so dass sich nach der Integration Gl. 3.27 ergibt:

$$\Delta\varphi(\vec{r}, t) = \gamma \int_0^{t'=t} \vec{G}(t') \cdot \vec{r} dt' \quad (3.27)$$

Üblicherweise wird das Integral als Wellenvektor  $\vec{k}$  im reziproken Raum dargestellt [7]:

$$\vec{k} = \frac{1}{2\pi} \gamma \int_0^{t'=t} \vec{G}(t') \cdot dt' \quad (3.28)$$

So ergibt sich aus Gl. 3.27 vereinfacht:

$$\Delta\varphi(\vec{r}, t) = 2\pi\vec{k} \cdot \vec{r} \quad (3.29)$$

Legt man Gl. 3.21 und Gl. 3.25 zugrunde, so ändert sich die Gesamtmagnetisierung  $\vec{M}$  mit der Zeit  $t$  für die Integration über alle Volumenelemente  $dV$  über alle vorkommenden Phasenänderungen wie in Gl. 3.30 dargestellt. Dabei sind die Hochfrequenzfelder und Relaxationsprozesse unberücksichtigt.

$$M(t, G) = \iiint dV \rho(\vec{r}) \exp\left[-i\gamma \int_0^{t'=t} dt' G(t') \vec{r}\right] = \iiint dV \rho(\vec{r}) \exp[-ik\vec{r}] = M(k) \quad (3.30)$$

Der reziproke  $k$ -Raum ist der NMR-Messung durch schrittweise Veränderung der Gradientenstärke und der Phase zugänglich. Aus den gewonnenen  $k$ -Raum-Daten  $M(t)$  werden dann über eine Fourier-Rücktransformation Ortsraumdaten rekonstruiert.

Neben der Messung des zwei- bzw. dreidimensionalen  $k$ -Raumes finden Feldgradienten in der Anregung einer Schicht Anwendung. So können Anregungspulse unselektiv das ganze Probenvolumen anregen oder sie können, sollten sie mit einem gepulsten Magnetfeldgradienten zusammen angewandt werden, nur eine definierte Schicht der Probe anregen. Um der Fouriertransformation des Anregungspulses Rechnung zu tragen, werden zur Anregung einer einzelnen Schicht oft geformte Pulse, sogenannte shaped pulses, verwendet. Dabei bietet sich der sinc ( $\sin(x)x^{-1}$ ) Puls besonders an, da er durch die Fouriertransformation eine näherungsweise rechteckige Schicht anregt. Analog kann eine schichtselektive Refokussierung der Spins eines Volumens zusätzlich oder alternativ zu einer schichtselektiven Anregung geschehen.

Im Folgenden sollen die für diese Arbeit relevanten Pulssequenzen vorgestellt und erläutert werden. Nähere Informationen zu den Grundlagen der Messungen finden sich z. B. bei Blümich [6]. Hinweise zu den einzelnen Parametern kann man dem ParaVision-Handbuch der Fa. Bruker [82] entnehmen. Pulssequenzen steuern den zeitlichen Ablauf, die Dauer bzw. Stärke der Hochfrequenz- / Gradientenpulse. Pulssequenzen dienen allgemein durch geeignete Manipulation der Gesamtmagnetisierung dazu, Informationen über die zu untersuchende Probe zu erhalten. Aus diesem Grund bietet die Spin-Echo-Methode im Vergleich zur Messung des FIDs durch die zur Anregung zeitverzögerte Detektion mehr Möglichkeiten zur Manipulation der Gesamtmagnetisierung. So kann die Spindichte selbst oder die Relaxation ( $T_1$  bzw.  $T_2$ ) im Mittelpunkt des Experiments stehen. Durch eine geeignete Variation der Echozeit  $T_E$  zwischen dem  $90^\circ$ - und dem  $180^\circ$ -Puls lässt sich die  $T_2$ -Relaxation bestimmen – durch Verändern der Wiederhol- oder Repetitionszeit  $T_R$  zwischen zwei Experimenten die  $T_1$ -Relaxation. Weitere Varianten von Pulsprogrammen beinhalten gepulste Magnetfeldgradienten (PFG-NMR). Diese können u. a. einer Messung der molekularen Diffusion dienen [10].

### 3.2.5 Pulssequenzen zur Diffusionsmessung

Eine einfache Spin-Echo-Pulssequenz zur Messung von (Selbst-)Diffusion ist in Abb. 3.3a dargestellt. In ihr werden mit Hilfe zweier gepulster unipolarer Magnetfeldgradienten  $G_z$  (in  $Z$ -Richtung) mit der Pulsdauer  $\delta$  und dem zeitlichen Abstand  $\Delta$  die

Spins zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten dephasiert und rephasiert. Dies kommt jeweils einer Markierung der Spins gleich.  $\Delta$  ist dabei die Zeit, die den Spins zum Wandern in der Probe bleibt, deshalb spricht man auch von der Diffusionszeit. Das zustande kommende Echo ist nur dann nicht abgeschwächt, wenn sich die einzelnen Spins bzw. Moleküle während der Zeit  $\Delta$  (hier gleich  $T_E/2$ ) nicht bewegen. Der Ortsvektor  $\vec{r}$  bleibt dabei unverändert. Da jedoch Moleküle allgemein einer nicht kohärenten Brownschen Bewegung unterliegen, können Spins zwischen dem Anregungs- und dem Refokussierungspuls in Gebiete unterschiedlicher Magnetfeldstärke und somit unterschiedlicher Resonanzfrequenz wechseln. Dort ist es nun nicht mehr möglich, die Dephasierung durch den Gradientenpuls vollkommen zu invertieren. Die anfängliche Phasenbeziehung kann nicht mehr hergestellt werden und es kommt zu einer Dämpfung des Spin-Echo-Signals. Aus der Abschwächung des Signals kann umgekehrt auf die molekularen Diffusionsprozesse geschlossen werden. Die vorliegende Pulssequenz wird als pulsed-gradient spin-echo (PGSE) bezeichnet.

Die Dephasierung und die Bewegung einzelner magnetisierter Komponenten lässt das detektierte Echosignal, wie erläutert, kleiner werden. Aus einer Betrachtung einer Taylorreihenentwicklung für  $\vec{r}$  des zeitabhängigen Integrals aus Gl. 3.27 ergibt sich so für die Signalintensität  $S$  nach der Diffusionszeit  $\Delta$  anhand der Verschiebungswahrscheinlichkeit nach einer Fouriertransformation (FT) folgende Gleichung für die Abschwächung des Signals bei Anwesenheit der Gradienten  $G$  im Vergleich zum Signal ohne Gradient [83]:

$$\frac{S_{\Delta}(G)}{S(G=0)} = \exp\{-\gamma^2 \delta^2 G^2 D \Delta\} \quad (3.31)$$

Die Gleichung 3.31 setzt allerdings voraus, dass sich während der Dauer  $\delta$  des Gradientenpulses die Spins nicht bewegen. Dies ist nur bei unendlich kurzem  $\delta$  der Fall, aber in einer realen Pulssequenz erfordert es eine Korrektur der Diffusionszeit  $\Delta$  um  $\delta/3$  [83]:

$$\frac{S_{\Delta}(G)}{S(G=0)} = \exp\{-\gamma^2 \delta^2 G^2 D(\Delta - \delta/3)\} \quad (3.32)$$

Wie oben bereits erwähnt, kann es bei Proben mit einer deutlich kürzeren transversalen Relaxationszeit  $T_2$  als der longitudinalen Relaxationszeit  $T_1$  erforderlich sein, anstelle des Spin-Echos ein stimuliertes Echo zu verwenden. Die Sequenz wird dann als PGSTE bezeichnet. Ein Schema der Sequenz befindet sich in Abb. 3.3b. Die Refokussierung erfolgt nun mit zwei  $90^\circ_x$ -Pulsen. Der erste nach der Zeit  $\tau$  klappt die Magnetisierung in die zu XY-senkrechte Ebene, so dass die  $T_2$ -Relaxation unterbunden wird. Nach einer Zeit  $\Delta - \tau$  wird mit Hilfe eines zweiten  $90^\circ_x$ -Puls die Hälfte der Magnetisierung refokussiert.

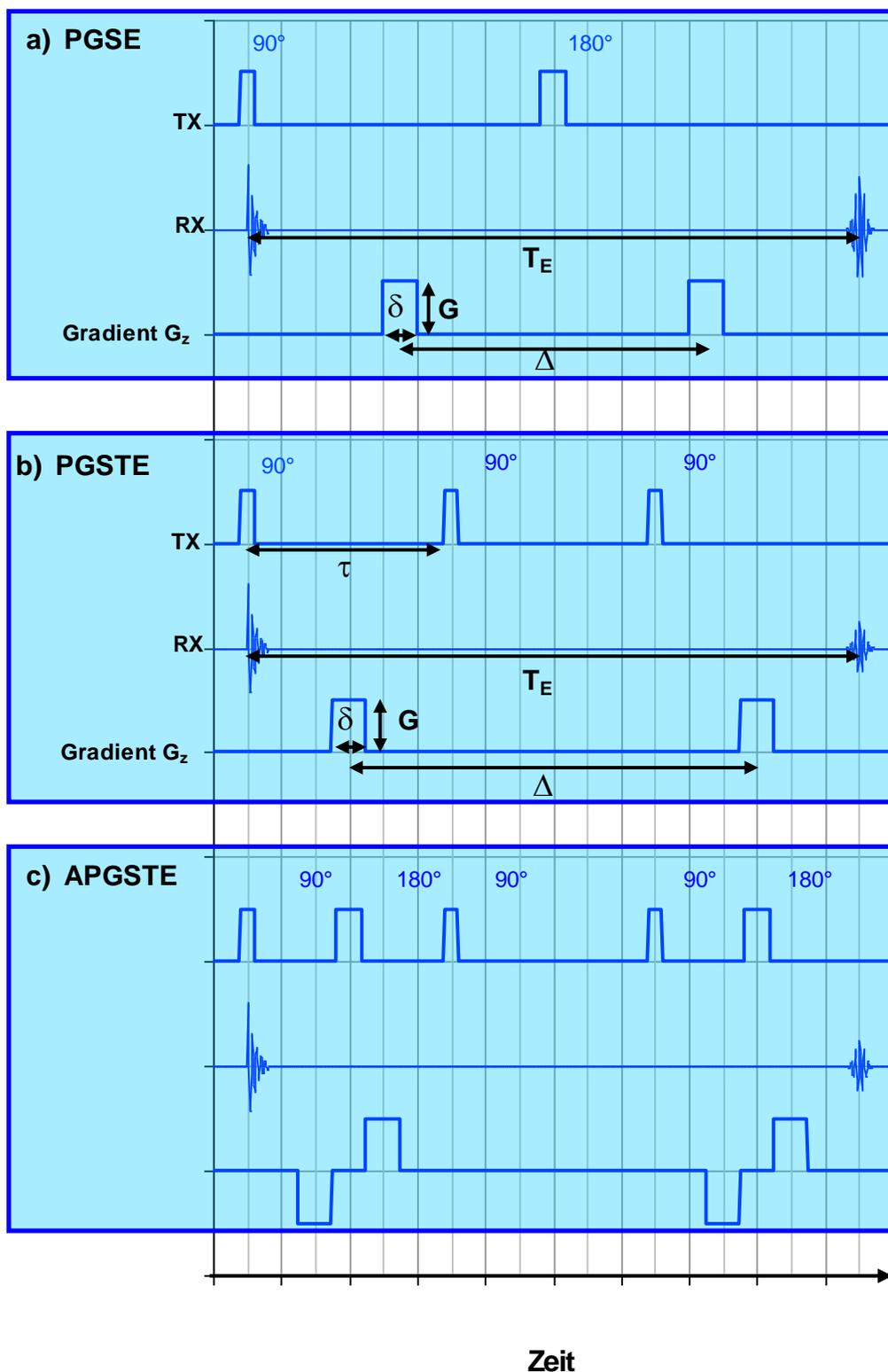


Abb. 3.3: Pulsfolgen zur Messung von Diffusionskoeffizienten mit Hilfe des ...  
 a) PGSE-,  
 b) PGSTE- bzw.  
 c) PGSTEBP-Experiments (auch APGSTE)

Durch Anpassung einer Ausgleichsfunktion an die Messwerte der Signalintensität bei veränderter Gradientenstärke (und konstantem  $\Delta$  bzw.  $\delta$ ) lässt sich der Diffusionskoeffizient  $D$  bestimmen (absolute Bestimmung). Dies setzt aber eine exakte Gradientpulsdauer und kalibrierte Gradientenstärke voraus. Anderenfalls kann die Bestimmung über Vergleich der Messwerte mit denen einer Standardprobe bekannten Diffusionskoeffizientens erfolgen (relative Messung). Anstelle einer Kurvenanpassung kann über eine Ausgleichsgerade in einem Stejskal-Tanner-Plot ( $[\log(S)/S(t=0)]$  gegen  $\gamma^2 \delta^2 G^2$ ), [83], die Steigung und somit der Diffusionskoeffizient  $D$  bestimmt werden. Das Produkt  $\gamma^2 \delta^2 G^2$  wird dabei als der B-Wert des Gradienten bezeichnet. Im Idealfall zeigt sich kein y-Achsenabschnitt. Dieser kann allerdings durch Hintergrundgradienten  $G_H$  und interne magnetische Feldgradienten hervorgerufen werden, die sich allgemein störend auf die Diffusionskoeffizientenbestimmung auswirken, wobei die PGSTE-Methode aufgrund der geringeren Empfindlichkeit gegenüber der durch die Magnetfeldinhomogenitäten hervorgerufenen kürzeren  $T_2$ -Relaxation weniger störanfällig ist. Zur weiteren Reduktion der störenden Einflüsse der Hintergrundgradienten wurde deshalb von Cotts et al. [84] eine 13-Intervall PGSTE-Sequenz mit bipolaren Magnetfeldgradienten vorgeschlagen. Diese APGSTE-Sequenz ist in Abb. 3.3c dargestellt. Sie basiert auf der PGSTE-Sequenz. Lediglich die Magnetfeldgradienten werden jeweils auf einen negativen und einen positiven Gradienten verteilt. Um die gleiche Wirkung auf die Spins zu erhalten, wird dazwischen jeweils ein  $180^\circ_y$ -Puls geschaltet. Die Spins können diesem Inversionspuls folgen, so dass für sie beide Gradienten (negativ und positiv) die gleiche Orientierung haben. Die Hintergrundgradienten werden durch die Inversionspulse teilweise kompensiert. Durch den komplexen Aufbau weist das APGSTE-Experiment allerdings deutlich mehr Einstellgrößen auf als z. B. das PGSE. Zudem besteht wie bei der PGSTE-Sequenz auch der inhärente Nachteil der Methode darin, dass nur die Hälfte der bei der PGSE-Sequenz angeregten Spins refokussiert wird. Dies und der Signalverlust, der durch die dephasierende Wirkung der zusätzlichen Magnetfeldgradienten hervorgerufen wird, setzen die Empfindlichkeit der APGSTE-Methode herunter. Auf der anderen Seite erhöht APGSTE die Signalausbeute durch die bipolaren Gradienten und somit einer teilweisen Refokussierung der durch die Hintergrundgradienten dephasierten Signale.

### 3.2.6 Imaging-Pulssequenzen

Für die vorliegende Arbeit wurde am häufigsten die so genannte Multi-Slice-Multi-Echo- oder MSME-Methode verwendet. Die Pulssequenz ist schematisch in Abb. 3.4 dargestellt. Sie basiert auf der Anregung der Spins mit Hilfe eines  $90^\circ$ -Pulses und einer Refokussierung nach  $T_E/2$  mit einem  $180^\circ$ -Puls. Beide Pulse sind im Transmitterkanal (TX) in der ersten Linie gezeigt. So entsteht nach der Echozeit  $T_E$  ein Echo, im Receiverkanal (RX) dargestellt. Um nun eine Schicht messen zu können, wird den Anregungspulsen ein Magnetfeldgradient überlagert. In dem in Abb. 3.4 dargestellten Beispiel handelt sich um eine zur XY-Ebene parallele Schicht, so dass der Schichtgradient in der Z-Richtung orientiert ist. Um eine rechteckige Schicht anregen und refokussieren zu können, sind hier Sinc-Pulse verwendet. Dem Schichtgradienten des Anregungspulses folgt unmittelbar noch ein negativer Kompensationsgradient, um eine unerwünschte Dephasierung der Spins zu vermeiden. Soweit wäre die Pulssequenz zwar schichtselektiv aber noch nicht orts aufgelöst. Um ein zweidimensionales (2D) Spindichtebild zu erhalten, sind nun die k-Raum-Punkte in zwei Dimensionen abzurastern. Dies geschieht

durch eine gleichzeitige Phasen- und Frequenzkodierung. Durch sukzessives Verändern der Phasenlage des jeweils aufzunehmenden Signals, hier entlang der Y-Achse als inkrementierter Phasengradient dargestellt, entsteht die Phasenkodierung. Es wird somit eine Dimension des k-Raumes abgetastet. Die zweite Dimension wird mit Hilfe des frequenzkodierenden Schritts erfasst. Dazu wird während des sich entwickelnden Echos ein Lesegradient, hier entlang der x-Richtung, angelegt. Mit ihm werden verschiedene Frequenzen und somit eine Zeile des k-Raumes gleichzeitig gemessen. Aus diesem Grund ist für ein zweidimensionales Bild lediglich das Wiederholen der Abfolge selektiver Anregungspuls – definierter Phasengradient – selektiver Refokussierungspuls – Aufnahme des Echos mit einem Lesegradienten entsprechend der Matrixgröße in der Dimension der Phasenkodierung zu wiederholen. Die Wartezeit zwischen dieser Abfolge wird Repetitionszeit  $T_R$  genannt. Sie ist bestimmt durch die longitudinale Relaxation  $T_1$ . Die Matrixgröße bestimmt so zusammen mit der Größe des Bildausschnitts (field of view, FOV) die örtliche Auflösung. Je größer die Auflösung in Phasenrichtung (hier Y) desto länger die Messzeit. Sind alle Phasenlagen angesteuert, ist ein Experiment durchgeführt worden. Idealerweise wird dieses mehrmals wiederholt und aufsummiert, um ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erzielen.

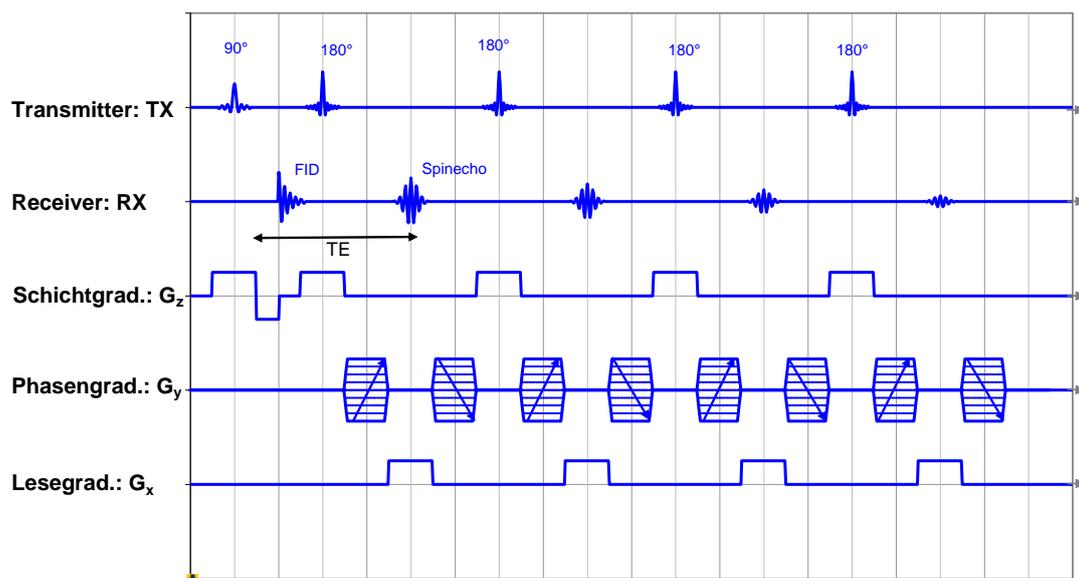


Abb. 3.4: Schematische Darstellung einer MSME-Pulssequenz

Die MSME-Pulssequenz bietet, wie der Name schon nahe legt, die Möglichkeit, während der Repetitionszeit  $T_R$  eine oder mehrere weitere Schichten zu messen. Dabei kann jede Schicht eine volle Repetitionszeit  $T_R$  ausrelaxieren, während die anderen Schichten gemessen werden. Die Voraussetzung ist allerdings eine zur Relaxationszeit  $T_1$  kurze Pulssequenzdauer.

Wird nur eine Schicht gemessen, besteht die Möglichkeit, durch eine Verkürzung der Repetitionszeit  $T_R$  verschieden ausrelaxierte Zustände der magnetisierten Spins zu messen. Durch Anpassung einer Exponentialfunktion (vgl. Blochgleichungen Gl. 3.23)

können so  $T_1$ -Relaxationszeiten orts aufgelöst bestimmt werden. Die so veränderte Pulssequenz trägt den Namen MSME-VTR, für variable repetition time.

Da während der Echozeit  $T_E$  die transversale Relaxation der magnetisierten Spins fortwährend wirkt, lassen sich mit Hilfe eines Echozuges mehrere unterschiedlich relaxierte Zustände der magnetisierten Spins messen. Dazu werden die Spins wiederum mit einem  $90^\circ$ -Puls angeregt, aber anschließend mit  $180^\circ$ -Pulsen mehrmals refokussiert, und mit einem wiederholenden Lesegradienten werden die Echos gemessen. Analog zur Messung der  $T_1$ -Relaxation mit MSME-VTR, lassen sich hier über eine Anpassung einer Exponentialfunktion (vgl. Blochgleichungen Gl. 3.23)  $T_2$ -Relaxationszeiten orts aufgelöst bestimmen. Durch die Kombination des MSME-Experiments mit gepulsten Magnetfeldgradienten (analog zu PGSE) entsteht eine neue Pulssequenz, die die lokale Bestimmung der Diffusionskoeffizienten erlaubt. Sie wird in der ParaVision-Software als DiffSE (diffusionsgewichtetes Spin-Echo) bezeichnet.

Durch die Natur der MSME-Sequenz ist dabei allen vorgestellten Methoden gemein, dass sie durch die Echozeit eine  $T_2$ -Gewichtung und durch die Einwirkung der zusätzlichen Gradientenpulse eine gewisse Diffusionskodierung erfahren. Dieser Aspekt macht es MSME-Sequenzen möglich, über einen Magnetisierungsfilter vor der Raumkodierung (Schicht und Phasengradient) und anschließender Detektion den Kontrast gegenüber einzelnen Komponenten zu erhöhen [6]. Dabei können Komponenten unterschiedliche chemische Spezies oder unterschiedliche Zustände derselben Spezies in der Probe sein, die abweichende Signaleigenschaften zeigen. Der Kontrast  $\Delta S/S_{\max}$  ist als relative Signaldifferenz zweier benachbarter Strukturen  $i$  und  $j$  definiert [85]:

$$\frac{\Delta S}{S_{\max}} = \frac{S(\vec{r}_i) - S(\vec{r}_j)}{S_{\max}} \quad (3.33)$$

wobei  $S_{\max}$  das Maximum der beiden Signale  $S(\vec{r}_i)$  bzw.  $S(\vec{r}_j)$  ist. Die Ortsvektoren der beiden Bildpunkte  $i$  und  $j$  werden durch  $\vec{r}_i$  und  $\vec{r}_j$  repräsentiert.

Prinzipiell lässt sich der Erfolg einer NMR-Messung an der Güte des Signals und der Abwesenheit von Störungen (Artefakte) festmachen. Die Güte des Signals wird durch der eigentlichen Messung vorangehende Maßnahmen sichergestellt. Diese sind z. B. die Anpassung der Impedanz des Resonatorschwingkreises an die Systemimpedanz von  $50 \Omega$  auf die entsprechende Probe, die Anpassung der Resonanzfrequenz, das Homogenisieren des Hauptmagnetfeldes, die Bestimmung der optimalen Pulslängen etc. Dabei ist die Signalbreite in der spektralen Auflösung ein maßgeblicher Faktor. Durch imperfekte elektronische Komponenten und Störungen ergibt sich bei jeder NMR-Messung ein statistisch verteiltes, thermisches Rauschen. Dieses zu unterdrücken und das Messsignal im Vergleich zum Rauschen zu erhöhen, ist ein maßgebliches Ziel. Dabei wird die Amplitude des Messsignals im Verhältnis der des Rauschens, das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR), erfasst und dient zur Bewertung der Qualität der Messung. Generell summieren sich beide Signale mit zunehmender Anzahl der Messungen (NS) auf. Die Signalintensität nimmt dabei proportional zu NS zu, die Rauschintensität lediglich mit  $\sqrt{NS}$ , sodass sich der SNR-Wert mit zunehmender Anzahl der Scans vergrößert.

Bedingt durch die komplexe Natur der NMR-Messung und ihrer Einflussgrößen ergeben sich weiterhin eine Vielzahl von Störquellen, die zu Artefakten führen können. Dies kann durch unerwünschte Relaxation oder Bewegung der Spins hervorgerufen werden.

Die Phasenlage des Signals sowie eine Überlagerung von Kohärenzen können genauso zu einer Verfälschung des Signals führen wie die unerwünschte Zerstörung der Magnetisierung in der Probe durch Unterschiede in den Magnetfeldsuszeptibilitäten.

Diese Störungen und Störquellen gilt es zu identifizieren und zu beseitigen oder ihren Einfluss zumindest zu minimieren, um eine aussagekräftige Messung und somit qualitative und auch quantitative Informationen zu erhalten.

## 4 Experimentelles

### 4.1 Materialien

#### Fluide

Die HFKW-Ethanabkömmlinge 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R134a), 1,1,2-Trifluorethan (R143a) und 1,1-Difluorethan (R152a) plus zusätzlich noch Difluormethan (R32) wurden für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit ausgewählt, da es sich um industriell eingesetzte Kältemittel selbst oder Bestandteile von Kältemittelmischungen handelt. Die wichtigsten Eigenschaften der eingesetzten HFKW sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Fluid	Bezeichnung (DIN 8960)	Sattdampf- druck bei T=293 K, in MPa	Siedetem- peratur bei p=0,1 MPa, in K	Dipolmoment in D
Difluormethan	R32	1,38	221,2	1,98
1,1-Difluorethan	R152a	0,51	248,2	2,26
1,1,2-Trifluorethan	R143a	1,11	228,9	2,34
1,1,1,2-Tetrafluorethan	R134a	0,57	246,7	2,06
Schwefelhexafluorid	--	2,1	209	0

Tab. 4.1: Liste der eingesetzten Fluide, ihrer Kurzbezeichnung nach DIN 8960, ihrer Phasengleichgewichtsdaten [88] und der Dipolmomente der Moleküle [89 - 91]

Bis auf das eingesetzte R134a (ehemalige Hoechst AG) wurden alle HFKW von der Solvay GmbH [25] zur Verfügung gestellt. Sie entsprachen alle den handelsüblichen Reinheiten von > 99,5 % [92]. Größere Mengen an wasserstoffhaltigen bzw. fluorhaltigen Verunreinigungen konnten im NMR-Spektrum für R134a nicht festgestellt werden, sodass auch für das eingesetzte R134a von einer vergleichbaren Reinheit ausgegangen werden kann. Weiterhin wurden Polymerproben mit gasförmigem Schwefelhexafluorid SF<sub>6</sub> kontaktiert, das über die Messer Gase GmbH bzw. über die Air Liquide Deutschland GmbH bezogen wurde. Die vom Hersteller garantierte Reinheit beträgt > 99,9 % [93]. Alle Fluide wurden direkt aus der Druckgasflasche zur Probenherstellung oder für die Bestückung der Kontaktbehälter eingesetzt, sodass die von den Herstellern spezifizierte Reinheit auch für die Proben angenommen werden kann. Zu Referenzzwecken und für Untersuchung der NMR-Methoden wurden Glasproben mit den in Tab. 4.1 aufgelisteten Fluiden unter verschiedenen Drücken, wie weiter unten beschrieben, abgeschmolzen. Die HFKW-Proben befinden sich bei der jeweiligen eingestellten Proben temperatur unter Sattdampfdruck. Für spätere Konzentrationsbestim-

mungen wurde zudem noch eine Verdünnungsreihe mit Wasserproben hergestellt. Dazu wurde doppelt destilliertes Wasser in deuteriertem Wasser, das laut der Fa. SigmaAldrich mit einer Reinheit von 99,99 % vorlag, hergestellt. Die Proben der Verdünnungsreihe haben einen Wassergehalt von 100; 20; 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2 und 0,1 Volumenprozenten.

### Polymerproben

Bei den verwendeten Polymeren handelt sich um geschnittene Streifen aus kalandrierten Prüfplatten aus FPM, EPDM und HNBR der Freudenberg Dichtungs- und Schwingungstechnik KG in Weinheim [28]. Ausgewählte Eigenschaften der drei Werkstoffe, wie sie vom Hersteller angegeben wurden [94], sind in Tab. 4.2 zusammengefasst. Eine genauere Charakterisierung der Proben, z. B. in Hinsicht auf Art oder Menge der eingesetzten Füllstoffe oder eingestelltem Quervernetzungsgrad, konnte allerdings nicht vorgenommen werden.

Polymer, (Abk. DIN ISO 1629)	Dichte in kg m <sup>-3</sup>	Härte nach Shore A	Zugfestigkeit in MPa	Reissdehnung in %
Fluorkautschuk, <b>FPM</b>	1850	85	20,9	k. A.
Ethylen-Propylen- Dien-Kautschuk, <b>EPDM</b>	1200	76	15,7	320
Hydrierter Acryl- Nitril-Butadien- Kautschuk, <b>HNBR</b>	1210	78	22,5	250

Tab. 4.2: Liste der eingesetzten Polymerwerkstoffe, deren Dichte (DIN 53479), Härte (DIN 53505), Zugfestigkeit (DIN 53504) und Reißdehnung (DIN 53504) [94]

Alle drei Werkstoffe werden Dank ihrer guten mechanischen und thermischen Eigenschaften sowie ihrer guten chemischen Resistenz als Dichtungsmaterialien eingesetzt [58]. Die wichtigsten Eigenschaften und Anwendungsgebiete der Polymere werden nach [58, 59, 65] zitiert:

- Fluorkautschuk, FPM, hat im Vergleich zu anderen elastomeren Werkstoffen keine vorteilhaften elastischen Eigenschaften aber dafür eine hohe Abriebfestigkeit und eine exzellente Temperaturbeständigkeit. Die Gasdurchlässigkeit von FPM-Werkstoffen ist i. a. gering, dafür besitzt es aber als polarer Kautschuk keine gute Beständigkeit gegenüber polaren Fluiden, so dass es zum Quellen des Polymers beim Kontakt mit diesen neigt.
- Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke, EPDM, sind aufgrund ihrer sehr guten Alterungsbeständigkeit, guten elastischen und Festigkeitseigenschaften weit verbreitete unpolare Dichtungswerkstoffe. Die thermische sowie die chemische Beständigkeit, insbesondere gegenüber polaren Fluiden ist ebenfalls von Vorteil. Zudem verfügen EPDM-Werkstoffe über Eigenschaften, die bereits im Herstel-

lungsprozess gut und gezielt variiert werden können. Dies macht sie für die industrielle Anwendung sehr interessant.

- Hydrierter Acryl-Nitril-Butadien-Kautschuk, HNBR, ist leicht polar und besitzt im Vergleich zu EPDM keine so hohe Elastizität, dafür aber eine höhere Abriebfestigkeit und auch eine gute Beständigkeit gegenüber Mineralölen und polaren Fluiden, wie z.B. HFKW.

Um den Einfluss der Quervernetzungsdichte auf das Verhalten von Fluiden in EPDM untersuchen zu können, wurden in einer Kooperation mit Dr. M. Terekhov und Prof. Dr. D. Höpfel von der HS Karlsruhe im Rahmen der Forschergruppe *Anwendung der Magnetischen Resonanz zur Aufklärung von Strukturen in dispersen Systemen* (FOR 338) zusätzliche Polymerproben aus dem Arbeitskreis Prof. em. Dr. H. Schneiders an der Martin-Luther Universität Halle/Saale eingesetzt. Die Proben basieren auf dem EPDM-Grundpolymer (*Buna EP G 5567*) und wurden in Halle im Labormaßstab in verschiedenen Vernetzungsdichten hergestellt. Im Anschluss wurden deren Vernetzungsdichten mit  $^1\text{H}$ -Relaxometrie von Aluas bestimmt [95]. Eine ausführliche Beschreibung der Zusammensetzung und der Herstellung der Proben sind in [96] aufgeführt. Auf die Untersuchung dieser EPDM-Proben und der EPDM-Proben von Freudenberg in Kontakt mit  $\text{SF}_6$  wird näher in Kapitel 5.6 eingegangen.

## 4.2 NMR-Messtechnik

Im Rahmen der Forschergruppe (FOR 338) stand ein NMR-Tomograph mit einem *Avance 200*-Spektrometer und einem *super wide-bore* Kryomagneten zur Verfügung, wie schematisch in Abb. 4.1 dargestellt. Die Feldspule des Kryomagneten stellt das Hauptmagnetfeld  $\vec{B}_0$  mit 4,7 T bereit, mit Hilfe eines ansteuerbaren Shim-Systems lässt sich die Magnetfeldhomogenität der einzelnen Probe anpassen. Das Spektrometer ist u. a. mit einer Gradienteneinheit *Mikro 2.5* ausgestattet, die eine Messung mit veränderlichen Magnetfeldgradienten in drei orthogonale Raumrichtungen erlaubt. Die Feldgradienten können dabei bis  $0,96 \text{ T m}^{-1}$  eingesetzt werden, da die Gradientenverstärker mit max. 40 A angesteuert werden. Ein Resonator (Probenkopf) dient wahlweise mit dem Sender des Spektrometers zur Anregung ( $\vec{B}_1$ ) oder in Verbindung mit dem Signalverstärker und Detektor zur Aufnahme des Antwortsignals (FID oder Echo). Zur Messung von  $^1\text{H}$ -Resonanz standen in Kombination mit der Gradienteneinheit mehrere Probenköpfe zur Verfügung, von denen in dieser Arbeit Probenköpfe mit 15 bzw. 5 mm Innendurchmesser (PK 15 und PK 5) verwendet wurden. Für die  $^{19}\text{F}$ -Resonanz stand ein PK 15-Probenkopf zur Verfügung. Der eingesetzte Probenkopfhalter erlaubt eine externe Gas-Temperierung über die Temperiereinheit *BVT 3000*. Die Ansteuerung des Geräts und die Signalauswertung erfolgten über einen PC mit der Software *ParaVision*, Version 2.11 bzw. Version 3.0 und *XWin-NMR*, Version 3.2. Alle Hardware- wie Software-Ausrüstungen sind von der Bruker BioSpin GmbH, Rheinstetten.

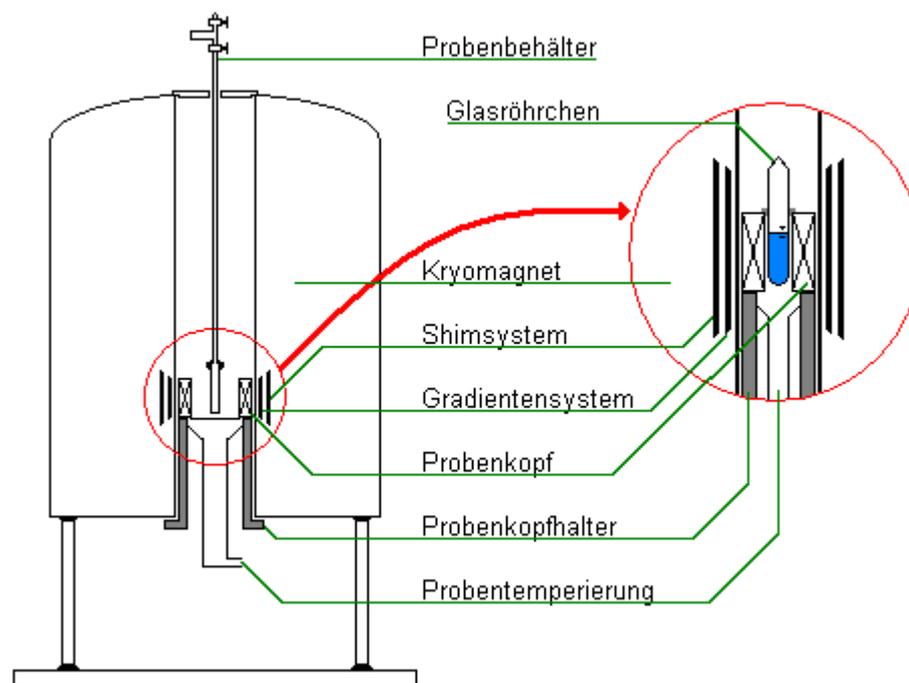


Abb. 4.1: Skizze eines senkrechten NMR-Tomographen mit *super wide-bore*-Raumböhrung mit eingebautem Probengefäß bzw. Probenröhrchen.

### 4.3 Probenvorbereitung und Probenhandhabung

Die aus den Prüfplatten geschnittenen Polymerproben ( $2 \times 4 \times 50 \text{ mm}^3$ ) bedurften vor der NMR-Messung einer Evakuierung. Sie soll die Reproduzierbarkeit der Kontaktversuche erhöhen, indem Luft und Luftfeuchtigkeit aus dem Probenbehälter und insbesondere aus der Probe selbst entfernt wurden. Dies konnte erfahrungsgemäß nach ca. 15 Stunden Evakuierung bei einem Absolutdruck von ca. 0,1 Pa erreicht werden. Ein weiterer positiver Einfluss der Probenvorbereitung lag in der verminderten Konzentration an paramagnetischen Luftsauerstoff in der Probe, dessen Einfluss aber nicht direkt nachgewiesen werden konnte.

Mit der am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (ITTK) vorhandenen Vakuumapparatur (siehe Abb. 4.2), konnten sowohl die Polymerproben ausreichend evakuiert, als auch die Probenbehälter mit dem Fluid (gasförmiges oder flüssiges HFKW bzw.  $\text{SF}_6$ ) beaufschlagt werden. Dazu wurde über eine Vakuumpumpe ein Feinvakuum mit einem minimalen Absolutdruck von 0,1 Pa erzeugt. Zum Schutz der Pumpe vor kondensierbaren Gasen und zur Unterstützung der Vakuumherzeugung wurde der Pumpe eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff bei  $T=77 \text{ K}$  vorgeschaltet. Die beiden Teile sind über einen Kugelhahn (*KHI*) von dem Rest der Apparatur abtrennbar. Dies ermöglicht einen schnelleren Aufbau des Unterdrucks und dient auch zur Eingrenzung etwaiger Undichtigkeiten. Von dem nachfolgenden Kreuzstück gehen die piezoresistive Druckmessung sowie die Verbindung zu der Druckgasflasche über ein Nadelventil ab. Die vierte Verbindung dient zur Ankoppelung des Probenbehälters.

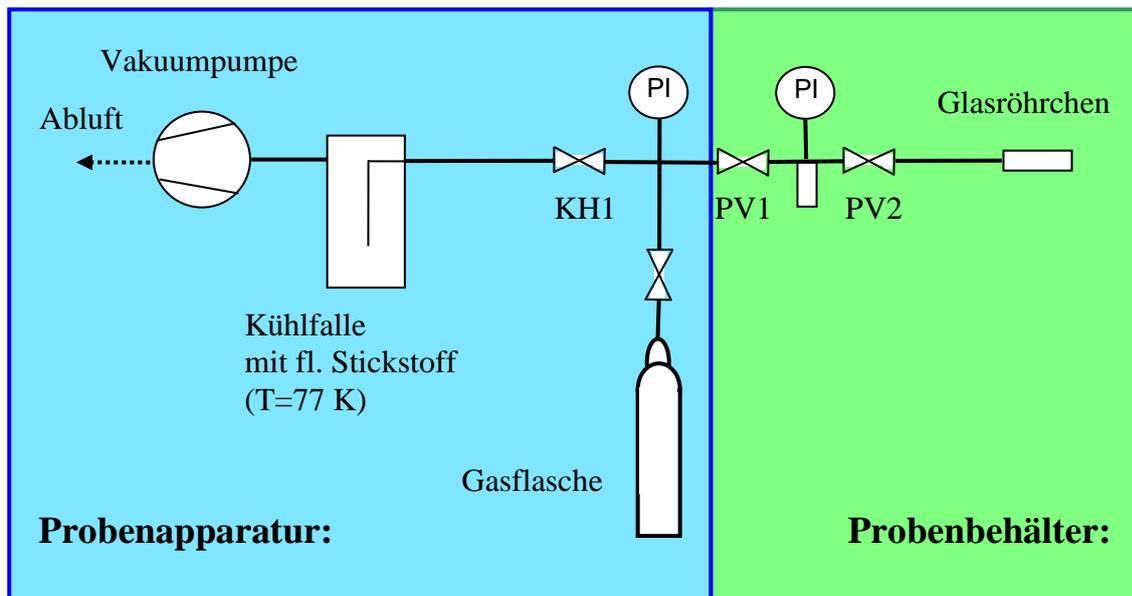


Abb. 4.2: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Probenvorbereitung und des Probenbehälters

Der Probenbehälter dient zur getrennten Lagerung der unkontaktierten Polymerprobe und des Fluids in zwei getrennten Kammern, die dann durch Öffnen eines Nadelventils (*PV2*) verbunden werden können und so der Kontakt des Fluids mit der Polymerprobe zeitlich exakt gesteuert werden kann. Es wurden zwei Behälterausführungen verwendet: eine lange, gestreckte Version zur Einführung von oben in die Raumborung des Tomographens (wie in Abb. 4.1 dargestellt) und eine kürzere, abgewinkelte, die von unten in die Raumborung (anstelle der Vorrichtung zur Probentemperierung) eingebracht werden kann. Der Probenbehälter besteht aus einem Edelstahltank mit ca. 5 cm<sup>3</sup> Fassungsvermögen, der mit einem Federmanometer verbunden und zur Vakuumanlage sowie zum Glasröhrchen (zweiter Teil des Behälters) je mit einem Nadelventil abtrennbar ist. Die Verbindungsrohre haben zur Minderung des Totvolumens einen Innendurchmesser von 3 mm und sind, wie Ventile und Ventilblöcke, ebenfalls in Edelstahl ausgeführt. Dies ermöglicht den Einsatz im Magnetfeld des NMR-Tomographens. Das Glasröhrchen, das die eigentliche im Resonator befindliche Messzelle darstellt, ist druckfrei über ein Anschlussstück aus einer AlMg-Legierung mit dem Edelstahlrohr verbunden. Glas ist nicht-magnetisch und führt zu geringen Signalverlusten und Magnetfeldsuszeptibilitätsunterschieden. Da sich auch das Anschlussstück in unmittelbarer Nähe des Resonators befindet, ist die AlMg-Ausführung notwendig, um einen Signalverlust zu minimieren. Das Glasröhrchen und der Metallteil des Probenbehälters sind spannungsfrei über eine Teflonhülse und eine Überwurfmutter miteinander verbunden. Ein O-Ring sorgt für die radiale Abdichtung gegenüber der Umgebung. Aus Sicherheitsgründen ist das Glasröhrchen in einem Teflonschlauch gekapselt, der im Falle eines Berstens die Glasfragmente zurückhält.

Da die Anzahl der oben beschriebenen Probenbehälter begrenzt war, wurden einige Proben in Glasröhrchen mit einem Außendurchmesser von maximal 9 mm durch Ab-

schmelzen des Glasröhrchens dauerhaft eingeschlossen. Es wurden so vier verschiedene Probentypen hergestellt:

- I. Proben mit Fluiden unter Sattdampfdruck, sodass sich eine Flüssig- und eine Dampfphase ausbilden.
- II. gasförmige Fluidproben unter einem niedrigeren Druck als der Sattdampfdruck.
- III. Proben eines Polymerstreifens ohne Fluid
- IV. Proben eines Polymerstreifens in Kontakt mit Fluid unter Sattdampfdruck

Die eingeschlossenen Proben erlauben eine wiederholte Messung des Gleichgewichtszustandes von mit Fluiden gesättigten Polymerproben. Anhand dieser Proben lassen sich insbesondere Messungen der (Selbst-)Diffusion im Gleichgewichtszustand unter Veränderung der einzelnen Einflussgrößen reproduzierbar messen. Generell wurden die Glasröhrchen mit einer Einschnürung ausgestattet, wie in [96] erläutert. Mit Hilfe der Einschnürung lässt sich durch Drehen des Röhrchens die Polymerprobe mit oder ohne die umgebende Flüssigkeit im Probenkopf platzieren und messen. Dies dient der Signalkontrasterhöhung, vergleiche dazu Kapitel 5.3.

Um nun die Probenbehälter für die Messung am Tomographen oder die Glasröhrchen für das Abschmelzen vorzubereiten, wurde folgende Vorgehensweise für eine reproduzierbare Probenvorbereitung gewählt:

1. Reinigen des Probenröhrchens
2. Zuschneiden des Polymers aus der Prüfplatte auf die gewünschten Maße ( $2 \times 4 \times 50 \text{ mm}^3$ ). Dieser Schritt entfällt allerdings, sofern es sich um eine reine Fluidprobe (Probentyp I. oder II.) handelt.
3. Aufbau des Vakuums und Evakuieren der kompletten Apparatur
4. Einführen des Polymers in das Glasröhrchen, Zusammenbau des Probenbehälters und anschließend (min. 15-stündiges) Evakuieren der Probe und des Probenbehälters. Bei der Herstellung einer Fluidprobe fällt die Evakuierungszeit des Glasröhrchens entsprechend deutlich kürzer aus (ca. 30 Minuten).
5. Schließen des Ventils *PV2* (nur sofern ein Probenbehälter befüllt wird)
6. Schrittweises Überkondensieren des jeweiligen Fluids aus der Druckgasflasche: nachdem der Kugelhahn *KHI* geschlossen wurde, wird das Probengefäß bzw. der Stahltank unter die Kondensationstemperatur des Fluids gekühlt. Dabei kann die Menge des überkondensierten Fluids bei Kenntnis des spezifischen Volumens als Funktion der Temperatur über das Volumen der Rohrleitung zwischen dem Ventil der Druckgasflasche und dem Ventil *PVI* reproduzierbar gesteuert werden, dazu muss allerdings Ventil *PVI* bei jedem Überkondensieren geschlossen werden, bevor das Ventil zur Druckgasflasche geöffnet wird.
7. Schließen des Ventils *PVI*. Der Probenbehälter kann nun zum Tomographen überführt oder das Glasröhrchen abgeschmolzen werden.

Beim Abschmelzen durch den Glasbläser wird das Fluid mit flüssigem Stickstoff eingefroren, während am oberen Ende des Glasröhrchens mittels eines Gasbrenners die Glasprobe abgetrennt und dauerhaft verschmolzen wird.

Durch die separate Vorbereitung des Probenbehälters am ITTK konnten die Herstellung der Probe und die NMR-Messung zeitlich voneinander entkoppelt werden.

Der Ablauf einer NMR-Messung des Eindringverhaltens (vgl. Kapitel 5.2.1) gliedert sich wie folgt: Zuerst wird die NMR-Messung selbst vorbereitet (Abstimmen des

Schwingkreises, Homogenisieren des Magnetfeldes und einer kurzen Testmessung mit optimierten Einstellungen). Im Anschluss wird am Probenbehälter das Ventil *PV2*, zwischen dem Stahltank und dem Glasröhrchen, außerhalb des Tomographens geöffnet und in das Glasröhrchen mit der Polymerprobe überkondensiert und so der Kontakt zwischen dem Polymer und dem Fluid hergestellt. Ab diesem Zeitpunkt wurde mit einer Stoppuhr die Kontaktzeit gemessen. Um ein schnelles Überkondensieren des flüssigen HFKW zu gewährleisten, wurde der Edeltank kurz mit ca. 100°C heißer Luft erwärmt und das Glasröhrchen mit flüssigem Stickstoff schnell gekühlt. Nach Ablauf der gewünschten Kontaktzeit wurde die Prozedur in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt (Dekontaktieren). Der Stahltank wurde dabei kurz mit flüssigem Stickstoff gekühlt, während das Glasröhrchen mit heißer Luft erwärmt wurde. Nach erneuter Kühlung sollte sich am Manometer ein leichter Unterdruck  $\Delta p = 10^{-2}$  MPa ergeben, da so eine spätere Kondensation im Messvolumen zuverlässig vermieden werden konnte. Das Ventil *PV2* wurde geschlossen. Sollten aber nach der anschließenden Testmessung der Probe Flüssigkeitsreste im Messvolumen beobachtet werden, so wurde die Prozedur des Dekontaktierens wiederholt.

Das Vorgehen aus Kontaktieren - Kontaktzeit Abwarten – Dekontaktieren – Messen wurde wiederholt, bis der Eindringprozess adäquat abgebildet werden konnte, siehe dazu Kapitel 5.2. Ebenso wurden Messungen während des Kontaktierens im Tomographen durchgeführt. Dies kann allerdings nur erfolgreich geschehen, sofern es sich um einen relativ langsamen Eindringprozess, z. B. im Gas- oder Dampfkontakt handelt und sichergestellt ist, dass während der Messzeit die Sättigung nur marginal voranschreitet.

Im Allgemeinen und insbesondere im Zuge der Messung der (Selbst-) Diffusionskoeffizienten als Funktion der Proben temperatur war eine stabile Temperierung der Probe im Probenkopf erforderlich. Mit Hilfe der *BVT 3000*-Temperiereinheit lässt sich ein temperierter Gasstrom zuführen (einstellbarer Volumenstrom 0 bis 2000 L h<sup>-1</sup>, Schrittweite: 135 L h<sup>-1</sup>, Regelung der Heizleistung). Der Gasstrom an der Temperiereinheit selbst gefördert, aber über eine Heizspirale unmittelbar vor dem Eintritt in den Probenkopf temperiert (siehe Abb. 4.1). Von dort aus wird der Gas- oder Luftstrom zum Teil durch den Probenkopf selbst, zum Teil um das Probenröhrchen geleitet. Unterhalb des Probenkopfs befindet sich auch das Thermoelement (J-Typ), mit dessen Hilfe von dem Steuerprogramm im *XWin-NMR Temperature Unit Controller* die Temperatur gemessen und aufgezeichnet werden kann. Ferner dient die gemessene Temperatur als Zielgröße für die Regelung der Heizleistung (Stellgröße). Dabei mussten die Parameter des PID-Reglers angepasst werden, sie sind in Anhang 1 aufgelistet.

Eine Überprüfung der Temperaturmessung mit einem hochauflösenden Flüssigkeitsthermometer ergab eine Genauigkeit von 0,1 K. Dies entspricht der Anzeigegenauigkeit im *Temperature Unit Controller* -Programm. Eine Überprüfung des Volumenstroms ergab allerdings, dass sich im Gegensatz zur vorgenommenen Einstellung der Volumenstrom nur in 270 L h<sup>-1</sup>-Schritten verändert. Außerdem ist bei einem im *Temperature Unit Controller* -Programm spezifizierten Gasvolumenstrom von 0 L h<sup>-1</sup> noch ein Sicherheitsgasstrom vorhanden.

Um Proben temperaturen unterhalb der Raumtemperatur zu erreichen, wurde flüssiger Stickstoff aus einem Kryobehälter kontinuierlich in einem Wasserbad verdampft und vortemperierte. Dieser wurde anschließend über die Heizspirale und die Dewar-Röhre in den Probenkopf geleitet. Die Temperatur des Wasserbades stellt in der Regelung der

Probentemperatur eine weitere Freiheitsgröße dar, die optimiert werden musste. Sie erwies sich als entscheidend für den stabilen kontinuierlichen Betrieb.

Für die Temperierung der Probe oberhalb der Raumtemperatur wurde lediglich beheizte Raumluft verwendet.

Um eine bessere Temperaturkonstanz und ein schnelleres Einpendeln der Temperatur, insbesondere bei hohen Probentemperaturen, zu erreichen, wurde allgemein die Temperatur des wassergekühlten Gradientensystems des Tomographens der Zieltemperatur angepasst. Dieses Vorgehen vermeidet hohe Temperaturgradienten und somit größere Wärmeverluste, ist aber mit Rücksicht auf eine ausreichende Kühlung des Gradientensystems im Einzelfall abzuwägen. So konnten Temperaturen mit einer Genauigkeit von 0,1 K bereits nach etwa 20 Minuten eingestellt und über Stunden konstant gehalten werden. Aus baulichen Gründen setzt der Einsatz der Probentemperierung allerdings ein abgeschmolzenes Probenröhrchen oder eine lange, gestreckte Version des Probenbehälters, die von oben in die Raumböhrung des Tomographens eingeführt werden kann, voraus.

Im Folgenden soll verallgemeinernd der Ablauf einer NMR-Messung dargestellt werden. Dieser Messablauf und der damit verbundene Prozessablauf (Probenvorbereitung, Messvorbereitung, Messung und Datenauswertung) spielt eine wichtige Rolle in der Sicherstellung der Qualität der quantitativen Messergebnisse.

In vielen Messungen erfolgten nicht alle hier aufgeführten Schritte: So wurden nicht alle Proben aktiv temperiert oder nur Messungen des Eindringverhaltens wurden wiederholt nach einem Kontaktieren / Dekontaktieren gemessen. Allerdings sind einige der folgenden Schritte unerlässlich (Routing, Tune / Match, Bestimmung der optimalen Pulslänge, Shimmen, Optimieren der Messeinstellungen).

1. Zusammenbau des Gradientensystems, des Probenkopfhalters, Signalkabels und des Probenkopfs ( $^1\text{H}$  bzw.  $^{19}\text{F}$ ), ggf. Temperierungsperipherie anschließen
2. Einbringen der Probe und Einbau des Probenkopfhalters
3. Routing: Einstellen des Signalkanals, des Verstärkers und der Messfrequenz
4. aktive / passive Temperierung der Probe (aktiv: mit Hilfe der *BVT 3000*, passiv bei Raumtemperatur und über die Kühlung des Gradientensystems)
5. Anpassen der Impedanzen des Resonators an Systemimpedanz (Tune und Match)
6. Bestimmen der  $90^\circ$ -Pulslänge
7.  $B_0$ -Feld homogenisieren (Shimmen) und Messfrequenz auf Resonanzfrequenz anpassen
8. Testmessung, Bestimmung der Signalgüte  
u. U. nochmals Shimmen (Schritt 7)
9. Bestimmen, Abschätzen der Relaxationszeiten in der Probe
10. Optimierung der Messeinstellungen für die Methode (z. B. MSME)
11. erste Messung mit wenigen Akkumulationen zur Überprüfung der Einstellungen, Ausschluss von Artefakten etc.  
u. U. nochmals Optimierung der Messeinstellungen (Schritt 10)
12. Messung mit ausreichender Anzahl an Akkumulationen
13. ggf. Kontaktieren / Dekontaktieren der Probe
14. vor einer erneuten Messung (Schritt 12) nochmals den Resonanzschwingkreis abstimmen

Im Anschluss an die Messung erfolgt die Datenprozessierung und Auswertung.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Messungen der Diffusionskoeffizienten

Wie in Kapitel 1 kurz dargestellt ist eine Verminderung der Beweglichkeit des Fluids eine Schlüsseleigenschaft des polymeren Dichtungswerkstoffes. Aus diesem Grund wurde jeweils der (Selbst-)Diffusionskoeffizient  $D_0$  in der freien Flüssigkeit bzw. in der Dampfphase bestimmt. Im Anschluss wurde dann der Diffusionskoeffizient  $D$  des im Polymer gelösten Fluids gemessen. Aus dem Verhältnis  $\Omega$ , das nach Gl. 5.1 analog der Tortuosität für poröse Systeme definiert ist [97], ergibt sich ein Transportwiderstand und somit ein Maß der Eignung eines Polymers als Dichtungswerkstoff. Das Verhältnis  $\Omega$  ist per se abhängig in welchem Zustand (Flüssigkeit, Dampf bzw. Gas) der Kontakt zwischen Polymer und Fluid zustande kommt.

$$\Omega = \frac{D_0}{D} \quad (5.1)$$

Die Beweglichkeit des Fluids bestimmt dabei zusammen mit der physikalischen Dichte sowohl die Stoßwahrscheinlichkeit der Fluidmoleküle mit der Oberfläche des Polymers als auch die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Fluidmolekül ins Polymer übergeht.

#### 5.1.1 Messung des Selbstdiffusionskoeffizienten $D_0$

##### *Einflussgrößen bei der Messung*

Die Selbstdiffusion in der freien Flüssigkeit unterliegt keinen geometrischen Restriktionen – sofern die Probenabmessung ausreichend groß gewählt wurde. So dephasiert kein Signal aufgrund von Hintergrundgradienten, die an Phasengrenzflächen sehr inhomogener Systeme auftreten. Aus diesem Grund wurden die nachfolgenden Messungen des Selbstdiffusionskoeffizienten der HFKW mittels der  $^1\text{H}$ -PGSE-Sequenz durchgeführt. Zu Kontrollzwecken wurde ein Vergleich zwischen Messungen mit PGSE und PGSTE bzw. PGSTEBP durchgeführt. Die PGSE-Messungen ergaben für eine Probe flüssigen R134a bei  $T=293\text{ K}$  einen nur um 3 – 4 % größeren Wert der Selbstdiffusionskoeffizienten als mit vergleichbaren PGPSTE- oder PGSTEBP-Messungen. Diese Abweichung liegt innerhalb der Fehlertoleranz der PGSE-Messungen von kleiner 5 %. Alle Ergebnisse beruhen auf der Auswertung der Peakfläche der jeweiligen Komponente. Dabei wurde das PGSTE-Experiment mit minimaler Zeit  $\tau$  und das PGSTEBP-Experiment mit einer  $\tau$ -Zeit von  $T_E/4$  und einem Verhältnis der beiden Gradientenflächen (Produkt aus Gradientendauer  $\delta$  und Gradientenstärke  $G$ ) von eins durchgeführt. Eine unbehinderte (Selbst-)Diffusion lässt auch einen Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_0$  erwarten, der unabhängig von der Diffusionszeit  $\Delta$  ist, da die Moleküle während der Zeit  $\Delta$  sich unbehindert, ohne an Grenzflächen zu stoßen, ungerichtet bewegen können. Dies konnte in exemplarischen Messungen an R134a<sub>(fl.)</sub> bestätigt werden.

Messungen des Selbstdiffusionskoeffizienten des R134a<sub>(fl.)</sub> bei T=293 K mit Hilfe der <sup>19</sup>F-Resonanz ergaben mit  $6,09 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  ein fast identisches Ergebnis wie die Messungen mit einer <sup>1</sup>H-Resonanz ( $5,95 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), so dass für die weiter unten dargestellten Messungen der Diffusionskoeffizienten im Polymer von einer generellen Vergleichbarkeit der <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-Messung ausgegangen werden kann. Beide Messpunkte sind in Abb. 5.2 dargestellt.

Die wichtigsten Einflussgrößen bei der Diffusionsmessung waren u. a. die Proben-temperierung, die Probengeometrie und die Größe des Anregungsvolumens (abhängig von der Probe selbst und vom eingesetzten Probenkopf).

Für eine ausreichende Temperaturkonstanz während der Messung wurde der in Kapitel 4 beschriebene Aufbau zur Proben-temperierung mit einer *BVT 3000*-Einheit realisiert. Dabei zeigte sich, dass ein ausreichend großer Volumenstrom ( $> 1000 \text{ L min}^{-1}$ ) zu einer kürzeren Vorlaufzeit, bis zu der die Proben-temperatur dauerhaft erreicht ist, und zu einer höheren Temperaturkonstanz führt. Die gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten für R134a<sub>(fl.)</sub> streuten so nur um 3 % um den Mittelwert (aus 10 Messungen). Allerdings darf der Volumenstrom nicht zu hoch gewählt werden (deutlich über  $1500 \text{ L min}^{-1}$ ), da sonst die Probe im Probenkopf selbst aufgrund ihres geringen Eigengewichts nicht mehr fixiert bleibt. Die Bewegung der Probe führte dabei zur Bestimmung eines deutlich höheren Selbstdiffusionskoeffizienten. Neben dem Anpassen des Volumenstroms wirkte sich auch eine Verminderung der Wärmeverluste an das Gradientensystem positiv auf die Temperaturkonstanz aus. Dazu wurde die Kühlwassertemperatur der Gradienteneinheit der Probensolltemperatur angepasst. Bei Temperaturen deutlich über der Raumtemperatur ist allerdings darauf zu achten, dass die Kühlleistung nur kurzzeitig und in Absprache mit dem Laborleiter heruntergefahren werden kann [98].

Eine ausreichende Wartezeit (von min. 0,25 h) nach eingependelter Temperatur am Thermo-Element stellte sicher, dass die komplette Probe die Temperatur des Gasstroms angenommen hat. Die Anfahrzeit konnte, wie in Kapitel 4 erwähnt, durch eine Anpassung der Standardparameter des PID-Reglers deutlich verkürzt werden. Zugleich wurde dadurch ein teilweises auftretendes Oszillieren der Temperatur im Gasstrom vermieden. Die Temperatur des unterhalb des Probenkopfes angebrachten Thermo-Elements wurde in einer Datei zur Kontrolle der Messung gespeichert.

Ein weiteres im Zusammenhang mit der Temperierung der HFKW-Probe auftretendes Problem stellte die Ausbildung von Konvektionsströmen innerhalb der Probe dar. Diese verstärkten sich bei einer Erhöhung der Proben-temperatur und verfälschen maßgeblich die Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten. Dies spiegelt sowohl der nichtlineare Verlauf des bestimmten scheinbaren Diffusionskoeffizienten mit steigender Proben-temperatur wider (wie in Abb. 5.1 zu erkennen) als auch eine kohärente Phasenverschiebung des NMR-Signals mit zunehmender Diffusionszeit  $\Delta$ . Letztere tritt - im Gegensatz zu einem statistischen Transportprozess wie der Diffusion - bei gerichteten Strömungen (wie z. B. einer Konvektionsströmung) auf. Zur Lösung des Konvektionsproblems wurden die Möglichkeiten der Konvektionsvermeidung bzw. -Unterdrückung eingehender untersucht. Dazu wurden anhand der bei Lounila et al. aufgeführten Beziehung (Gl. 5.2) für die dimensionslose Kenngröße  $\varepsilon$  [99] die Einflussgrößen auf die Konvektion einem langen, zylindrischen Probenröhrchen identifiziert. Die Kenngröße  $\varepsilon$  ist der Grenzwert, ab dem sich Konvektionsströmungen in der Probe ausbilden können.

Der Grenzwert ist maßgeblich von den Eigenschaften des Probenröhrchens abhängig (u. a. der thermischen Leitfähigkeit) und daher systemabhängig. So gibt Lounila et al. für ein perfekt isolierten Probenröhrchen einen Grenzwert von 67,4 und für ein ideal leitendes einen Wert von 215,8 an. Reale Proben werden einen Wert zwischen den beiden Werten aufweisen.

Entscheidend für die Ausbildung von Konvektion ist ein Temperaturgradient  $T' = \Delta T / f$  in der Probe. Der Temperaturgradient  $T'$  ist die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  in der Probe über die Füllstandshöhe  $f$ . Weiterhin ist der Probendurchmesser  $r$  zur vierten Potenz eine maßgebliche Einflussgröße. Zudem fließen in die Beziehung der für die Flüssigkeit charakteristischen Volumenausdehnungskoeffizient  $\alpha$ , die kinematische Viskosität  $\nu$ , die thermische Diffusivität  $\kappa$  und die Erdbeschleunigung  $g$  ein:

$$\varepsilon = \frac{g\alpha}{\nu\kappa} r^4 T' \quad (5.2)$$

Eine erste Abschätzung mit einem Grenzwert  $\varepsilon=140$  lässt darauf schließen, dass schon ein geringer Temperaturgradient ( $T' \approx 10^{-2} \text{ Kmm}^{-1}$ ) bei Probenröhrchen mit einem Innendurchmesser  $d_i = 9 \text{ mm}$  für die sehr niederviskosen, flüssigen HFKW zu Konvektion führt. Zum Nachweis des durch die Probentemperierung auftretenden Temperaturgradienten wurden orts aufgelöste spektroskopische Messungen an einer Methanolprobe vergleichbarer Geometrie durchgeführt.

Selbst bei sorgfältiger Probentemperierung konnte ein geringer Unterschied in der Resonanzfrequenzdifferenz der beiden Linien des Methanolspektrums zwischen dem angeströmten unteren Ende des Röhrchens und dem oberen Teil des Probenröhrchens festgestellt werden. Dieser Unterschied ist auf unterschiedliche Temperaturen in den beiden Regionen der Probe zurückzuführen. Anhand einer Korrelation der Resonanzfrequenzdifferenz mit der Temperatur kann sie zur Temperaturbestimmung herangezogen werden [79]. Der gemessene Temperaturgradient  $T'$  beträgt dabei etwa  $2 \cdot 10^{-2} \text{ Kmm}^{-1}$ . Er kommt durch die unterschiedlichen Anströmverhältnisse im Resonator und in der Raumbohrung, in dem sich der obere Teil des Probenröhrchens befindet, zustande und ist somit aufgrund der Rahmenbedingungen des Messaufbaus unvermeidbar. Aufgrund dieser Feststellung bleiben nur eine Unterdrückung oder eine Kompensation des Phänomens. Alternativ dazu bliebe die Möglichkeit, die Ausbildung von Konvektionsströmungen in der Probe zu vermeiden.

Eine Rotation des Probenröhrchens um die Symmetrieachse mit hoher Frequenz würde dabei zu einer Unterdrückung der Konvektion [z. B. 99] führen. Da aber im NMR-Labor kein Rotationsprobenkopf vorhanden war, musste auf diese Lösung verzichtet werden. Ein weiterer Lösungsansatz wäre eine doppelt ausgeführte PGSTE-Pulssequenz wie die von Jerschow und Müller [101, 102] vorgeschlagene DSTE-Sequenz. Sie kompensiert die Effekte der kohärenten Phasenverschiebung wie sie durch die Konvektion hervorgerufen werden. Die DSTE-Sequenz führt aber zu einem deutlich erhöhten Messaufwand und zudem zu einem größeren Signalverlust durch das doppelt ausgeführte stimulierte Echo.

Daher ist die praktikabelste Lösung die Vermeidung der Ausbildung von Konvektionswalzen durch eine deutliche Reduktion des Innendurchmessers  $d_i$  des Probenröhrchens. Die Ergebnisse der Untersuchung für R134a<sub>(fl.)</sub> sind in Abb. 5.1 dargestellt. Es zeigt sich

dabei für ein Probenröhrchen mit ausreichendem Innendurchmesser (z. B.  $d_i=9$  mm) eine exponentielle Zunahme des bestimmten scheinbaren Selbstdiffusionskoeffizienten für erhöhte Temperaturen, da sowohl die Verschiebung der Spins aufgrund der Diffusion als auch aufgrund der Konvektion gemessen wurde. Auf der Basis dieser Daten würde der Wert des bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten deutlich zu groß ausfallen. Bei Temperaturen um die Raumtemperatur  $t_R$  (ca.  $20^\circ\text{C}$ ) und tiefer verschwindet der Einfluss der Konvektion und der Selbstdiffusionskoeffizient  $D_0$  weist ein fast lineares Verhalten mit der Proben temperatur auf. Daraus kann geschlossen werden, dass bei der angewandten Probenkühlung sich kleinere Temperaturgradienten ausbilden bzw. die Kühlung der Flüssigkeitssäule im Probenröhrchen von unten zu einer Schichtung der Flüssigkeit entsprechend ihrer Dichte führt. Diese Schichtung wirkt der freien Konvektion entgegen. Verringert man nun den Probendurchmesser sukzessive, so lässt sich aus Abb. 5.1 erkennen, dass der Anstieg des gemessenen Diffusionskoeffizienten zwar auch bei höheren Temperaturen stattfindet, aber ab einem Probendurchmesser von  $d_i = 1,2$  mm Konvektion bis zu einer Temperatur 307 K sicher vermieden werden kann. Die Abwesenheit der Konvektion in der Probe konnte dabei auch anhand eines phasenstabilen Signals während des Experiments bestätigt werden.

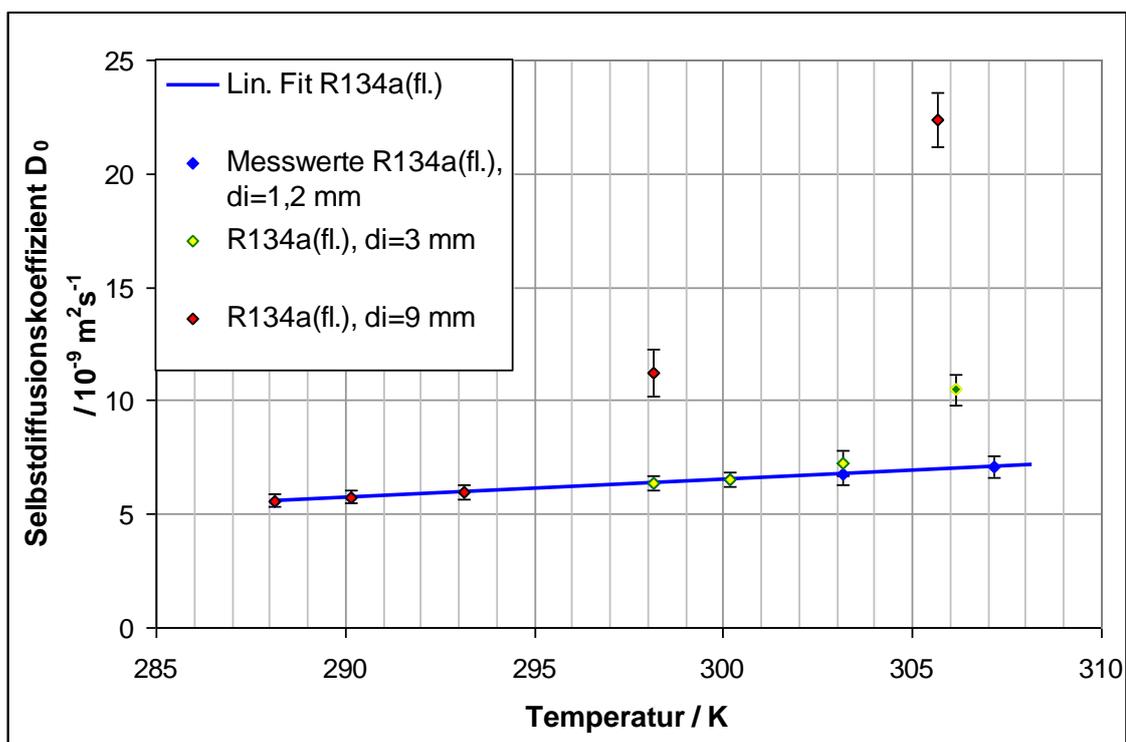


Abb. 5.1: Scheinbarer Diffusionskoeffizient mit steigender Temperatur bei überlagerter diffusiver und konvektiver Verschiebung in Abhängigkeit des Probeninnendurchmessers  $d_i$  (Mittelwert aus jeweils drei Messungen für  $d_i = 3$  mm ( $PK5\text{-}^1\text{H}$ ) bzw.  $d_i = 9$  mm ( $PK15\text{-}^1\text{H}$ ); 6 Messungen für  $d_i = 1,2$  mm ( $PK5\text{-}^1\text{H}$ ))

Allgemein zeigte sich eine geringere Streuung der Messergebnisse für die Selbstdiffusionskoeffizienten, sofern das Messvolumen bzw. das Anregungsvolumen klein gehalten wurde. So ergab sich bei Messungen mit dem  $PK5\text{-}^1\text{H}$ -Probenkopf eine effektive Schichtdicke des Anregungsvolumens von etwa 10 mm, während bei dem  $PK15\text{-}^1\text{H}$ -

Probenkopf das Anregungsvolumen sich über mehr als 30 mm erstreckt. Dies beeinträchtigt die Möglichkeit, die Probe bei gegebenem Durchmesser und gegebener Füllhöhe exakt zu positionieren und so ein kleines definiertes Flüssigkeitsvolumen zu messen. So konnte bei dem  $PK5$ - $^1\text{H}$ -Probenkopf für Proben mit einer Füllstandshöhe von etwa 25 bis 30 mm das Flüssigkeitsvolumen gezielt in der Mitte des Resonators gemessen und so ein zusätzliches Signal aus dem Dampfraum der Probe zuverlässig vermieden werden. Bei dem  $PK15$ - $^1\text{H}$ -Probenkopf ist dies durch das relativ große Anregungsvolumen nur noch dadurch möglich, dass die Probe so positioniert wird, dass nur der untere Teil der Probe mit dem Flüssigkeitsspiegel in den Probenkopf reicht (schematisch in Abb. 4.1 dargestellt). Dies führt aber unweigerlich zu einer unvorteilhaften Temperierung des Probenglasröhrchens als Ganzes, so dass es zu einem höheren Temperaturgradienten in der Probe und somit zur Ausbildung von Konvektion in der Probe kommt. Bei Messungen mit Probentemperaturen oberhalb der Umgebungstemperatur in der Raumböhrung des Tomographens kann es ggf. zu einer Kondensation im oberen (kälteren) Teil der Probe kommen. In den Proben mit einem sehr kleinen Innendurchmesser (z. B.  $d_i=1,2$  mm) kann es aufgrund der Kapillarfähigkeit des Röhrchens zu einer dauerhaften Haftung der Flüssigkeit außerhalb des Probenkopfes kommen. Der Selbstdiffusionskoeffizient in der Flüssigphase konnte hier nicht gemessen werden, da eine dauerhafte Positionierung der Flüssigkeit im Messvolumen nicht sichergestellt werden konnte. Im Laufe der vorliegenden Arbeiten fiel der verwendete  $PK5$ - $^1\text{H}$ -Probenkopf irreparabel aus, sodass nur noch Messungen mit dem  $PK15$ - $^1\text{H}$ -Probenkopf durchgeführt werden konnten. Diese Messungen resultierten dann auch in Werten mit einer höheren Streubreite, da die Flüssigkeit (in Abhängigkeit der Probentemperierung) nicht dauerhaft das Messvolumen des Probenkopfes voll ausfüllte und sich durch Kondensation im oberen Teil des Probenröhrchens außerhalb des Probenkopfes sammelte. Um die Genauigkeit der Messungen mit dem  $PK15$ - $^1\text{H}$ -Probenkopf zu verbessern, wäre generell eine schichtselektive Anregung notwendig, was einer Verminderung des Messvolumens entspräche. Dies ist in den Bruker-Standardpulssequenzen (z. B. PGSE) nicht vorgesehen. Eine Adaption der Methode wäre somit notwendig.

### ***Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten von HFKW und Wasser***

Nachdem die Einflussgrößen auf die Messung der Selbstdiffusion bekannt waren, wurden in einem ersten Schritt reproduzierende Messungen von aus der Literatur gut dokumentierten Selbstdiffusionskoeffizienten angestrebt. So konnte das Messsystem validiert werden.

Vergleichbare Werte von  $D_0$  aus der Literatur konnten nur für die FCKWs Dichlordifluormethan (R12) und Trichlormethan (R11) entnommen werden [103]. Diese zeigen ein vergleichbares Temperaturverhalten und eine ähnliche Größenordnung des Selbstdiffusionskoeffizienten wie die der gemessenen HFKW-Proben. Allerdings sind FCKW-Proben nicht erhältlich und scheiden somit als Referenz aus. Aus diesem Grund musste auf Messungen des Selbstdiffusionskoeffizienten von flüssigem Wasser zurückgegriffen werden. Diese weisen zwar einen deutlich niedrigeren Wert auf, sind aber von Holz et al. umfassend und genau bestimmt und dokumentiert worden [104]. Die vorgestellten Messwerte stellen äußerst genaue, durch Ringversuche verifizierte Werte zur Kalibrierung dar. Sie sind zusammen mit den Werten von Pugach in Abb. 5.2 den Messwerten dieser Arbeit gegenübergestellt. Die gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten für destilliertes Wasser (mit einem Probendurchmesser  $d_i = 9$  mm) weisen eine gute Übereinstimmung mit den Werten von Holz et al. auf. Es kann somit von einer akkurat

kalibrierten Gradientenstärke der Gradienteneinheit *Micro 2.5* ausgegangen werden. Dies konnte nochmals an der Bild- und Maßstabstreue der bildgebenden Messungen bestätigt werden, da auch hier eine exakte Gradientenstärke erforderlich ist. Erst durch exakt und stabil eingestellte Gradientenstärken können absolute Messungen, also Bestimmungen des Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_0$  in direkter Abhängigkeit der eingestellten Gradientenstärke, der Gradientendauer und der Diffusionszeit, durchgeführt werden. Im Gegensatz dazu wäre bei relativen Bestimmungen zunächst eine Messung mit einer Standardprobe (z. B. Wasser) notwendig. Der unbekannte Selbstdiffusionskoeffizient  $D_0$  könnte dann aus dem für den Standard bekannten und dem Verhältnis der Messsignale für den Standard und für die Probe berechnet werden.

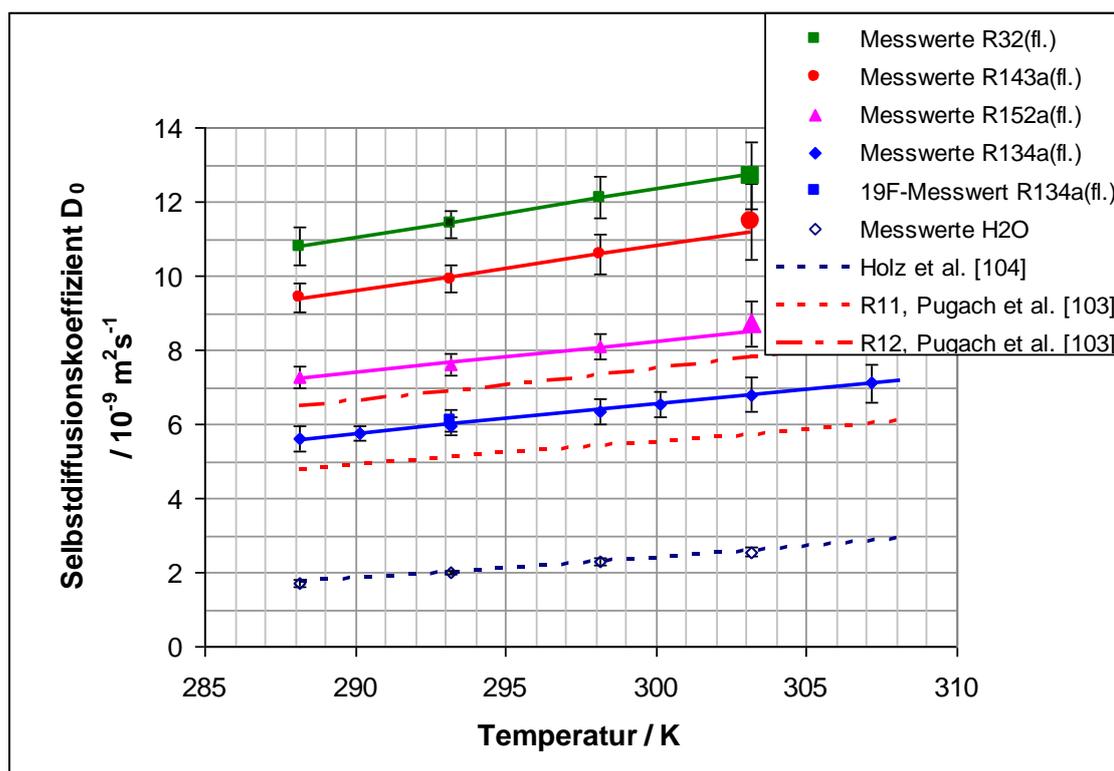


Abb. 5.2: Ergebnisse der Messungen  $D_0(T)$ , Vergleich mit Literaturwerten für R11, R12 [103] und Wasser [104]. Vergleichende  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -Messung für R134a<sub>(fl.)</sub> und für Wasserprobe. Alle Messpunkte basieren auf Mittelwerten aus jeweils 6 Einzelmessungen mit dem *PK5*- $^1\text{H}$ -Probenkopf. Lediglich die dickeren Messpunkte bei  $T=303.15\text{ K}$  sind Mittelwerte aus 3 Einzelmessungen mit dem *PK15*- $^1\text{H}$ -Probenkopf.

Die der Abb. 5.2 zugrunde liegenden HFKW-Messungen wurden mit in Glasröhrchen (Innendurchmesser  $d_i=1,2\text{ mm}$ ) abgeschmolzenen Proben durchgeführt. Die Proben wurden mit der in Kapitel 4 beschriebenen Probentemperierung (*BVT-3000*) temperiert. Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied der Streubreiten bei den Messungen mit den beiden Probenköpfen. Die Ergebnisse der Selbstdiffusionsmessungen mit dem *PK5*- $^1\text{H}$ -Probenkopf weisen durchschnittlich eine Streuung von etwa 5 % auf (für 32 Akkumulationen, in Abb. 5.2 dargestellt ist jeweils der Mittelwert aus 6 Messungen und die Streubreite von einer Standardabweichung  $\sigma$ ). Diese enge Streubreite konnte mit *PK15*- $^1\text{H}$ -Messungen (dargestellt durch ein größeres Symbol in Abb. 5.2) für

R152a<sub>(fl.)</sub>, R143<sub>(fl.)</sub> und R32<sub>(fl.)</sub> bei T=303 K nicht erreicht werden. Bei diesen Messungen lag die Streuung mit vergleichbaren Messeinstellungen bei etwas über 20 % des Mittelwertes. Allerdings wurden hier auch jeweils nur drei Messungen durchgeführt.

Allgemein sind die Werte der gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten der flüssigen HFKW unter Satttdampfdruck bei den eingestellten Temperaturen drei- bis sechsmal höher als die von flüssigem Wasser [104]. Die Werte der Selbstdiffusionskoeffizienten sind vergleichbar mit den von Pugach [103] für R12 und R11 berichteten Werten. Zwar handelt es sich bei beiden FCKWs um Methanderivate, doch durch die Chloratome steigt die Molmasse im Vergleich zu z. B. R32<sub>(fl.)</sub>, welches die höchste Beweglichkeit unter den untersuchten HFKW aufweist. Flüssiges R134a zeigte erwartungsgemäß als größtes und schwerstes Molekül die niedrigsten Selbstdiffusionskoeffizienten. Die Werte für R143a<sub>(fl.)</sub> sind vergleichbar mit denen für R32<sub>(fl.)</sub> und R152<sub>(fl.)</sub>. Obwohl R152a ein kleineres Molekül als R143a besitzt, weist es über den gesamten gemessenen Temperaturbereich einen geringeren Selbstdiffusionskoeffizienten auf. Dies deutet auf eine erheblich höhere intermolekulare Wechselwirkung hin. Dabei besitzen beide Moleküle, R152a und R143a, wie in Tab. 4.1 dargestellt, sehr ähnliche Dipolmomente.

Eine erste Anpassung des Anstiegs des Selbstdiffusionskoeffizienten mit der Temperatur an die Arrhenius-Gleichung (Gl. 5.3) ergeben Geraden im Arrheniusdiagramm in Abb. 5.3. In Gl. 5.3 finden sich die Universielle Gaskonstante R und die Temperatur T, sowie die Aktivierungsenergie E<sub>a</sub> und der Bezugswert D<sub>0,0</sub> für den Selbstdiffusionskoeffizienten bei  $T \mapsto \infty$  wieder.

$$D_0 = D_{0,0} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.3)$$

Für alle untersuchten und dargestellten Flüssigkeiten steigen im untersuchten Temperaturbereich (288 – 308 K) die Selbstdiffusionskoeffizienten praktisch linear mit der Temperatur, sodass in diesem Fall auch eine lineare Anpassung ausreichend gewesen wäre.

Die Selbstdiffusionskoeffizienten von dampfförmigen HFKW sind unter gleichen Bedingungen aufgrund ihrer höheren Beweglichkeit und der verminderten Fluidichte um zwei bis drei Größenordnungen mit Werten im Bereich von  $10^{-7}$  bis  $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  größer. Eine genauere Untersuchung konnte aufgrund des wesentlich schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht durchgeführt werden. Die ermittelten Werte liegen aber im Bereich des Selbstdiffusionskoeffizienten von gasförmigem SF<sub>6</sub>:  $D_{0,SF_6} (p=1,5 \text{ MPa}) = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

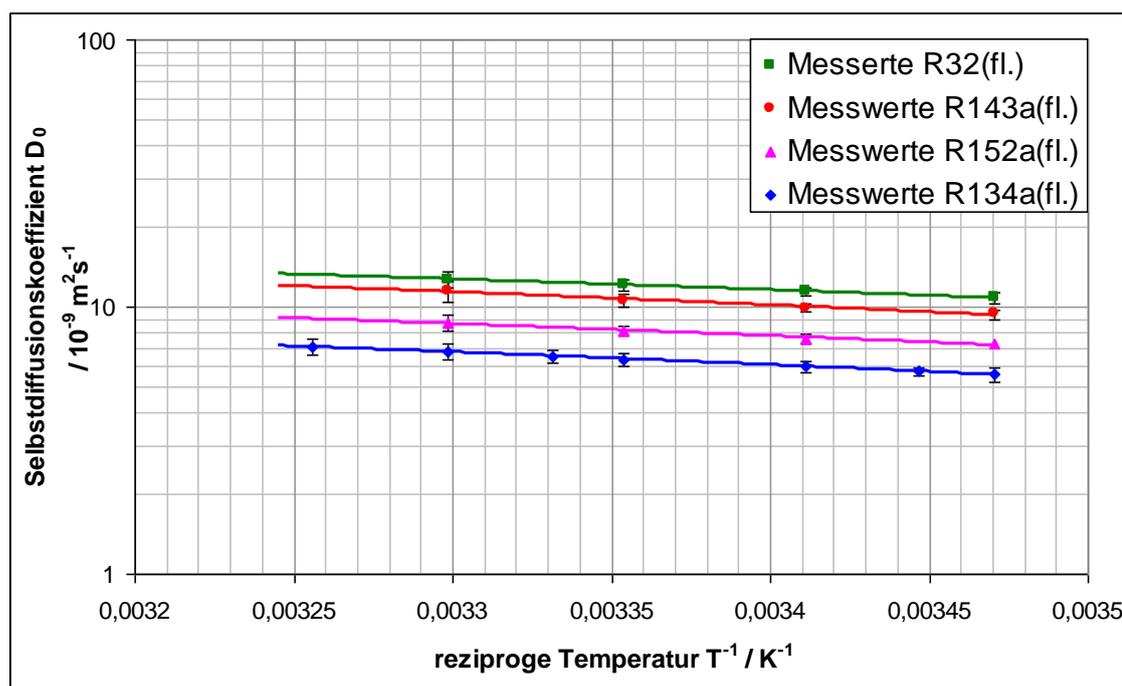


Abb. 5.3: Darstellung der Ergebnisse der Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_0$  nach Arrhenius für die untersuchten flüssigen HFKW

Es kann zusammengefasst werden, dass die Messmethode sowohl ihre Aussagekraft für  $^1\text{H}$ - wie für  $^{19}\text{F}$ -Messungen beweisen konnte und zudem eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten für  $\text{H}_2\text{O}$  mit Literaturwerten ergab. So konnten, nachdem die Selbstdiffusionskoeffizienten reproduzierbar und mit ausreichender Genauigkeit bei definierter Temperatur bestimmbar waren, Messungen der Diffusion in den Polymerwerkstoffen durchgeführt werden. Dabei traten allerdings andere experimentelle Probleme in den Vordergrund.

### 5.1.2 Messung des Diffusionskoeffizienten $D$ in der Polymerphase

#### *Einflußgrößen bei der Messung*

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten  $D$  der im Polymer gelösten Fluide mussten mehrere Fragestellungen geklärt werden: die Zuordnung der einzelnen Signalkomponenten des Spektrums zu den jeweiligen Komponenten (fluide Phasen) des Systems, die Wahl der optimalen Pulssequenz (PGSE, PGSTE oder PGSTEBP) bei gegebenen Hintergrundgradienten und die Festlegung der optimalen Messparameter zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten.

Durch ihre unterschiedliche chemisch-physikalische Umgebung erfahren die Spins der einzelnen Komponenten (gasförmig, flüssig und gelöst) ein unterschiedliches lokales Magnetfeld und somit eine Verschiebung der Resonanzfrequenz. Diese Verschiebung ist wiederum der Grund der teilweisen Aufspaltung des Signals im Spektrum und der Ausbildung der Peaks der einzelnen Komponenten (in Abb. 5.4 exemplarisch für  $\text{R134a}_{(\text{fl.})} / \text{FPM}$  dargestellt). Nachdem die Selbstdiffusionskoeffizienten der dampfförmigen und der flüssigen Komponenten durch die oben beschriebenen Vormessungen ausreichend bekannt waren, konnte im Anschluss damit begonnen werden, die einzel-

nen Peaks in den erhaltenen Spektren der Polymer / HFKW-Probe den Komponenten zuzuordnen. Dazu mussten in einer ersten Messung die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Komponenten bestimmt werden. Die Auswertung erfolgte hierbei – wie bei der Auswertung der  $D_0$ -Messungen auch – auf der Basis der Peakfläche. In umfangreichen Versuchsreihen war eine parallele Auswertung auf der Basis der Peakfläche wie auch der Peakhöhe durchgeführt worden. Hierbei hatte sich gezeigt, dass die gewonnenen Werte der Diffusionskoeffizienten vergleichbar groß sind. Allerdings erwies sich die Peakfläche als weniger anfällig gegenüber Störungen des Experiments oder verrauschten Signalen. So hatten die auf der Basis der Peakflächen gewonnenen Messwerte eine geringere Streuung. Wie in Kapitel 3 dargestellt, korreliert das  $T_2^*$ -Relaxationsverhalten einer fluiden Komponente (somit auch die Peakbreite der Komponente im Spektrum) direkt mit seiner Beweglichkeit. Dies konnte ebenfalls als Anhaltspunkt für die Zuordnung der Peaks der einzelnen Komponenten in der Probe (gasförmig, flüssig und absorbiert) dienen.

In einem weiteren Schritt konnten über die Wahl des B-Wertes (Pulsbreite und Pulsstärke) des minimalen Gradientenpulses des PFG-Experiments die ungewünschten Komponenten unterdrückt werden. Dennoch konnte es zu Problemen durch Überlagern der Peaks im Spektrum kommen, so dass in diesen Fällen eine Mehrkomponenten-Kurvenanpassung erforderlich war. Dies führte unweigerlich zu einer größeren Streuung der bestimmten Diffusionskoeffizienten, welche lediglich durch einen höheren apparativen Aufwand vermeidbar wäre (z. B. durch hochfrequente Probenrotation [105] oder durch eine höhere spektrale Auflösung mit Hilfe einer höheren Anregungsfrequenz).

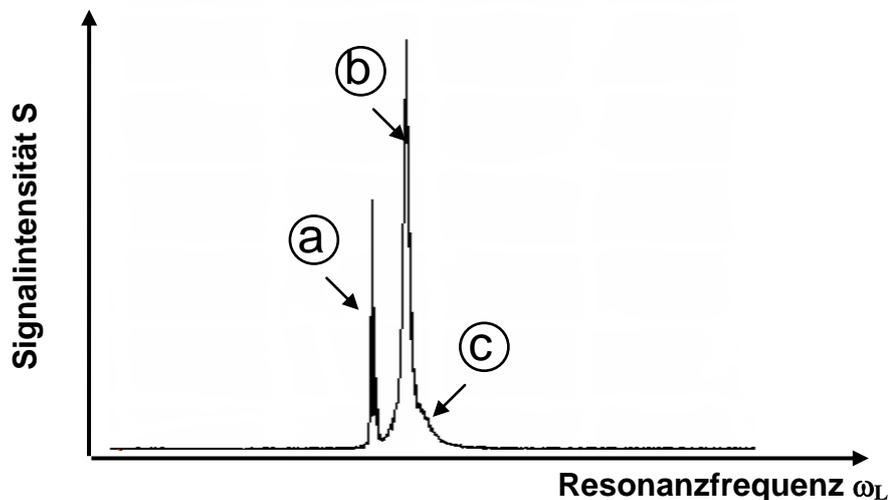


Abb. 5.4: Beispiel eines  $^1\text{H}$ -Spektrums ( $\text{R134a}_{(\text{fl.})}$  / FPM), Identifikation der Komponenten:

- a) gasförmiges R134a
- b) flüssiges R134a
- c) absorbiertes R134a

Es stehen wie Kapitel 3 erörtert mehrere PFG-Pulssequenzen zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten zur Verfügung. Die drei PFG-Pulssequenzen: PGSE, PGSTE und PGSTEBP wurden hier am praktischen Beispiel getestet. Dabei ist anzuführen, dass mit zunehmender Anzahl der Pulse in der Sequenz von der PGSE-, über die PGSTE- hin zur

PGSTEBP-Sequenz die Komplexizität der Methode zunimmt. Dies bedeutet weitere einzustellende Parameter innerhalb der Methode, die es zu optimieren gilt. Wobei auch die Möglichkeit zusätzlich auftretender Messstörungen und Artefakte in Betracht gezogen wurde. Die Streuung der Messwerte und der ermittelten Diffusionskoeffizienten wurden verglichen.

PGSE, als die einfachste der drei evaluierten Methoden, erwies sich zwar für die Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten als die Methode der Wahl, zeigte aber insbesondere bei der Messung der Diffusionskoeffizienten der gelösten HFKW bei kleinen Diffusionszeiten von wenigen Millisekunden eine hohe Streuung der Werte von deutlich über 50 %. Bei größeren Diffusionszeiten  $\Delta > 20$  ms war das Signal des HFKW aus dem Polymer praktisch nicht mehr detektierbar, so dass bei der Auswertung durch eine Überlagerung mit dem Signal der freien Flüssigkeit eine unabhängige Bestimmung des Diffusionskoeffizienten  $D$  der gelösten Komponente nicht möglich war. Durch die deutlich herabgesetzte Beweglichkeit der HFKW-Moleküle im Polymer verkürzen sich die Korrelationszeiten und somit, nach dem in Abb. 3.2 dargestellten Zusammenhang, die transversale Relaxationszeit  $T_2$ . Aus diesem Grund führen Spin-Echo-Pulssequenzen für die Messung der Diffusionskoeffizienten  $D$  zu ungenauen, stark streuenden Messergebnissen, vergleiche Tab. 5.1, und sind somit eher unvorteilhaft. Die PGSTE-Sequenz hingegen kompensiert diesen Nachteil durch eine schrittweise Refokussierung der Spins über zwei  $90^\circ$ -Pulse. Daher ist das von der Sequenz gewonnene stimulierte Echo (STE) nicht mehr hauptsächlich von der transversalen Relaxation ( $T_2$ ) bestimmt, sondern von der viel langsameren  $T_1$ -Relaxation. Dies ermöglicht eine Detektion des Signals über wesentlich längere Echo- und damit Diffusionszeiten hinweg. Aus diesem Grund konnten mit PGSTE auch stabilere, weniger streuende Ergebnisse für den Diffusionskoeffizienten gewonnen werden. Nachfolgend wurden alle weiteren Messungen mit Hilfe der PGSTE-Methode durchgeführt. Allerdings führen die PGSTE-Sequenzen generell zu einem Signal-Verlust von 50 % gegenüber der PGSE-Sequenz. Um dies zu kompensieren, musste die Anzahl der Akkumulationen vervierfacht werden, deshalb wurde ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis erzielt als bei den PGSE-Messungen. Weiterhin kam es teilweise zu Problemen mit der Überlagerung des zweiten Echos, das sich direkt nach dem zweiten  $90^\circ$ -Puls formiert. Dies konnte durch Veränderungen in den  $\tau$ -Zeiten und teilweise mit Spoiler-Gradienten kompensiert werden. Die Spoiler-Gradienten sind dabei kurze, am Ende der Sequenz geschaltete Gradienten mit dem Ziel der vollständigen Zerstörung der Restmagnetisierung.

Gegenüber den Ergebnissen der PGSTE-Messung ergaben die Tests der PGSTEBP-Sequenz keinen nennenswerten Vorteil, siehe Tab. 5.1. Dies weist auf einen geringen Einfluss der Hintergrundgradienten und Suszeptibilitätsunterschiede im makroskopisch homogenen Polymer hin. Aus diesem Grund wurde im Weiteren auf die bipolaren Gradienten verzichtet, um die Komplexizität der Messung und somit die Störquellen gering zu halten.

Durch die Veränderung der Zeit  $\tau$  zwischen dem Anregungspuls und dem ersten Gradienten der PGSTE-Sequenz kann ebenfalls der Einfluss der Hintergrundgradienten auf die Echoamplitude nachgewiesen werden [106]. Bei Parametertests am System R152a / FPM zeigten sich aber im Bereich der minimalen  $\tau$ -Zeit (3,45 ms) und den im Rahmen der PGSTE-Untersuchungen standardmässig verwendeten 5 ms keine signifikanten Einflüsse auf die Amplitude des stimulierten Echos.

Pulssequenz	Diffusionskoeffizient / $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Streubreite / $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Anzahl der Messungen
PGSE ( $\Delta = 10 \text{ ms}$ )	1,75	0,43	6
PGSTE ( $\Delta = 20 \text{ ms}$ , $\tau = 5 \text{ ms}$ )	1,50	0,14	6
PGSTEBP ( $\Delta = 20 \text{ ms}$ , $\tau = 5 \text{ ms}$ , äquivalente bipolare Gradienten)	1,51	0,12	6

Tab. 5.1: Diffusionskoeffizienten  $D$  von R152a in FPM für  $T = 290 \text{ K}$  in Abhängigkeit der Pulssequenz

Weiterhin gestützt werden die Daten durch diffusionszeitabhängige Untersuchungen mit Hilfe einer PGSTE-Sequenz am System R143a / EPDM, wie in Abb. 5.5 dargestellt. Deutlich ist die Konstanz der Echoamplitude trotz veränderter Diffusionszeit zu erkennen. Die Abweichungen bewegen sich dabei innerhalb der üblichen Streubreiten der jeweiligen Messungen. In einem porösen System wäre allerdings aufgrund der Behinderung der Moleküle an der Porenwand eine deutliche Abnahme der Echoamplitude vom Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_0$  bei  $\Delta = 0$  bis hin zum effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  bei  $\Delta = \infty$  zu erwarten [97].

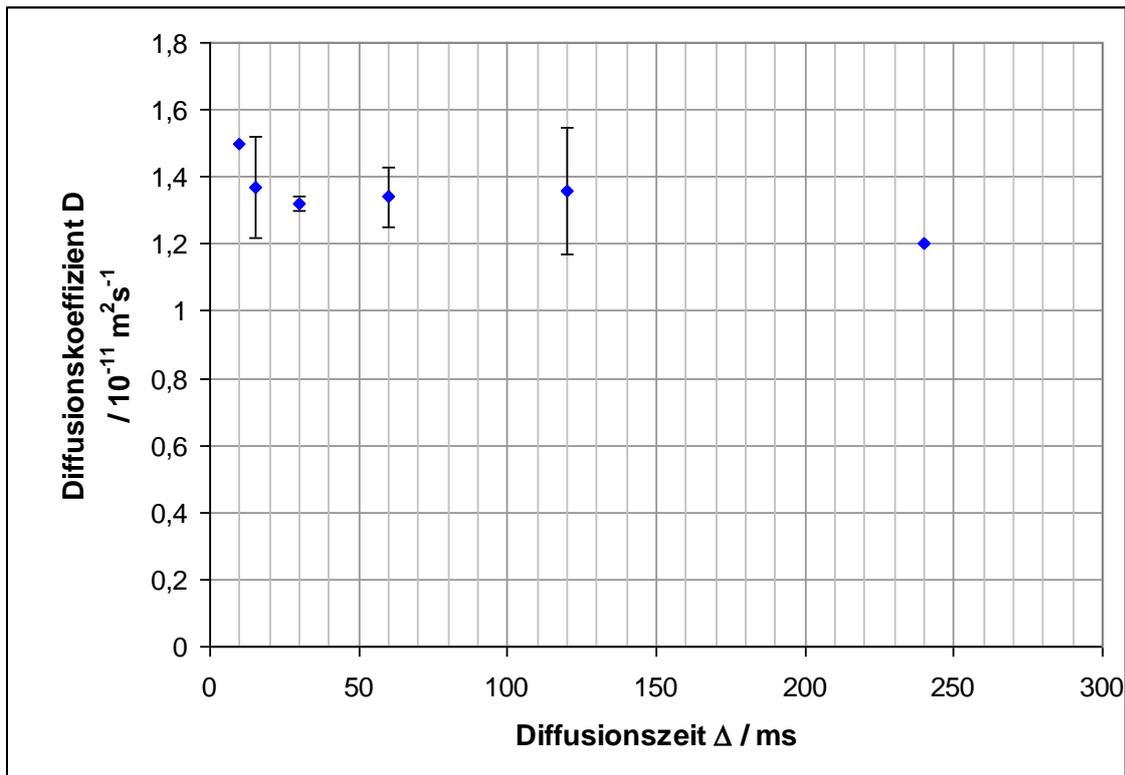


Abb. 5.5: Einfluss der Diffusionszeit  $\Delta$  auf die Messung des Diffusionskoeffizienten von R143a in EPDM mit PGSTE ( $\tau = 5 \text{ ms}$ ),  $T = 293 \text{ K}$ , jeweils 3 Messungen, außer für  $\Delta = 10$  bzw.  $240 \text{ ms}$  Einzelmessungen (32 Akkumulationen)

Wie erwähnt kann durch den Einsatz von zusätzlichen Magnetfeldgradienten, so genannten Spoilern, unerwünschte Restmagnetisierung am Ende der Pulssequenz vernichtet werden. In den meisten Messungen stellte sich dies als nicht notwendig heraus. Aus diesem Grund wurde auf Spoiler weitestgehend verzichtet. Lediglich bei einzelnen PGSTE-Messungen (etwa 5 % aller Messungen) mit Unregelmäßigkeiten im Signal konnte nur mit Hilfe von Spoiler-Gradienten eine aussagekräftige Messung erzielt werden. Ein Großteil der auftretenden Unregelmäßigkeiten konnte so behoben werden.

### ***Ergebnisse der Messungen***

Unter Ausnutzung der Eigenschaft der HFKW sowohl mit der  $^1\text{H}$ - als auch mit der  $^{19}\text{F}$ -NMR messbar zu sein, wurden die Messungen der FPM-Proben mit Hilfe von  $^1\text{H}$ -Resonanz und die der EPDM mit  $^{19}\text{F}$ -Messungen durchgeführt. So wurde durch das Fehlen eines Signals des Polymers eine selektive Messung des Fluidsignals erzielt. Allerdings wurden im Falle von FPM dennoch  $^1\text{H}$ -Hintergrundsignale, vermutlich von wasserstoffhaltigen Füll- und Hilfsstoffen des Polymers, detektiert. Dies führte zu einer Überlagerung des Spektrums des Hintergrundsignals und der fluiden Komponenten, welcher mit einer biexponentiellen Anpassung Rechnung getragen wurde. Analog musste für die Messungen von R134a in HNBR ebenfalls eine biexponentielle Kurvenanpassung vorgenommen werden, um die Signale des wasserstoffhaltigen Polymers und des gelösten HFKW gleichzeitig bestimmen zu können.

Ansonsten wurden weitestgehend die Messeinstellungen analog zu den  $D_0$ -Messungen beibehalten. Lediglich die Diffusionszeit und die Pulsbreiten mussten den erforderlichen B-Werten angepasst werden. Die Anzahl der Messungen und die Gradientenschritte wurden jeweils mit 32 nicht verändert. Die Zeit  $\tau$  wurde basierend auf den Voruntersuchungen mit einem Wert von 5 ms konstant gehalten.

Weiterhin konnte aus dem nicht nachzuweisenden Einfluss der Wartezeit  $\tau$  der PGSTE-Sequenz geschlossen werden, dass ein starker Einfluss der Phasengrenzflächen innerhalb des Polymer-Werkstoffes ausgeschlossen werden kann. Dies deckt sich auch mit parallel durchgeführten Rasterelektronenmikroskop (REM)-Untersuchungen am Labor für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe (TH), siehe Anhang 2. In den gewonnenen Mikroskopaufnahmen konnten an den Kanten eines Sprödbruches unter tiefen Temperaturen ( $T = 77\text{ K}$ ) keine porösen Strukturen bis in den Bereich der maximalen Auflösung (mehrere Nanometer) identifiziert werden. Dies erklärt auch das Fehlen einer weiteren Komponente im oben dargestellten Spektrum. In einer porösen Struktur wäre neben der flüssigen, dampfförmigen und gelösten Komponente des HFKW noch eine weitere mobile aber durch die Wände der Pore behinderte Komponente zu erwarten.

Ähnlich wie bei der Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten wurde der Einfluss der Temperatur auch auf die Diffusionskoeffizienten exemplarisch am System R134a<sub>(fl.)</sub> / FPM bestimmt. Die Auswertung der Messung zeigte sich hierbei wesentlich schwieriger, da die schon bei Raumtemperatur hohe Streuung der Messwerte sowohl bei erhöhter Temperatur ( $T = 298\text{ K}$ ) wie auch bei herabgesetzter Temperatur ( $T = 291\text{ K}$ ) zu einer Vergrößerung neigt. Der Grund hierfür liegt in dem bereits kleinen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses und der Überlagerung der Signalpeaks. Aus diesem Grund konnten nur drei Messpunkte ( $T = 291, 293$  und  $298\text{ K}$ ) mit jeweils 6 Messungen bestimmt werden. Eine exakte Bestimmung der Arrhenius-Parameter war aufgrund der Streuung der Messwerte nicht möglich. Qualitativ lässt sich aber ein ähnlicher Zusammenhang

wie bei der Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_0$  von  $R134a_{(fl.)}$  erkennen.

Die Anforderungen an die Temperierung der Probe bzw. an die Signalstabilität der PGSTE-Messung müssten für die Bestimmung der Arrhenius-Parameter deutlich erhöht werden. So ist zum einen mehr Messzeit erforderlich, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Zum anderen wäre eine stabilere Proben temperierung notwendig. Eine flüssigkeitsbasierte Proben temperierung würde durch den erhöhten Wärmekapazitätsstrom zu einer konstanteren Proben temperatur führen. Die dafür notwendige Temperaturzelle müsste allerdings konstruiert und im Falle der  $^1H$ -Messung mit vollfluoriertem Medium und im Falle der  $^{19}F$ -Messung mit fluorfreiem Medium (z. B. Wasser) betrieben werden. Dies war im zeitlichen Rahmen der Arbeit nicht möglich.

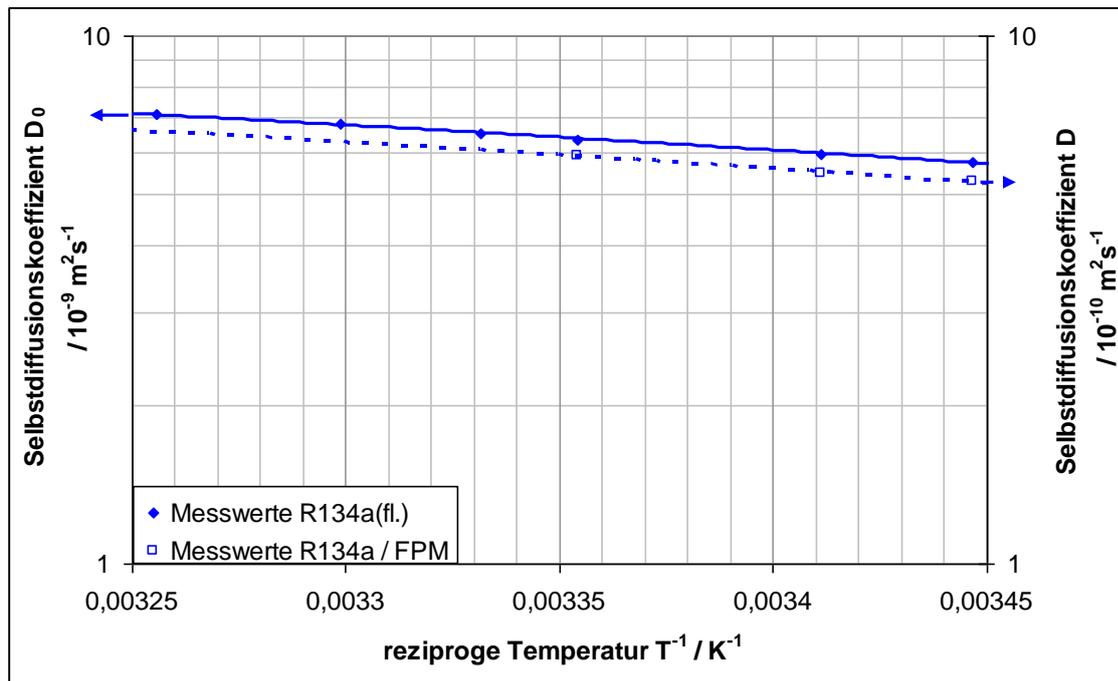


Abb. 5.6: Einfluss der Temperatur auf den Diffusionskoeffizient  $D$  ( $R134a / FPM$ ), PGSTE,  $\tau = 5$  ms, auch überlagert Temperaturabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_0$  von  $R134a_{(fl.)}$

Die als Ergebnis der Messungen in Tab. 5.2 wiedergegebenen Diffusionskoeffizienten zeigen eine deutliche Streubreite. Dies ist einerseits auf die geringere Spindichte und auf deutlich verkürzte  $T_2$ -Relaxationszeiten von einigen Millisekunden und somit einen deutlichen Signalverlust zurückzuführen. Das stimulierte Echo ist andererseits nur in der Lage, 50 % des Signals zu refokussieren. Zusammen führen diese Faktoren zu einem im Vergleich zu den  $D_0$ -Messungen deutlich verringerten Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Kohärenzinstabilitäten können durch nicht optimierte Anregungs- und Refokussierungspulse verursacht werden. Zusammen mit einer Überlagerung der Peaks im Spektrum durch eine fehlende spektrale Auflösung schlagen sich beide Faktoren in einer für das gegebene Messsystem inhärenten Messungenauigkeit nieder. Zudem mussten aufgrund der zur Verfügung stehenden Messzeit Kompromisse hinsichtlich der Anzahl der Akkumulationen je Messung und somit dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis in

Kauf genommen werden. Beide Tatsachen führen zu einer durchschnittlichen relativen Streuung der Messungen von etwa 20 %.

Den ebenfalls in Tab. 5.2 wiedergegebenen  $\Omega$ -Werten (Verhältnis aus Selbstdiffusionskoeffizient  $D_0$  zu Diffusionskoeffizient  $D$ ) ist zu entnehmen, dass die Diffusionskoeffizienten der HFKW in Flüssigkeitskontakt mit FPM nur um etwa eine Größenordnung niedriger als die Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_0$  sind. Dass R32 und R152a einen um den Faktor drei bzw. fünf höhere Werte als zum Beispiel R134a und R143a aufweisen, lässt auf eine höhere Abhängigkeit der Diffusion von der Molekülstruktur als von der Molekülgröße schließen. Folglich sind die entsprechenden  $\Omega$ -Werten niedriger. Ein gleichzeitig beobachtetes Schwellen des FPM-Werkstoffes während des Kontakts mit flüssigem HFKW mag in diesem Zusammenhang, wie in Kapitel 5.2 dargestellt, der Grund für die deutlich erhöhte Beweglichkeit der HFKW-Moleküle in der absorbierten Phase sein. Daher ist ein Einsatz von FPM als Dichtungswerkstoff für flüssige polare HFKW unvorteilhaft, da der Diffusionswiderstand aufgrund der Veränderung des Polymers stark herabgesetzt ist. Untersuchungen mit konventionellen Messmethoden [2, 22, 24] kamen zu demselben Ergebnis, was sich auch in den Produkthinweisen der Dichtungswerkstoffhersteller niederschlug.

Polymer:	FPM	EPDM	HNBR
Fluid:			
<b>R32</b>	$1,7 \pm 0,38 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ; $\Omega = 5,3 \dots 8,9$ ; ( 3 Messungen)	$3,7 \pm 0,70 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ; $\Omega = 250 \dots 390$ ; (6 Messungen)	
<b>R152a</b>	$1,5 \pm 0,23 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ; $\Omega = 4,2 \dots 6,2$ ; (10 Messungen)	$4,8 \pm 0,67 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ; $\Omega = 13 \dots 19$ ; (6 Messungen)	
<b>R143a</b>	$2,9 \pm 0,51 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ; $\Omega = 28 \dots 43$ ; ( 6 Messungen)	$1,3 \pm 0,24 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ; $\Omega = 620 \dots 980$ ; (6 Messungen)	
<b>R134a</b>	$5,5 \pm 0,62 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ; $\Omega = 13 \dots 9,2$ ; (10 Messungen)	$6,9 \pm 0,76 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ; $\Omega = 74 \dots 100$ ; (6 Messungen)	$1,5 \pm 0,31 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ; $\Omega = 310 \dots 520$ ; (3 Messungen)

Tab. 5.2: Ergebnisse der Diffusionskoeffizienten  $D$  der PGSTE-Messungen mit Streubreiten  
( $\tau = 5 \text{ ms}$ ),  $T=293 \text{ K}$ , jeweils  $NS = 32$ ,  $32$  Gradientenschritte,  $\Delta=10\text{ms}$

Die Ergebnisse der Diffusionsmessungen von HFKW im Flüssigkontakt mit EPDM, ebenfalls in Tab 5.2 aufgeführt, ergaben durchschnittlich einen um den Faktor 10 kleineren Wert als die für den Kontakt mit FPM gemessenen Werte. Dabei zeigt der Diffusionskoeffizient von R32, im Gegensatz zu den FPM-Messungen, eine ähnliche Größenordnung wie die Werte von R134a bzw. R143a. Lediglich der Wert von R152a ist wiederum um den Faktor 10 größer als die der drei anderen HFKW. Dies deutet ebenfalls auf eine besondere Rolle der chemischen Struktur und weniger der Molekülgröße in der Wechselwirkung mit der Polymermatrix hin.

Vergleicht man die Ergebnisse für R134a<sub>(fl.)</sub> in Kontakt mit FPM, EPDM bzw. HNBR (Tab. 5.2), kann man erkennen, dass das R134a-Molekül im HNBR die niedrigste Mobilität aufweist. Daraus ergibt sich folglich auch der höchste Wert für  $\Omega$ , was einer guten Eignung aufgrund des hohen Transportwiderstandes des Werkstoffes für Dichtungsaufgaben entspricht. Dies deckt sich zum Beispiel mit den Empfehlungen der Kältemittelhersteller [32], die zur Dichtung kältetechnischer Anlagen mit R134a als Arbeitsfluid EPDM bzw. HNBR ausweisen.

Untersuchungen an Polymerproben in Kontakt mit dampfförmigen HFKW ergeben generell einen deutlich höheren  $\Omega$ -Wert. Es können aber daraus nur indirekte Aussagen über die Tauglichkeit des Werkstoffes für Dichtungsaufgaben gemacht werden, da die Löslichkeit des Fluids im Polymer ebenso zu berücksichtigen ist.

Neben Diffusionsmessungen an gelösten HFKW in EPDM wurde auch gasförmiges SF<sub>6</sub> bei einem Druck von 1,5 MPa in EPDM gelöst. Diese Untersuchungen dienten der Bestimmung des Relaxationszeitverhaltens von absorbiertem SF<sub>6</sub>-Gas, siehe Kapitel 5.6. Dabei zeigte das SF<sub>6</sub>-Molekül eine deutlich verringerte Beweglichkeit im EPDM auf. Der bestimmte Diffusionskoeffizient lag mit  $4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  am Rande der Bestimmungsgrenze des NMR-Messsystems. Der daraus bestimmbare  $\Omega$ -Wert liegt mit  $10^6$  um etwa vier Größenordnungen über denen der HFKW. Dies lässt auf eine hohe Anziehung zwischen dem SF<sub>6</sub>-Molekül und dem Polymernetzwerk schließen, was wiederum die hohe Empfindlichkeit des T<sub>2</sub>-Relaxationszeitverhalten des Sondenmoleküls SF<sub>6</sub> auf die Vernetzung des Polymernetzwerkes erklärt. So ergibt sich auch eine prinzipielle Eignung des EPDMs als Dichtungswerkstoff für gasförmiges unpolares SF<sub>6</sub>.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die gemessenen Diffusionskoeffizienten große Unterschiede in ihren Werten aufweisen, je nachdem welches HFKW in dem Polymerwerkstoff gelöst ist. Insbesondere R152a weist eine deutliche höhere Beweglichkeit in den untersuchten FPM- bzw. EPDM-Proben auf. Allgemein scheint FPM als Dichtungswerkstoff für alle untersuchten HFKW aufgrund der im Vergleich zu anderen Werkstoffen höheren Beweglichkeit der Fluide ungeeignet

Hinsichtlich ihrer Genauigkeit weisen die Messwerte u. U. noch Potential zur Verbesserung auf. Die ermittelten Streubreiten liegen aber im Bereich der 25%igen Genauigkeit, die Kärger et al. für die Diffusionsmessungen niedermolekularer Gase in Polymeren berichteten [10].

Die erhaltenen Werte lassen insgesamt eine gute Charakterisierung der Herabsetzung der Beweglichkeit der untersuchten HFKW im jeweiligen Polymerwerkstoff zu. Allerdings beschränkt sich der Anwendungsbereich der Diffusionsmessungen aufgrund des hohen Bedarfs an Messzeit nur auf den stationären Zustand des gesättigten Polymers. Aussagen über die Dynamik des Eindringprozesses aufgrund veränderter Diffusionskoeffizienten und damit verbundener Lösungsprozesse ist nicht möglich. Hier können MRI-Messungen der Penetration, wie im folgenden Kapitel erläutert, Aufschluss geben.

## 5.2 Bestimmung der Penetrationskinetik

### 5.2.1 MSME-Messungen der Penetration

Da Permeationsexperimente (Eindringen des Fluids in das Polymer auf der einen Seite, Transport durch das Polymer und Austreten des Fluids auf der gegenüberliegenden Seite des Polymers) im Tomographen schwer zu realisieren sind, wurden Penetrationsexperimente durchgeführt. Dazu wird ein Polymerstreifen in (unter Dampfdruck) flüssiges HFKW eingetaucht, so dass das Fluid von fünf Seiten in das Polymer eindringen kann. Das Fluid wird an allen kontaktierten Seiten absorbiert und diffundiert anschließend lediglich bis zur Mitte des Polymerquerschnitts bevor es mit der Diffusionsfront der gegenüberliegenden Seite zusammentrifft.

Vergleicht man Permeations- und Penetrationsversuche, so kann bereits mit dem Penetrationsversuch auf den Absorptionsvorgang und somit auf die Löslichkeit des Fluids im Polymer geschlossen werden. Die Diffusion während der Penetration in einer Polymerprobe rechteckigen Querschnitts ist auf die halbe Seitenlänge des Rechtecks beschränkt. Wählt man nun eine Schicht in ausreichendem Abstand vom Ende des Polymerstreifens und setzt man eine Isotropie der Diffusion im Polymer voraus, so ist der Diffusionsprozess näherungsweise eindimensional beschreibbar.

#### *Voruntersuchungen und Messeinstellungen*

Im Gegensatz zu den in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Messungen der Diffusion im Gleichgewicht sind die Messungen der Penetrationskinetik auf eine möglichst kurze Messzeit bei ausreichendem Signal-zu-Rausch-Verhältnis angewiesen. Dies ist bei der Auswahl der Messmethode und der Pulssequenz zu berücksichtigen, insbesondere da MRI-Messungen eine höhere Messzeit in Abhängigkeit von der örtlichen Auflösung erfordern.

Schnelle bildgebende Messsequenzen bieten mit einem ausreichenden Kontrast deutliche Vorteile gegenüber nicht orts aufgelösten spektrometrischen Messungen, wie z. B. in Kapitel 5.6 die Messungen  $SF_{6(\text{gasf.})}$  / EPDM. Dies bedingt allerdings die gleichzeitige Frequenz- sowie Phasencodierung, die die zweidimensionalen Verfahren per se aufwendiger hinsichtlich der Messzeit machen. Zudem tritt keine ausreichende chemische Verschiebung der einzelnen spektralen Komponenten im Fall der untersuchten HFKW in den Polymerproben auf, sodass eine spektrometrische Untersuchung ohne eine ausreichende Adaption der Methode nicht durchführbar ist.

Ein Kompromiss zwischen der örtlichen Auflösung und einer Reduktion der Messzeit wären Profilmessungen längs eines Querschnittes durch die Polymerprobe. Leider sind derartige Messungen innerhalb der Standardmesssequenzen der *ParaVision*-Software nicht vorgesehen. Zwar sind eindimensionale Messungen möglich, allerdings stellt die Methode *m-profile* mangels einer Schichtselektion orthogonal zur Richtung des Lesergradienten lediglich eine Messung einer Projektion der Probe entlang der Leserichtung dar. Dies ließe sich prinzipiell umgehen durch eine zweidimensionale Messung mit einer deutlich reduzierten Dimension in Phasenrichtung. So könnte die notwendige Messzeit proportional zur Reduktion der Pixel in der Phasenrichtung verringert werden. Dabei ist aber zu beachten, dass *ParaVision* eine minimale Matrixgröße von 4 Pixel sowohl in Lese- als auch in Phasenrichtung fordert.

In Versuchen von Mayele [107, 108] zeigte sich zwar, dass neben MSME-Pulssequenzen durchaus andere schnelle bildgebende NMR-Methoden (wie z. B. FLASH) teilweise für HFKW / Polymer-Systeme anwendbar sind, aber im Rahmen dieser Arbeit zeigte sich, dass nur mit der MSME-Pulssequenz eine ausreichende Vielfalt an Kontrastparametern (z. B. Diffusion,  $T_2$ -Relaxation) gewährleistet ist, um eine Signalerhöhung der absorbierten Komponente gegenüber der umgebenden Flüssigkeit oder Dampf während der Messung zu erhalten.

Die Messeinstellungen konnten von Versuchsreihe zu Versuchsreihe durchaus variieren, gewährleisteten aber innerhalb einer Versuchsreihe eine Vergleichbarkeit der gewonnenen Signale. Der Kontrast der Messung konnte anhand der Veränderungen insbesondere der Echozeiten  $T_E$  und zusätzlicher Diffusionsgradienten deutlich erhöht werden. Analog zu den Diffusionsmessungen in Kapitel 5.1.2 richtet sich die Anregungsfrequenz ( $^1\text{H}$ - oder  $^{19}\text{F}$ -Resonanzfrequenz) nach dem im Polymer nicht vorkommenden Kern: FPM wurde mit der  $^1\text{H}$ -Resonanz, EPDM mit  $^{19}\text{F}$ -Resonanz gemessen. So konnte ein zusätzlicher Kontrast des eingedrungenen Fluids gegenüber dem Polymer erzielt werden. Eine komplette Diskriminierung des Signals gerade im Falle von FPM war nicht möglich, da neben dem eigentlichen fluorhaltigen Polymer vermutlich auch wasserstoffhaltige Hilfs- und Zusatzstoffe in der Probe vorhanden sind. Bei Messungen von HNBR-Proben, die sowohl Fluor- wie Wasserstoffatome enthalten, war eine derartige einfache Kontrasterzeugung von vornherein nicht möglich, und es wurden Messungen mit der  $^1\text{H}$ -Resonanzfrequenz durchgeführt. Zusätzlich wurde durch Dekontaktieren der Probe die signalstarke umgebende Flüssigphase aus dem Messvolumen entfernt, was wiederum zu einer Verbesserung des Kontrasts führte.

Die verwendeten Echozeiten  $T_E$  entsprachen der (für die Methode) minimalen Echozeit  $T_{E,\min}$  oder zumindest waren sie in der Größenordnung dieser, so dass sich immer eine Echozeit ergab, die im Idealfall deutlich kleiner als die transversale Relaxation des absorbierten Fluids ist. Als eingestellte Wiederholzeit  $T_R$  wurde auf die minimale Wiederholzeit zurückgegriffen, bei der sich gerade noch keine Verringerung des Messsignals aufgrund der longitudinalen Relaxation ergibt. In diesem Fall entspricht die verwendete Wiederholzeit  $T_R$  in etwa dem Fünffachen der  $T_1$ -Zeit des absorbierten Fluids. Es wurde in allen Messungen auf eine hohe spektrale Breite des Signals (SWH) von etwa 100 000 Hz geachtet, sodass es zu keiner Unterdrückung einzelner Komponenten wegen der chemischen Verschiebung kommt. Die örtliche Auflösung der Messung wurde über die Größe des Bildausschnitts ( $\text{FOV} = 15 * 15 \text{ mm}^2$ ) und die Matrixgröße ( $\text{MTX} = 64 * 64$ ) eingestellt, so dass ein Bildpunkt einer Fläche von  $234 * 234 \mu\text{m}^2$  entspricht.

Da das Volumen des Voxels (bestimmt aus dem  $\text{FOV} / \text{MTX}$  und der Schichtdicke  $s$ ) abhängig von der Spindichte der Probe die Anzahl der Spins definiert, über deren Signale gemittelt wird, ergibt sich bei kleineren Voxeln auch ein deutlich schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR). Aus diesem Grund musste die Schichtdicke der Messung so gewählt werden, dass sich bei vertretbarem Messzeitaufwand noch ein akzeptables SNR ergab. So wurde im Allgemeinen mit einer Schichtdicke von 3 mm (bzw. in Einzelfällen 1 mm) gemessen.

Aufgrund der langen Beharrungszeit der Temperierung wurden die Proben während des Eindringprozesses und der Messung selbst bei der Temperatur in der Raumböhrung gehalten. Diese wurde in unregelmäßigen zeitlichen Abständen überprüft und entsprach, aufgrund der Wasserkühlung der Gradienteneinheit auf  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ , ebenfalls  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer maximalen Abweichung von  $\pm 1 \text{ K}$ .

Bei der Abstimmung des Kontaktvorgangs von HFKW und der Polymerprobe mit den Messungen wurde der in Kapitel 4 dargestellte Probenbehälter sowie der dort beschriebene standardisierte Kontaktier- und Messplan verwendet. So konnte eine Wiederholbarkeit der Messungen hergestellt werden und gleichzeitig der Penetrations- und Schwellprozess bis zur Sättigung des Polymers zu verschiedenen Zeiten in einer Messreihe ausreichend genau gemessen werden. Im stationären Gleichgewichtszustand konnte dann die maximale Zunahme der Probenquerschnittsfläche bestimmt werden und ggf. ergänzende Diffusionsmessungen durchgeführt werden.

### **Auswerteverfahren**

Ein Beispiel eines zweidimensionalen Bildes eines teilgesättigten Polymerquerschnitts anhand von FPM mit R143a<sub>(fl.)</sub> ist in Abb. 5.7 dargestellt. Deutlich ist die rechteckige Struktur des Polymers zu erkennen. Das noch nicht penetrierte Polymer ist als schwarzes Oval in der Mitte des Rechtecks erkennbar. Das FPM-Polymer trägt dabei wegen der im Vergleich zur  $T_2$ -Zeit der wasserstoffhaltigen Bestandteile der Polymerprobe deutlich längeren Echozeit  $T_E$  nicht messbar zum NMR-Signal bei. Gleiches gilt für den das Polymer umgebenden Dampf. Aufgrund der durch die erhöhte Beweglichkeit stark verkürzten  $T_2$ -Zeit des Dampfes, wie in Kapitel 3 dargelegt, konnte das Signal des umgebenden Dampfes mit der erhöhten Echozeit der Messung ebenfalls diskriminiert werden. Durch die Elimination des unerwünschten Dampfsignals mit für die Messung hohen Intensitätswerten, ergab sich ein optimierter Kontrast des Signals des absorbierten R143a zu dem des Polymers bzw. zu dem der umgebenden Bulk-Phase.

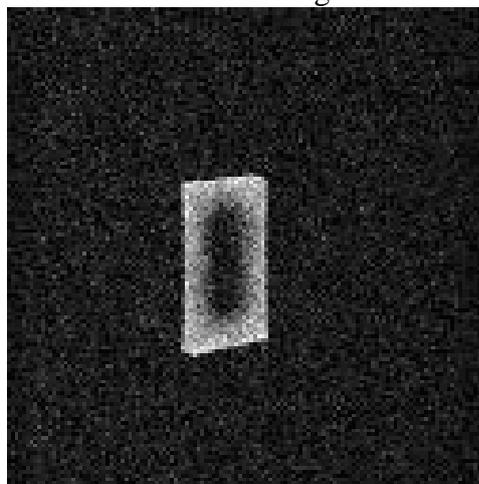


Abb. 5.7: Teilgesättigtes FPM-Polymer in Kontakt mit R143a<sub>(fl.)</sub>, Kontaktzeit  $t = 10$  min ( $^1\text{H}$ -Messung: FOV = 15 mm<sup>2</sup>; MTX = 32 \* 32; NS = 16; TE = TE<sub>min</sub> = 3,4 ms; TR = 17 s; SWH = 100 kHz)

Dabei ist mit Hilfe der bildgebenden Messung anhand der Intensitätszunahme innerhalb des Polymers generell eine Bestimmung der Massenzunahme des eingedrungenen Fluids mit der Zeit und somit der Penetrationskinetik möglich. Es ist auch eine zeitliche Änderung der Querschnittsfläche des Polymers aufgrund von Schwellvorgängen bestimmbar. Die Genauigkeit der gerade noch bestimmbareren Flächenzunahme ist abhängig von dem FOV und MTX.

Sowohl die Auswertemethode für die Bestimmung der Penetrationskinetik als auch die für die Charakterisierung des Schwellverhaltens beruhen auf den gewonnenen zweidi-

mensionalen Bildern, wobei die absolute Signalintensität eines Pixel proportional zur Anzahl der Spins in einem gemessenen Volumenelement ist. Alle Einflüsse, die die Signalintensität verringern, wie z. B. Relaxation oder Dephasierung des Signals durch Gradientenpulse, sind dabei durch die gleichen Einstellungen innerhalb einer Messreihe identisch, so dass die Bilder auf der Basis ihrer Signalintensitäten direkt vergleichbar sind. Dabei musste allerdings noch die automatische relative Skalierung der Intensitäten einer Messung (über den Parameter *RECO-Mapslope* in ParaVision-Software) ausgeschaltet und durch eine absolute Skala ersetzt werden.

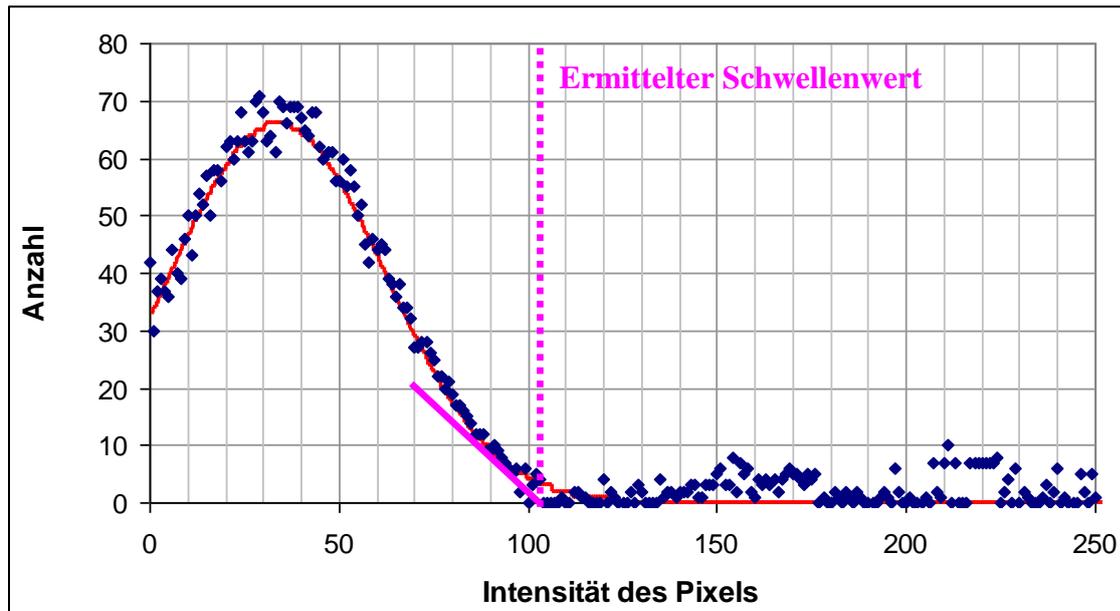


Abb. 5.8: Histogramm der Intensitätsverteilung mit eingezeichneter Anpassungsfunktion (rote Linie) (R134a<sub>(fl.)</sub>; <sup>1</sup>H-MSME; FOV = 15 mm<sup>2</sup>; MTX = 32 \* 32; NS = 16; TE = 40 ms; TR = 17 s; SWH = 100 kHz)

Da nun jeder Messung ein unvermeidbares zufälliges Rauschsignal überlagert ist, muss für jedes einzelne Volumenelement entschieden werden, ob es sich um ein Volumenelement teilweise oder voll gefüllt mit Fluid handelt oder nur um ein leeres, das den Schwankungen aufgrund des Rauschsignals unterworfen ist. Dies geschieht über das Setzen eines Schwellenwertes, oberhalb dessen sicher von einem Messsignal und nicht mehr von einem Rauschsignal ausgegangen werden kann.

Dieser Schwellenwert kann zuverlässig manuell gesetzt werden, da wie in der histogrammischen Verteilung der Intensitäten eines Bildes, beispielhaft in Abb. 5.8 dargestellt, die Verteilung der Rauschsignale sich deutlich von der des Messsignals absetzt. So kann der Schwellenwert zunächst in der Mitte der beiden Medianwerte angesetzt werden. Alle Werte unterhalb des gesetzten Schwellenwertes werden als verrauschte, leere Volumenelemente gewertet und später zu null gesetzt. Um nun den Einfluss des Rauschens auf die übrigen gefüllten Volumenelemente zu kompensieren, können in erster Näherung die Signalwerte des Rauschens aus einem Bildabschnitt ohne Probe gemittelt und von der Signalintensitätssumme subtrahiert werden [114]. Es ergab sich bei den meisten Kontaktmessungen ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis zwischen 8 und deutlich über 12, sodass durchschnittlich von einem Offset von 10% der Signalintensität ausgegangen werden konnte. Die Summe der Signalintensitäten aller Pixel mit Signalwerten über

dem gesetzten Schwellenwert wird dann für die Auswertung der Penetrationskinetik herangezogen. Im Gegensatz dazu ist im Falle der Schwellkinetik nur die Anzahl der gefüllten oder von gefüllten umgebenen Volumenelementen ausschlaggebend. Die Auswertung mit einem gesetzten Schwellenwert erwies sich als zuverlässig, dennoch ist das erhaltene Ergebnis selbstverständlich auch eine Funktion des gewählten Schwellenwertes.

Diese Abhängigkeit zeigte sich zwar nicht als signifikant, dennoch wurde, um diesen Einfluss weiter zu minimieren, eine automatische Schwellenwertsetzung und Auswertemethode auf der Basis von Matlab entwickelt (siehe Anhang 3). Sie beruht auf der Annahme, dass die Signalintensitäten des Rauschens einer gleichbleibenden Verteilung gehorchen. Dies setzt ein rein zufälliges Entstehen von Störsignalen in den elektronischen Bauteilen voraus [80]. Die Intensitätsverteilung des Rauschens wie sie in Abb. 5.8 dargestellt ist, konnte mit guter Übereinstimmung mit einer Gausschen Verteilungskurve (Gl. 5.4) angenähert werden. Eine Beschreibung mit Hilfe einer Rayleigh-Verteilung wäre auch möglich und würde der Betragsbildung des Messsignals Rechnung tragen. Die hier angewandte Gauss-Verteilung in Gl. 5.4 stellt die Anzahl der Messpunkte  $y$  als Funktion der Signalintensitätsklasse  $x$  und der Anpassungsparameter  $a_1$ ,  $b_1$  und  $c_1$  dar.

$$y = a_1 * \exp\left(-\left(\frac{x - b_1}{c_1}\right)^2\right) \quad (5.4)$$

Auf der Basis der Näherungsfunktion kann ein der Funktion inhärenter charakteristischer Punkt (z. B. Maximum, Wendepunkt, Punkt größter Steigung) zur Bestimmung des Schwellenwertes herangezogen werden. In diesem Fall stellte sich der Schnittpunkt der Tangente im Punkt mit der größten Krümmung ( $f''' = 0!$ ) im absteigenden Ast jenseits des Wendepunktes mit der x-Achse als geeigneter Schwellenwert heraus, wie in Abb. 5.8 dargestellt. Der Einfluss des Rauschens auf Punkte höherer Intensität als der so ermittelte Schwellenwert ist nur noch gering. Der Vorteil dieser Vorgehensweise ist dabei, dass der Schwellenwert nicht subjektiv, sondern aus der Anpassungsfunktion der Verteilung der Intensitäten heraus automatisch bestimmbar ist. Die mit den beiden Auswertemethoden erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 5.3 gegenübergestellt:

HFKW:	Manuelle Schwellenwertsetzung		Schwellenwert mit Hilfe der Anpassungsfunktion	
	$\Delta A / A_0$ in %	Schwellenwert	$\Delta A / A_0$ in %	Schwellenwert
R32	15	92 / 256	14	83 / 256
R152a	37	88 / 256	41	78 / 256
R143a	18	103 / 256	20	80 / 256
R134a	25	101 / 256	25	77 / 256

Tab. 5.3: Flächenzuwachs  $\Delta A / A_0$  für die Messungen mit Flüssigkeitskontakt: Gegenüberstellung der Ergebnisse mittels der manuellen Schwellenwertsetzung und der automatischen über die Anpassung einer Gaussfunktion unter Angabe des ermittelten Schwellenwerts bezogen auf 256 Fraktionen der Intensität

Die Ergebnisse nach den beiden Auswertemethoden weichen lediglich in einem Rahmen von  $\pm 10\%$  der Flächenzuwächse  $\Delta A / A_0$  ab, sodass daraus geschlossen werden kann, dass beide Methoden geeignet sind, die Schwellkinetiken abzubilden. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da aus der Intensitätsverteilung des Histogramms in Abb. 5.8 ein Bereich zwischen dem Rauschen und dem eigentlichen Messsignal zu erkennen ist, in den nur wenige Messpunkte fallen. So ist die Auswertung in diesem Fall nicht sehr empfindlich auf die genaue Wahl des Schwellenwertes und ein Verschieben des Schwellenwertes hat nur einen geringen Einfluss auf die Fläche, zudem noch eine weitere Selektion über die Wahl der Auswerteregion (ROI) stattfindet. Jedoch sind Fälle denkbar, in denen die beiden Verteilungen sehr breit sind und ineinander übergehen. In diesen Fällen ist die Auswertung unabhängig von der auswertenden Person maßgeblich von Vorteil, um wiederholbare Ergebnisse zu erzielen.

Um nun die Zunahme der Querschnittsfläche zu unterschiedlichen Kontaktzeiten bestimmen zu können, wurden mit Hilfe des Schwellenwertes die Pixel, die zu dem Polymer gezählt werden können, markiert und ausgezählt. So konnte die Flächenzunahme mit verstreichender Kontaktzeit (wie in Abb. 5.12 dargestellt) bestimmt werden.

Anders als bei der Bestimmung der Flächenzunahme ist bei der Bestimmung der Penetrationskinetik eine direkte Auszählung der penetrierten Volumenelemente (Pixel) erforderlich. Die Signalintensitäten der penetrierten Volumenelemente wurde aufsummiert, nachdem der durchschnittliche Rauschsignalwert wie oben beschrieben abgezogen wurde. So können trotz der Rauscheffekte auch teilweise gesättigte Pixel mit berücksichtigt werden.

### ***Ergebnisse der Kontaktmessungen***

Im Folgenden werden kurz die Ergebnisse der Schwell- und Penetrationskinetik der Messungen der HFKW in Flüssigkeits- bzw. Dampfkontakt mit FPM und im Flüssigkeitskontakt mit EPDM und HNBR dargestellt.

Da die oben beschriebenen Untersuchungen zum Setzen des Rauschschwellenwertes keine relevanten Unterschiede zwischen einem manuell gesetzten und einem mit Hilfe einer Anpassungsfunktion gewonnenen ergeben haben, wurde bei den dargestellten Ergebnissen aus praktischen Gründen auf einen manuell gesetzten Schwellenwert zurückgegriffen.

Anhand der zweidimensionalen MSME-Bilder aus vertikalen Schichten der jeweils kontaktierten FPM-Probe kann auf ein anisotropes Schwellen geschlossen werden. Am deutlichsten von allen vier untersuchten HFKW zeigte sich die Anisotropie bei dem Kontakt mit flüssigem R152a, wie in Abb. 5.9 dargestellt.

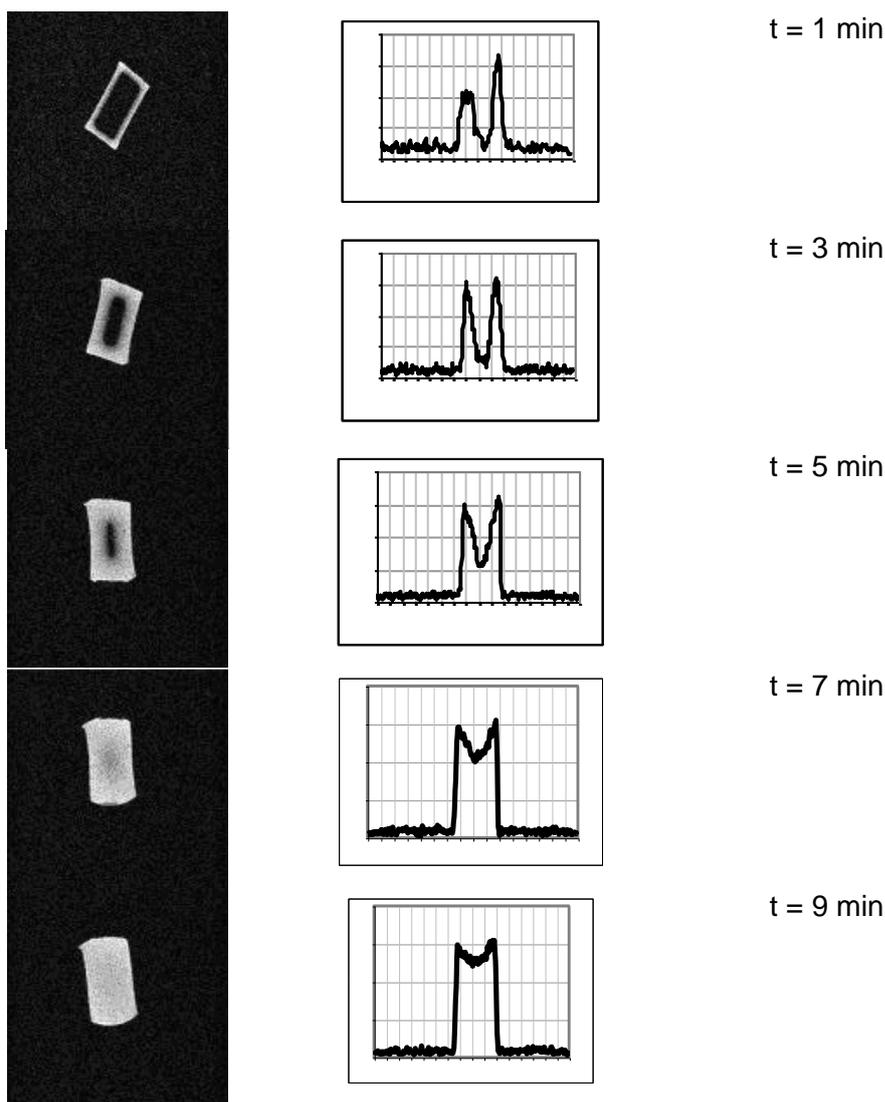


Abb. 5.9: Anisotropes Schwellen von FPM im Kontakt mit R152a<sub>(fl.)</sub>  
 (<sup>1</sup>H-Messung: FOV = 15 mm<sup>2</sup>; MTX = 32 \* 32; NS = 16;  
 TE = T<sub>Emin</sub> = 3,4 ms; TR = 17 s; SWH = 100 kHz)

Eine vermutete Anisotropie der Diffusion im Polymer konnte allerdings nicht gefunden werden. Vielmehr ist die Anisotropie des Schwellens auf eine im Vergleich zur gewalzten Kante erhöhte Oberfläche der rauheren Schnittkante zurückzuführen, die durch vergleichende REM-Aufnahmen (siehe Anhang 2) nachgewiesen wurde. Die längeren (4 mm) kalandrierten Kanten der Probe zeigen eine sehr glatte Oberfläche, während durch das Schneiden des Probestreifens aus der Prüfplatte eine sehr raue „zerfetzte“ Schnittfläche entstand. Durch diese spezielle Probenvorbereitung entstand an den Schnittkanten eine größere spezifische Austauschfläche und somit bei gleicher Löslichkeit des Fluids ein größerer Fluidstrom in das Polymer, der zu einem Aufquellen der zerklüfteten Oberfläche führt. Die gewalzte Oberfläche hingegen verfügt über eine glatte porenfreie Oberfläche, die ein Lösen des Fluids erschweren sollte.

Die Kinetik des Schwellens von FPM im Kontakt mit R134a<sub>(fl.)</sub> ist exemplarisch in Abb. 5.12 dargestellt. Es zeigt sich ein ähnlicher Verlauf der Flächenzunahme für alle untersuchten HFKW, der jeweils in einem maximalen Flächenzuwachs endet. Sowohl

der Wert der maximalen Flächenzunahme als auch der zeitliche Anstieg der Flächenzunahme sind dabei für R152a<sub>(fl.)</sub> am größten, siehe Tab. 5.4. So kann hier auf die stärkste molekulare Wechselwirkung mit dem Polymernetzwerk geschlossen werden. R134a<sub>(fl.)</sub> weist mit 25 % einen immer noch deutlichen Flächenzuwachs durch das Schwellen des FPMs auf. Auch flüssiges R143a und R32 bringen die FPM-Probe mit 18 bzw. 15 % Flächenzuwachs deutlich zum Schwellen. Die charakteristischen Zeiten des Schwellens ( $t_{\text{Schwell}}^{63\%}$ ) sind dabei aber unabhängig von den weiter unten vorgestellten charakteristischen Sättigungszeiten  $t_{\text{Sat}}^{90\%}$ .

HFKW:	Flüssigkeitskontakt			Sattdampfkontakt		
	$t_{\text{Sat}}^{90\%}$ in min	$t_{\text{Schwell}}^{63\%}$ in min	$\Delta A/A_0$ in %	$t_{\text{Sat}}^{90\%}$ in min	$t_{\text{Schwell}}^{63\%}$ in min	$\Delta A/A_0$ in %
R32	51	8,1	15			
R152a	11	4,3	37	90		0
R143a	40	10,4	18			
R134a	38	11,2	25	109		0

Tab. 5.4: Ergebnisse hinsichtlich charakteristischer Sättigungszeit  $t_{\text{Sat}}^{90\%}$ , charakteristischer Schwellzeit  $t_{\text{Schwell}}^{63\%}$  und maximaler Flächenzunahme für flüssige bzw. dampfförmige HFKW in Kontakt mit FPM; T = 293 K

Während des Eindringens von flüssigem R134a konnten dagegen weder bei einer Auflösung  $230 * 230 \mu\text{m}$  noch bei einer deutlich erhöhten Auflösung von  $10 \mu\text{m} * 2,5 \text{mm}$  ein Schwellen der EPDM- oder der HNBR-Probe beobachtet werden.

Im Kontakt mit dampfförmigen HFKW konnte hingegen kein Schwellen des FPMs beobachtet werden. Die geringere Tendenz eines Elastomers, im Kontakt mit der Satt-dampfphase eines Fluids als mit der korrespondierenden Flüssigphase zu schwellen, ist als „Schroeder’s paradox“ bekannt [109]. Die geringere Konzentration in der Satt-dampfphase und somit geringeren Auftreffwahrscheinlichkeit auf die Oberfläche des Polymers stellen dabei eine mögliche Erklärung für das Phänomen dar. Die eingedrungene Menge an HFKW wäre demnach nicht ausreichend, das Gleichgewicht zwischen Absorption und Desorption zu halten und es kommt somit zu keinem Schwellen des Polymers.

Neben zweidimensionale Bildern der MSME-Messung wurden parallel zu einer Kante der Probe Querschnittsprofile gewonnen, wie sie z. B. in Abb. 5.9 und 5.10 neben den zweidimensionalen Bildern der MSME-Messung dargestellt sind. Es handelt sich dabei nicht um Projektionen wie sie mit Hilfe einer eindimensionalen Messmethode (z. B. *m-Profile*) gewonnen würden, sondern um Schnitte durch das zweidimensionale Bild.

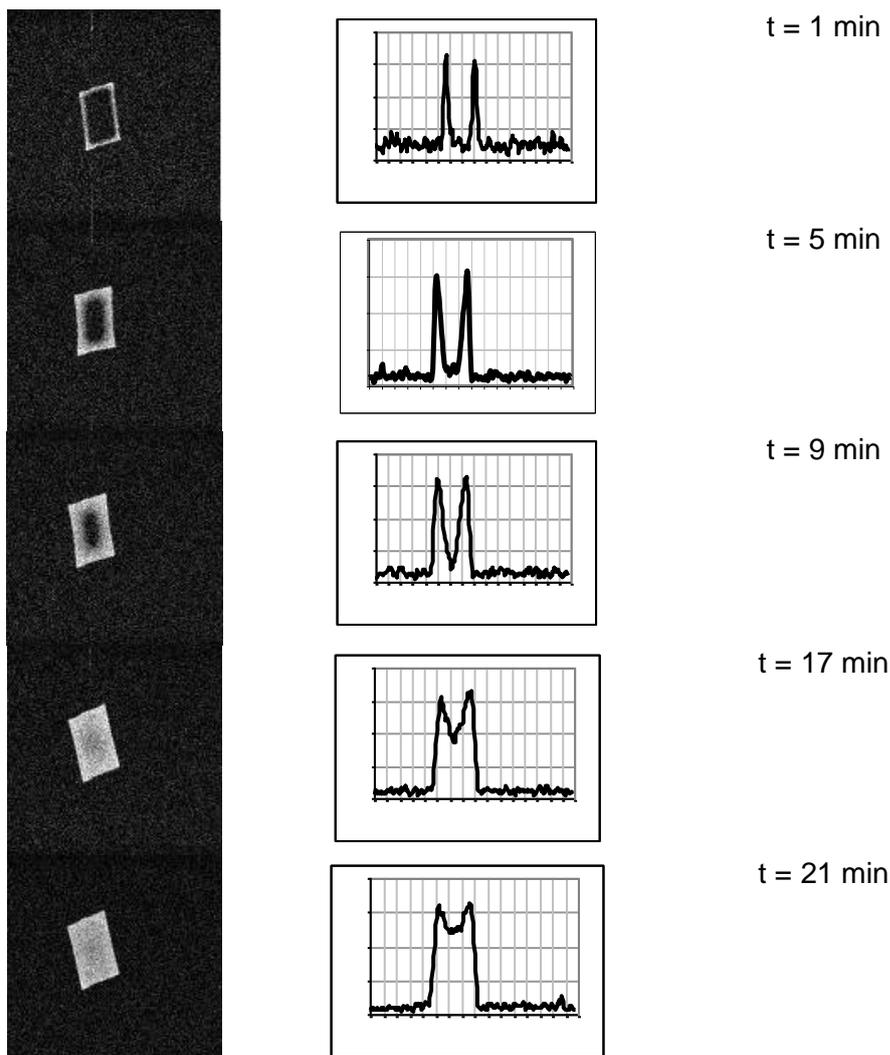


Abb. 5.10: Serie an Bilder und Profilen zur Visualisierung der Eindringkinetik von  $R134a_{(fl.)}$  in FPM, ( $^1H$ -Messung:  $FOV = 15 \text{ mm}^2$ ;  $MTX = 32 * 32$ ;  $NS = 16$ ;  $TE = TE_{min} = 3,4 \text{ ms}$ ;  $TR = 17 \text{ s}$ ;  $SWH = 100 \text{ kHz}$ )

In den Querschnittsprofilen in Abb. 5.10 sind gerade im Bereich des ungesättigten Polymers deutlich die Konzentrationsprofile des eindringenden Fluids als Diffusionsfronten zu erkennen. Der Konzentrationsverlauf lässt auf ein Diffusionsverhalten schließen, das dem Fickschen Gesetz gehorcht [39]. Zur Bestätigung wurden für  $^{19}F$ -Messdaten von  $R134a_{(fl.)} / FPM$  die normierten Signalintensitäten über  $\sqrt{t}$  dargestellt und mit einer linearen Ausgleichsgeraden angenähert, wie in Abb. 5.11 dargestellt. Bei einem Bestimmtheitsmass von nahe dem Wert eins lässt sich so auf ein Diffusionsverhalten im Polymer nach dem Fickschen Gesetz schließen.

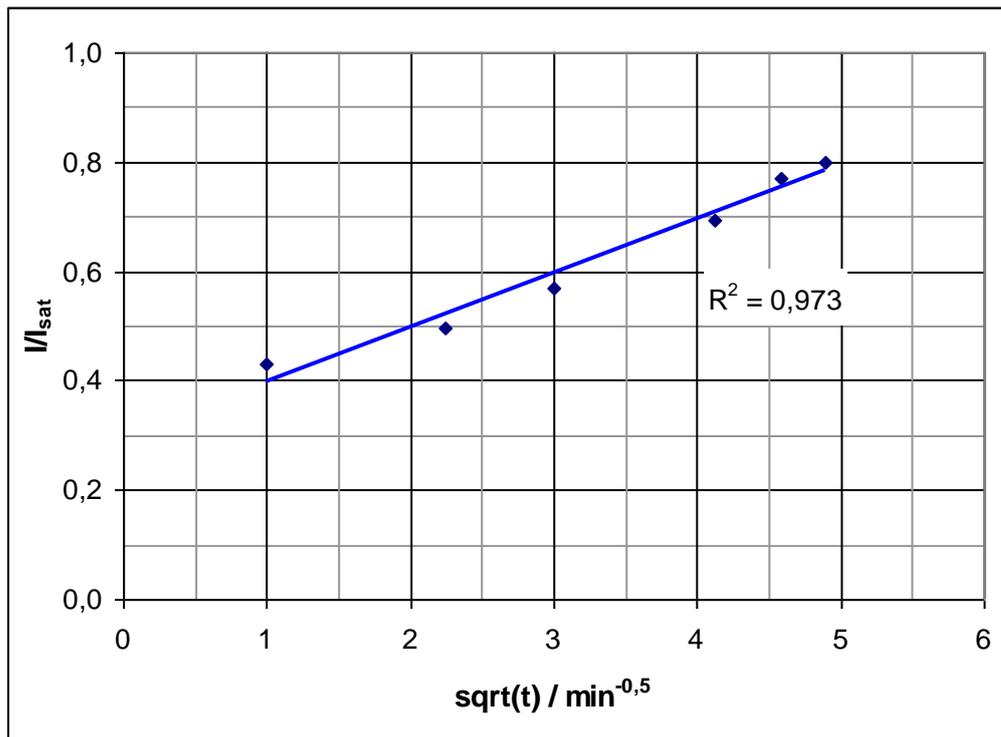


Abb. 5.11: Bestimmung der Abweichung der Messdaten für R134a<sub>(fl.)</sub>/FPM von dem durch die Ficksche Diffusion zu erwartenden linearen Verlauf unter Angabe des Bestimmtheitsmaß  $R^2$ ; ( $^1\text{H}$ -Messung: FOV = 15 mm<sup>2</sup>; MTX = 32 \* 32; NS = 16; TE = 3,4 ms; TR = 17 s; SWH = 100 kHz, Auswertung jeweils eines Querschnittsprofils vgl. Abb. 5.10)

Im Gegensatz zur Fickschen Diffusion (Case I) zöge eine aktivierte Diffusion (Case II-Diffusion [75]) einen charakteristischen steilen Verlauf der Diffusionsfront, ähnlich einer Sprungantwort, nach sich [73] und würde außerdem zu einem nichtlinearen Verlauf in Abb. 5.11 führen.

In Abb. 5.12 ist exemplarisch die Zunahme der eingedrungenen Masse, als rauschkompensierte Intensitätssumme, über der Kontaktzeit aufgetragen. Der charakteristische Verlauf der Massenzunahme hin zu einem Sättigungswert ist deutlich zu erkennen. Durch Anpassungen einer Exponentialfunktion nach Gl. 5.5 erhält man die charakteristischen Sättigungszeiten  $t_{\text{char}}$  und die maximale Signalintensität  $I_{\infty}$  nach  $t \rightarrow \infty$  der Eindringkinetik.

$$I(t) = I_{\infty} (1 - e^{-t/t_{\text{char}}}) \quad (5.5)$$

Anstelle der charakteristischen Sättigungszeiten  $t_{\text{char}}$  aus Gl. 5.5, bei der eine relative Sättigung des Polymers von etwa 63% vorliegt, wurden im Folgenden der Anschaulichkeit halber die Daten auf Basis der charakteristischen Sättigungszeit  $t_{\text{sat}}^{90\%}$  verglichen. Diese stellt die Zeit des Eindringprozesses dar, bei der 90% des Sättigungszustandes erreicht wurde.

Dabei weist der Eindringprozess von R152<sub>(fl.)</sub> in FPM die mit Abstand kürzeste Penetrationszeit von etwa nur 11 Minuten auf und ist somit fast viermal schneller als zum Beispiel R134a in FPM mit 38 Minuten. R143a<sub>(fl.)</sub> weist ein ähnlich schnelles Eindringver-

halten auf. Unerwarteter Weise benötigt das kleinste untersuchte Molekül R32 als Methanabkömmling die längste Penetrationszeit, obwohl der Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}$  in FPM in der gleichen Größenordnung wie der von R152a liegt. Daraus kann geschlossen werden, dass hauptsächlich die Struktur des Moleküls und somit seine Möglichkeit zur Interaktion mit der Polymermatrix den Penetrationsvorgang beeinflusst.

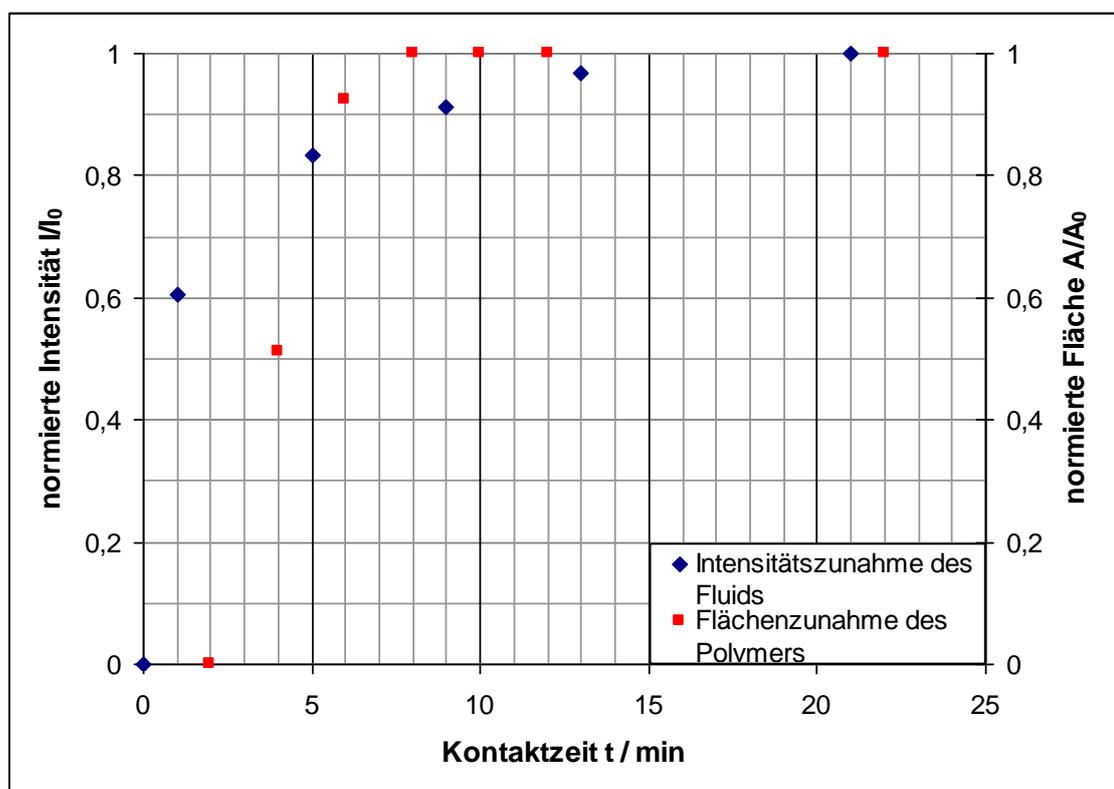


Abb. 5.12: Eindring- und Schwellkinetik R134a / FPM, ( $^1\text{H}$ -Messung: FOV = 15 mm<sup>2</sup>; MTX = 32 \* 32; NS = 16; TE = T<sub>Emin</sub> = 3,4 ms; TR = 17 s; SWH = 100 kHz; integrale Auswertung der kompletten Schicht)

Die Ergebnisse des Dampfkontakts, wie in Tab. 5.4 zusammengefasst, ergeben ein etwa um den Faktor 3 (R134a) bzw. 8 (R152a) langsames Eindringen als beim Flüssigkontakt. Dies deutet auf die wichtige Rolle des Schwellens im Falle des Kontakts von flüssigem R152a und FPM. Ansonsten ist die Penetrationszeit für dampfförmiges R152a in derselben Größenordnung wie die von R134a.

Das Eindringen von flüssigem R134a in EPDM wurde auf der Basis der  $^{19}\text{F}$ -Resonanz gemessen. So konnte ein überlagertes Signal des EPDM-Polymers, das selbst über eine ausreichend lange  $T_2$ -Zeit verfügt, vermieden werden. Die Sättigungskinetik ist in Abb. 5.13 gezeigt und weist eine deutlich größere charakteristische Sättigungszeit  $t_{\text{sat}}^{90\%}$  von etwa 18 h auf als vergleichbare Messungen des Kontakts von flüssigem R134a mit FPM. Zudem ist aufgrund der geringen Signalintensität der absorbierten Komponente eine deutlich höhere Anzahl von Akkumulationen notwendig, um ein vergleichbares Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Somit waren Messzeiten von ein bis zwei Stunden erforderlich, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Durch die deutlich herabgesetzte Penetration des Polymers in der Satttdampfphase wurde bei der Bestim-

mung der Kontaktzeit der Dampfkontakt vernachlässigt. Dabei zeigten aber insbesondere die ersten Messungen nach dem Erstkontaktieren ein niedriges Signal-zu-Rausch-Verhältnis, was die große Abweichung zu der Anpassungskurve erklären kann. Bei wiederholten Messreihen von  $R134a_{(fl.)}$  in EPDM konnte diese Abweichung reproduziert werden. Allerdings ist es gerade aufgrund des niedrigen SNR schwierig, in dem Bereich der ersten Penetration verlässliche Ergebnisse zu gewinnen.

Ein Vergleich mit parallel ausgeführten gravimetrischen Messungen (siehe Anhang 4) konnte die Eindringkinetik im Falle von  $R134a_{(fl.)}$  in EPDM bestätigen, wobei die gravimetrischen Messungen den Nachteil haben, durch eine jeweilige Desorption bei Umgebungsdruck nach dem Öffnen des Behälters nur schwer reproduzierbar zu sein. Jedoch weisen beide Versuchsreihen eine vergleichbare charakteristische Sättigungszeit  $t_{sat}^{90\%}$  auf (gravimetrische Messung: 18,7 h, NMR-Messung: etwa 18 h).

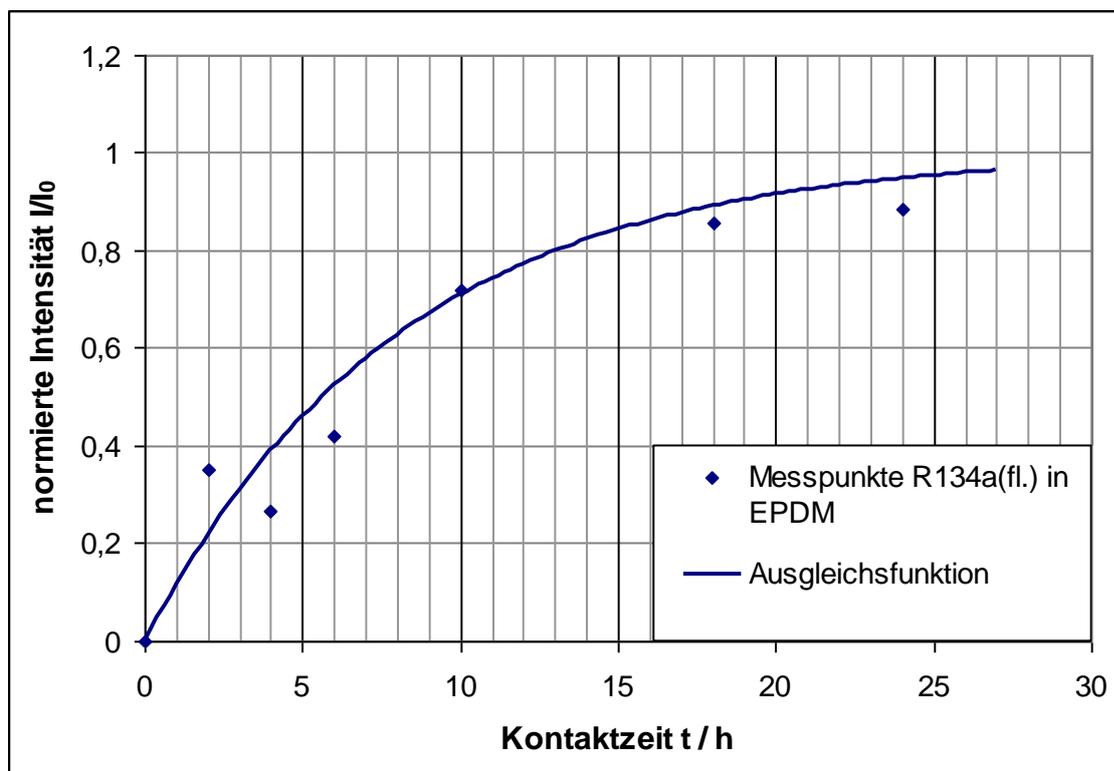


Abb. 5.13: Eindringkinetik von  $R134a_{(fl.)}$  in EPDM ( $^{19}F$ -Messung: FOV = 15 mm<sup>2</sup>; MTX = 32 \* 32; NS = 8; TE = 5,7 ms; TR = 12 s; SWH = 100 kHz, integrale Auswertung der kompletten Schicht)

Eine erste Messreihe von  $R134a_{(fl.)}$  in HNBR zeigte qualitativ eine deutlich längere Sättigungszeit als zum Beispiel bei EPDM. So war nach 48 h noch keine Sättigung eingetreten. Zur genaueren Untersuchung wären deutlich längere Kontakt- und Messzeiten notwendig, worauf aus Zeitgründen verzichtet werden musste. Die Diffusionsmessung des  $R134a_{(fl.)}$  in HNBR (Kapitel 5.1.2) lässt aufgrund des kleinen Diffusionskoeffizienten Penetrationsdauern im Bereich von einer Woche und länger erwarten.

Wie eingangs des Kapitels erwähnt, liegt der Vorteil der MSME-Pulssequenz neben seiner Anzahl an Kontrast erzeugenden Parametern vor allem in der Gewinnung orts aufgelöster Informationen.

Damit ist aber unweigerlich bei einem gegebenen Signal-zu-Rausch-Verhältnis und für die gegebenen Relaxationszeiten des zu untersuchenden Fluids eine Messzeit mindestens im Bereich von einigen Minuten erforderlich. Insofern wäre eine nicht orts aufgelöste Messung des Spektrums eine schnellere Methode, das Eindringverhalten bestimmen zu können. Die Voraussetzung ist allerdings, dass sich das freie Fluid (Dampf oder Flüssigkeit), das das Polymer während des Kontakts umgibt, im Spektrum deutlich von dem absorbierten Fluid unterscheidet. Dies ist bei den untersuchten HFKW nicht der Fall. Lediglich SF<sub>6</sub>-Gas weist absorbiert im EPDM-Polymer eine deutliche chemische Verschiebung von +5 ppm zur Bulk-Komponente im Spektrum auf, wie in Kapitel 5.6 noch näher erläutert wird. So ist in diesem speziellen Fall eine gezielte Bestimmung der absorbierten Komponente im Spektrum und ihrer Intensitätszunahme möglich.

Dieser Umstand wurde in einem Kontaktversuch mit gasförmigem SF<sub>6</sub> (p = 1,5 MPa) an einer Probe kalandrierten EPDM der Fa. Freudenberg ausgenutzt, die Eindringkinetik zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.14 dargestellt. Zur Auswertung wurde die Peakfläche der beiden Komponenten, freies und gelöstes SF<sub>6</sub>, herangezogen. Die Peakfläche der gasförmigen Komponente veränderte sich während des gesamten Kontaktversuches unmerklich, sodass sie als Referenzsignal herangezogen werden kann.

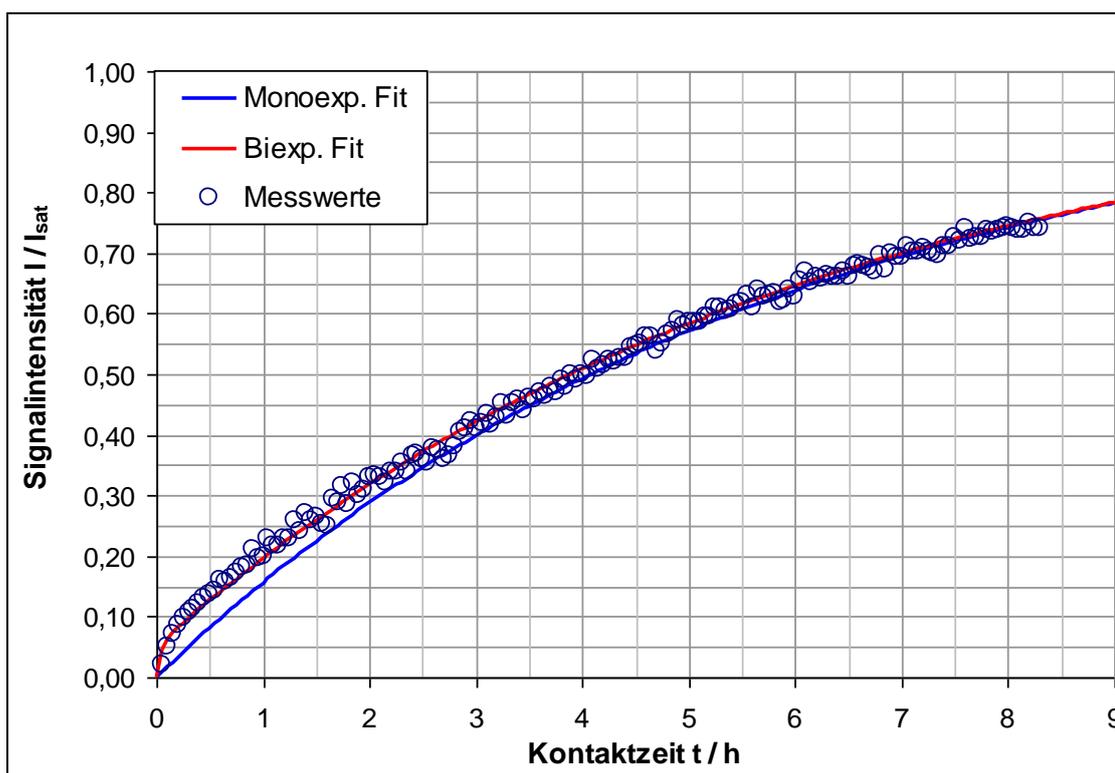


Abb. 5.14: Sättigungskinetik SF<sub>6(gasf.)</sub> p=15bar / EPDM (spektrometrische Messung; integrale Auswertung des kompletten Messvolumens) [96]

Die aus Abb. 5.14 erhaltene Sättigungskinetik weist mit einer charakteristischen Sättigungszeit  $t_{\text{sat}}^{90\%}$  von ca. 14 h eine vergleichbare Penetrationsgeschwindigkeit zu dem Versuch mit R134a<sub>(fl.)</sub> / EPDM auf. EPDM weist somit durchaus gute Dichtungseigen-

schaften auf, insbesondere unter Berücksichtigung der deutlich verminderten Beweglichkeit im EPDM-Polymer (vgl. Kapitel 5.1). Aus den weiter oben beschriebenen Kontaktversuchen von R134a<sub>(fl.)</sub> mit Proben desselben EPDM-Werkstoffes ergeben sich vergleichbare charakteristische Sättigungszeiten. Zurückführen lässt sich dies neben der guten Löslichkeit auf die hohe Dampfdichte des SF<sub>6</sub> bei p=15 bar.

Trotz des geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses lassen sich durch die Schnelligkeit der spektrometrischen Messung mehr Datenpunkte zu Beginn des Kontakts mit dem Fluid bestimmen. Dies ermöglicht es, Aussagen über die Penetration in der anfänglichen Kontaktphase und auch später zu treffen, was in diesem Fall mit Hilfe einer biexponentiellen Anpassungsfunktion charakterisiert wurde. Die charakteristische Zeit der ersten Anpassungsfunktion, die das Verhalten in der ersten Phase des Kontakts (Absorption und Diffusion) hauptsächlich bestimmt, ist mit  $t_{\text{sat}}^{90\%} = 0,1$  h um ein Vielfaches kürzer als die der zweiten Phase (maßgeblich diffusiver Transport). So kann von einer hohen Löslichkeit des SF<sub>6</sub>-Gases im EPDM-Polymer und von einer geringen Diffusivität der absorbierten Komponente ausgegangen werden. Dies konnte qualitativ mit den Messungen des Diffusionskoeffizienten (Kapitel 5.1) und mit Messungen der T<sub>2</sub>-Relaxation (Kapitel 5.6) bestätigt werden.

Hinsichtlich der Eignung der beiden Polymere (FPM und EPDM) lässt sich zusammenfassen, dass FPM in Kontakt mit den untersuchten flüssigen HFKW eine starke Tendenz zum Schwellen zeigt, wobei vor allem die chemische Struktur des HFKW-Moleküls (als vielmehr die Polarität des jeweiligen Moleküls) das Schwellverhalten zu beeinflussen scheint. EPDM-Proben zeigen hingegen im Kontakt mit R134a<sub>(fl.)</sub> keine Anzeichen eines Schwellens des Polymers. Ebenso scheint ein Kontakt des FPM-Polymers mit dampfförmigen HFKW kein Schwellen auslösen zu können. Schwell- und Penetrationskinetiken der untersuchten HFKW / FPM-Kombinationen sind unterschiedlich schnell und lassen auf voneinander unabhängige Vorgänge schließen. Die untersuchten HFKW dringen innerhalb von Minuten vollständig in den FPM-Streifen ein, dabei scheint wiederum die chemische Struktur der HFKW-Moleküle die Wechselwirkung mit dem Polymernetzwerk maßgeblich zu bestimmen. Für die vollständige Penetration eines EPDM-Streifens benötigt R134a<sub>(fl.)</sub> Stunden. Im Gegensatz dazu wird ein vergleichbarer FPM-Streifen innerhalb von wenigen Minuten penetriert. Gleichfalls ist der Eindringprozess der HFKW im Dampfkontakt deutlich langsamer. Über die Analyse der Diffusionsfront des HFKW im Polymer kann auf eine Ficksche Diffusion der HFKW im Polymer geschlossen werden.

Man kann zusammenfassend feststellen, dass sich das Eindringverhalten über zweidimensionale MSME-Messungen einer Schicht innerhalb eines Polymers in Kontakt mit HFKW charakterisieren lässt. Mit Hilfe der Abstimmung der Signalintensitäten der einzelnen Messungen und einer Korrektur des Rauschens lässt sich die Penetrationskinetik bestimmen. Gleichzeitig kann auch der Flächenzuwachs und damit die Schwellkinetik des Polymers während des Kontakts ermittelt werden.

Damit lassen sich weitere Aussagen zur Eignung der untersuchten Dichtungswerkstoffe in Zusammenhang mit den vorliegenden HFKW treffen. Wurden in Kapitel 5.1 durch Diffusionsmessungen bereits Erkenntnisse über die Beweglichkeit der HFKW in FPM und EPDM zugänglich, so können mit den hier vorgestellten Messungen, die im Vergleich zu den in Kapitel 5.1 deutlich mehr Probenvorbereitung und Messaufwand erfordern, tief greifende Informationen über die Penetration und die makroskopischen Veränderungen des Polymers gewonnen werden.

Die so gewonnenen Erkenntnisse sollen im Weiteren als Grundlage für eine erste Modellierung basierend auf dem Laufzeitunterschied zwischen der Penetration und der Diffusion herangezogen werden.

### 5.2.2 Simulation des Penetrationsprozesses

Geht man von einem Penetrationsprozess aus, der sich aus den zwei sukzessiven Schritten Absorption des Fluids ins Polymer und Diffusion des Fluids im Polymer zusammensetzt, so kann man aus den in Kapitel 5.2 (Penetrationszeiten) und in Kapitel 5.1 (Diffusionskoeffizienten  $D$  im Polymer) gewonnenen Daten Aussagen zur Absorption selbst machen. Dazu wurde im Folgenden ein vereinfachtes eindimensionales Zellenmodell des Penetrationsprozesses entworfen. Über den Laufzeitunterschied des Penetrationsvorgangs (Absorption + Diffusion) zum Diffusionsvorgang selbst können Rückschlüsse gezogen werden, inwieweit die Absorption oder die Diffusion den hauptsächlichsten Widerstand für das Penetrieren des Polymers darstellt. Die Widerstandswerte  $R$  sollen als Kennzahl für Vergleich einzelner Messungen verstanden werden, mit deren Hilfe man die Dichtwirkung des Werkstoffes bewerten kann.

Dazu wurde ein Widerstand  $R_{ges}$  definiert, der als Proportionalitätskonstante zwischen dem Nettoflux  $J_t$  und der treibenden Potentialunterschied (im vorliegenden Fall der Konzentrationsunterschied  $\Delta c$ ) fungiert, siehe Gl. 5.6. Ebenfalls müssen aufgrund des Zellenmodells noch die penetrierte Strecke  $s$  und die Anzahl der Zellen  $n$  in der die Schichtdicke unterteilt werden muss eingeführt werden:

$$R_{ges} \cdot \frac{s}{n} = \frac{\Delta c}{J_t} \quad (5.6)$$

Der Gesamtwiderstand kann als parallele Schaltung mehrerer Einzelwiderstände (im vorliegenden Fall Absorption und Diffusion des Fluids) verstanden werden:

$$\frac{1}{R_{ges}} = \frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_D} \quad (5.7)$$

Um anhand der in Kapitel 5.2.1 bestimmten Penetrationskinetiken den Widerstand  $R_{ges}$  der Penetration bestimmen zu können, wurde eine eindimensionale Simulation der Penetration von beiden Seiten eines 2 mm dicken Streifens durchgeführt. Durch Anpassung an die NMR-Messergebnisse aus der Mitte der Polymerprobe konnte so ein Penetrationswiderstand  $R_{ges}$  bestimmt werden.

In Kapitel 5.1 wurden bereits NMR-Ergebnisse zur Diffusion des Fluids in der Polymerprobe vorgestellt. Geht man nun von einem rein diffusiven Transport auf Basis des in Kapitel 5.1 bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten aus, so ergäbe sich eine unterschiedliche Sättigungskinetik des Polymers, mit einem Widerstand  $R_D = D^{-1}$ . Anhand Gleichung 5.7 kann somit auf den Widerstand  $R_A$  der Absorption zurückgeschlossen werden.

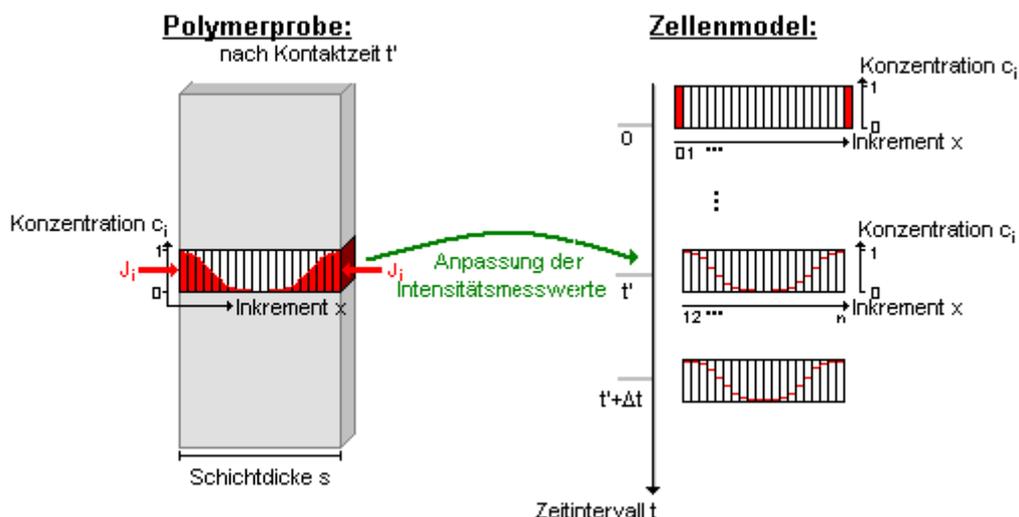


Abb. 5.15: Aufbau des Zellenmodells und Ablauf der schrittweisen Berechnung des Eindringens des Fluids in das Polymer

Wie in Abb. 5.15 dargestellt, wurde die penetrierte Strecke  $s$  in eine definierte Anzahl  $n$  von Inkrementen oder eindimensionalen Zellen unterteilt (mit der Laufvariable  $i$ ). Die Konzentration  $C_i$  in jeder Zelle  $i$  wurde dabei auf die maximal mögliche (die Sättigungskonzentration  $C_{sat}$ ) bezogen, sodass sich in Gl. 5.9 die normierte Konzentration  $c_i$  wie folgt ergibt:

$$c_i = \frac{C_i}{C_{sat}} \quad (5.8)$$

Die Berechnung des Stofftransports von einer Zelle zu einer benachbarten erfolgt diskret in einem Zeitintervall  $\Delta t$ . Der Nettoflux  $J_t$  in einem Zeitintervall von einer Zelle hoher Konzentration zur Zelle niedriger Konzentration wird anhand der Fickschen Gleichung über Potentialunterschied, hier als Differenzen der normierten Konzentrationen, berücksichtigt (Gl. 5.9).

$$J_t = R_{ges}^{-1} \frac{(c_{i-1} - c_i)_{t-\Delta t}}{s/n} \quad (5.9)$$

Für eine einseitige Penetration ist lediglich ein Nettoflux in Richtung des Konzentrationsgefälles zu berücksichtigen. Im vorliegenden Fall mit einer zweiseitigen Diffusion sind ggf. die Ströme aus beiden benachbarten Zellen zu berücksichtigen.

Die Berechnung der Konzentration einer Zelle zu einem Zeitpunkt  $t$  erfolgt über eine Mengenbilanz um die Zelle  $i$ . In ihr wird die Zellenkonzentration aus dem vorherigen Zeitschritt  $t-\Delta t$ , der Zustrom  $J_{ein}$  und der Abstrom  $J_{aus}$  berücksichtigt. Um die zeitliche Änderung der Konzentration zu berechnen, wird, in einem definierten Zeitintervall  $\Delta t$  mit Hilfe des Fluxes von den benachbarten Zellen höherer Konzentration in die betreffende Zelle, die resultierende Konzentration zum Zeitpunkt  $t_{i+1} = t_i + \Delta t$  ermittelt.

Die Randbedingung für die beiden äußersten Zellen ( $i = 0$  und  $i = n+1$ ) ist, bereits zum Zeitpunkt  $t = 0$  die maximale Konzentration  $c = 1$  zu haben. Dies trägt der Absorption der HFKW-Moleküle aus der Flüssigkeitsphase in einer kleinen Grenzschicht des Polymers Rechnung.

Innerhalb des Modells sind die beiden Variablen Anzahl der Inkremente  $n$  und Zeitintervall  $\Delta t$  frei wählbar und beeinflussen das Ergebnis der Simulation. Es zeigte sich aber in Untersuchungen der beiden Variablen, siehe Anhang 5, dass für verkleinerte Zeitintervalle  $\Delta t$  der Rechenaufwand zwar zunimmt, sich aber ab einem kritischen Zeitintervall  $\Delta t_{\text{krit}}$  das Eindringverhalten innerhalb der betrachteten Genauigkeit nicht mehr ändert. Eine derartige Konvergenz konnte für die Anzahl  $n$  der Inkremente in den Untersuchungen nicht gefunden werden. Hierbei zeigte sich vielmehr der Charakter der Inkrementenanzahl als freier anpassbarer Parameter, der aus Messdaten bestimmt werden muss.

Diese Anpassung geschieht anhand der Eindringprofile (Abnahme der Intensität der Signalintensität mit der Eindringtiefe) zu einem bestimmten Zeitpunkt des Eindringprozesses, wie in Abb. 5.16 gezeigt. Es wurde eine direkte Proportionalität der Signalintensität mit der Konzentration des Fluids im Polymer zugrunde gelegt.

Es wurden die Messdaten aus Abb. 5.10 den simulierten Daten gegenübergestellt und deren Abweichung als Fehlerquadratsumme minimiert. Diese Ortsinformation wird herangezogen, um für jeden Eindringvorgang die optimale Anzahl an Inkrementen bestimmen zu können. Mit dem zugehörigen kritischen Zeitintervall  $\Delta t_{\text{krit}}$  wird nun unter Zuhilfenahme des MS Excel-Solvers der Gesamtwiderstand  $R_{\text{ges}}$  so angepasst, dass die Übereinstimmung der berechneten charakteristischen Eindringzeit  $t_{\text{sat}}^{90\%}$  mit der der NMR-Messungen maximal ist.

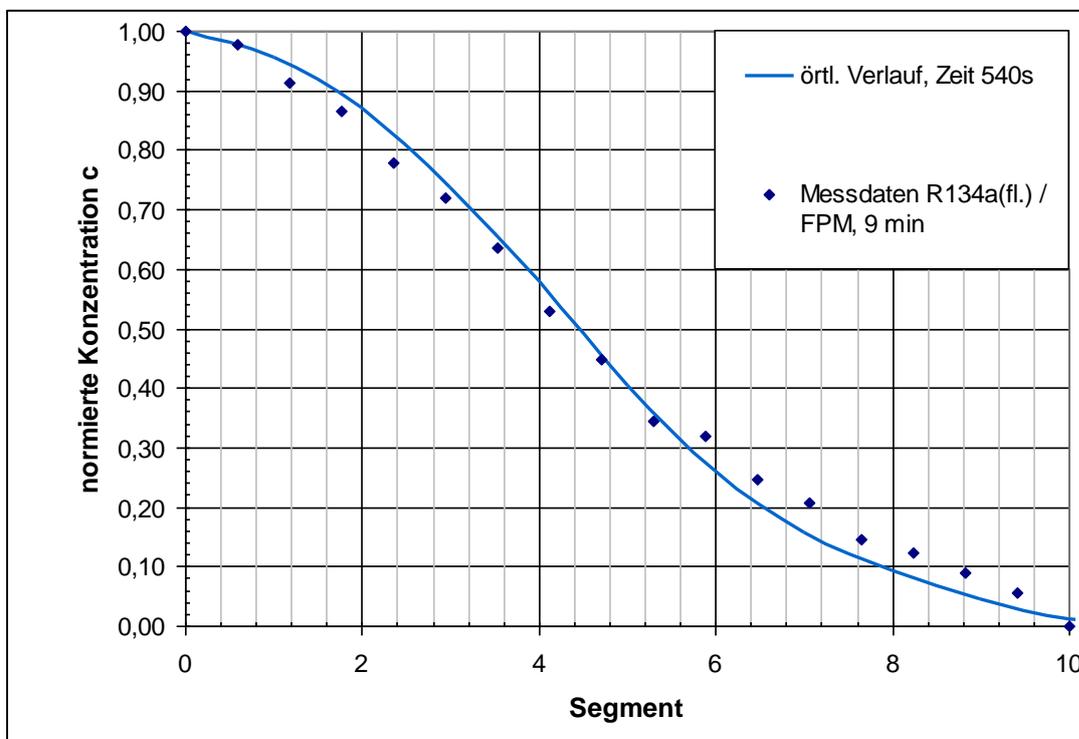


Abb. 5.16: Darstellung des örtlichen Konzentrationsprofils für R134a<sub>(fl.)</sub> in FPM, 9 min. Kontaktzeit

HFKW In FPM:	$R_{\text{ges}}$ / $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$D$ / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$R_D$ / $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$R_A$ / $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
R32	$0,49 \cdot 10^9$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$0,59 \cdot 10^9$	$3,1 \cdot 10^9$
R152a	$0,51 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$0,67 \cdot 10^9$	$2,1 \cdot 10^9$
R143a	$0,26 \cdot 10^9$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$0,34 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^9$
R134a	$0,15 \cdot 10^9$	$5,5 \cdot 10^{-9}$	$0,18 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^9$

Tab. 5.5: Gegenüberstellung der aus der Simulation bestimmten Gesamttransportwiderstände  $R_{\text{ges}}$ , dem in Kapitel 5.1 bestimmten Diffusionskoeffizienten  $D$  und der Transportwiderstände  $R_D = D^{-1}$  mit den errechneten  $R_A$  (Jeweils für die untersuchten HFKW in Flüssigkeitskontakt mit FPM, 2mm Penetrationsstrecke  $s$ )

Die Widerstandswerte  $R_{\text{ges}}$  sind in Tab. 5.5 zusammengefasst und erlauben auf der Basis der unterschiedlich schnellen Penetration bei bekannter Diffusionsgeschwindigkeit einen Rückschluss auf den durch die Absorption hervorgerufenen Widerstand  $R_A$ . Dieser Ansatz kann lediglich einer qualitativen Interpretation der Messdaten dienen, erlaubt aber bereits zum frühen Zeitpunkt der Untersuchungen eine schnelle Evaluation der soweit erhaltenen Messergebnisse, ohne dass die Konzentration innerhalb des Polymers bekannt sein muss. Ein Problem dabei stellen aber Rundungsfehler aufgrund der Diskretisierung der Diffusionsstrecke und der Zeitschritte dar. Diese sind unvermeidlich und erst eine Berechnung der Löslichkeit  $K_H$  auf der Basis der gemessenen Fluidkonzentration und des Diffusionskoeffizienten im Polymer (vgl. Kapitel 5.4) erlaubt detaillierte Aussagen.

### 5.3 Kontrast in der NMR-Messung

Im vorhergehenden Kapitel wurde bereits erläutert, dass ein wichtiges Ziel der NMR-Messung sein muss, einen möglichst starken Kontrast zwischen erwünschten und unerwünschten Signalen zu erreichen. Da zur Kontrasterzeugung viele verschiedene Parameter der NMR-Messung zu Verfügung stehen, soll hier etwas genauer auf die Kontrasterzeugung während der Messung von HFKW in Polymeren eingegangen werden.

Der stärkste denkbare Kontrast wird durch das selektive Messen eines Kerns (z. B.  $^1\text{H}$  oder  $^{19}\text{F}$ ) erzielt, sofern nur die eindringende Komponente diesen Kern aufweist. Da alle HFKW-Moleküle per se sowohl Fluor als auch Wasserstoffatome enthalten, ist eine Messung des Eindringverhaltens sowohl mit der  $^1\text{H}$ -Anregungsfrequenz als auch mit  $^{19}\text{F}$  möglich. Beide sind sehr sensitiv dank der hohen relativen Empfindlichkeit der Anregung als auch durch das hohe natürliche Vorkommen der Isotope. In den bisher beschriebenen Messungen konnte auf die Tatsache zurückgegriffen werden, dass entweder nur  $^{19}\text{F}$ -Atome (FPM) oder nur  $^1\text{H}$ -Atome (EPDM) im Polymerwerkstoff enthalten sind. Daher konnte für die Messung des Eindringverhaltens die Resonanzfrequenz des jeweils nicht im Polymer vorkommenden Atomkerns genutzt werden und so ein idealer Kontrast zwischen dem Polymer und dem eindringenden HFKW erzeugt werden. Dies ist allerdings nicht in allen Fluid / Polymer-Systemen möglich. In diesem Fall muss auf einen weiteren kontrasterzeugenden Parameter zurückgegriffen werden (z. B. Diffusion,  $T_1$ - oder  $T_2$ -Relaxation). Im Folgenden soll die Anpassung der in Kapitel 5.2 vorgestellten Methode erläutert werden.

Um zwischen den beiden Signalen des Polymers und des eingedrungenen Fluids unterscheiden zu können, muss man auf eine Methode zurückgreifen, die das unerwünschte Signal (hier des Polymers) diskriminieren oder zumindest unterdrücken kann. Man spricht dabei von dem Kontrast zwischen den beiden Signalen.

Im Folgenden sollen kurz die Möglichkeiten zur Kontrasterzeugung in einer MSME-Pulssequenz erörtert werden. Generell sind allen bildgebenden Pulssequenzen ein festes Ablaufschema eigen [110]. Im ersten Drittel der Pulssequenz, gleich nach dem Anregungspuls, werden so genannte NMR-Filter benutzt. Sie führen aufgrund einer dem Material oder der Probe charakteristischen Eigenschaften zu einem spezifischen Signalverlust. Dieser kann z. B. auf der longitudinalen oder transversalen Relaxation oder auch auf molekularer Diffusion der einzelnen Moleküle beruhen [6]. In der zweiten Phase der Pulssequenz wird bei zweidimensionalen Messungen mit Hilfe von Phasengradienten eine Ortskodierung durchgeführt, die zusammen mit der Frequenzkodierung während der Detektion zu einer zweidimensionalen Ortsauflösung führt.

In dem vorliegenden System aus Feststoff (Polymer) und mobilem Fluid (HFKW) ist eine Kontrasterzeugung mit Hilfe der longitudinalen, der transversalen Relaxation sowie durch die molekulare Diffusion möglich.

Als Modellsystem für die Kontrastuntersuchung wird R134a<sub>(fl.)</sub> in EPDM mit  $^1\text{H}$ -NMR-Experimenten dienen.

In Bezug auf die Abschätzung des Diffusionskoeffizienten des EPDM-Polymers selbst ergibt sich aus Literaturwerten für vergleichbare Elastomere [10] etwa ein Wert von  $10^{-13}$  bis  $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Dies ist deutlich unterhalb der Messgrenze des Geräts von  $4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , die sich aus einer Abschätzung bei maximaler Gradientenstärke des verwendeten Gradientensystems *Micro 2.5* von  $0,96 \text{ T m}^{-1}$  bei maximal zu realisierender

Pulsdauer  $\delta$  und Diffusionszeit  $\Delta$  ergibt. Der Diffusionskoeffizient des R134a in EPDM beträgt aber  $6,9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und ist somit deutlich größer als der des Polymers. Dennoch ist eine Kontrasterzeugung mittels zusätzlicher Gradientenpulse nicht vorteilhaft, da die mobilere Phase quantifiziert werden soll und diese aufgrund des zusätzlichen Gradientenpulses zu einem Signalverlust führen würde.

Eine Kontrasterzeugung aufgrund der longitudinalen Relaxation über eine Verkürzung der Wiederholzeit des Experiments  $T_R$  konnte ebenfalls ausgeschlossen werden, da die  $T_1$ -Werte der beiden Komponenten EPDM und gelöstes HFKW vergleichbar groß sind und sich so keine nennenswerte Signalüberhöhung einstellt.

Es bleibt nur die Kontrasterzeugung auf der Basis der transversalen Relaxation. Aber auch hierbei ist keine vollständige Unterdrückung möglich. So ergeben sich für längere Echozeiten  $T_E$  verbesserte Signal-zu-Rausch-Verhältnisse, da die mobilere Komponente (das absorbierte R134a) eine deutlich größere  $T_2$ -Werte aufweist als das EPDM. Jedoch ist die Echozeit  $T_E$  nicht beliebig verlängerbar, da es aufgrund der  $T_2$ -Relaxation immer noch zu einem Signalverlust kommt. Die Erhöhung der Echozeit  $T_E$  resultiert somit in einer etwas besseren Auswertbarkeit der Messung, ohne dabei die Messzeit selbst zu erhöhen.

Es wurden mit Hilfe der MSME-Pulssequenz zunächst Messungen mit einer Echozeit von  $T_E = T_{E \min} = 2,7 \text{ ms}$  durchgeführt. Auf der Basis einer Messung des unkontaktierten Polymers wurde der Schwellenwert für die spätere Auswertung der ROI bestimmt. Alle Punkte innerhalb dieser Region wurden zur Auswertung herangezogen. Die Summe der Signalintensitäten aller in der ROI liegenden Voxel wurde ermittelt. Um die durchschnittliche Rauschintensität zu bestimmen, wurde eine zweite ROI außerhalb der Probe definiert. In diesem Bereich ist physikalisch kein Fluid mehr vorhanden, sodass die gesamte Signalintensität eines Voxel dort auf das zufällige Rauschen der elektronischen Bauteile zurückzuführen ist. Unter der Annahme, dass dieses Rauschniveau sich gleichmäßig über das gesamte ausgewertete Bild erstreckt und es keine unerwünschten Einflüsse (Artefakte) gibt, kann in erster Näherung davon ausgegangen werden, dass bei ausreichender Größe der beiden ROI der bestimmte Rauschmittelwert dem tatsächlichen Rauschniveau gleich ist. Subtrahiert man nun die so bestimmte mittlere Rauschintensität von jedem Voxel in der ROI des Polymers, so ergibt sich eine Signalintensitätssumme, die unabhängig ist von dem charakteristischen Rauschen der Messung [114]. Die Auswertung geschah somit analog der in Kapitel 5.2. Da bereits das unkontaktierte EPDM-Polymer ein deutliches Signal aufweist, musste der Beitrag des eindringenden R134a durch Subtraktion der Signalintensitätssumme der Voxel der ROI im unkontaktierten Zustand zum Zeitpunkt  $t = 0$  von der Summe der Signalintensitäten im jeweiligen kontaktierten Zustand gebildet werden. Die Anpassung der Signalintensitätswerte aller Messungen mittels der *RECO-Mapslope* (absolute Skalierung der Signalintensitäten) macht diese untereinander vergleichbar. Auf eine Anpassung der Querschnittsfläche konnte verzichtet werden, da es im Kontakt von R134a<sub>(fl.)</sub> mit EPDM zu keinem Schwellen des Polymers kam. Die erhaltene Differenz der Intensitätssummen ist proportional zu der Masse des eingedrungenen R134a, so dass die Mengenzunahme über die Zeit bestimmbar wird. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abb. 5.17 dargestellt. Die so ermittelte Sättigungszeit  $t_{\text{Sat}}^{90\%}$  weicht deutlich von den mit Hilfe des  $^{19}\text{F}$ -Experiments bestimmten Zeiten ab. Die  $^1\text{H}$ -Daten sind in Abb. 5.17 der Ausgleichskurve der  $^{19}\text{F}$ -Messung aus Kapitel 5.2.1 gegenübergestellt.

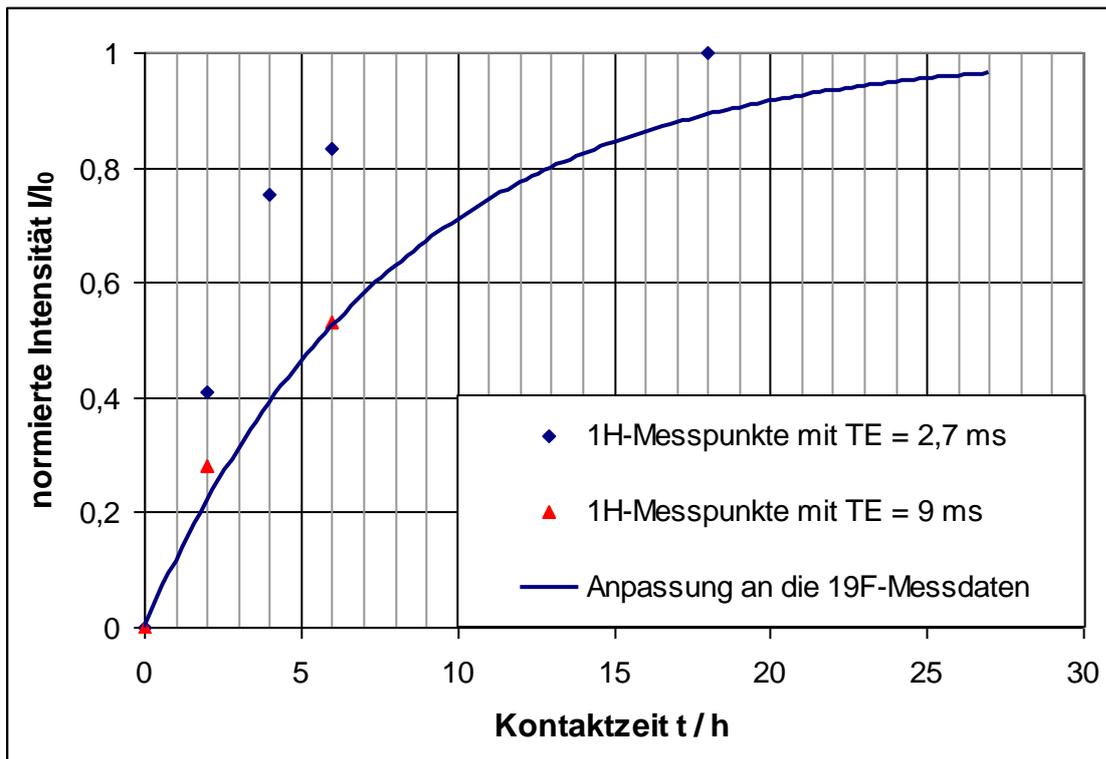


Abb. 5.17: Vergleich des Penetrationsverhaltens von R134a<sub>(fl.)</sub> in EPDM, bestimmt mit <sup>19</sup>F-Resonanz und mit <sup>1</sup>H-Resonanz (Echozeit TE = 2,7 ms, bzw. TE = 9 ms; integrale Auswertung der kompletten Schicht)

Verlängert man nun die Echozeit  $T_E$ , so verringern sich die Abweichungen zu der Anpassungskurve, die mit der <sup>19</sup>F-Messung aus Kapitel 5.2 gewonnen wurde. Die erhaltenen Messergebnisse des Systems R134a in EPDM mit einer Echozeit  $T_E = 9$  ms sind ebenfalls in Abb. 5.17 dargestellt. Auf Grund von Artefakten durch unvollständiges Kontaktieren waren allerdings nicht mehr Messpunkte aus der durchgeführten Messreihe auswertbar.

Die Ergebnisse der <sup>1</sup>H-Messungen bei langen Echozeiten sind sowohl durch die fehlenden Punkte als auch durch das schlechtere Signal-zu-Rausch-Verhältnis in ihrer Aussagekraft eingeschränkt. Der Unterschied zu den Ergebnissen der <sup>1</sup>H-Messungen mit einer kürzeren Echozeit deutet darauf hin, dass die transversale Relaxation maßgeblich zum Signalverlust und somit zur Ungenauigkeit der gewonnenen Ergebnisse beiträgt, insbesondere da die Ergebnisse der <sup>19</sup>F-Messungen reproduzierbar sind und mit Hilfe einer unabhängigen Messmethode bestätigt werden konnten (siehe Anhang 4). Eine Kompensation des Einflusses der transversalen Relaxation, wie in Kapitel 5.4 für die quantitative Messung des NMR-Signals durchgeführt, wird ebenfalls zu besseren Ergebnissen führen. Voraussetzung hierfür aber ist eine optimierte Messsequenz, die eine Abtastung des Relaxationsverhaltens bei deutlich kürzeren Echozeiten als der minimalen Echozeit der jetzigen MSME-Pulssequenz erlaubt, z. B. mit Hilfe einer nicht orts aufgelösten Spin Echopulssequenz.

Man kann abschließend festhalten, dass die angewandte Methode zur Kontrasterhöhung mittels der Echozeit  $T_E$  generell anwendbar ist. Sie wird aber durch die Relaxationszei-

---

ten der beiden Komponenten (gelöstes HFKW und Polymer) limitiert. Eine Übertragung der Methode hin zu nicht orts aufgelösten Pulssequenzen mit kürzeren Echozeiten kann deutliche Vorteile geben, insbesondere sollte eine Kompensation der transversalen Relaxation erwogen werden. Limitierend wäre dabei neben der erhöhten Messzeit für die Gewinnung der Relaxationsdaten auch die Auswertung mit einer Multikomponenten-Anpassung für die Bestimmung des  $T_2$ -Relaxationsunabhängigen Intensitätswertes  $I_0$ . Wie gezeigt ist in Bezug auf die Kontrasterzeugung die gezielte Veränderung der Signalintensität einzelner Komponenten oder Bereiche erwünscht. Gerade aber für die Korrelation der Signalintensität mit der Konzentration in der Probe ist es wichtig, die Einflüsse aller Parameter auf die zu bestimmende Komponente exakt zu kennen. Darauf soll im folgenden Kapitel näher eingegangen werden.

## 5.4 Konzentrationsmessung

Wie in Kapitel 1 erläutert ist die Dichtwirkung eines Werkstoffes groß, wenn das Arbeitsfluid durch den Dichtungswerkstoff nur langsam permeiert. Dazu darf nur wenig Fluid in den Dichtungswerkstoff eindringen, d. h. seine Löslichkeit muss gering sein und es darf sich nicht im Polymer bewegen können, d. h. seine Beweglichkeit muss ebenfalls gering sein. Die Beweglichkeit des Fluids im Dichtungswerkstoff und die Permeation (bzw. Penetration) des Fluids durch die Dichtung sind in Kapitel 5.1 bzw. 5.2 untersucht worden. Direkte Aussagen zu der Konzentration (und damit der Löslichkeit) des Fluids konnten dabei jedoch nicht getroffen werden. Aus diesem Grund soll in diesem Kapitel die örtliche Konzentration des Fluids in einer Polymerprobe mittels MRI bestimmt werden, indem ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der gemessenen Signalintensität und der Konzentration in der Probe hergestellt wird.

Aus NMR-Messungen können relativ einfach qualitative Aussagen und Ergebnisse abgeleitet werden, so z. B. können einzelne Gewebearten in der Diagnostik identifiziert werden oder wie in Kapitel 5.2 die Zunahme der Signalintensität während eines Eindringprozesses bestimmt werden. Dabei können einzelne, die Signalintensität verändernde Messparameter variiert werden, um einen möglichst guten Kontrast zwischen dem Signal der gewünschten Komponente und dem anderer Komponenten der Probe zu erhalten, wie in Kapitel 5.3 erörtert. Dies geschieht über einen im Pulsprogramm implementierten so genannten Magnetisierungsfilter. Diese zusätzliche Beeinflussung der Spins wirkt sich entsprechend der Eigenschaften der einzelnen Spins (z. B.  $T_1$ - oder  $T_2$ -Relaxation) unterschiedlich auf die Signalintensitäten dieser aus und führt so zu der Kontrastbildung [6]. Was aber für eine kontrastreiche Messung nun gewünscht ist, verursacht bei einer genauen quantitativen Bestimmung der Signalintensität Probleme, denn das quantitative Messen der Intensität setzt eine Bestimmung und Korrektur oder eben eine Kompensation aller Einflussgrößen, die die Signalintensität direkt oder indirekt beeinflussen, voraus. Erst so kann die Konzentration des Fluids aus der gemessenen lokalen Signalintensität eindeutig ermittelt werden.

Dazu sind eine grundlegende Kenntnis der probenspezifischen und der der MSME-Methode inhärenten Einflussgrößen auf die Signalintensität der zu bestimmenden Komponente notwendig. Zunächst einmal werden die wichtigsten Einflussgrößen identifiziert (Kapitel 5.4.1.1). Im Weiteren wird der Einfluss der Voreinstellungen zur NMR-Messung auf die Signalintensität evaluiert und ggf. quantifiziert (Kapitel 5.4.1.2). Die Quantifikation des Einflusses der Relaxationszeiten ( $T_1$  und  $T_2$ ) und der Magnetfeldgradienten oder deren Kompensation werden in den darauf folgenden Unterkapiteln beleuchtet.

Erst nachdem alle störenden Einflüsse auf die Signalintensität kompensiert oder quantifiziert sind, kann eine Korrelation zwischen der einflusskorrigierten Signalintensität und der Konzentration der Zielkomponente gewonnen werden (Kapitel 5.4.2). Prinzipiell kann diese Korrelation über drei mögliche Bezugspunkte oder Standardproben (Proben definierter Konzentration und bestimmter Signalintensität) erfolgen:

1. Eine Kalibrierung der Signalintensität mit Proben bekannter Konzentration
2. Eine Messung einer Probe bekannter Konzentration unmittelbar vor / nach der Konzentrationsmessung (indirekte Relativmessung)
3. Eine parallele Messung zweier Proben jeweils bekannter und zu bestimmender Konzentration (direkte Relativmessung)

Die Konzentrationsbestimmung mittels einer Kalibrierung hat den Vorteil, dass danach beliebige weitere Proben bestimmt werden können, ohne erneut mit einem Standard messen zu müssen. Voraussetzung dafür sind aber eine repräsentative Standardprobe und ein zeitstabiles NMR-Signal.

Im Gegensatz zur Kalibrierung ist bei der indirekten Relativmessung von einer einmaligen Einpunkt-Kalibrierung auszugehen, welche vor und / oder nach jeder Konzentrationsmessung durch eine repräsentative Standardprobe erfolgt. Die dritte Verfahrensweise ist eine gleichzeitige Messung einer Probe bekannter und einer Probe unbekannter Konzentration in demselben Messvolumen. Dies führt unweigerlich zu einer Verkleinerung des Messvolumens und beschränkt somit die Wahl der Proben. Erst durch Verwendung eines größeren Probenkopf könnte dieses Problem umgangen werden, allerdings auf Kosten des Auflösungsvermögens und der  $B_1$ -Feldhomogenität. Aus den genannten Gründen wurde zunächst die Konzentrationsbestimmung mittels der Kalibrierung angestrebt. Als Alternative wurden noch die direkten Relativmessungen mit Hilfe einer flüssigen Standardprobe durchgeführt.

## 5.4.1 Untersuchung der Einflussgrößen auf die Signalintensität

### 5.4.1.1 Identifikation der Einflussgrößen

Im Folgenden sollen kurz die identifizierten Einflussgrößen einer MSME-Messung, ihr Einfluss auf die Signalintensität und die Art der Kompensation bzw. Quantifikation vorgestellt werden. Zur übersichtlichen Einteilung der Parameter wurde der Ablauf einer NMR-Messung, wie er in Kapitel 4 dargestellt wurde, herangezogen. Diese Betrachtungsweise vereinfachte die systematische Suche nach Einflussgrößen auf das Messsignal. Der Ablauf einer Messung ist schematisch in Abb. 5.18 dargestellt. Bedingt durch diesen Ablauf führen die Vor- und die Messeinstellungen, aber auch die Messauswertung zu einer direkten bzw. indirekten Beeinflussung des gemessenen Signals.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Voreinstellungen, wie z. B. die Abstimmung der Impedanzen des Schwingkreises (Tune / Match), die Magnetfeldhomogenität, die Signalverstärkung (Receiver Gain) aber auch die eingestellte Pulsweite für einen  $90^\circ$ - bzw.  $180^\circ$ -Puls die Signalintensität beeinflussen können.

Die Messeinstellungen der MSME-Pulssequenz hingegen wirken sich maßgeblich auf die erhaltene Signalintensität aus. Die MSME-Pulssequenz, wie in Kapitel 3 erläutert, weist als Spin-Echo-Sequenz eine inhärente  $T_2$ -Gewichtung des Messsignals auf. Eine verkürzte Wiederholzeit  $T_R$  führt dabei - wie bei allen Messsequenzen - zu einer so genannten Sättigung des Messsignals, d. h. einer Verringerung der Signalintensität aufgrund der  $T_1$ -Relaxation. Da es sich um eine orts aufgelöste Pulssequenz handelt, sind gepulste Magnetfeldgradienten in Form von Phasen- und Lesegradien notwendig, die durch eine zusätzlichen Dephasierung des Signals zu einem Signalverlust führen. Die beschriebenen Einflussgrößen wurden anhand eines MSME-Echozuges überprüft und ihr Einfluss quantitativ bestimmt.

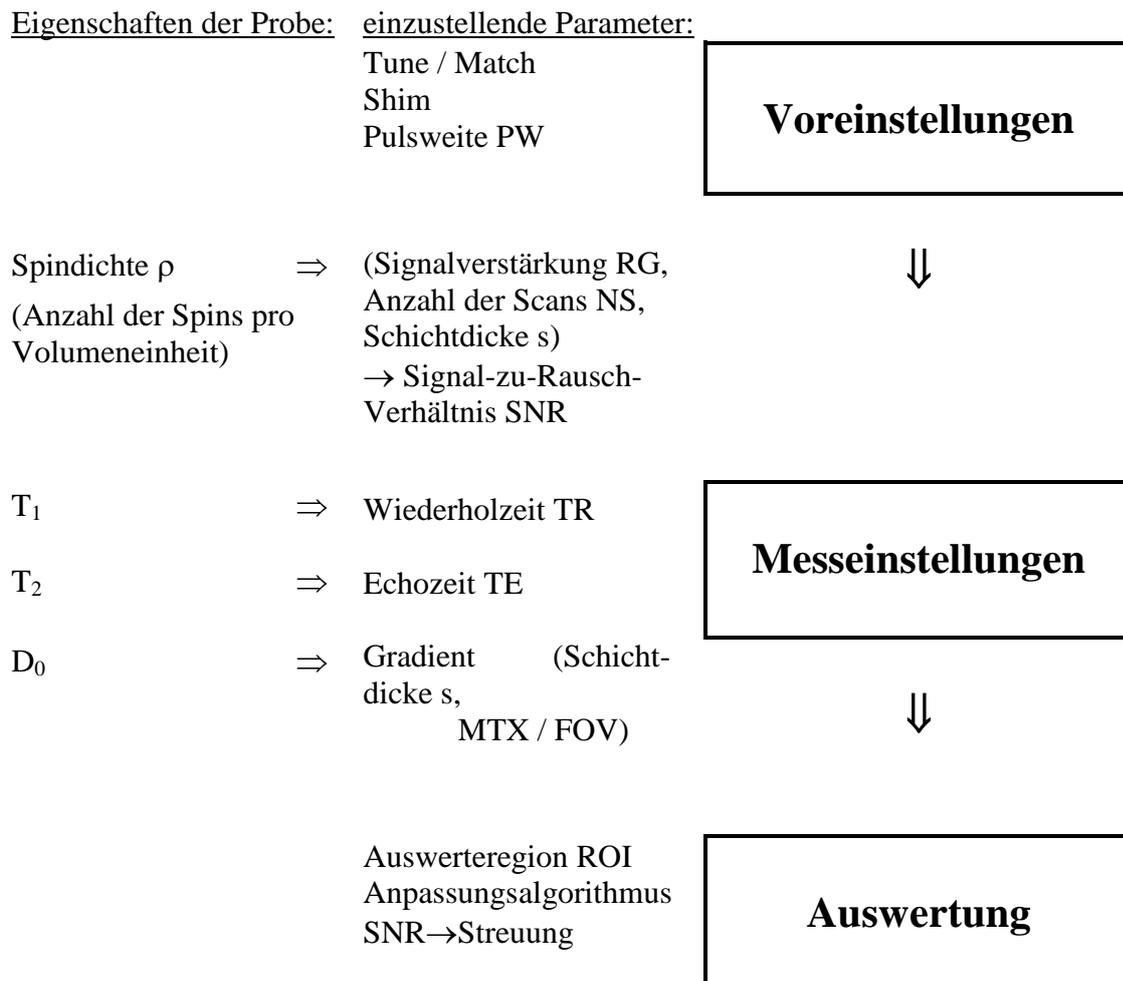


Abb. 5.18: Tabelle der Einflussgrößen einer MSME-Messung

In der an die Messung anschließenden Bildauswertung können insbesondere die Wahl der Auswerteregion (ROI) und des Anpassungsalgorithmus ausschlaggebend für ein reproduzierbares und belastbares Messsignal sein. Die Auswerteregion wurde so groß wie möglich gewählt, um in Kombination mit der Anzahl der Scans (NS) ein gemitteltes und vom Rauschen wenig beeinflusstes Ergebnis zu erzielen. Eine Beeinflussung des Auswertalgorithmus konnte nicht direkt nachgewiesen werden. Im Folgenden wurde auf eine nicht-lineare Kurvenanpassung zurückgegriffen.

#### 5.4.1.2 Voreinstellungen

Vor jeder Messung ist die Impedanz des Resonanzschwingkreises mit Hilfe der Tune- und Match-Drehkondensatoren an die Systemimpedanz anzupassen. Eine deutlich sub-optimal justierte Schwingkreisabstimmung hat selbstverständlich einen negativen Einfluss auf die später gemessene Signalintensität einer Standardprobe. Doch innerhalb der Bandbreite der Schwankungen, die üblicherweise bei einer Abstimmung des Schwingkreises auftreten können, ergeben sich in den untersuchten Fällen keine signifikanten Abweichungen in der Signalintensität der gemessenen Probe.

Ähnlich verhält es sich mit der über die Shim-Spulen vor einer jeden Messung optimierten Magnetfeldhomogenität im Messvolumen. Über die Regulierung der Ströme zu den einzelnen Shimspulen lässt sich mit Hilfe von 15 einzustellenden Parametern die Magnetfeldhomogenität verbessern. Durch die Vielzahl der anzupassenden Parameter ist in einem vertretbaren zeitlichen Rahmen nur eine Verbesserung zu einem lokalen Optimum hin möglich. Zwar führt eine absichtlich herbeigeführte schlechte Magnetfeldhomogenität zu einem deutlich verbreiterten Signalpeak, doch konnten keine direkt negativen Auswirkungen auf die gemessene Signalintensität der Proben festgestellt werden. Innerhalb vertretbarer Abweichungen in der Magnetfeldhomogenität (lokales Optimum) kann dies auf andere Messungen übertragen werden. Erst bei stark inhomogenen (nicht angepassten) Magnetfeldern zeigte sich eine Aufspaltung der Resonanz, die die Auswertung nicht mehr möglich machte.

Ein signifikanter Einfluss der Sendefrequenz auf die gemessene Signalintensität wurde durch ein Optimieren der Sendefrequenz vor jeder Messung von vornherein ausgeschlossen. Doch ist auch beim Einstellen der Sendefrequenz ein ähnliches Verhalten wie bei der Abstimmung der Resonanzkreise (Tune und Match) zu erwarten.

Die Optimierung der Anregungspulslänge bzw. -Stärke ist eine vom Probenkopf und der Probe abhängige Voreinstellung, die suboptimal eingestellt zu einer verminderten Signalintensität führen kann [50]. Aus diesem Grund wurde für jeden Probentyp die optimale Pulslänge für XWin-NMR Messungen mit Hilfe der Routine *popt* (auf eine Genauigkeit von  $\pm 10\%$ ) bestimmt. In der ParaVision-Software müssen die Pulshöhen über die Routine *RF Gain* oder manuell vor jeder Messung optimiert werden.

#### 5.4.1.3 Vor- bzw. Messeinstellungen

In einem weiteren Schritt der Voreinstellungen muss die Verstärkung des Vorverstärkers, die so genannte *Receiver Gain* RG, der Probe angepasst werden. Da jede Probe über eine unterschiedliche Spindichte verfügen kann, ist so auszuschließen, dass der Vorverstärker über- bzw. untersteuert wird. Allerdings wird dabei nur das Signal der Gesamtprobe innerhalb der spektralen Bandbreite optimiert, sodass bei der Wahl von Standardproben auf eine vergleichbare Spindichte zu achten ist. Durch die Konstruktion des elektronischen Bauteils führt eine Abweichung von dem linearen Arbeitsbereich (Über- oder Untersteuerung) zu einer falschen Signalintensität in der anschließenden Messung. Die Ergebnisse der gemessenen Signalintensität mit veränderter *Receiver Gain* RG sind in Abb. 5.19 dargestellt.

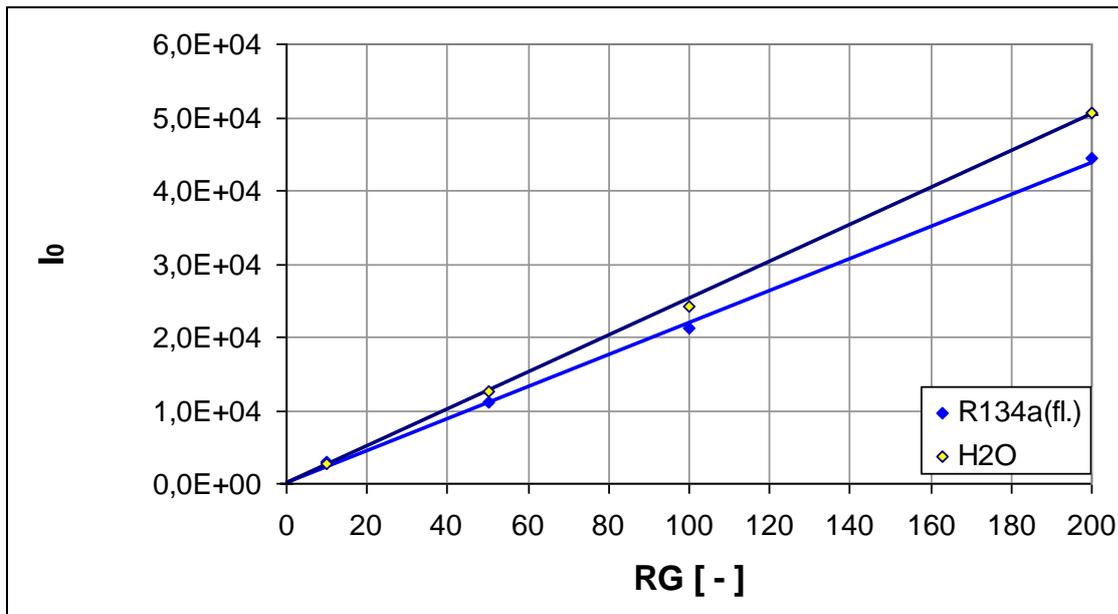


Abb. 5.19: Einfluss der eingestellten Vorverstärkung (Receiver Gain RG) auf die  $T_2$ -korrigierte Signalintensität  $I_0$ , ( $^1\text{H}$ -Messung: MSME-Echozug; FOV = 10 mm<sup>2</sup>; MTX = 32 \* 32; Schicht: 8 mm; NS = 16; RG = 1000; TE = 40 ms; NE=32; TR = 17 s; SWH = 100 kHz)

Allerdings zeigt sich in Abb. 5.19 bereits ein sichtbarer Unterschied zwischen den Steigungen der Geraden für R134a<sub>(fl.)</sub> bzw. einer verdünnten Wasserprobe und der reinen Wasserprobe. Dieser ist vermutlich auf einen Temperatureinfluss auf den Vorverstärker zurückzuführen, da alle drei Messreihen zu unterschiedlichen Zeitpunkten unter unterschiedlichen Bedingungen im Raumklima ausgeführt wurden. Folglich ist eine Langzeitstabilität des Messsignals in Frage zu stellen, sodass die Messung der Proben unbekannter Konzentration und der Standardprobe unmittelbar oder sogar gleichzeitig erfolgen muss. Aufgrund der linearen Beziehung zwischen der Verstärkungsrate RG und der Signalintensität können Messungen mit unterschiedlichen Verstärkungen miteinander verglichen werden, indem die gewonnenen Signalintensitäten auf einen RG-Bezugswert umgerechnet werden. Dies ist dabei unabhängig von der Anpassung der *Reco Mapslope*. Da die Anzahl der Akkumulationen NS einer Messung ebenfalls zu einer proportionalen Zunahme der Signalintensität führt, wurde auch hier eine Umrechnung auf den Bezugswert (NS = 1) vorgenommen.

Der letzte mit der Spindichte  $\rho$  zusammenhängende Parameter ist bei konstanter Auflösung (FOV / MTX) (und einem zylindrischen Probenröhrchen) die Schichtdicke  $s$ , die ebenfalls über einen weiten Bereich hin bis zu einer kritischen Schichtdicke einen proportionalen Einfluss auf die Signalintensität aufweist (siehe Anhang 6). Die kritische Schichtdicke ist dabei von der Größe des homogenen  $B_1$ -Feldes des Probenkopfes abhängig. Bei dem verwendeten  $^1\text{H}$ -PK15-Probenkopf kann bis zu einer kritischen Schichtdicke von etwa 8 mm von einem linearen Zusammenhang zwischen Signalintensität  $I_0$  und der Schichtdicke  $s$  ausgegangen werden.

#### 5.4.1.4 Longitudinale Relaxation

Jede Komponente einer Probe weist entsprechend ihres Zustandes und ihrer Beweglichkeit aufgrund ihrer Korrelationszeit  $\tau_c$  eine ihr eigene dem  $B_0$ -Feld charakteristische  $T_1$ - und auch  $T_2$ -Relaxationszeit auf, schematisch in Abb. 3.2 dargestellt. Diese Relaxationsprozesse können nicht vermieden werden. Der Einfluss der longitudinalen Relaxation, also der  $T_1$ -Zeit, auf die gemessene Signalintensität lässt sich relativ leicht minimieren oder gar ganz kompensieren, indem die Wartezeit TR zwischen zwei Akkumulationen (bzw. Experimenten) deutlich länger als das 3- bis 5-Fache der bestimmten  $T_1$ -Zeit gewählt wird.

Sollten sich ausreichend lange Wiederholzeiten aus Zeitgründen nicht realisieren lassen, so kann man mit Hilfe so genannter *Dummy Scans* DS das Messsignal trotz der kurzen Wiederholzeit in einen (reproduzierbaren) Beharrungszustand bringen. *Dummy Scans* sind dem Experiment vorangehende Pulsfolgen ohne das Messsignal aufzuzeichnen. Erst unter diesen Umständen ist dann eine quantitative Erfassung des Einflusses der  $T_1$ -Relaxation auf das Messsignal zu bestimmen, so dass bei eingestelltem TR der Signalabfall in späteren Experimenten berechnet werden kann. Das Vorgehen ist analog zu der Bestimmung des Einflusses der  $T_2$ -Relaxation auf das Messsignal und dessen rechnerische Kompensation.

#### 5.4.1.5 Transversale Relaxation

Wie in Kapitel 3 dargelegt ist in der MSME-Pulssequenz (wie in jeder Spinecho-Pulssequenz) der Einfluss der transversalen Relaxation auf das Messsignal unvermeidbar. Aus diesem Grund ist die Signalamplitude eine Funktion der verwendeten Echozeit  $T_E$  und der für die Probe (bei gegebener Magnetfeldstärke  $B_0$ ) charakteristischen  $T_2$ -Zeit. Die charakteristische  $T_2$ -Zeit kann dabei mit der Temperatur und damit der Beweglichkeit der Moleküle variieren.

Bei Verwendung einer erweiterten MSME-Pulssequenz mit einer einmaligen Anregung der Spins mit einem  $90^\circ$ -Puls und mehrfacher Refokussierung ( $180^\circ$ -Pulse) und wiederholter Aufnahme des Signals durch einen Lesegradienten zwischen den Refokussierungspulsen ergibt sich eine Abfolge von Echos, die unter dem Einfluss der transversalen Relaxation von Mal zu Mal weiter dephasieren. Man spricht in diesem Zusammenhang von einem Echozug mit abnehmender Echoamplitude. Die Zeitintervalle zwischen zwei Echos entsprechen dabei der in den Messeinstellungen vorgesehenen Echozeit  $T_E$  und kann bis auf die minimalen Echozeit  $T_{E\min}$  verringert werden. Die minimale Echozeit ist abhängig von der gewählten Pulssequenz und den getroffenen Einstellungen (wie z. B. der Auflösung). Der Signalabfall eines Echozuges ist beispielhaft in Abb. 5.20 dargestellt.

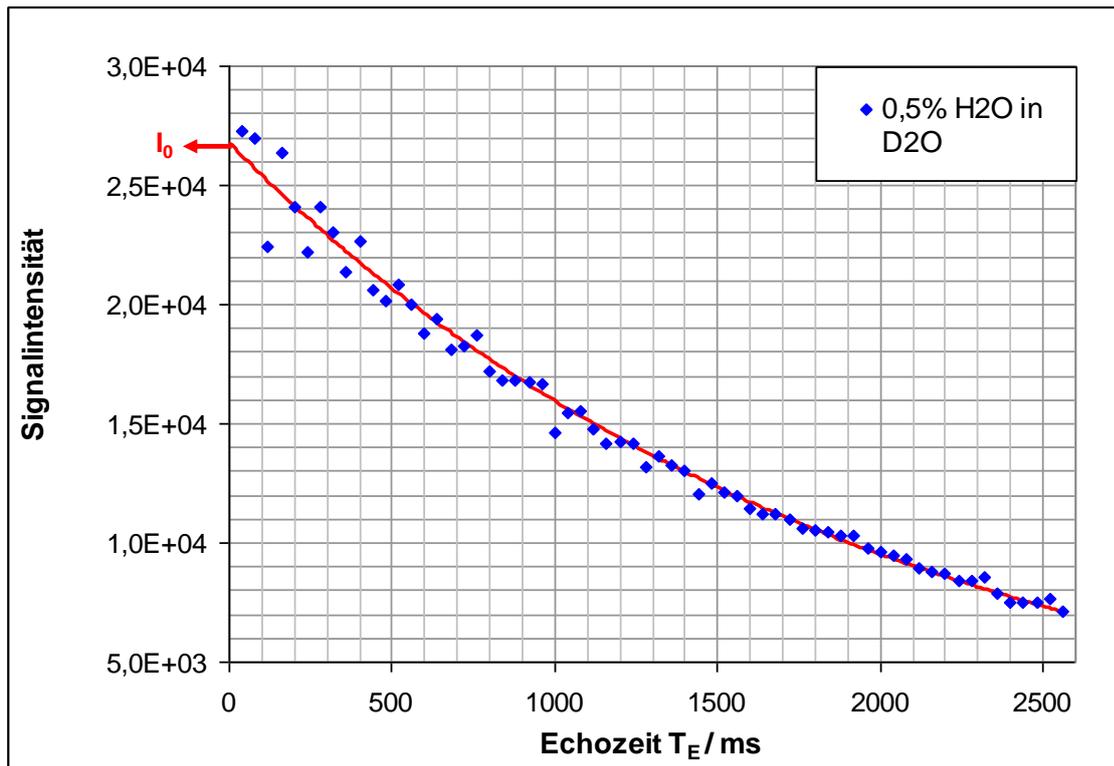


Abb. 5.20: Abnahme der Signalintensität innerhalb eines Echozuges, mit angepasster  $T_2$ -Funktion zur Kompensation des Signalverlusts, Probe 0,5%  $H_2O$  in  $D_2O$  verdünnt  
 ( $^1H$ -Messung: MSME-Echozug; FOV = 10 mm<sup>2</sup>; MTX = 32 \* 32; Schicht: 8 mm; NS = 16; RG = 1000; TE = 40 ms; NE=64; TR = 64 s; SWH = 100 kHz)

Aus Abb. 5.20 ist zu erkennen, dass der Signalabfall bei einer kleinen Echozeit noch recht gering ist und erst mit längeren Echozeiten zunimmt. Diesen Umstand macht sich u. a. Tong et al. zunutze, um Konzentrationen von Metaboliten im Gehirn bestimmen zu können. Der Einfluss der transversalen Relaxation wird dabei aufgrund der kurzen realisierten Echozeiten  $T_E$  minimiert und als Messfehler in der Konzentrationsbestimmung berücksichtigt [48]. Dieser Ansatz ist im Falle der sorbierten HFKW so nicht anwendbar, da es sich hier um im Vergleich zur realisierenden minimale Echozeit schnell relaxierenden Komponenten handelt.

In dieser Arbeit wurde daher auf einen weiter reichenden Ansatz, wie er z. B. von Christiansen et al. verwendet wurde [49], zurückgegriffen. Dieser setzt die Kenntnis der genauen  $T_2$ -Zeit der zu bestimmenden Komponente voraus, sodass der Signalabfall aufgrund der transversalen Relaxation rechnerisch korrigiert werden kann. Bei den von Christiansen untersuchten Proben wurde die  $T_2$ -Zeit sowohl der bestimmten Komponente (Metabolite) als auch der Referenz (interzelluläres Wasser) als ortsunabhängig angesehen. Ein Umstand der in einer geometrisch komplexen Probe oder bei menschlichem Gewebe nur in sehr engen Bereichen zutreffend sein dürfte. Aus diesem Grund wurde für alle in dieser Arbeit bestimmten Konzentrationen der Signalzerfall  $I(t)/I(t=0)$  mit der Zeit  $t$  aufgrund der transversalen Relaxation ( $T_2$ ) in einer bestimmten Region der Probe (ROI) über einen MSME-Echozug bestimmt. Die Kompensation des Einflusses geschah dabei mit Hilfe einer Anpassungsfunktion (Gl. 5.10):

$$I(t) = I(t = 0) \cdot e^{-t/T_2} \quad (5.10)$$

Extrapoliert man die gewonnene Kurve auf den Zustand zum Zeitpunkt  $t = 0$ , so erhält man eine von der  $T_2$ -Relaxation unabhängige Signalintensität. Diese wurde zur Bestimmung der Konzentrationen herangezogen. Allerdings zeigte sie sich dabei in Parameterstudien maßgeblich von der Streuung der Messpunkte, insbesondere bei kurzen Echozeiten beeinflusst (siehe Anhang 7). Die Genauigkeit der Messung kann zwar über die Anzahl der Akkumulationen beeinflusst werden, jedoch zeigte sich ab einer der Probe charakteristischen Anzahl von Akkumulationen kaum eine Änderung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses und damit der Streuung der Messpunkte (siehe Anhang 8). Aus diesem Grund ist der Messfehler aufgrund der Streuung der Messpunkte insbesondere bei kurzen Echozeiten unvermeidbar. Es zeigt sich jedoch, dass bei einer linearen Kurvenanpassung der logarithmierten Messdaten in einem engen Bereich der  $T_2$ -Zeiten die bestimmten Signalintensitäten  $I_0$  einen reproduzierbaren Messfehler in Abhängigkeit der Streuung der Messwerte (und somit des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses) aufweisen (siehe Anhang 9). Dazu wurden Simulationen auf Basis berechneter Daten eines durch  $T_2$ -Relaxation hervorgerufenen Signalabfalls durchgeführt. Die Berechnungen wurden für  $T_2$ -Werte von 2, 4, 8, 16, 32, 500 und 1000 ms durchgeführt, dabei wurden jeweils 64 Abtastwerte mit  $T_E = 0,1 T_2$  herangezogen. Den berechneten Punkten wurde anhand einer Zufallsfunktion in MS-Excel ein Rauschen überlagert mit einer maximalen relativen Streuung von 5, 10 bzw. 20 %. Die erhaltenen simulierten Punkte wurden anschließend über eine monoexponentielle Anpassungsfunktion (vgl. Simulation in Anhang 7) ausgewertet. Aus der Anpassungsfunktion wurde die Intensität  $I_0$  bestimmt. Die Simulation wurde insgesamt 10mal durchgeführt. Die Mittelwerte der betragsmäßigen Abweichungen der ermittelten  $I_0$ -Werte von denen der ursprünglichen Funktion werden als relativer Fehler aufgetragen. Die oben gewonnen Punkte einer Reihe wurden parallel logarithmiert und mit einer linearen Anpassungsfunktion ausgewertet. Die Mittelwerte der gewonnenen relativen Abweichungen wurden ebenfalls ermittelt. Es zeigt sich bei der letzteren Auswertungsvariante eine deutlich engere Verteilung der relativen Fehler. Diese lassen sich ebenfalls mit einer Ausgleichsgeraden (relativer Fehler über Streuung der „Messpunkte“) gut beschreiben, sodass eine Vorhersage des Bestimmungsfehlers von  $I_0$  bei bekannter Streuung (entspricht SNR) der Messung innerhalb einer Genauigkeit von 2 % (doppelte durchschnittliche Standardabweichung der relativen Fehler) möglich ist.

Erst so kann der Einfluss des Signalrauschen zuverlässig kompensiert werden.

Allgemein können dabei systematische Fehler nicht kompensiert werden. So ist in allen MSME-Echozügen bei kurzen eingestellten Echozeiten ein deutlicher Abfall der Signalintensität des jeweils ersten, dritten und fünften Echos zu beobachten. Prinzipiell ist eine höhere Streuung der Signalintensitäten bei kurzen Echozeiten zu erwarten. Dies gilt insbesondere, da aufgrund der Auflösung ( $470\mu\text{m}^2$ ) sich ein ungünstiges Verhältnis der Pulslängen zu den Wartezeiten der MSME-Sequenz einstellt. Generell werden möglichst kurze Pulse in einer Sequenz angestrebt, sodass die Dephasierung während der angelegten Pulse vernachlässigt werden kann (near-pulse approximation). Die auffällige Wiederholung des Effektes mit den jeweils ersten ungeraden Echos lässt auf ein Problem in den Einstellungen der MSME-Sequenz schließen. So führen unperfekte und nicht optimierte Refokussierungspulse ( $180^\circ$ -Pulse) zu einem ähnlichen Signalabfall

innerhalb eines Echozuges [55]. Um diese Störquelle zuverlässig ausschließen zu können, ist eine Optimierung der Anregungs- wie Refokussierungspulse für jede untersuchte Probe im Bereich von wenigen Nanosekunden vorzunehmen. Neben dem erhöhten zeitlichen Aufwand, stößt diese Vorgehensweise auch an die Grenzen des Messgeräts, da nur Pulsweiten bis auf  $10^{-1}$   $\mu\text{s}$  bei üblich realisierbaren Signal-zu-Rausch-Verhältnissen zuverlässig einstellbar sind.

Nachteilig auf die Bestimmung des Signalabfalls aufgrund von  $T_2$  wirkt sich auch die limitierte Anzahl von Messpunkte gerade im Bereich des stärksten Signalabfalls aus. Die Vorgabe der Echozeit  $T_E$  bedingt auch die Intervalllänge des Echozuges, sodass die minimale Echozeit  $T_{E\text{ min}}$  die Anzahl von Messpunkten im Bereich des stärksten Signalabfalls limitiert. Dies ist allerdings bei vergleichsweise kurzen  $T_2$ -Zeiten, wie im Fall der flüssigen und absorbierten HFKW, nicht ausreichend. Greift man statt des Echozuges hingegen auf einzelne MSME-Messungen mit variierter Echozeit zurück und setzt diese zu einer Signalabfallskurve zusammen, ergeben sich Probleme, da das NMR-Messsignal nicht über mehrere Messungen hinweg stabil bleibt. Eine mögliche Erklärung kann dabei – wie oben bereits erwähnt – in der Temperaturabhängigkeit der Verstärkungsrate  $RG$  liegen.

#### 5.4.1.6 Dephasierung aufgrund der Gradientenpulse

Gepulste Gradienten sind Teil einer jeden MSME-Pulssequenz und als solche nicht vermeidbar. Jeder unkompenzierte Gradientenpuls führt dabei zu einem Verlust an Signalkohärenz aufgrund von Dephasierung, sofern diese nicht durch einen Kompensationspuls rückgängig gemacht wurde. Es sollte sich idealer Weise die aufakkumulierte Wirkung der dephasierenden Gradienten mit der der rephasierenden Gradienten nach dem Refokussierungspuls aufheben.

Der Signalverlust durch Gradientendephasierung lässt sich nicht wie der Einfluss von anderen Einflussgrößen (z. B. Anzahl der Scans etc) auf einen Bezugswert zurückführen und ist auch nicht kompensierbar, wie z. B. der  $T_1$ -Einfluss. Auch ist eine Rückextrapolation wie bei dem  $T_2$ -Signalverlust nicht möglich, sondern es bleibt lediglich die Option, den Signalverlust aufgrund der Dephasierung rechnerisch zu bestimmen und die gemessene Signalintensität auf einen hypothetischen Zustand zu korrigieren. Die um die Gradientendephasierung korrigierte Signalintensität wurde zur Konzentrationsbestimmung herangezogen.

Unter der Annahme vernachlässigbar kurzer Gradientenpulse im Vergleich zu den Wartezeiten der Pulssequenz und unter der Annahme, dass die Gesamtzahl der Spins in der PGSE-Sequenz gleich dephasiert wie die einzelnen Spinpakete in der MSME-Sequenz, wurde der Signalverlust durch nichtkompenzierte Gradientenpulse entsprechend Gl. 3.32 berechnet. Auf der Basis dieser Beziehung wurde der Signalabfall innerhalb eines MSME-Echozuges mit der Pulsfolge  $90^\circ$ - $180^\circ$ - $180^\circ$  etc. berechnet. Dazu wurde die dephasierende Wirkung jedes einzelnen Pulses zwischen dem  $90^\circ$ - und  $180^\circ$ -Puls bzw. zwischen zwei  $180^\circ$ -Pulsen berechnet und für diesen Abschnitt aufakkumuliert. Die sich daraus ergebende Kurve des Signalabfalls mit gleichzeitig transversaler Relaxation während eines Echozuges ist exemplarisch in Abb. 5.21 dargestellt. Die zur Berechnung notwendigen Pulsdauern und Wartezeiten der verwendeten MSME-Sequenz mussten anhand der *m\_msme.ppg*- und der *acqp*-Datei gewonnen und der Berechnung in MS Excel zur Verfügung gestellt werden.

Allgemein zeigten die Berechnungen nur einen geringen Einfluss der Gradienten auf den Signalabfall innerhalb des Echozuges, der allerdings bei höherer örtlicher Auflösung der Messung (damit verbunden stärkere Phasen- bzw. längere Lesegradienten), kleinerer Schichtdicke (größerer Schichtselektionsgradient) und längeren Echozeiten zunahm. Dabei spielte insbesondere die Diffusion in der Probe eine herausragende Rolle, so dass sich bei einer beispielhaften Rechnung von R134a<sub>(fl.)</sub> eine maximale Signalabschwächung  $I / I_0$  von 15 % ergab. Dies zeigt eine mögliche Erklärung der auftretenden Abweichungen der gemessenen von den theoretischen Signalintensitäten (siehe Kapitel 5.4.2.1). Allerdings ergaben sich bei den Messungen von R134a absorbiert in FPM- bzw. EPDM-Werkstoffen fast keine Abweichungen mit dem oder ohne den korrigierten Gradienteneinfluss, da die Diffusionskoeffizienten  $D$  der absorbierten HFKW um den Faktor 10 und mehr unter der freien Flüssigkeit liegt. Generell kann davon ausgegangen werden, dass der Einfluss mit abnehmendem Diffusionskoeffizienten vernachlässigt werden kann.

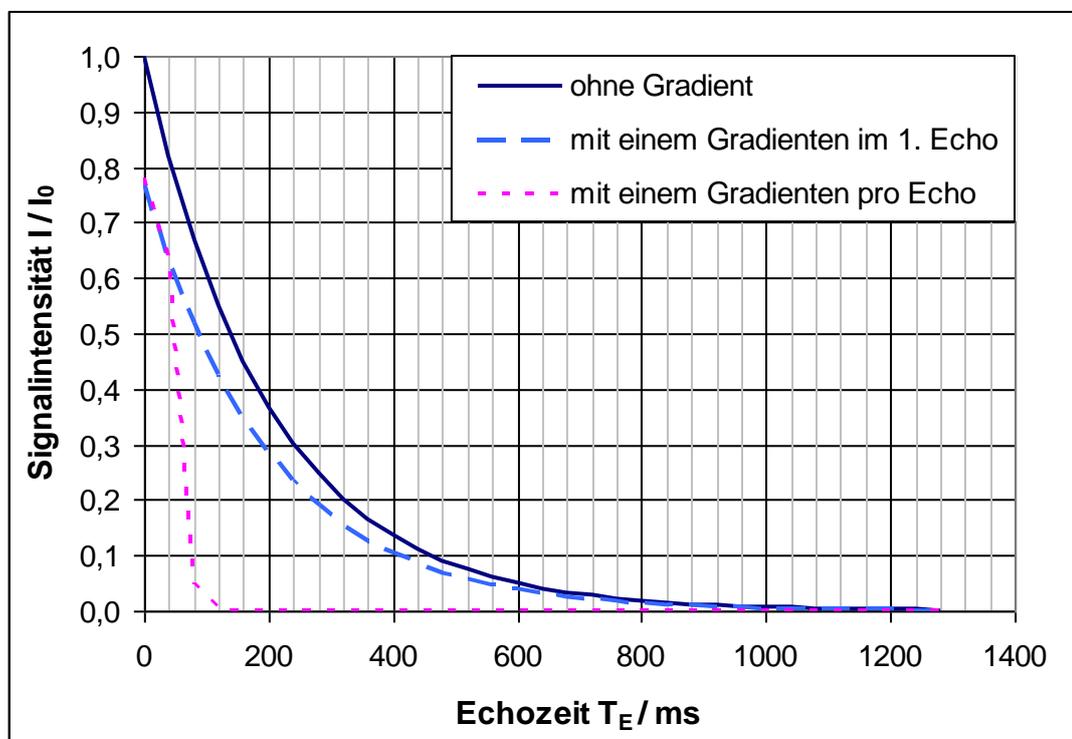


Abb. 5.21: Beispielhafter simulierter Signalverlust durch dephasierende Magnetfeldgradienten, die nicht innerhalb der MSME-Sequenz kompensiert werden:  
 ohne Gradienteneinfluss, mit einem Gradienten im ersten Echo und in jedem Echo des Echozuges  
 ( $TE = 40\text{ms}$ ,  $\Delta = 20\text{ms}$ ,  $d = 1\text{ms}$ ,  $D = 2,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )

Im Folgenden soll kurz nochmals das Vorgehen zur Bestimmung und Korrektur der Signalintensität für die späteren Konzentrationsmessungen zusammengefasst werden: Die Voreinstellungen (wie die Optimierung des Schwingkreises und der Magnetfeldhomogenität, Einstellung der Resonanzfrequenz) zeigten sich ohne größeren Einfluss – sofern eine ausreichende Anpassung / Optimierung vorgenommen wurde. Daher wurden wie bei jeder NMR-Messung im Vorhinein die Voreinstellungen angepasst. Vor

jeder Messreihe wurden ebenfalls die Anregungspulslängen (für XWin-NMR Messungen) und die Anregungspulsstärken für ParaVision-Messung (z. B. MSME-Messungen) auf eine Genauigkeit von etwa 5% optimiert.

Auch die Vorverstärkung des Signals wurde so eingestellt, dass es zu keiner Über- bzw. Untersteuerung des Signals kommt, sodass eine lineare Skalierung der gemessenen Signalintensität auf einen Bezugswert ( $RG = 100$ ) vorgenommen werden konnte. Die Anzahl der Scans pro Messung ( $NS$ ) erlaubt ebenfalls eine lineare Skalierung der gemessenen Signalintensität, sodass die Werte auf einen Wert von  $NS = 1$  bezogen werden konnten. Vernachlässigt man die Wirkung der Schichtgradienten auf die Signalintensität, so kann die gemessene Signalintensität ebenfalls linear skaliert werden (Bezugswert: 1 mm). Die Messungen erfolgten bei Flüssigkeitsproben i. a. mit einer Schichtdicke von 5 mm bei Polymerproben im gebogenen Zustand (Kapitel 5.5) mit einer Schichtdicke von 1 mm.

Eine Kompensation des  $T_1$ -Einflusses war in den folgenden Messungen nicht erforderlich, da mit einer Repetitionszeit  $T_R$  größer dem Fünffachen der  $T_1$ -Zeit der zu bestimmenden Komponente gemessen wurde. Es kam so zu einer vollständigen Relaxation der Spins zwischen zwei Scans.

Zur Kompensation des  $T_2$ -Einflusses auf die Signalintensität wurden an allen Proben Messungen mit einem oben beschriebenen Echozug durchgeführt, sodass eine Rückextrapolation auf die  $T_2$ -freie Intensität  $I_0$  möglich war. Diese wurde im Anschluss zur Konzentrationsbestimmung benutzt. Da der Einfluss der Gradienten ebenfalls nicht vermieden werden konnte, wurde die Gradientenwirkung berechnet und dann der  $T_2$ -freie, auf die Bezugswerte ( $NS = 1$ ;  $RG = 100$ ,  $r = 5$  mm) umgerechnete Intensitätswert  $I_0^{\text{kor}}$  entsprechend korrigiert, so dass die so erhaltene Signalintensität unabhängig von den Messeinstellungen und untereinander vergleichbar ist. Erst auf Basis dieser Werte kann eine Konzentrationsbestimmung anhand von Standardproben erfolgen.

## 5.4.2 Konzentrationsbestimmung

### 5.4.2.1 Konzentrationsbestimmung von Flüssigkeitsproben mit einer Kalibrierung

Wie anfangs des Kapitels erwähnt soll das Messsignal einer zu bestimmenden Konzentration einer homogenen Probe, dem Messsignal einer oder mehrerer Proben bekannter Konzentration ins Verhältnis gesetzt werden, um so die unbekannt Konzentration bestimmen zu können. Dazu wird das jeweilige Messsignal von den Einflüssen der Dephasierung durch Gradienten, der transversalen und der longitudinalen Relaxation bereinigt. Weiterhin wird wie oben erwähnt der Einfluss der von Spindichte tangierten Parameter auf einen Bezugszustand normiert. Um die notwendige lineare Beziehung der gemessenen Signalintensität mit der Konzentration beweisen zu können, wurde über eine Verdünnung von  $H_2O$ -Proben mit wasserfreiem und in der  $^1H$ -Messung nicht bestimmbar deuteriertem Wasser  $D_2O$  eine Reihe von Proben bekannter Konzentration hergestellt. Deren Signalintensität wurde mittels MSME-Messungen bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 5.22 über der Wasserkonzentration dargestellt. Es zeigt sich ein linearer Verlauf der Signalintensität mit steigender Konzentration über den gesamten bestimmten Konzentrationsbereich. Diese Daten dienen weiterhin als Kalibrierungsgerade für die Bestimmung der Signalintensitäten der flüssigen HFKW-Proben. Deren Konzentration / Flüssigkeitsdichte ist über eine Zustandsgleichung für die gemessene Temperatur bekannt [34], soll jedoch reproduziert werden. Die gemesse-

nen und die korrigierten Signalintensitäten  $I_0^{\text{kor}}$  zeigen trotz der Korrektur des Gradienteneinflusses eine Streuung der Messwerte um beinahe 10% der erwarteten Konzentration. Selbst legte man eine Abweichung der Proben temperatur von 1 – 2 K zugrunde, ergäbe sich immer noch eine kleinere Änderung der Flüssigkeitsdichte und somit der Spindichte. Folglich ist von mindestens einer weiteren Einflussgröße auszugehen. Neben einem möglichen Fehler bei der Herstellung der deuterierten Proben ist durch die Streuung der Messwerte ein und der selben Probe auf eine weitere sich ändernde Fehlerquelle zu schließen. Da die Messreihen der Wasser- und der einzelnen HFKW-Proben zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten mit unterschiedlichen Raumbedingungen aufgenommen wurde, ist es wahrscheinlich, dass zu den beiden Zeitpunkten unterschiedliche Temperaturen am Vor- bzw. Hauptverstärker herrschten. Diese konnte allerdings nicht zuverlässig gemessen werden. Wie in Kapitel 5.4.1.1 erwähnt ist von einer deutlichen Temperaturbeeinflussung des Vorverstärkers auszugehen, sodass dies die Streuung der Signalintensitäten mit erklären kann. Eine systematische Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Vorverstärkung konnte in Ermangelung einer Raumklimatisierung nicht durchgeführt werden ist aber unbedingt erforderlich für eine Kalibrierung.

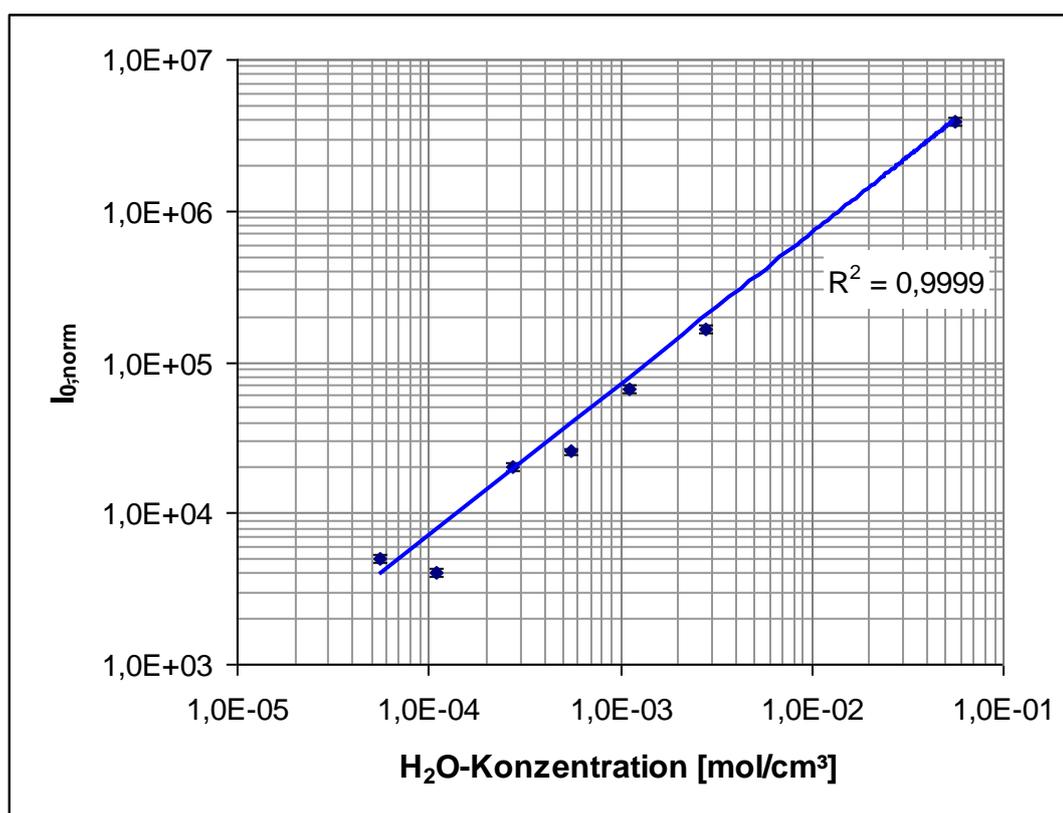


Abb. 5.22: Signalintensität  $I_0$  / Konzentration-Kalibriergerade mit Hilfe von  $H_2O$  /  $D_2O$ -Proben normiert auf eine Schichtdicke von 1 mm,  $RG = 10000$   
 ( $^1H$ -Messung: MSME-Echozug;  $FOV = 10 \text{ mm}^2$ ;  $MTX = 32 * 32$ ;  
 Schicht: 8 mm;  $NS = 16 .. 32$ ;  $RG = 100 .. 10000$ ;  $TE = 40 \text{ ms}$ ;  $NE = 64$ ;  
 $TR = 10 .. 64 \text{ s}$ ;  $SWH = 100 \text{ kHz}$ )

#### 5.4.2.2 Konzentrationsbestimmung von Flüssigkeitsproben mit Relativmessungen

Um den Einfluss der Raumtemperatur indirekt zu bestätigen, wurden anstelle der zeitlich versetzten Messungen auf der Basis der Kalibrierung direkte Relativmessungen durchgeführt. Dazu wurden gleichzeitig eine Wasserprobe und eine Probe mit R134a<sub>(fl.)</sub> gemessen und deren bereinigte Signalintensitäten  $I_0$  miteinander ins Verhältnis gesetzt. Es ergab sich eine Konzentration von  $112 \pm 5 \text{ mmol cm}^{-3}$  im Gegensatz zur erwarteten Spindichte von  $110 \text{ mmol cm}^{-3}$ . Eine deutlich kleinere Abweichung als mit der Kalibrierung bestimmbar. Aus diesem Grund wurde für die Bestimmung der Konzentration von R134a in FPM bzw. EPDM auf Relativmessungen zurückgegriffen.

#### 5.4.2.3 Konzentrationsbestimmung von absorbierten Fluiden mit Relativmessungen

Während sich bei der Bestimmung der Konzentration in flüssigen HFKW-Proben keine nennenswerte Streuung der Intensitätswerten einer ROI ergeben, streuen diese innerhalb eines mit HFKW-gesättigten Polymers deutlich und führen somit zu einer Streuung der Konzentrationen. Die Ergebnisse der bestimmten Konzentrationen und der daraus berechneten Löslichkeiten  $K_H$  sind in Tab. 5.6 zusammengefasst. Die Berechnungen der Löslichkeiten beruhen dabei auf der Annahme, dass im Polymer anfangs eine Konzentration  $C_i(t=0) = 0$  und ein Partialdruck  $p_i(t=0) = 0$  des jeweiligen Fluids vorherrschte.

Es ergaben sich in dieser ersten Gegenüberstellung um etwa den Faktor 2 geringere Konzentrationen als nach den gravimetrischen Messungen zu erwarten war (Mittelwert  $2,93 \cdot 10^{-4} \text{ mmol cm}^{-3}$  vgl. Anhang 4). Dabei ist anzumerken, dass sowohl die gravimetrische Messung aufgrund der stark streuenden Ergebnisse verbessert werden muss, als auch die NMR-Messung durch das niedrige Signal-zu-Rausch-Verhältnis gerade in Hinblick der Rausch-Unterdrückung wie –Kompensation optimiert werden muss.

Polymer \ HFKW	FPM			EPDM		
	Konzentration / mol cm <sup>3</sup>		Löslichkeit $K_H$ / kg m <sup>-3</sup> bar <sup>-1</sup>	Konzentration / mol cm <sup>3</sup>		Löslichkeit $K_H$ / kg m <sup>-3</sup> bar <sup>-1</sup>
Kompensation des Gradienteneinflusses:	Ohne	Mit		Ohne	Mit	
R134a	$3,49 \cdot 10^{-3}$	$3,23 \cdot 10^{-3}$	57,8	$1,57 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	2,68
R143a	$2,57 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-3}$	17,1	$4,46 \cdot 10^{-4}$	$3,97 \cdot 10^{-4}$	3,03
R152a	$3,91 \cdot 10^{-3}$	$3,63 \cdot 10^{-3}$	46,7	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$8,25 \cdot 10^{-4}$	10,6
R32	$3,70 \cdot 10^{-3}$	$3,14 \cdot 10^{-3}$	11,9	$2,94 \cdot 10^{-4}$	$2,63 \cdot 10^{-4}$	0,99

Tab. 5.6: Konzentrationen für HFKW absorbiert in FPM- und EPDM-Proben, mit Kompensation des  $T_2$ -Einflusses, jeweils mit und ohne Kompensation des Einflusses dephasierender Gradienten (FPM: <sup>1</sup>H-Messung: MSME-Echozug; FOV = 10 mm<sup>2</sup>; MTX = 32 \* 32; Schicht: 8 mm; NS = 16; RG = 10000; TE = 2 ms; NE=16; TR = 20 s; SWH = 100 kHz); (EPDM: <sup>19</sup>F-Messung: MSME-Echozug; FOV = 15 mm<sup>2</sup>; MTX = 32 \* 32; Schicht: 10 mm; NS = 8; RG = 1000; TE = 2 ms; NE=32; TR = 20 s; SWH = 100 kHz)

Da es sich bei den in Tab. 5.6 aufgelisteten Ergebnissen um Einzelmessungen handelt, können keine Aussagen über die Streuung der Messwerte gemacht werden. Jedoch kann aus einer Gegenüberstellung mit Messungen vergleichbarer Spindichten (damit vergleichbarem Signal-zu-Rausch-Verhältnis SNR) von einer Streuung im Bereich von mindestens 20 % ausgegangen werden. Diese erhöhte Streuung führt zu einem höheren Messfehler, siehe Anhang 7. Dieser plus der weitere Messfehler in der Auswertung aufaddiert zu den Fehlern der Referenzmessung lassen nur eine abgeschätzte maximale Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung im Polymer von momentan  $\pm 40\%$  zu. Zur genaueren Bestimmung sind zudem auch exaktere Vergleichsdaten und Standardproben notwendig, da die durchgeführten gravimetrischen Messungen selbst mit einem bisher nicht bestimmbareren Messfehler behaftet sind.

Es zeigten sich jedoch aus den Ergebnissen in Tabelle 5.6 etwa um den Faktor 10 größere Löslichkeiten der HFKW in FPM im Vergleich zu denen in EPDM. Ebenfalls ist eine erhöhte Löslichkeit für R152a im Vergleich der anderen HFKW gegeben.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass trotz der bisher noch hohen Messgenauigkeit die vorgestellte Mess- und Auswertemethode die Möglichkeit bietet, orts aufgelöst **und** berührungsfrei Fluidkonzentrationen im sorbierten Zustand zu bestimmen. Die Anwendbarkeit der Methode ist dabei nicht nur auf homogene Flüssigkeitsproben beschränkt, sondern kann auch auf die Bestimmung der Konzentration absorbierter Fluid in Polymeren angewandt werden.

Allerdings ist die genaue Bestimmung der quantitativen Einflüsse einzelner Parameter auf die Signalintensität gerade bei kleinen Signal-zu-Rausch-Verhältnissen maßgeblich für eine genaue und reproduzierbare Bestimmung der Konzentrationen. Dies ist wiederum nur bei konstanten Proben- und Messbedingungen möglich. Weiterhin ist die Konzentration aufgrund fehlender Langzeitstabilität des Signals auf Relativmessungen angewiesen.

Somit ist es mit der vorgestellten Mess- und Auswertemethode möglich Konzentrationsunterschiede in komplexeren Probegeometrien und belasteten Proben zu bestimmen. Dies soll exemplarisch am System R134a in EPDM im folgenden Kapitel gezeigt werden.

## 5.5 Simulierter Einbauzustand

Elastomerdichtungen (z. B. in Kälteanlagen) werden ausschließlich verpresst eingebaut, da erst durch die Verpressung die eigentliche Dichtwirkung [65] entsteht. Der in den vorherigen Kapiteln (5.1; 5.2 und 5.4) untersuchte Zustand (freies Eindringen des Fluids von mehreren Seiten in ein unbelastetes Werkstück) ist daher nicht unbedingt repräsentativ. Vielmehr ist gerade der Einbauzustand interessant für Untersuchungen des Eindringverhaltens von Fluiden. Gerade da mit konventionellen Messmethoden einzelne Stellen der Probe nicht zugänglich sind, liegt hier der Vorteil der orts aufgelösten NMR-Untersuchungen.

In Kapitel 5.2 bzw. Kapitel 5.4 wurde eine orts aufgelöste NMR-Messmethode vorgestellt, mit der prinzipiell unterschiedliche Bereiche der Probe und somit Belastungszustände des Polymers untersuchbar sind. Sie sollen im Folgenden exemplarisch auf eine belastete Probe angewandt werden. Die Polymerprobe soll charakterisiert werden und anschließend das Eindringverhalten eines Fluids gemessen werden. Zuletzt wird noch die Fluidkonzentration im gesättigten Polymer bestimmt.

Ein direktes Nachstellen der Einbausituation war unter den gegebenen Randbedingungen in den kleinen Probenröhrchen nicht möglich. Allerdings können bereits an einem um  $180^\circ$  gebogenen Polymerstreifen Aussagen über die einzelnen Belastungszustände im Polymer und deren Auswirkung auf das Eindringverhalten des HFKW gewonnen werden. Dazu wurde ein Streifen der kalandrierten EPDM-Probe ( $2 \times 4 \times 50 \text{ mm}^3$ ) wie in Abb. 5.23 schematisch dargestellt um  $180^\circ$  gebogen und in ein zylindrisches Glasröhrchen mit 6 mm Innendurchmesser eingeführt. Diese Anordnung führt an der Unterseite des Bogens zu einer Streckung und an der Innenseite des Bogens zu einer Stauchung der Probe, sodass mit einer Probe beide Belastungszustände untersucht werden können. Bei einer ausreichenden Ortsauflösung der MSME-Messung ist somit eine Unterscheidung einzelner Volumenelemente im gestreckten, gestauchten und im unbelasteten Bereich des Polymers möglich.

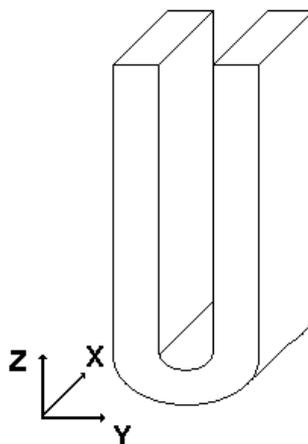


Abb. 5.23: Schematische Darstellung einer gebogenen kontaktierten Polymerprobe zur Simulation des Einbauzustandes mit Koordinatensystem der Gradienten

Die Probenvorbereitung und das spätere Kontaktierung der Probe erfolgten analog zu dem in Kapitel 4 beschriebenen Vorgehen. Der Positionierung der Probe im Resonator kam bei den folgenden Untersuchungen eine besondere Bedeutung zu. Nur bei gleich großer Auflösung in Lese- wie in Phasenrichtung und gleichzeitig paralleler Ausrichtung der Probe zu der X- bzw. der Y-Achse der Gradienteneinheit kann bei ausreichend kleiner Voxelgröße reproduzierbar zwischen belasteten und unbelasteten Bereichen im Polymer unterschieden werden. Dies konnte nur durch iteratives Justieren der Probe mittels Kontrollmessungen erreicht werden.

Die folgenden Messungen wurden an einer kalandrierten EPDM-Probe durchgeführt. Sie ermöglichte durch das  $^1\text{H}$ -Messsignal des Polymers selbst eine Charakterisierung anhand der  $T_2$ -Relaxation des Polymers und seiner Belastungszustände. Im Anschluss wurde die Probe mit  $\text{R134a}_{(\text{fl.})}$  kontaktiert und das Eindringverhalten des Fluids in einzelnen Bereichen der Probe gemessen. An der vollständig gesättigten Probe wurde im Anschluss analog zu den Messungen in Kapitel 5.4 über einen  $^1\text{H}$ -MSME-Echozug die Konzentration des eingedrungenen  $\text{R134a}$  bestimmt. Dazu wurde das ebenfalls in der Probe vorhandene  $\text{R134a}_{(\text{fl.})}$  mit seiner bekannten Konzentration als Bezugswert für eine Relativmessung herangezogen.

Zuerst wurde die vorbereitete kalandrierte EPDM-Probe (ohne  $\text{R134a}$ ) zur Untersuchung der Belastungszustände in der in Abb. 5.23 gezeigten Form im Resonator platziert und eine orthogonale 1 mm breite Schicht (in der XY-Ebene) aus einer  $^1\text{H}$ -MSME-Messung ausgewertet. Anschließend wurde dieselbe Probe mit  $\text{R134a}_{(\text{fl.})}$  kontaktiert siehe Abb. 5.24 a) – c). Wie erwartet sind deutlich die beiden Schenkel der Probe zu erkennen (Abb. 5.24 a)). Weiterhin sind auch die belasteten Stellen als hellere Bereiche im Bogen der Probe zu erkennen (Abb. 5.24 b)).

So ist zumindest qualitativ eine Unterscheidung der belasteten und der unbelasteten Bereiche des Polymers möglich. Allerdings ist auf der Basis der Ergebnisse von Blümmler und Blümich [111] eine kürzere  $T_2$ -Zeit im gestauchten und eine längere im gestreckten als im unbelasteten Bereich der Probe zu erwarten. Um dies zu verifizieren, wurden in den jeweiligen Bereichen Auswerteregionen (ROI) definiert, um mit Hilfe von MSME-Echozügen eine Bestimmung der transversalen Relaxation der Wasserstoffatome vorzunehmen. Die Ergebnisse der Messung sind in Tab. 5.7 zusammengefasst. Ein deutlicher Unterschied in der Relaxation zwischen den gestreckten und den gestauchten Bereichen ist zu erkennen. Allerdings weisen beide Bereiche eine niedrigere  $T_2$ -Zeit auf als der unbelastete Bereich. Diese Abweichung verkleinert sich allerdings mit einer zunehmenden Voxelgröße ( $>470 * 470 \mu\text{m}^2$ ), was die Bedeutung der Auflösung auf die Bestimmung der  $T_2$ -Zeiten unterstreicht. Bei kleineren Voxelgrößen ist aufgrund der geringen Anzahl der gemessenen Spins mit einem schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu rechnen. Weiterhin ergibt sich gerade bei kleinen  $T_2$ -Zeiten bei MSME-Messungen das Problem, dass die minimale Echozeit  $T_{E \text{ min}}$  nicht beliebig verkürzbar ist und von der Pulsdauer der Feldgradienten zur Ortsauflösung limitiert wird. Da innerhalb eines MSME-Echozuges die Aufnahme von Echos nur in zeitlichen Abständen von  $T_E \geq T_{E \text{ min}}$  möglich ist, ergeben sich nur wenige aussagekräftige Messpunkte zur Charakterisierung der  $T_2$ -Relaxation. Dies führt unweigerlich zu einer hohen Streubreite der bestimmten  $T_2$ -Zeiten.

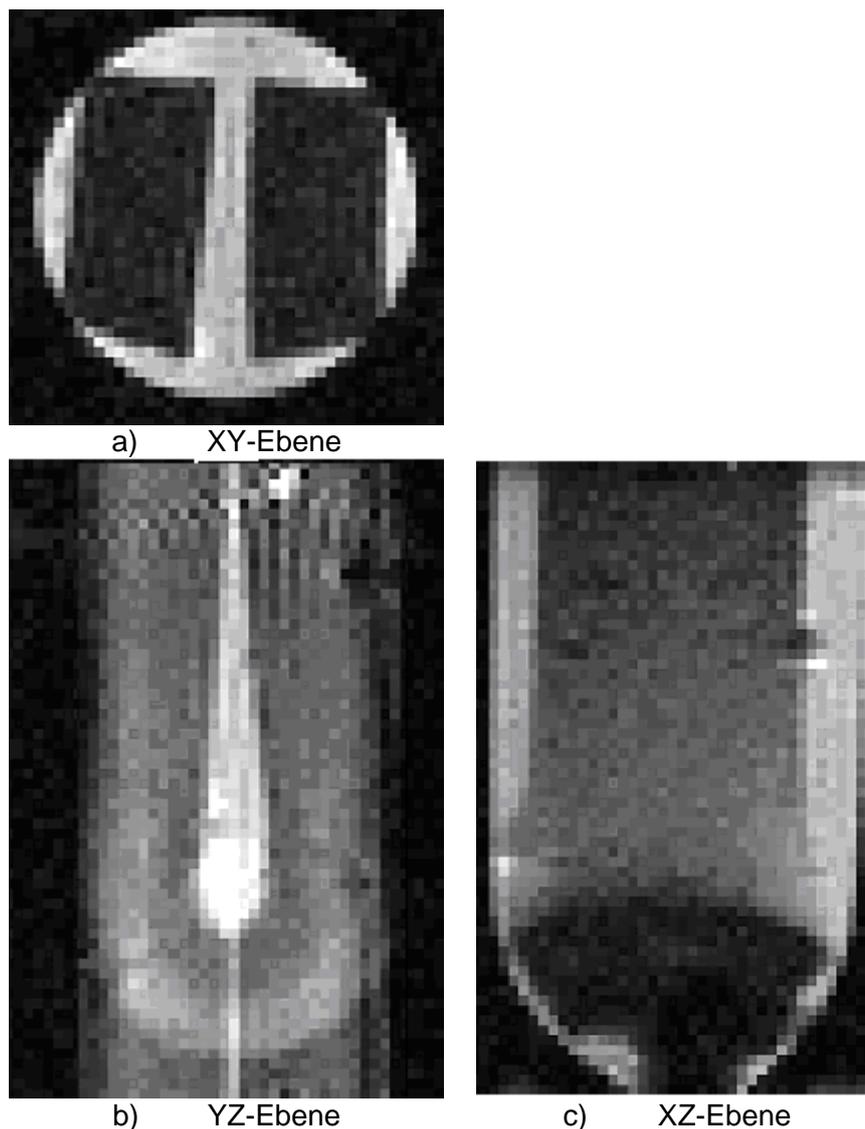


Abb. 5.24: Spindichtebilder der drei orthogonalen Schnitte eines gebogenen und mit R134a<sub>(fl.)</sub> kontaktierten EPDM-Streifens, (<sup>1</sup>H-Messung: MSME-Echozug; FOV = 15 mm<sup>2</sup>; MTX = 32 \* 32; Schicht: 1 mm; NS = 16; RG = 1000; TE = T<sub>Emin</sub> = 1,932 ms; NE=32; TR = 17 s; SWH = 100 kHz)

Bereich innerhalb der Probe	Unbelastet	Gestreckt	Gestaucht
T <sub>2</sub> -Zeit / ms	26 ± 1,9	22 ± 2,2	12 ± 1,9

Tab. 5.7: Gegenüberstellung der T<sub>2</sub>-Zeiten und deren Standardabweichung in den drei Bereichen der gebogenen unkontaktierten EPDM-Probe, respektive an unterschiedlichen Belastungszuständen (jeweils über 6 unterschiedliche ROI gemittelt, Voxelgröße: 470 \* 470 μm<sup>2</sup>)

Im Anschluss an die Messung der reinen Polymerprobe wurde die Probe mit R134a<sub>(fl.)</sub> kontaktiert und das Eindringen des Fluids in die Probe aufgezeichnet. Die Auswertung erfolgte wiederum in orthogonalen Schichten, wobei die Intensitäten der einzelnen Messungen wie in Kapitel 5.2 über die *RECO-Mapslope* normiert wurden. Über eine geeignete Wahl der ROI wurden Bereiche des Polymers unterschieden, die einer Streckung (am äußeren Rand des Bogens), einer Stauchung (Innenseite des Bogens) und keiner Belastung (gerader Ast) ausgesetzt sind. Es ist deutlich eine Konzentrationszunahme im Polymer (sowohl im belasteten wie auch dem unbelasteten Bereich) während des Kontakts zu erkennen (Abb. 5.25). Generell ist die Konzentrationszunahme aufgrund der Zeitkonstante in der monoexponentiellen Kurvenanpassung in den drei untersuchten Bereichen gleich schnell. Es ergibt sich eine charakteristische Sättigungszeit  $t_{\text{sat}}^{90\%}$  von 17 h. Diese ist im Vergleich zu den etwa 18 h in Messungen mit der unbelasteten Probe (vgl. Kapitel 5.2) etwas niedriger, liegt aber innerhalb der erwarteten Genauigkeit von etwa 10%.

Im gestauchten Bereich, dessen Intensitätszunahme in Abb. 5.25 dargestellt ist, zeigt sich aufgrund des höheren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses eine geringere Streuung der Messpunkte. Qualitativ durchlaufen die unbelasteten Bereiche und die gestreckten Bereiche aber eine vergleichbare Intensitätszunahme. Dabei kann es aufgrund der beengten Verhältnisse im Probenröhrchen zu einer ungleichmässigen Kontaktierung der Probe kommen, was ebenfalls die höhere Streuung der Messpunkte im gestreckten Bereich an der Wand des Probenröhrchens hin erklären könnte.

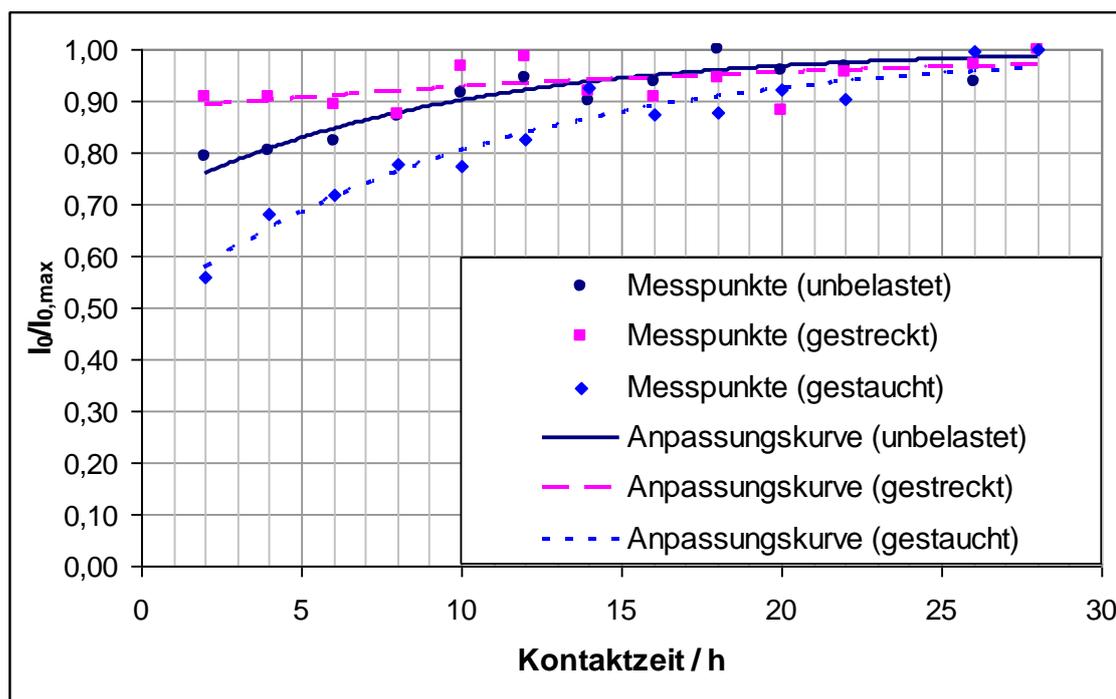


Abb. 5.25: Veränderung der  $T_2$ -korrigierten Intensität  $I_0$  R134a<sub>(fl.)</sub> während des Flüssigkeitskontakts in dem gestauchten, gestreckten und unbelasteten Bereich einer gebogenen EPDM-Probe ( $^1\text{H}$ -Messung: MSME-Echozug; FOV = 15 mm<sup>2</sup>; MTX = 32 \* 32; Schicht: 1 mm; NS = 16; RG = 1000;  $T_E = T_{E_{\text{min}}} = 1,932$  ms; NE=32; TR = 17 s; SWH = 100 kHz)

Nach Abschluss des Kontaktexperiments wurde eine Bestimmung der Konzentration an eingedrungenem R134a in der EPDM-Probe durchgeführt. Die Auswertung erfolgte gemäß der in Kapitel 5.4 bzw. in Kapitel 5.3 beschriebenen Methode, wobei die Konzentration (= Spindichte) des flüssigen R134a, das die Polymerprobe während des Kontakts umgibt, als Referenz diente. Die Signalintensität ( $^1\text{H}$ ) des EPDM ( $I_0(t = 0\text{h})$ ) wurde dabei von der Gesamtsignalintensität abgezogen. Es zeigte sich in den belasteten Bereichen eine durchschnittliche Konzentration von  $11,7 \text{ mg cm}^{-3}$ . Einen Unterschied zwischen dem gestauchten und dem gestreckten Bereich konnte nicht gefunden werden. Die  $\text{R134a}_{(\text{fl.})}$ -Konzentration der unbelasteten Bereiche lag durchschnittlich um etwa 7 – 10% niedriger. Dabei zeigte sich aber generell eine niedrigere Konzentration als die  $15,3 \text{ mg cm}^{-3}$ , wie sie in Kapitel 5.4 an der unbelasteten EPDM-Probe gemessen wurden. Ein Grund hierfür liegt sicherlich in der noch recht hohen Streuung der Messpunkte in der obigen Messung. Erst weiterführende Messungen können beweisen, ob eine Belegung etwaiger Kontaktflächen des Polymers durch die Wände des Probenröhrchens zu der verminderten Konzentration führte.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass generell sowohl eine Bestimmung des Eindringverhaltens als auch der Konzentration im Gleichgewichtszustand in belasteten Proben möglich ist. Dabei ist neben einer exakten Probenpositionierung auch eine ausreichend hohe Ortsauflösung erforderlich. Diese verschlechtert allerdings auch deutlich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis, sodass im Einzelfall die optimale Auflösung bestimmt werden muss. Sowohl bei der Bestimmung der kurzen  $T_2$ -Zeiten des Fluids (für die Konzentrationsbestimmung) wie auch insbesondere des Polymers stößt die eingesetzte MSME-Messung an ihre Grenzen durch die Begrenzung in der minimalen Echozeit  $T_{E \text{ min}}$ . Um hier belastbarere Ergebnisse zu erhalten, ist eine Abwandlung der MSME-Sequenz mit deutlich kürzeren minimalen Echozeiten  $T_{E \text{ min}}$  notwendig. Dies bedeutet aber eine Anpassung der vom Hersteller vorgegebenen Standardpulssequenz. Alternativ muss auf eine orts aufgelöste Messung zugunsten von kürzeren minimalen Echozeiten verzichtet werden. Um im letzteren Fall dennoch Aussagen über die einzelnen Bereiche treffen zu können, muss eine  $T_2$ -Auswertung mit Hilfe von Mehrkomponenten-Anpassungsfunktionen durchgeführt werden. Dies erfordert allerdings durch die höhere Anzahl der anzupassenden Parameter ebenfalls eine entsprechend höhere Anzahl an Messpunkten.

Weiterhin sind mit der bisherigen Messmethode nur begrenzt Informationen über die Veränderung des Polymers während des Eindringprozesses zugänglich. So ist zwar eine makroskopische Veränderung, wie z. B. das Schwellen des Polymers, beobachtbar. Aber lokale oder mikroskopische Veränderungen sind (im Einbauzustand) nach wie vor nicht detektierbar, da das  $T_2$ -Verhalten des Polymers nur ungenau bestimmt werden kann. Hierbei könnte die Messung über ein Sondenmolekül, das sehr empfindlich auf die Veränderung der umgebenden Polymermatrix reagiert, Abhilfe schaffen.

## 5.6 Sondenmolekül

Wie in Kapitel 5.5 dargelegt ist es gerade zur Charakterisierung des Eindringverhaltens von Fluiden in belastete Proben wichtig, den lokalen Zustand des Polymers (Streckung oder Stauchung) zu kennen und exakt quantifizieren zu können. Dies kann oft anhand des Relaxationsverhaltens des Polymers geschehen. Nachteilig wirken sich hierbei allerdings die oft nur kleinen Änderungen (z. B. im  $T_2$ -Verhalten) im Polymer aus, die mit Standard-NMR-Methoden aufgrund der Begrenzung der minimalen Echozeit  $T_{E\min}$  nur unzureichend orts aufgelöst gemessen werden können. Eine deutlich größere Empfindlichkeit der Messmethode ist erstrebenswert. Hier kann der Einsatz eines Sondenmoleküls Abhilfe schaffen, wie am Beispiel von in EPDM absorbiertem Schwefelhexafluorid  $SF_6$  gezeigt werden soll. Der Einsatz eines Sondenmoleküls hätte dabei außerdem den Vorteil, dass parallel zur Messung des Eindringverhaltens auch die Veränderung des Polymers bestimmt werden kann.

Allgemein dient ein Sondenmolekül dazu, Informationen über die es umgebende Matrix zu geben. Voraussetzung hierfür ist aber, dass ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Änderung seiner messbaren Eigenschaften (z. B. Diffusionskoeffizient oder Relaxationszeiten) und der Umgebung des Moleküls besteht.

Die Grundlage für den Einsatz von  $SF_6$  als Sondenmolekül waren Untersuchungen des  $T_2$ -Relaxationsverhaltens von Schwefelhexafluorid-Gas ( $SF_{6,gasf.}$ ), das in EPDM-Werkstoffen absorbiert wurde. Es zeigt sich, dass das  $SF_6$ -Relaxationsverhalten in hohem Maße von der Struktur, bzw. dem Quervernetzungsgrad des EPDM-Werkstoffes beeinflusst wird, so dass über das Verhalten des Sondenmoleküls Aussagen über die Polymerstruktur gemacht werden können. Die Arbeiten hierzu wurden im Rahmen eines Forschungsprojekts gemeinsam mit Dr. M. Terekhov und Prof. Dr. D. Höpfel von der Hochschule Karlsruhe im Zuge der DFG-Forschergruppe FOR 338 (Gruppe A2) durchgeführt und veröffentlicht [112].

Darauf aufbauend wurden im Rahmen dieser Arbeit eigene Messungen durchgeführt, die den Einsatz von  $SF_6$  als Sondenmolekül in Kontaktmessungen von HFKW in unbelastetem EPDM (vgl. Kapitel 5.2) prüfen soll. Eine weitere interessante Fragestellung in diesem Zusammenhang ist die Messung lokal veränderter Eigenschaften, wie Quervernetzungsdichte in einer gebogenen EPDM-Probe.

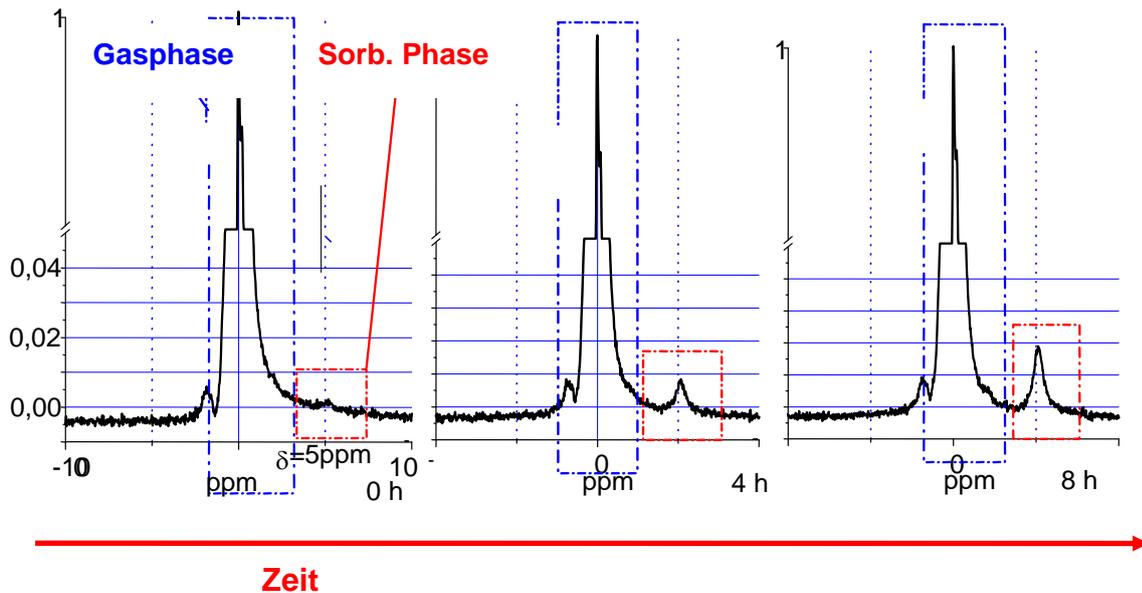


Abb. 5.26: Entwicklung des  $^{19}\text{F}$ -Spektrums des in EPDM\_B absorbierten  $\text{SF}_6$  und des freien  $\text{SF}_6$ -Gases während der fortschreitenden Penetration ( $t = 0$ ; 4 h; 8 h) [112]

Zunächst sollen die Ergebnisse der gemeinsamen Untersuchungen zum  $\text{SF}_6$ -Relaxationsverhalten im Rahmen der Kooperation mit Dr. M. Terekhov und Prof. Dr. D. Höpfel erläutert werden. Es wurden EPDM-Proben unterschiedlichen Vernetzungsgrades (hier als EPDM\_A, B oder C bezeichnet), die vom Arbeitskreis Prof. Dr. em. Schneiders an der Martin-Luther Universität Halle/Saale (vergleiche Kapitel 4) zur Verfügung gestellt wurden, mit gasförmigem  $\text{SF}_6$  kontaktiert. Die nach Litvinov bestimmten Vernetzungsdichten der Proben betragen für EPDM\_B  $M = 1847 \text{ g mol}^{-1}$ , für EPDM\_A  $M = 1396 \text{ g mol}^{-1}$  und für EPDM\_C  $M = 1039 \text{ g mol}^{-1}$  [96]. Es kommt zu einer deutlichen chemischen Verschiebung der Resonanzfrequenz der absorbierten Komponente von +5 ppm gegenüber der gasförmigen Komponente, siehe Abb. 5.26. Diese ermöglicht eine Bestimmung der longitudinalen und der transversalen Relaxation der absorbierten Komponente.

Mit zunehmender Kontaktzeit vergrößerte sich die Peakfläche der absorbierten Komponente, ebenfalls in Abb. 5.26 zu erkennen, sodass eine Bestimmung der Eindringkinetik möglich wurde [96], vergleiche Kapitel 5.2. Nebenbei zeigte sich eine signifikante Änderung der  $T_2$ -Relaxationszeit in den einzelnen EPDM-Werkstoffen, siehe Abb. 5.27.

Im Gegensatz dazu ergeben sich bei der bisher praktizierten Bestimmung der  $T_2$ -Relaxationzeiten der Wasserstoffatomkerne des EPDM-Polymers (für identische Proben) deutlich kleinere relative Änderungen [95]. So bietet die Untersuchung der  $T_2$ -Relaxation des absorbierten  $\text{SF}_6$  im Vergleich zur Untersuchung der  $T_2$ -Relaxation der Wasserstoffatome des Polymers neben der höheren relativen Änderung und somit der höheren Empfindlichkeit noch einen weiteren Vorteil. Die Möglichkeit, in diesem Fall mit Hilfe der  $^{19}\text{F}$ -Resonanz selektiv nur das Sondenmolekül  $\text{SF}_6$  untersuchen zu können, führt trotz der geringeren Signaldichte zu einem deutlich verbesserten Signal-zu-Rausch-Verhältnis [113].

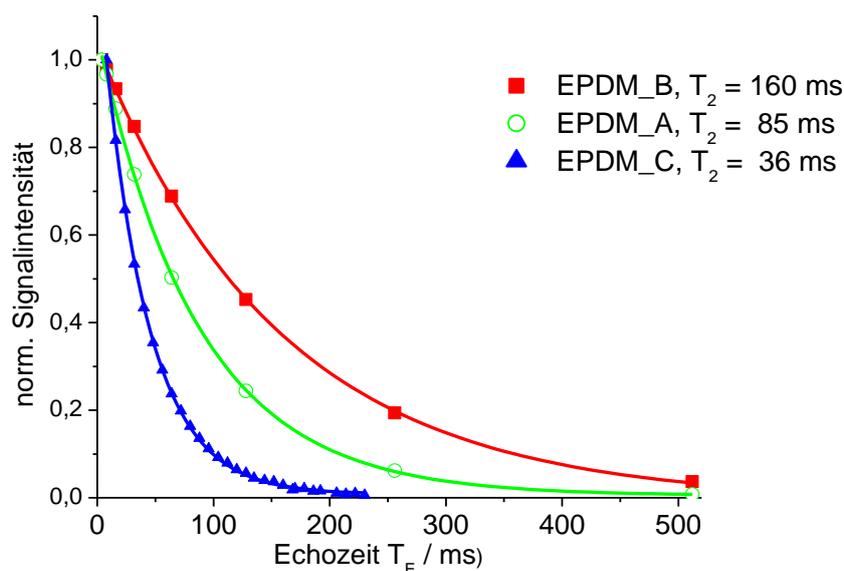


Abb. 5.27: Darstellung der  $T_2$ -Relaxation mit zunehmender Echozeit  $T_E$  für drei mit  $SF_6$  gesättigte EPDM-Proben mit zunehmender Quervernetzungsichte {nach Litvinov als Molekulargewicht  $M$  zwischen zwei Vernetzungspunkten ( $M_{EPDM B} = 1847 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_{EPDM A} = 1396 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_{EPDM C} = 1039 \text{ g mol}^{-1}$ )} [96]

Eine mögliche Erklärung der höheren Empfindlichkeit der  $T_2$ -Relaxation des  $SF_6$ -Moleküls auf die Quervernetzungsichte als die der Wasserstoffatome des EPDM selbst basiert auf der Annahme, dass sich die  $SF_6$ -Moleküle offensichtlich vorwiegend an definierten Stellen der EPDM-Polymerkette anlagern. So folgen sie bei einer Schwingung der Polymerkette zwischen zwei Vernetzungspunkten (Knoten) ebenfalls der Bewegung der Kette. Diese Bewegung wirkt sich auf die transversale Relaxation  $^{19}F$ -, wie auch der  $^1H$ -Atome, aus. Dabei wird die  $T_2$ -Relaxation der  $^{19}F$ -Atome durch die definierten Adsorptionsstellen, und somit Schwingungspunkte, stärker beeinflusst als die gemittelte  $T_2$ -Relaxation aller  $^1H$ -Atome, die sich über die gesamte Polymerkette (und ggf. auch Seitenketten) verteilen. Deshalb reagieren die  $^1H$ -Atome über ihre transversale Relaxation in der Summe wesentlich unspezifischer auf die Kettenbewegung als die adsorbierten Sondenmoleküle.

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der  $T_2$ -Relaxation der adsorbierten  $SF_6$ -Moleküle auf Änderungen der Vernetzungsichte eignet es sich als Sondenmolekül, mit dessen Hilfe sich prinzipiell bereits kleine Änderungen im Polymernetzwerk des EPDM, wie z. B. durch Schwellvorgänge, bestimmen lassen.

In den eigenen Untersuchungen wurde der Einsatz des  $SF_6$  in den in dieser Arbeit eingesetzten kalandrierten EPDM-Proben der Fa. Freudenberg geprüft. Zuerst wurde dazu die  $T_2$ -Zeit des in der EPDM-Probe absorbierten  $SF_6$  mit 8,1 ms bestimmt. Legt man die in Abb. 5.27 ermittelten  $T_2$ -Zeiten der Proben EPDM\_A; B und C und ein vergleichbares Probenverhalten zugrunde und korreliert diese mit den angegebenen Quervernet-

zungsdichten, so ergibt sich durch lineare Extrapolation der Werte ein Quervernetzungsgrad von etwa  $850 \text{ g mol}^{-1}$  (nach Litvinov). Dieser Wert ist allerdings nur ein Anhaltspunkt und bedarf der Überprüfung durch eine direkte Messung der Quervernetzungsdichte. Eine Veränderung der  $T_2$ -Zeit für diese Probe während des Eindringprozesses konnte aber nicht beobachtet werden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es zu keiner Veränderung der Polymerstruktur aufgrund von Schwellvorgängen kommt.

Weiterführende Versuche in Anlehnung an Kapitel 5.6 sollten klären, in wie weit mit Hilfe der MSME-Pulssequenz eine orts aufgelöste Bestimmung der  $T_2$ -Zeit-Verteilungen in verformten kalandrierten EPDM-Proben (der Fa. Freudenberg) möglich sind. Mit um  $180^\circ$  gebogenen Proben wurden Belastungszustände, wie sie im Einbauzustand erwartet werden, simuliert. Bei den Untersuchungen zeigte sich allerdings der Nachteil der MSME-Sequenz, da sie eine minimale Echozeit  $T_{E,\min}$  benötigt, die im Bereich der zu bestimmenden  $T_2$ -Zeiten des im EPDM absorbierten  $\text{SF}_6$  liegt. Somit ist in diesem Fall eine genaue Bestimmung der  $T_2$ -Relaxationszeit nicht möglich, da innerhalb eines Echozuges maximal zwei bis drei Datenpunkte gemessen werden konnten. Zur genaueren Bestimmung ist entweder auf eine nicht-orts aufgelöste Pulssequenz zurückzugreifen, da sie nicht derart in ihrer minimalen Echozeit  $T_{E,\min}$  restriktiert ist, oder alternativ kann durch eine optimierte zweidimensionale Pulssequenz versucht werden, die minimale Echozeit zu senken. Dazu sind aber weitreichende Eingriffe in die Standardpulssequenz der Fa. Bruker notwendig, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt werden konnten.

Um diese Problem zu umgehen, wurde in einem weiteren Schritt die Anwendbarkeit der Methode für Messungen des Eindringverhaltens von R134a in eine mit  $\text{SF}_6$ -gesättigte EPDM-Probe evaluiert. So könnte parallel zum Eindringverhalten, analog zu Kapitel 5.2, auch die strukturelle Änderung der EPDM-Probe – z. B. eventuell auftretende Schwellvorgänge – sehr genau bestimmen. Durch die Überlagerung des  $^{19}\text{F}$ -Signals des absorbierten  $\text{SF}_6$  und des eingedrungenen R134a ist generell eine Messung des Gesamtsignals möglich, zu einer Differenzierung der beiden Signale wäre allerdings eine genaue Bestimmung der  $T_2$ -Relaxation notwendig. Da aber beide Komponenten eine ähnlich kurze  $T_2$ -Zeit von ca. 5,7 ms (R134a<sub>(abs.)</sub>) und 2,8 ms (EPDM) haben, ist die Anwendung des MSME-Echozuges hierfür nicht vorteilhaft. Auch hier müsste auf eine nicht orts aufgelöste Pulssequenz zurückgegriffen werden. Dies würde allerdings einen Verlust der Ortsinformationen der Kontaktmessung mit sich führen. In diesem Fall ist alternativ eine Anpassung der Standardsequenz eine Option für eine parallele Messung des Eindringverhaltens und der Veränderung des Polymers durch das Fluid.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit waren Untersuchungen mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz (NMR) zum Eindringverhalten teilfluorierter Kohlenwasserstoffe (HFKW) in industrielle Dichtungswerkstoffe. Dazu konnten die Vorteile der NMR-Messtechnik ausgenutzt werden und die Proben ortsaufgelöst und zerstörungsfrei untersucht werden. Ziel war es, eine Messmethode basierend auf vorhandenen Standard-NMR-Pulssequenzen zu entwickeln, die Aussagen zum Eindringverhalten (Absorption und Diffusion) der HFKW in unbelastete sowie belastete (elastomere) Dichtungswerkstoffe erlaubt. Dabei wurden die vier wichtigsten Eigenschaften des Werkstoffes hinsichtlich seiner Dichtungseigenschaften bestimmt:

1. Herabsetzung der Beweglichkeit des Fluids im Polymer  
Zur Untersuchung der Beweglichkeit des Fluids im Polymer wurden Messungen mit Hilfe von gepulsten Magnetfeldgradienten (PFG-NMR) zur Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_0$  der flüssigen HFKW (R134a, R143a, R152a sowie R32) im Temperaturbereich zwischen 15 und 35 °C durchgeführt. Diese Werte wurden den gemessenen Diffusionskoeffizienten  $D$  der absorbierten HFKW in FPM-, EPDM- und HNBR-Proben gegenübergestellt und so eine Verminderung der Beweglichkeit bestimmt. Allerdings begrenzt die maximale Gradientenstärke des Messgeräts die minimal zu messenden Diffusionskoeffizienten auf etwa  $1,0 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .
2. Permeationswiderstand des Werkstoffes gegenüber dem Fluid  
Mit Hilfe bildgebender NMR (kurz: MRI) konnte die Penetration der untersuchten flüssigen bzw. dampfförmigen HFKW in FPM- und EPDM-Proben bei Raumtemperatur charakterisiert werden. Dazu wurde aus der Zunahme der Signalintensität während eines MSME-Experiments eine Sättigungskinetik im Bereich von Minuten oder Stunden bestimmt. Aus Simulationen basierend auf einem vereinfachten Lösungs-Diffusionsmodell des Eindringprozesses und Vergleich der simulierten Daten mit den Daten der gemessenen Diffusions- und Penetrationsgeschwindigkeiten der NMR-Messungen konnten erste qualitative Aussagen über die Einflüsse der einzelnen Widerstände (für Absorption und für Diffusion) auf den Gesamttransport (Permeabilität) gemacht werden. Begrenzend für die Bestimmung der Eindringkinetik wirken sich neben unzureichendem Signalkontrast die räumliche Auflösung bzw. die Probengröße aus. Zudem ist die Signallebensdauer durch die  $T_2$ -Relaxation maßgeblich limitiert, da sich durch die zusätzliche Abschwächung des Signals ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis ergibt, was wiederum mehr Akkumulationen erforderlich macht, sodass die zeitliche Auflösung der Messmethode ebenfalls beschränkt ist.
3. Veränderung des Polymers während des Kontakts mit dem Fluid  
Parallel zur Untersuchung der Penetration konnten (anhand der Flächenzunahme des Polymers) durch die MRI-Messung die Schwellkinetik bestimmt werden.
4. Konzentration des Fluids im Polymer  
Um aus den bestimmten Signalintensitäten Konzentrationen der Fluide bestimmen zu können, wurde in Messungen der Einfluss der Voreinstellungen und der Messeinstellungen auf das Messsignal untersucht. Der Einfluss der

$T_1$ -Relaxation konnte durch ausreichend lange Wiederholzeiten vermieden werden. Die  $T_2$ -Relaxation wurde über eine Bestimmung des Signalzerfalls mit zunehmender Echozeit auf den hypothetischen Zustand der Echozeit  $T_E = 0$  extrapoliert. Signaldephasierungen aufgrund unvollständig kompensierter Gradienten der Pulssequenz konnten durch Kenntnis der Pulslängen und Wartezeiten der MSME-Pulssequenz berechnet werden. Der Verstärkungsfaktor  $RG$ , die Schichtdicke  $s$  (bei konstanter räumlicher Auflösung) und die Anzahl der Akkumulationen  $NS$  zeigten innerhalb bestimmter Grenzen einen linearen Anstieg der gemessenen Signalintensität. Ihr Einfluss konnte so mit Hilfe eines Vergleichszustandes eliminiert werden. Aufgrund mangelnder Langzeitstabilität des Messsignals mussten die Konzentrationsbestimmungen als Relativmessungen durchgeführt werden. Über eine lineare Korrelation der Signalintensitäten einer Probe bekannter Konzentration mit der einer unbekannt Konzentration konnten die Konzentrationen flüssiger HFKW-Proben mit einer Genauigkeit von  $\pm 10\%$  bestimmt werden. Die Genauigkeit der Konzentrationen der in FPM- bzw. EPDM-Proben gelösten HFKW konnte mangels Referenzproben nicht bestimmt werden. Eine Abschätzung des größtmöglichen Fehlers deutet auf eine Genauigkeit von  $\pm 40\%$  hin. Diese kann allerdings bei ausreichender Kenntnis der Einflussfaktoren auf die Signalintensität mit Hilfe geeigneter Referenzsysteme und erhöhtem Messaufwand deutlich verbessert werden.

In einem anschließenden Schritt wurde die entwickelte Messmethode auf die Untersuchung von lokal veränderten bzw. belasteten Polymerproben angewandt. Hierbei kommen die Vorteile der NMR-Messtechnik zum Tragen, die eine zeitlich wie örtlich aufgelöste In-situ-Messung des Prüfstücks erlauben, ohne dabei den Eindringprozess zu stören oder zu verändern. Erste Messungen des Eindringverhaltens von flüssigem R134a in eine belastete EPDM-Probe zeigen die Anwendbarkeit der Methode zur Charakterisierung der Eindringkinetik, wenn auch die örtliche Auflösung momentan aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses begrenzt ist. Eine zuverlässige Bestimmung der Konzentration in belasteten Proben ist sowohl aufgrund der unzureichenden örtlichen Auflösung, sowie auch des unvorteilhaften Signal-zu-Rausch-Verhältnisses noch nicht möglich. Ebenso sind mit der zur Verfügung stehenden maximalen Gradientenstärke keine ortsaufgelösten Diffusionsmessungen an absorbierten HFKW möglich. Für die Untersuchung belasteter Proben sind zudem insbesondere kurze Echolebensdauern aufgrund erhöhter  $T_2$ -Relaxation ausschlaggebend für die Begrenzung der maximal erzielbaren örtlichen Auflösung. Für die Anwendung der Methode auf andere belastete Proben und Probengeometrien ist - neben einer exakten Probenvorbereitung und -Positionierung - allerdings eine verbesserte Genauigkeit der Konzentrationsmessung erforderlich.

Um neben dem Eindringverhalten der fluiden Phase auch gleichzeitig direkte Informationen über die Veränderungen des Polymers (und damit seine chemische Beständigkeit) zu erhalten, wurde der Einsatz eines Sondenmoleküls ( $SF_6$ ) näher untersucht. So wären mit einer einzigen Messmethode Aussagen über das Lösungs- und Diffusionsverhalten des eindringenden Fluids, als auch über das Schwell- und Relaxationsverhalten des penetrierten Polymers möglich. Allerdings fehlen für eine Erweiterung der Messmethode geeignete angepasste Pulssequenzen.

---

Fügt man die durch die einzelnen Untersuchungen gewonnenen Daten (Diffusionskoeffizienten, Penetrationszeiten und Konzentration der absorbierten Fluide) zusammen, so erhält man in Summe eine Methode, die das Eindringverhalten (Absorption / Diffusion) eines Fluids in einen Polymerwerkstoff zeit- und orts aufgelöst, in situ und ohne Veränderung des Eindringprozesses selbst quantitativ charakterisieren kann. Sie schafft die Datenbasis für eine tiefer greifende Modellierung der Wechselwirkung zwischen Fluid und Polymer als es konventionelle Messmethoden derzeit erlauben. Zum anderen ist eine detaillierte Messung der Transport- und Absorptionswiderstände die Voraussetzung für eine Vorhersage der Anwendbarkeit unterschiedlicher Werkstoffe bereits in einem sehr frühen Stadium der Produktentwicklung, so dass ein schnellerer und kosteneffektiver Entwicklungsprozess als bisher erzielbar ist.

Selbstverständlich ist die NMR-Messmethode – sofern die Fluide NMR-aktiv sind – auf andere Fluid / Polymer-Systeme übertragbar. So ist zum Beispiel die Erweiterung der Methode auf die gleichzeitige Messung mehrerer eindringender Fluide und Fluidgemische möglich. Der Vorteil der NMR-Methode gegenüber konventionellen gravimetrischen oder volumetrischen Methoden würde sich so noch vergrößern und gerade wegen der Vielseitigkeit der eingesetzten MSME-Sequenz sind andere Anwendungsfelder in der verfahrenstechnischen Forschung denkbar.

## Literaturverzeichnis:

- 1 Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Germany,  
*Halon- FCKW- Verbotsverordnung, 1991*
- 2 Henrici, R.: Werkstoffverhalten von teilfluorierten Kältemitteln mit Elastomeren und Polymeren,  
*DKV-Tagungsbericht, 1996, Leipzig, Band II.1, 85*
- 3 Spauschus, H. O.: Compatibility requirements for CFC alternatives,  
*Rev. Int. Froid, 1990, (13), 73*
- 4 Vieth, W. R.: Diffusion in and through Polymers,  
*Hanser-Verlag, München, 1991*
- 5 Röthemeyer, F.; Sommer, F.: Kautschuk Technologie,  
*Hanser-Verlag, München, 2006*
- 6 Blümich, B.: NMR Imaging of Materials,  
*Oxford University Press, Oxford, 2000*
- 7 Callaghan, P. T.: Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy,  
*Oxford University Press, Oxford, 1995*
- 8 Kimmich, R.: NMR-Tomography-Diffusometry-Relaxometry,  
*Springer-Verlag, Berlin, 1997*
- 9 NMR Imaging in Chemical Engineering,  
(Herausgeber: Stapf, S.; Han, S.-I.),  
*Wiley-VCH, Weinheim, 2005*
- 10 Diffusion in Condensed Matter, Methods, Materials, Models,  
(Herausgeber: Heitjans, P.; Kärger, J.)  
*Springer-Verlag, Berlin, 2005*
- 11 Koenig, J. L.: Magnetic Resonance Microscopy, Methods and Applications in Material Science, Agriculture and Biomedicine  
(Herausgeber: B. Blümich, W. Kuhn)  
*VCH, Weinheim, 1992*
- 12 McDonald, P. J. ; Godward, J.; Sackin, R.; Sear, R. P.: Surface Flux Limited Diffusion of Solvent into Polymer  
*Macromol. 2001, 34, 1048*
- 13 Knoergen, M. ; Arndt, K. F. ; Richter, S.; Kuckling, D.; Schneider, H.: Investigation of swelling and diffusion in polymers by <sup>1</sup>H NMR imaging: LCP networks and hydrogels  
*J. Mol. Struct. 2000, 554, 69*
- 14 Weisenberger, L A. ; Koenig, J. L.: NMR Imaging of Sovent Diffusion in Poymers  
*Appl. Spectrosc. 1989, 43(7), 1117*

- 
- 15 Mansfield, P.; Bowtell, R.; Blackband, S.: Ingress of Water into Solid Nylon 6.6  
*J. Mag. Res.* **1992**, 99, 507
- 16 Barton, A. F. M.: CRC Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters,  
*CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990*
- 17 Wang, P.; Schneider, N. S.; Sung, N-H.: Sorption and Diffusion of Organic Vapors in Two Fluoroelastomers,  
*J. of Appl. Polym. Sci.*, **1999**, (71), 1525
- 18 Abu-Isa, I. A.: Elastomer-gasoline blends interaction. I. Effects of methanol-gasoline mixtures on elastomers  
Macromolecular Solutions, Solvent-Property Relationships in Polymers (Herausgeber: Seymour, R. B.; Stahl, A. G.)  
*Pergamon Press, Elmsford, New York, 1982*
- 19 Zhu, M.; Vesely, D.: The effect of polymer swelling and resistance to flow on solvent diffusion and permeability,  
*Europ. Polym. J.*, **2007**, (43), 4503
- 20 Rajendran, S.; Gilbert, R. G.; Cribb, B.; Truss, R.; Noller, B.; Stewart, A.; Zalucki, M.: Effect on Inert Fillers on Diffusion and Controlled Release of Penetrant in Polymer Matrices,  
*J. of Appl. Polym. Sci.*, **2008**, DOI 10.1002/app, 3593
- 21 Downing, C. R.: Fluorocarbon Refrigerant Handbook,  
*Prentice Hall-Verlag, Englewood Cliffs, New Jersey, 1988*
- 22 Richter, B.: Elastomere Dichtungswerkstoffe in Kälteanlagen,  
*KI Luft- und Kältetechnik*, **1997**, (10), 483
- 23 Richter, B.: Ozon-Loch-Reduzierer – O-Ringe für neue Kältemittel: Sorgfältige Werkstoffauswahl erforderlich,  
*KEM*, **1995**, (5), 44
- 24 Hamed, G. R.; Seipel, R. H.; Taikum, O.: Compatibility of Refrigerants and Lubricants with Elastomers,  
*Final Report, Institute of Polymer Science, University of Akron, USA, 1994*
- 25 Solvay Fluor GmbH, Hannover ([www.solvay.de](http://www.solvay.de); Stand Dez. 2007):  
Produktangaben R134a, R143a, R152a und R32
- 26 DuPont, Delaware, USA ([www.dupont.de](http://www.dupont.de); Stand Dez. 2007):  
Produktangaben R134a, R143a, R152a und R32
- 27 Honeywell Refrigerants Europe, Heverlee, Belgien ([www.honeywell.com](http://www.honeywell.com),  
Stand Dez. 2007): Produktangaben R134a, R143a, R152a und R32
- 28 Freudenberg Dichtungs- und Schwingungstechnik KG, Weinheim  
([www.freudenberg.de](http://www.freudenberg.de); Stand Dez. 2007):  
Produktinformation FPM, EPDM, HNBR
- 29 Parker Hannifin Corporation, O-Ring Division, Lexington, Kentucky, USA  
([www.parker.com](http://www.parker.com); Stand Dez. 2007):

- Produktinformation, EPDM, HNBR
- 30 Goodyear GmbH & Co. KG, Köln ([www.goodyear.de](http://www.goodyear.de); Stand Dez. 2007):  
Produktinformation FPM, EPDM, HNBR
- 31 Horiaki India Pvt. Ltd., Chennai, India ([www.horiaki.com](http://www.horiaki.com); Stand Dez. 2007):  
Produktinformation FPM, EPDM, HNBR
- 32 Meurer, C.; Jannick, P: Material Compatibility of Elastomers with HFC and HCFC-based refrigerants  
*Solkane-Information Service, Product Bulletin no. I/08.01/16/E*, Solvay Fluor GmbH, Hannover, **1999**
- 33 Nagdi, K.: Gummi-Werkstoffe: ein Ratgeber für Anwender  
*Vogel-Verlag, Würzburg, 2004*
- 34 Solvay Fluor GmbH, Hannover: Produktinformation im Rahmen der Solkane 5.0-Software
- 35 Champion, R. P.; Thomson, B.; Harris, J. A.: Elastomers for fluid containment in offshore oil and gas production: Guidelines and review  
*MERL Ltd., Hertford, 2005, Research Report 320*
- 36 Ho, E.; Nau, B. S.: Gas emission by permeation through elastomeric seals  
*Tribology Trans. 1996, 39 (1), 180*
- 37 Rothwell, W. P.; Gentempo, P. P.  
*Bruker Report, 1985, 1, 46*
- 38 Ilg, M.; Pfeleiderer, B. ; Albert, K.; Rapp, K.; Bayer, E.: Imaging of Diffusion in Differentially Cross-linked Polystyrenes by <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F-Microscopy,  
Advanced Tomographic Imaging Methods for the Analysis of Materials (Herausgeber: Ackermann, J. L.; Ellingson, W. A.)  
*Materials Research Society (MRS), Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 1991*
- 39 Valtier, M.; Tekely, P.; Kiéné, L; Canet, D: Visualization of Solvent Diffusion in Polymers by NMR Microscopy with Radio-Frequency Field Gradients  
*Macromolecules, 1995, 28, 4075*
- 40 Webb, A. G., Hall, L. D.: An experimental overview of the use of nuclear magnetic resonance imaging to follow solvent ingress into polymers  
*Polymer, 1991, 32, 2926*
- 41 Majors, P. D.; Smith, D. M.; Caprihan, A: Fast Radial NMR Imaging of Transport Processes,  
Advanced Tomographic Imaging Methods for the Analysis of Materials (Herausgeber: Ackermann, J. L.; Ellingson, W. A.)  
*Materials Research Society (MRS), Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 1991*
- 42 Weingärtner, H.: MR studies of self-diffusion in liquids,  
*Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C, 2002, 98*
- 43 Kärger, J.: NMR Studies Of Diffusion In Porous Solids,

- Physical Adsorption: Experiment, Theory and Applications,  
(Herausgeber J. Fraissard)  
*Kluwer Academic Publishers, Norwell, USA, 1997*
- 44 Tofts, P. S.; Wray, S: A Critical Assessment of Methods of Measuring Metabolite Concentrations by NMR Spectroscopy,  
*NMR in Biomedicine, 1988, (1), 1, 1*
- 45 Usenius, J-P. R.; et al.: Quantitative Metabolite Patterns of Human Brain Tumors: Detection by  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy in vivo and in vitro,  
*J. Comp. Assisted Tomography, 1994, (5), 18, 705*
- 46 Ernst, T.; Kreis, R; Ross, B. D.: Absolute Quantitation of Water and Metabolites in the Human Brain: I. Compartments and Water,  
*J. Magn, Res., Series B, 1993, (102), 1*
- 47 Kreis, R.; Ernst, T; Ross, B. D.: Ernst, T.; Kreis, R; Ross, B. D.: Absolute Quantitation of Water and Metabolites in the Human Brain: II. Metabolite Concentrations,  
*J. Magn, Res, Series B, 1993, (102), 9*
- 48 Tong, Z.; Yamaki, T; Harada, K.; Houkin, K.: In vivo quantification of the metabolites in normal brain and brain tumors by proton MR spectroscopy using water as an internal standard,  
*Magn. Res. Imag., 2004, (22), 1017*
- 49 Christiansen, P. ; Henriksen, O.; Tubgaard, M. ; Gideon, P. ; Larsson, H. B. W.: In vivo Quantification of Brain Metabolites by  $^1\text{H}$ -MRS Using Water as an Internal Standard  
*Magn. Res. Imag., 1992, (11), 2, 107*
- 50 Podo, F.; Henriksen, O.; Bovée, W. M. M. J.; Leach, M. O.; Leibfritz, D.; De Certaines, J. D.: Absolute Metabolite Quantification by in vivo NMR Spectroscopy: I. Introduction, Objectives and Activities of a Concerted Action in Biomedical Research,  
*Magn. Res. Imag., 1998, (16), 9, 1085*
- 51 Keevil, S. F. et al.: Absolute Metabolite Quantification by in vivo NMR Spectroscopy: II. A Multicentre Trial of Protocols for in vivo Localised Proton Studies of Human Brain,  
*Magn. Res. Imag., 1998, (16), 9, 1093*
- 52 De Beer, R.; Barbiroli, B., Gobbi, G; Knijn, A; Kügel, H.; Langenberger, K. W.; Tkac, I; Topp, S: Absolute Metabolite Quantification by in vivo NMR Spectroscopy: III. Multicentre  $^1\text{H}$  MRS of the Human Brain Addresses by one and the Same Data-Analysis Protocol,  
*Magn. Res. Imag., 1998, (16), 9, 1107*
- 53 De Beer, R.; et al.: Absolute Metabolite Quantification by in vivo NMR Spectroscopy: V. Multicentre Quantitative Data Analysis Trial on the Overlapping Background Problem,  
*Magn. Res. Imag., 1998, (16), 9, 1127*
- 54 Podo, F.; Bovée, W. M. M. J.; De Certaines, J; Leibfritz, D; Orr, J. S.:

- Quality Assessment in in vivo NMR Spectroscopy: I Introduction, Objectives and Activities,  
*Mag. Res. Imag.*, **1995**, (13), 7, 117
- 55 Poon, C. S.; Henkelman, R. M.: Practical T<sub>2</sub> Quantification for Clinical Applications,  
*J. of Magn. Res. Imag.*, **1992**, 9, 541
- 56 Pfeuffer, J; Bröer, S; Bröer, A; Lechte, M.; Flögel, U.; Leibfritz, D.: Expression of aquaporins Xenopus laevis oocytes and glial cells as detected by diffusion-weighted 1H NMR spectroscopy and photometric swelling assay,  
*Biochimica et Biophysica Acta*, **1998**, (1448), 27
- 57 Narayana, P. A.; Johnston, D.; Flamig, D. P.: In vivo Proton Magnetic Resonance Spectroscopy Studies of Human Brain,  
*Magn. Res. Imag.*, **1991**, (9), 303
- 58 Schwarz, O.: Kunststoffkunde : Aufbau, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendungen der Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere (Herausgeber: O. Schwarz, F-W. Ebeling)  
*Vogel-Verlag, Würzburg*, **2005**
- 59 Domininghaus, H.: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften,  
*VDI-Verlag, Berlin*, **2005**
- 60 Menges, G.: Werkstoffkunde Kunststoffe,  
*Hanser-Verlag, München*, **2003**
- 61 Van Krevelen, D. W.: Properties of Polymers, their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions,  
*Elsevier, Amsterdam*, **1990**
- 62 Sperling, L. H.: Introduction to Physical Polymer Science,  
*John Wiley & Sons, New York*, **1992**
- 63 Flory, P. J.: Principles of Polymer Chemistry,  
*Cornell University Press, London*, **1992**
- 64 Gent, A. N.: Engineering with Rubber,  
*Hanser-Verlag, München*, **2001**
- 65 Krumeich, P.: Polymere Dichtungswerkstoffe,  
*Resch-Verlag, München*, **1988**
- 66 Crank, J.: Diffusion in Polymers,  
*Academic Press, London*, **1968**
- 67 Neogi, P: Diffusion in Polymers,  
*Marcel Dekker, New York*, **1996**
- 68 Vieth, W. R.: Membrane Systems: Analysis and Design,  
*Hanser-Verlag, München*, **1988**
- 69 Rautenbach, R.; Melin, T.: Membranverfahren,  
*Springer-Verlag, Berlin*, **2004**

- 
- 70 Mulder, M.: Basic Principles of Membrane Technology,  
*Kluwer Academic Publishers, 2000*
- 71 Hopfenberg, H. B.; Frisch, H. L.: Transport of organic micromolecules. in  
amorphous polymers.  
*Polymer Letters, 1969, (7), 405*
- 72 Belfiore, L. A.: Transport phenomena for chemical reactor design,  
*Wiley, New York, 2003*
- 73 Bird, R. B. ; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N.: Transport phenomena,  
*Wiley, Weinheim, 2002*
- 74 Melin, T: Membranverfahren,  
*Institut für Verfahrenstechnik (IVT), Rheinisch Westfälische Hochschule  
Aachen (RWTH), Vorlesungsskript, 1999 / 2000*
- 75 Crank, J.: The mathematics of diffusion,  
*Clarendon Press, Oxford, 1975*
- 76 Ernst, R. R.; Bodenhausen, G.; Wokaun, A.: Principles of Magnetic Reso-  
nance in One and Two Dimensions,  
*Oxford University Press, Oxford, 1997*
- 77 Friebolin, H.: Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie; eine Einfüh-  
rung,  
*VCH-Verlag, Weinheim, 1992*
- 78 Farrar, T. C.; Becker, E. D.: Pulse and Fourier Transform NMR,  
*Oxford University Press, Oxford, 1971*
- 79 Braun, S.; Kalinowski, H.-O.; Berger, S.: 150 and More Basic NMR Exper-  
iments; A Practical Course,  
*Wiley-VCH Verlag, Berlin, 1998*
- 80 Fukushima, E.; Roeder, S. B. W.: Experimental Pulse NMR; A Nuts and  
Bolts Approach,  
*Perseus Book, Reading, MS, USA, 1981*
- 81 Hahn, E. L.: Spin Echoes  
*Phys. Rev., 1950, 80 (4), 580*
- 82 ParaVision 2.1, Handbuch;  
*Bruker BioSpin GmbH, Rheinstetten*
- 83 Stejskal, E. O.; Tanner, J. E.: Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in  
the Presence of a Time-Dependent Field Gradient,  
*J. Chem. Phys., 1964, 42 (1), 288*
- 84 Cotts, R. M.; Hoch, M. J. R.; Sun, T.; Markert, J. T.: Pulsed Field Gradient  
Stimulated Echo Methods for Improved NMR Diffusion Measurements in  
Heterogeneous Systems,  
*J. Magn. Reson., 1989, 83, 252*
- 85 Mansfield, P.; Morris, P. G.: NMR Imaging in Biomedicine,  
*Adv. Magn. Res. Suppl., Academic Press, New York, USA, 1982*
- 86 Bruker Almanach 2006

*Bruker BioSpin GmbH, Rheinstetten*

- 87 Abragam, A.: Principles of nuclear magnetism, Clarendon Press, Oxford, **1961**
- 88 National Institute of Standards and Technology, Agency of the U.S. Commerce Department's Technology Administration, USA, 2008  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi>
- 89 Lagalante, A. F.; Hall, R. F.; Bruno, T. J.: Kamlet-Taft Solvatochromic Parameters of the Sub- and Supercritical Fluorinated Ethane Solvents. *J. Phy. Chem. B, Vol. 102, (34), 1998, 6601*
- 90 Pfeiffenberger, U.; Patil, M.: Thermophysikalische Eigenschaften von Kältemitteln  
*VDI Fortschrittsberichte, Verein Deutscher Ingenieure, Reihe 6, Nr. 82, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1981*
- 91 CRC Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Company, 84<sup>th</sup> edition, CRC Press, Florida, **2004**
- 92 Solvay Fluor GmbH, Hannover: Produktspezifikation R134a
- 93 Air Liquide Deutschland GmbH, Düsseldorf: Produktspezifikation SF<sub>6</sub>
- 94 Kraus, H., Persönliche Mitteilung,  
Freudenberg Dichtungs- und Schwingungstechnik KG, Weinheim, 2001
- 95 Aluas, M.: Characterization of Rubber-filled Polymers by Solid-State NMR Spectroscopy and other Methods, Dissertation,  
*Martin-Luther Universität Halle/Saale, 2004*
- 96 Terekhov, M.; Neutzler, S.; Aluas, M; Hoepfel, D; Oellrich, L.R.: NMR measurements of gaseous sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) to probe the cross-linking of EPDM rubber  
*Mag. Res. Chem. 2005, 43 (11), 926*
- 97 Latour, L. L.; Mitra, P. P.; Kleinberg, R. L.; Sotak, C. H.: Pore-Size Distributions and Tortuosity in Heterogenous Porous-Media,  
*J. Magn. Reson., 1995, (112) A, 83*
- 98 Dr. E. Hardy: Persönliche Mitteilung
- 99 Lounila, J.; Oikarinen, K; Ingman, P.; Jokisaari, J.: Effects of Thermal Convection on NMR and Their Elimination by Sample Rotation,  
*J. Magn. Reson., 1996, A, 118, 50*
- 100 Viel, S.; Ziarelli, F; Pagès, G.; Carrara, C.; Caldarelli, S: Pulsed field gradient magic angle spinning NMR self-diffusion measurement in liquids,  
*J. Magn. Reson., 2008, 190, 113*
- 101 Jerschow, A.; Müller, N.: Suppression of Convection Artefacts in Stimulated-Echo Diffusion Experiments, Double Stimulated-Echo Experiments,  
*J. Magn. Reson., 1997, 125, 372*
- 102 Sorland, G. H.; Seland, J. G.; Krane, J.; Anthonsen, H. W.: Improved Con-

- vection Compensating Pulsed-Field Gradient Spin-Echo and Stimulated-Echo Methods,  
*J. Magn. Reson.*, **2000**, *142*, 323
- 103 Pugach, A. K.; Lenskiy, L. R.  
*UDK*, **1985**, *533.15:547.412*
- 104 Holz, M; Heil, S. R.; Sacco, A.: Temperature-dependent Self-diffusion Coefficients of Water and Six Selected Molecular Liquids for Calibration in Accurate  $^1\text{H}$  NMR PFG Measurements,  
*Phys. Chem.*, **2000**, *2*, 4740
- 105 Fernandez, M.; Pampel, A.; Takahashi, R.; Sato, S.; Freude, D.; Kärger, J.: Revealing complex formation in acetone-n-alkane mixtures by MAS PFG NMR diffusion measurements in nanoporous hosts,  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, *(10)*, 4165
- 106 Tillich, J.: Entwicklung und Anwendung von Gradienten-NMR-Methoden zum Studium von Transport und Strukturen in porösen Systemen,  
*Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)*, **2003**
- 107 Mayele, M.: NMR-Diffusionsstudien an Fluiden in Polymerwerkstoffen, *Abschlussbericht, Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Universität Karlsruhe*, **Juni 2002**
- 108 Mayele, M.; Oellrich, L. R.: Application of Magnetic Resonance Imaging to the Investigation of the Diffusivity of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane in Two Polymers,  
*Applied Spectroscopy*, **2004** Vol. 58 (3), 338
- 109 Musty, J. W. G.; Pattle, R. E; Smith, P. J. A.:  
The swelling of rubber in liquid and vapour (schroeder's paradox)  
**1966**, DOI: 10.1002/jctb.5010160801
- 110 Guthausen, A.; Zimmer, G.; Laukemper-Ostendorf, S.; Blümmler, P.; Blümich, B.: NMR Bildgebung und Materialforschung,  
*Chemie in unserer Zeit*, **1998** Vol. 32 (2), 73
- 111 Blümmler, P; Blümich B: NMR Imaging of Elastomers: A Review,  
*Rub. Chem. Tech.*, **1997** Vol 79, 468
- 112 *Anwendung der Magnetischen Resonanz zur Aufklärung von Strukturen in dispersen Systemen* (FOR 338), von der deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) finanziell gefördert
- 113 Neutzler, S; Terekhov, M; Hoepfel, D, Oellrich, L R: NMR and MRI investigation of the restricted diffusion in microporous polymeric matrix using  $\text{SF}_6$ -gas  
*Mag. Res. Imag.*, **2005**, Vol. 23 (2), 321
- 114 Van Buren, V: NMR and MRI investigation of the restricted diffusion in microporous polymeric matrix using  $\text{SF}_6$ -gas  
*Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)*, **2004**

## Anhang 1

### Einstellungen des PID-Reglers zur Temperierung mit Hilfe der *BVT-3000*:

Regelparameter	Standard-Einstellung	Optimierte Einstellung für schnelleres Einregeln bei erhöhten Temperaturen
<u>P</u> roportional	2,4	11,4
<u>I</u> ntegral	24,0	10,7
<u>D</u> ifferential	4,0	6,3

## Anhang 2

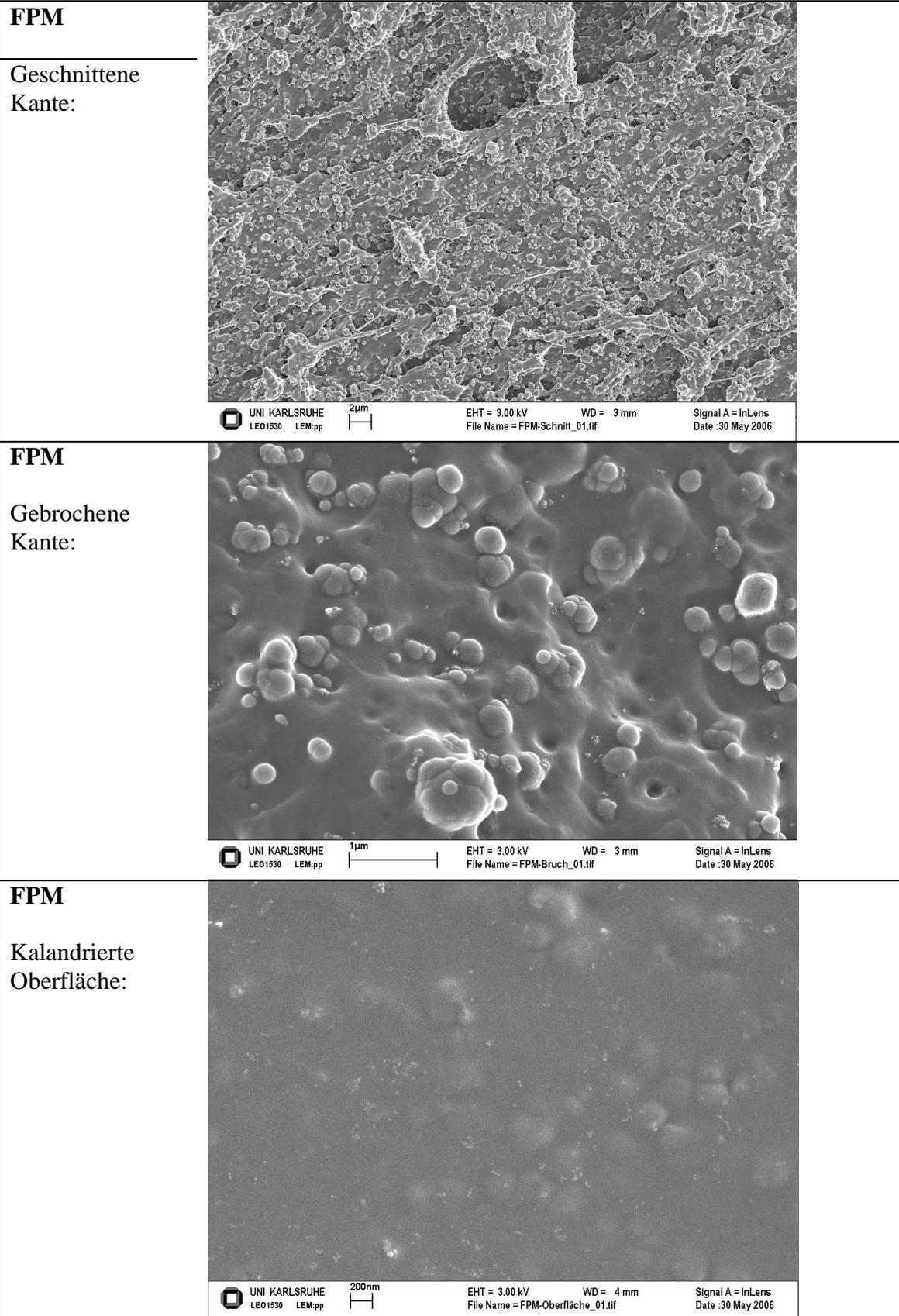
### **REM-Untersuchungen Zur Klärung der inneren Struktur der eingesetzten Polymerproben:**

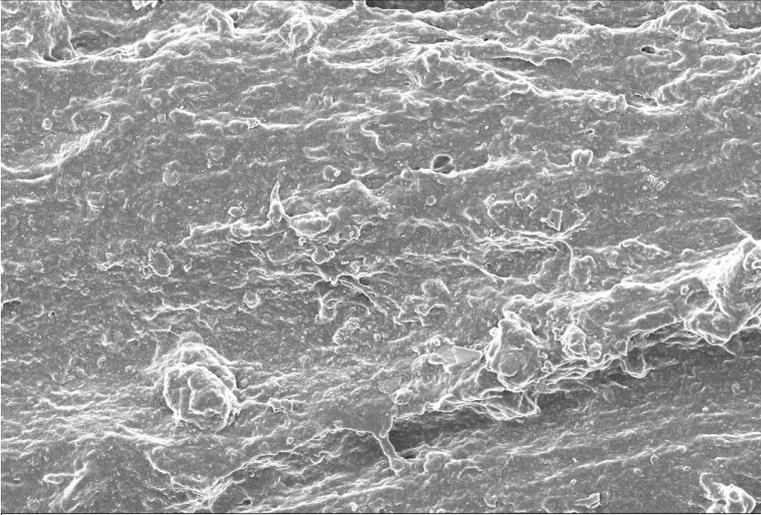
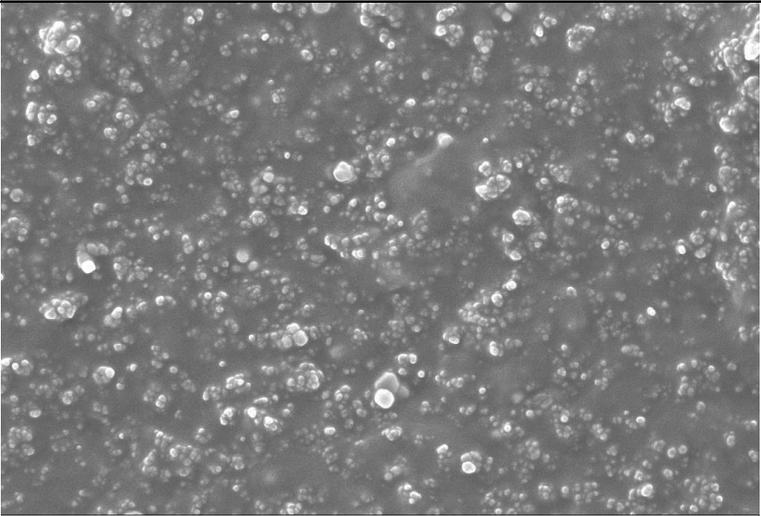
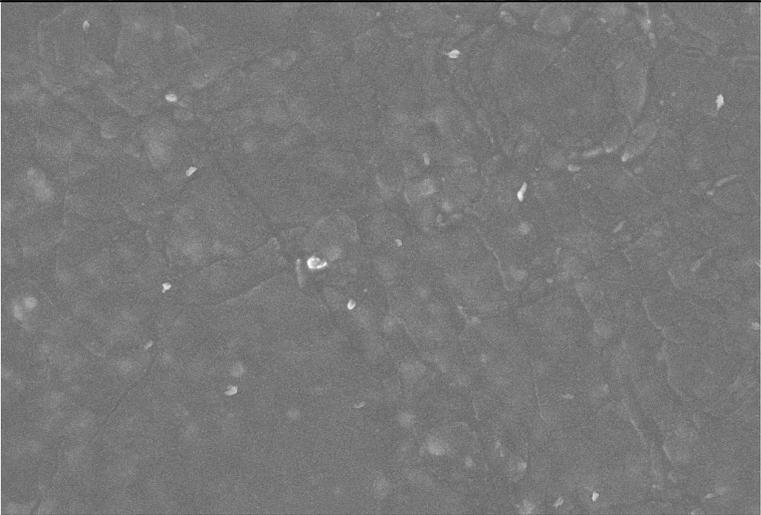
#### **Probenvorbereitung:**

Aus den Prüfplatten wurde jeweils ein  $2*4*30 \text{ mm}^3$  großer Streifen geschnitten. Mit einem Messer wurde anschließend in der Mitte der Probe eine ca. 0,5 mm tiefe Einkerbung gemacht. Die Probe wurde mit der Einkerbung nach oben und auf kleinen Metallklötzchen liegend in ein Bad aus flüssigem Stickstoff ( $T=77 \text{ K}$ ) getaucht und jeweils mehrere Minuten durchgefroren, bis sie ihre Elastizität verloren hat. Anschließend wurden sie mit einem gezielten Hammerschlag schnell gebrochen. Das Durchfrieren und das schnelle Brechen soll einen Spröbruch auslösen und so Verformungen an der Bruchkante ausschließen. Die Probe wurde aus dem Bad geholt und später auf ein Metallklötzchen geklebt. Dabei wurde die Probe so orientiert, dass jeweils eine Bruch- bzw. eine Schnittkante über die Kante des Metallklötzchens herausragte. Anschließend erfolgte die Bedampfung der Probe mit Silberatomen.

#### **REM-Aufnahmen:**

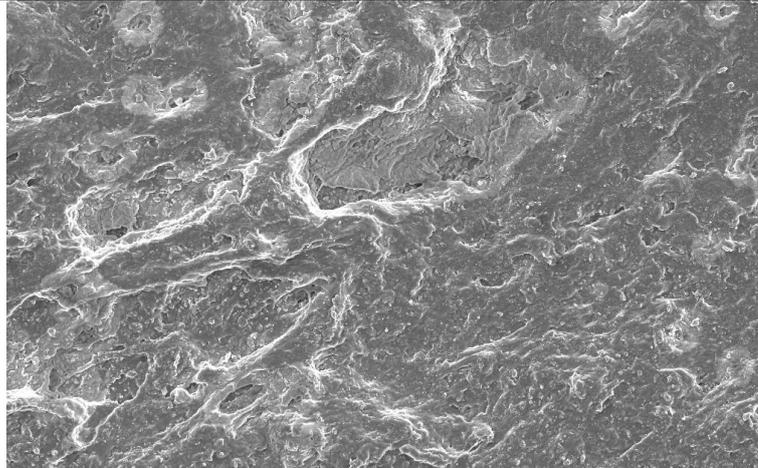
Die Messungen erfolgten im Labor für Elektronenmikroskopie (LEM) der Universität Karlsruhe (TH) im Mai 2006 mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM). Zur Messung wurde ein doppelt fokussierter Sekundärelektronenstrahl mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV eingesetzt.



<p><b>EPDM</b></p> <p>Geschnittene Kante:</p>	 <p>UNI KARLSRUHE LEO1530 LEM:pp</p> <p>2µm</p> <p>EHT = 3.00 kV WD = 3 mm File Name = EPDM-Schnitt_01.tif</p> <p>Signal A = InLens Date :30 May 2006</p>
<p><b>EPDM</b></p> <p>Gebrochene Kante:</p>	 <p>UNI KARLSRUHE LEO1530 LEM:pp</p> <p>200nm</p> <p>EHT = 3.00 kV WD = 3 mm File Name = EPDM-Bruch_02.tif</p> <p>Signal A = InLens Date :30 May 2006</p>
<p><b>EPDM</b></p> <p>Kalandrierte Oberfläche:</p>	 <p>UNI KARLSRUHE LEO1530 LEM:pp</p> <p>200nm</p> <p>EHT = 3.00 kV WD = 4 mm File Name = EPDM-Oberfläche_01.tif</p> <p>Signal A = InLens Date :30 May 2006</p>

**HNBR**

Geschnittene Kante:



UNI KARLSRUHE  
LEO1530 LEM:pp

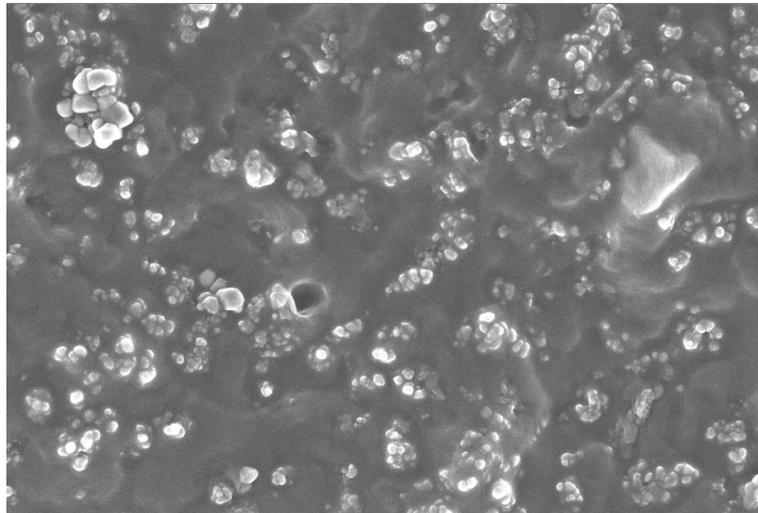
2µm

EHT = 3.00 kV WD = 3 mm  
File Name = HNBR-Schnitt\_01.tif

Signal A = InLens  
Date :30 May 2006

**HNBR**

Gebrochene Kante:



UNI KARLSRUHE  
LEO1530 LEM:pp

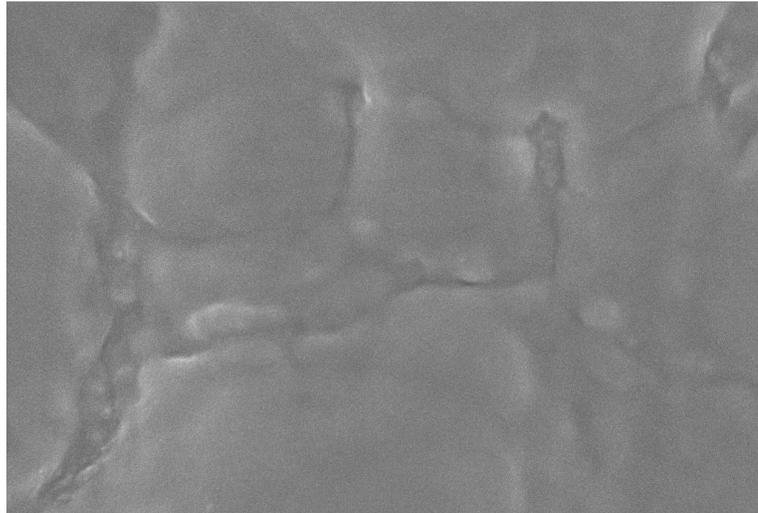
200nm

EHT = 3.00 kV WD = 3 mm  
File Name = HNBR-Bruch\_03.tif

Signal A = InLens  
Date :30 May 2006

**HNBR**

Kalandrierte Oberfläche:



UNI KARLSRUHE  
LEO1530 LEM:pp

200nm

EHT = 3.00 kV WD = 4 mm  
File Name = HNBR-Oberfläche\_01.tif

Signal A = InLens  
Date :30 May 2006

## Anhang 3

### Auswertung der MSME-Bilder mit Hilfe einer Matlab-Routine mit automatischer Schwellenwertsetzung nach erfolgter Gauss-Kurvenanpassung der Messdaten:

#### %Schwellw\_Gauss

%Das Programm führt eine Schwellenwertberechnung eines mit einer Gauss-Funktion gefitteten Histogramm aus, plottet die Daten und den Fit.  
 %Anschließend berechnet es den Intensitäts-Schwellenwert und erzeugt ein %Bild des Polymeres in Graustufen und in einer zufallsverteilter %Farbskala unter Berücksichtigung des Schwellenwertes

```
function I_schwell= schwellw_gauss(a1, b1, c1, x, k)

xt_1= b1; %berechnet die Nullstellen der dritten
xt_2= sqrt(3/2)*c1+b1; %Ableitung, d.h. die möglichen Stellen
xt_3= -sqrt(3/2)*c1+b1; %für den Punkt größter Krümmung

A_xt= [xt_1; xt_2; xt_3]; %sucht die am weitesten rechts
xt= max(A_xt); %liegende Nullstelle
assignin('base', 'xt', xt)

steigung= -2*a1/c1*exp(-((xt-b1)/c1)^2)*(xt-b1)/c1; %berechnet die Tangentengleichung
achse= a1*exp(-((xt-b1)/c1)^2)-steigung*xt; %Steigung und y-Achsenabschnitt

x0= -achse/steigung; %Berechnung des Schwellenwertes
assignin('base', 'x0', x0)

y=zeros(1, k);

for m= 1:k %berechnet den zu x gehörenden Graphen
    y(m)=a1*exp(-((x(m)-b1)/c1)^2); %des Gauss-Fits
end

assignin('base', 'y', y)

figure, plot(x, histo, '.') %erstellt Diagramm des Histogramms der
hold on %Messdaten
plot(x, y, 'r') %erstellt im gleichen Diagramm den
legend('data', 'gaussian fit') %Plot des Fits und die Legende
hold off

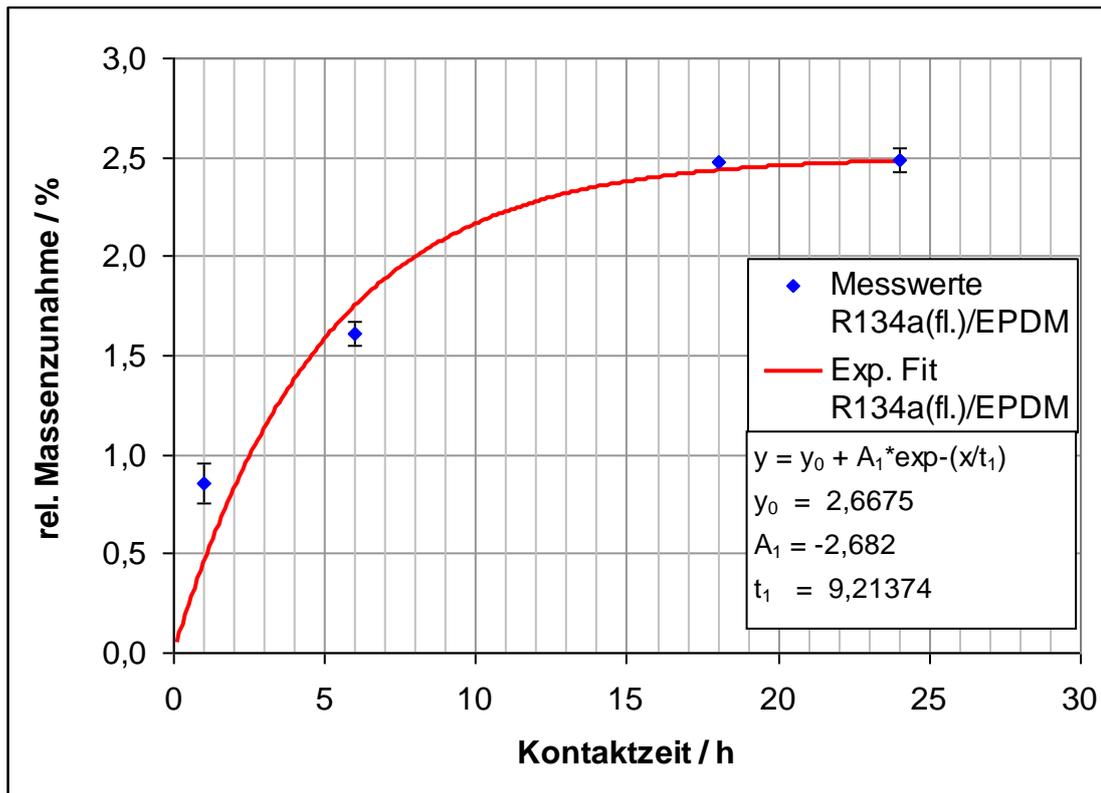
I_schwell= x0*I_max/k; %berechnet den Schwellenwert

figure, imshow(data, [], 'notruesize') %Graustufendarstellung
```



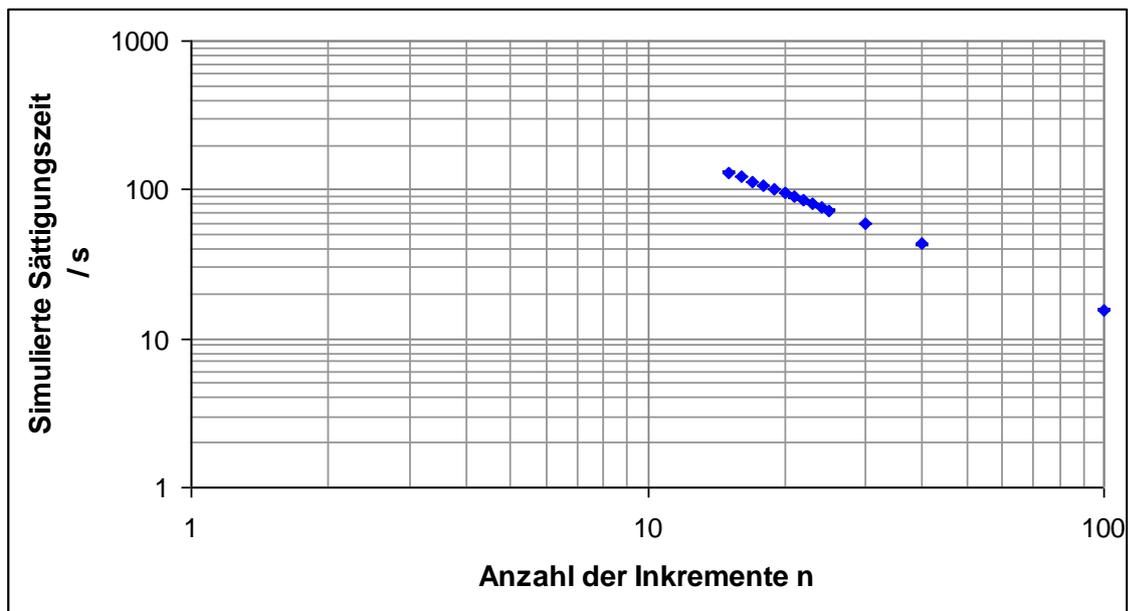
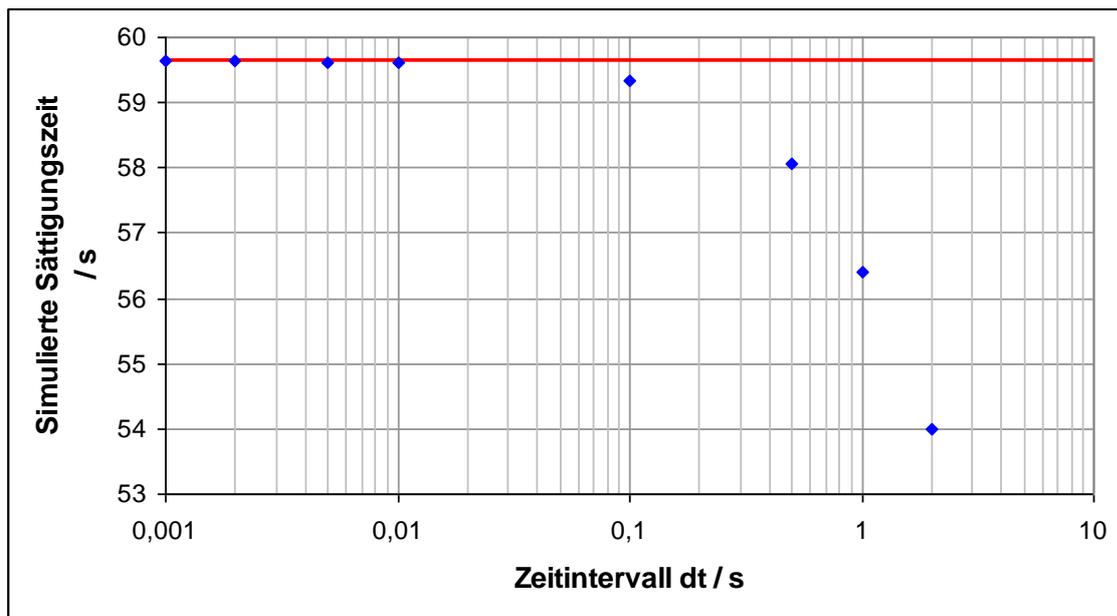
## Anhang 4

Ergebnisse der gravimetrischen Bestimmung der Massenzunahme einer EPDM Probe in Kontakt mit R134a<sub>(fl.)</sub>:



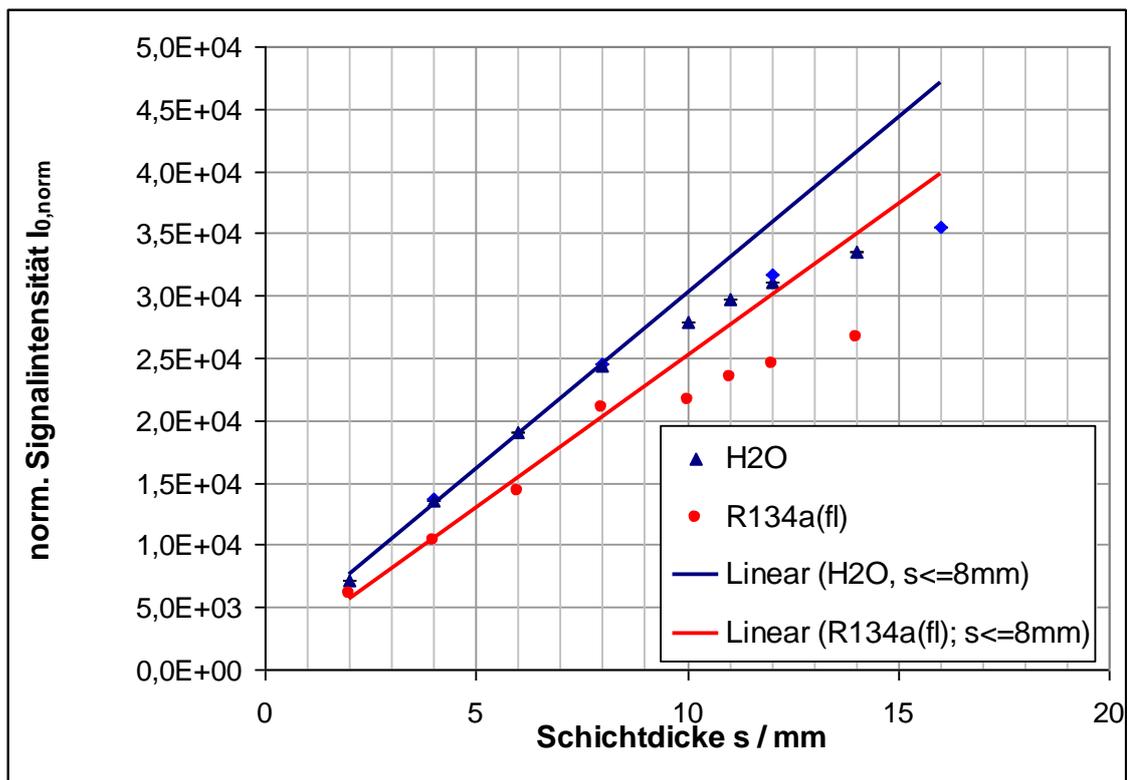
## Anhang 5

**Analyse der Parameter *Zeitintervall dt* und *Anzahl der Inkremente n* auf die Simulation der Penetration basierend auf dem Laufzeitunterschied zwischen Diffusion und Penetration:**



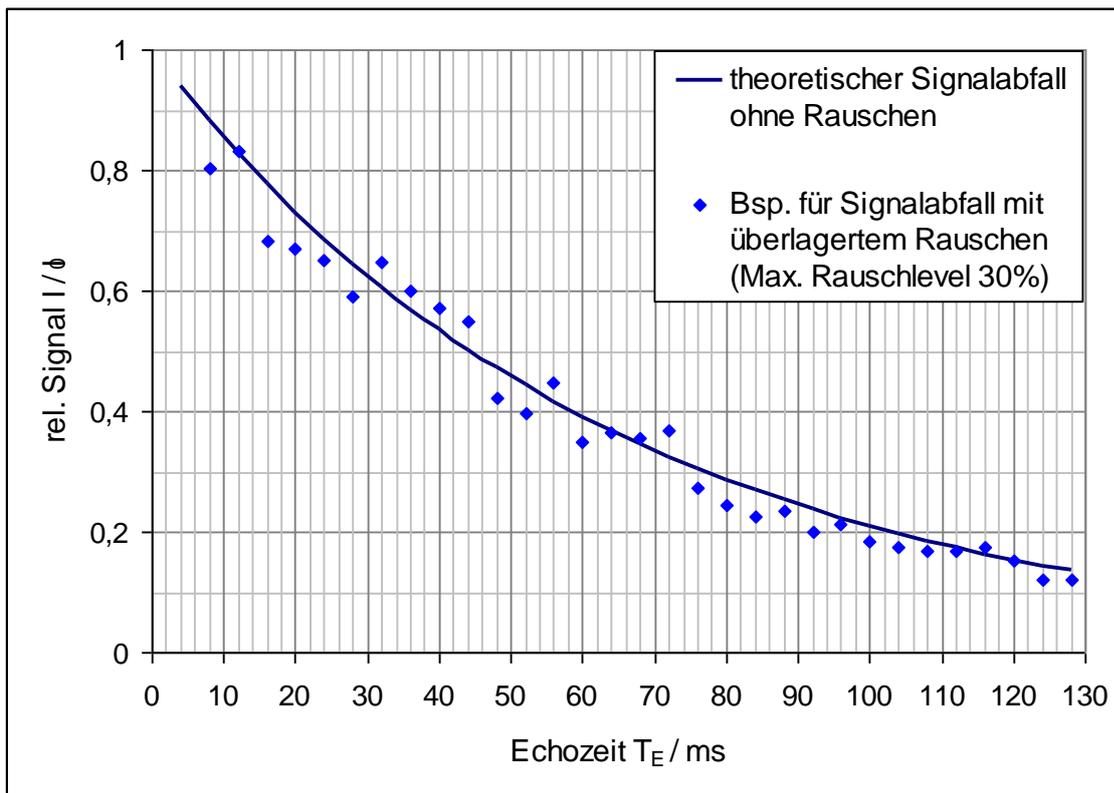
## Anhang 6

**Spindichte-normierte Signalintensität als Funktion der Schichtdicke  $s$  zur Bestimmung des Volumens homogener  $B_1$ -Feldstärke im  $^1\text{H}$ -Probenkopf pk15:**

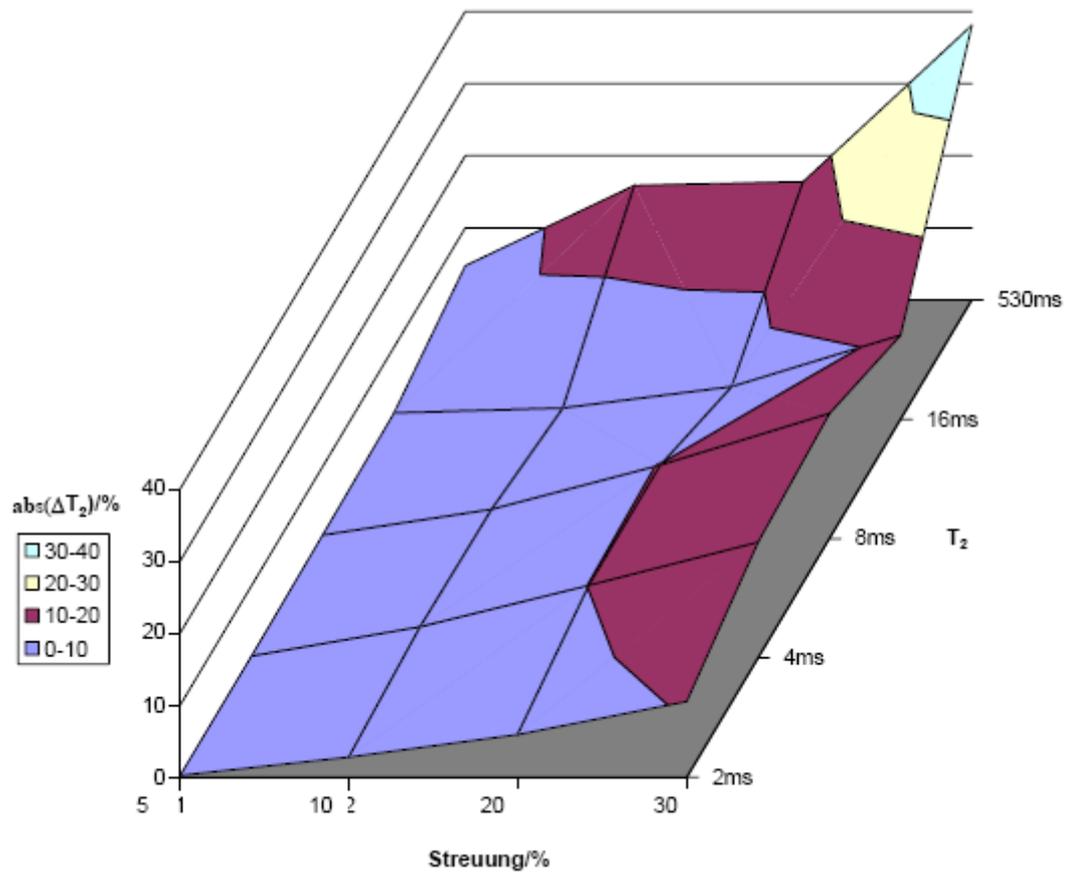


## Anhang 7

**Fehler der  $T_2$ -Bestimmung anhand des Vergleichs zwischen dem theoretischen Signalabfall basierend auf der  $T_2$ -Relaxation und  $T_2$ -Relaxation überlagert mit simuliertem Rauschen unterschiedlicher maximaler Streuung:**

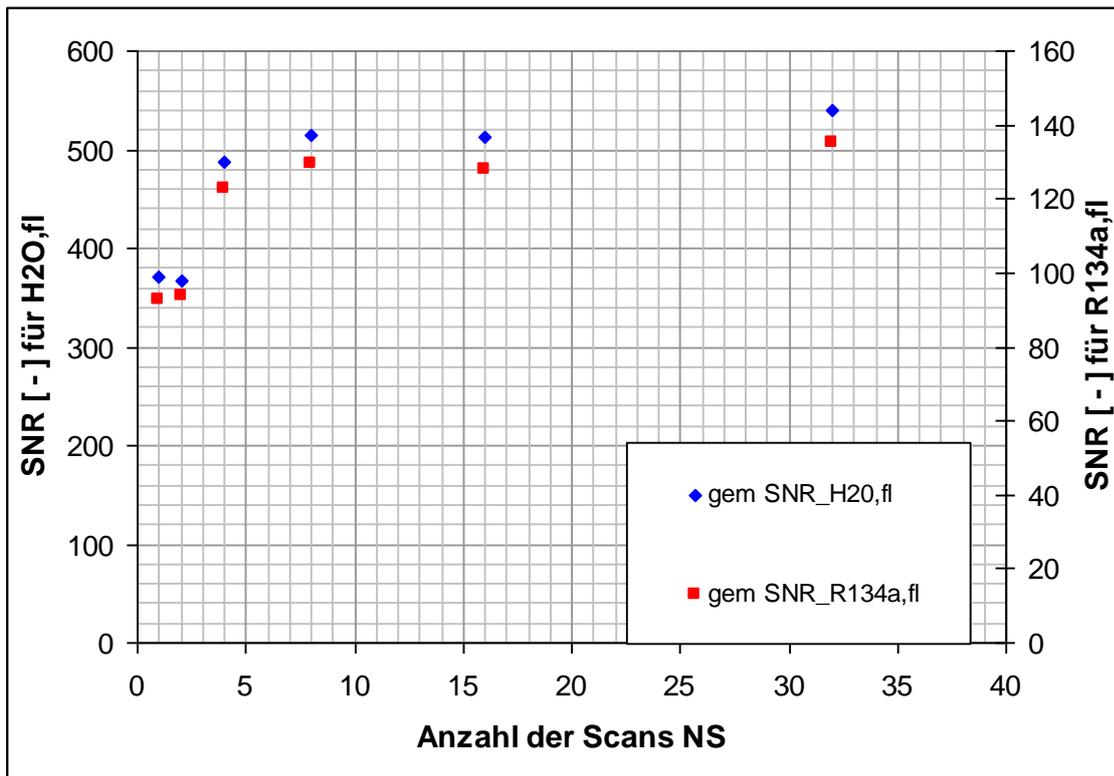


**Abweichung der bestimmten  $T_2$ -Werte als Funktion der maximalen Streuung (Rauschlevel) und der Relaxationszeit  $T_2$  :**



## Anhang 8

**Einfluss der Anzahl der Scans NS auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis SNR bei nicht phasenkorregierten MSME einer gleichzeitigen Messung mehrerer Flüssigkeitsproben:**



## Anhang 9

### Gegenüberstellung der Ergebnisse der Simulation des relativen Fehlers der $I_0$ -Bestimmung mit einer monoexponentiellen Anpassungsfunktion und einer linearen Anpassungsfunktion der logarithmierten Messpunkte:

Die Mittelwerte der Abweichungen der ermittelten  $I_0$ -Werte von denen der ursprünglichen Funktion werden im Diagramm 1 als relativer Fehler dargestellt. Daneben sind die Standardabweichungen der relativen Fehler (als fett gedruckter Balken) und die minimalen bzw. maximalen Werte (als dünn gezeichnete Fehlerbalken) in Anlehnung an den „Box-Whiskers-Plott“ dargestellt.

Diagramm 1: Auswertung mit einer monoexponentiellen Anpassungsfunktion:

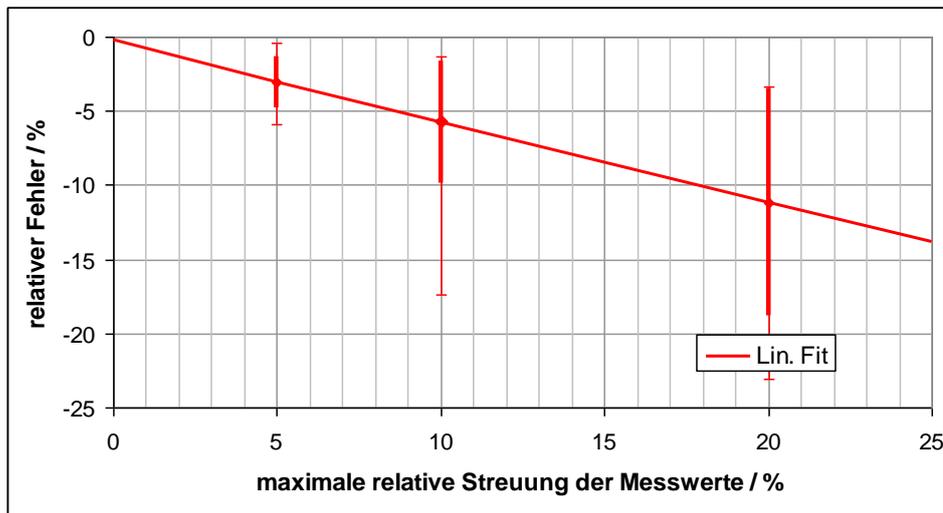
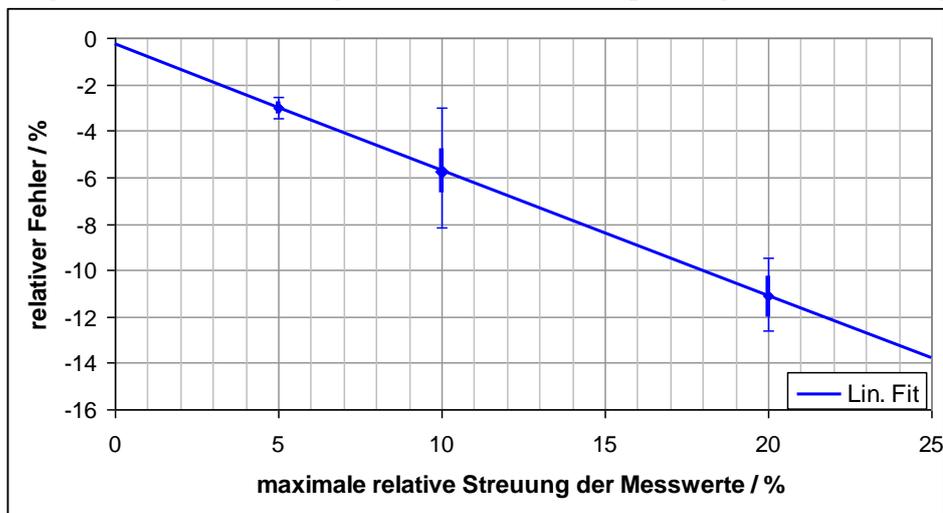


Diagramm 2: Auswertung mit einer linearen Anpassungsfunktion der log. Wert:



**Symbole und Abkürzungen:****Symbole**

A	$m^2$	Fläche
$A_0$	$m^2$	Ausgangsfläche
$\Delta A$	$m^2$	Flächenänderung
a1, b1, c1	-	Anpassungsparameter
$\vec{B}$	-	Gesamtmagnetfeld
$B_0$		Statische Magnetfeld in Z-Richtung
$B_1$		Zirkular polarisiertes Wechselmagnetfeld
c	-	Normierte Konzentration
C	$kmol m^{-3}$	Konzentration
$C_{sat}$	$kmol m^{-3}$	Sättigungskonzentration
D	$m^2 s^{-1}$	Diffusionskoeffizient
$D_0$	$m^2 s^{-1}$	Selbstdiffusionskoeffizient
$D_{0,0}$	$m^2 s^{-1}$	Bezugsdiffusionskoeffizient für Arrhenius-Korrelation
$D_{eff}$	$m^2 s^{-1}$	Effektiver Diffusionskoeffizient in der Polymermatrix
$d_i$	mm	Innendurchmesser des Probenröhrchens
dV	$mm^3$	Volumenelement (Voxel)
e	-	Einheitsvektor in eine Raumrichtung (X, Y oder Z)
$E_a$	J	Aktivierungsenergie
$E_m$	J	Energieniveau
$\Delta E$	J	Energiedifferenz
f	mm	Füllstandshöhe
$\vec{G}$	-	Magnetfeldgradient
G	$G mm^{-1}$	Gradientenstärke
g	$m s^{-2}$	Erdbeschleunigung
$\hbar$		Planksche Wirkungsquantum
$\vec{I}$	-	Drehimpulsoperator
I		Signalintensität
$I_0$		Signalintensität zum Zeitpunkt $TE = 0$
J	$kmol m^{-2}$	Molenstromdichte
$\vec{k}$	-	Wellenvektor
K		Proportionalitätskonstante
$k_B$	$J K^{-1}$	Boltzmannkonstante
$K_H$	$kmol m^{-3} Pa^{-1}$	Henry-Koeffizient
$\vec{M}$	-	Nettomagnetisierungsvektor
M		Magnetisierungskomponente in eine Raumrichtung (X, Y oder Z)
m	kg	Masse
$\dot{n}$	$kmol s^{-1}$	Stoffstrom
n	-	Anzahl
$N_\alpha$	-	Besetzungszustand des Energieniveaus
$\vec{P}$	-	Gesamtdrehimpuls
p	Pa	Druck
P		Permeationskoeffizient

$p_i$	Pa	Partialdruck der Komponente i
$\vec{r}$	-	Ortsvektor
R	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Universelle Gaskonstante
R	mm	Probendurchmesser
$R_A$		Widerstand der Absorption
$R_D$		Transportwiderstand der Diffusion
$R_{\text{ges}}$		Gesamtwiderstand
s	mm	Schichtdicke
S		Signalstärke
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
$t_{\text{char}}$	s	Charakteristische Zeit der Penetration
$T_E$	ms	Echozeit
$T_g$	$^{\circ}\text{C}$	Glasübergangstemperatur
$T_R$	s	Repetitionenzeit
$t_R$	$^{\circ}\text{C}$	Raumtemperatur
$T_s$	$^{\circ}\text{C}$	Schmelztemperatur
$t_{\text{Sat}}^{90\%}$	s	Charakteristische Zeit: 90% der Sättigungskonzentration
$T_1$	ms	Zeitkonstante der longitudinalen Relaxation
$T_2$	ms	Zeitkonstante der transversalen Relaxation
$T_2^*$	ms	Zeitkonstante des Signalzerfalls des FID
X	-	Signalintensitätsklasse
Z	M	Ortskoordinate

### Griechische Symbole

$\vec{\mu}$		Magnetisches Kerndipolmoment
$\mu$	$\text{kJ kmol}^{-1}$	Chemische Potential
$\Delta$	Ms	Diffusionszeit
$\Delta\varphi$	Hz	Phasenverschiebung
$\Omega$	-	Verhältnis von $D_0$ zu $D_{\text{eff}}$
$\alpha$	$^{\circ}$	Auslenkungswinkel
$\alpha$	$\text{s m}^{-3}$	Volumenausdehnungskoeffizient
$\delta$	$\mu\text{s}$	Pulsweite des Gradienten
$\varepsilon$	-	Dimensionslose Kennzahl (Konvektion)
$\phi$	$^{\circ}$	Winkel des $B_1$ -Magnetfeldes
$\gamma$	$\text{Rad T}^{-1} \text{s}^{-1}$	Gyromagnetisches Verhältnis
$\kappa$	$\text{K}^{-1}$	Thermische Diffusivität
$\nu$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Kinematische Viskosität
$\rho$	$\text{mol m}^{-3}$	Spindichte
$\sigma$	Hz	Chemische Verschiebung
$\tau$	ms	Zeit zwischen den beiden ersten Pulsen
$\omega_L$	Hz	Larmorfrequenz
$\omega_{\text{RF}}$	Hz	Anregungsfrequenz

### Abkürzungen

APGSTE	Alternating pulsed gradient stimulated echo (Pulssquenz)
CR	Chlor-Butadien- Kautschuk

DIFFSE		MSME-basierte Pulssequenz mit gepulsten Magnetfeldgradienten (Bruker <i>ParaVision</i> -Pulssequenz)
DS	-	Anzahl der Messungen ohne Datenaufnahme
DSTE		Doppelt stimulierte Echo (Bruker <i>XWin</i> -Pulssequenz)
DVR	-	Druckverformungsrest
EPDM		Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
FCKW		Fluorchlorkohlenwasserstoff
FEM		Finite-Elemente-Methode
FID		Free Induction Decay
FOV		Field of View
FPM		Fluorkautschuk
FT		Fouriertransformation
HFKW		Teilfluorierter Kohlenwasserstoff
HNBR		Hydrierter Acryl-Nitril-Butadien-Kautschuk
MRI		Bildgebende Kernmagnetische Resonanz
MRS		Spekroskopische Kernmagnetische Resonanz
MSME		Multi-Slice-Multi-Echo (u. a. Bruker <i>ParaVision</i> -Pulssequenz)
MSME-VTR		MSME-Pulssequenz mit variabler Repetitionszeit (Bruker <i>ParaVision</i> -Pulssequenz)
MTX		Matrixgröße
NBR		Acryl-Nitril-Butadien-Kautschuk
NE	-	Anzahl der Echos
NMR		Kernmagnetische Resonanz
NS	-	Anzahl der Akkumulationen
PFG-NMR		Pulsed field gradient NMR
PGSE		Pulsed gradient spin echo (Bruker <i>XWin</i> -Pulssequenz)
PGSTE		Pulsed gradient stimulated echo (Bruker <i>XWin</i> -Pulssequenz)
PGSTEBP		Pulsed gradient stimulated echo bipolar (Bruker <i>XWin</i> -Pulssequenz)
PMMA		Polymethylmethacrylat
PVC		Polyvinylchlorid
R11		Trichlormethan
R12		Dichlordifluormethan
R134a		1,1,1,2-Tetrafluorethan
R143a		1,1,2-Trifluorethan
R152a		1,1-Difluorethan
R32		Difluormethan
REM		Rasterelektronenmikroskop
RF		Radiofrequenz
RG	-	Verstärkungsfaktor
ROI		Auswerteregion
RX		Receiverkanal
SE		Spin-Echo
SNR	-	Signal-zu-Rausch
STE		Stimuliertes Echo
SWH	Hz	Spektralebandbreite
TX		Transmitterkanal

---

# Lebenslauf

## Persönliche Daten:

Sven Neutzler  
Georg-Höpfl-Str. 9  
84453 Mühldorf am Inn

Geburtsdatum: 29. Oktober 1975 in Villingen-Schwenningen  
Familienstand: verheiratet, zwei Kinder

## Schule und Zivildienst:

Aug. 1982 – Aug. 1986 Grundschule Friedensschule, Villingen-Schwenningen  
Aug. 1986 – Juni 1995 Gymnasium am Deutenberg, Villingen-Schwenningen  
*Abschluss der allg. Hochschulreife, Juni 1995*  
Sept. 1995 – Sept. 1996 Zivildienst, Katholische Sozialstation, Villingen-Schwenningen

## Studium:

Sept. 1996 – Sept 2000 Studium der Verfahrenstechnik  
Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik, FH  
Furtwangen, Villingen-Schwenningen  
Dez. 2000 *Abschluss als Dipl.-Ing. (FH)*  
Sept 2000 – Okt. 2001 Aufbaustudium in Prozessentwicklung  
Department of Process Integration, UMIST, Manchester,  
GB  
Gefördert durch ein Graduiertenstipendium des DAADs  
Dez. 2001 *Abschluss als Master of Science (MSc.)*

## Promotion:

April 2001 – Dez. 2006 Wissenschaftliche Mitarbeiter  
Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik,  
Universität Karlsruhe (TH)  
Untersuchung teilfluorierter Kohlenwasserstoffe in Dichtungswerkstoffen mittels NMR

## Berufliche Tätigkeit:

Seit Mai 2007 Projektmanager  
Group Engineering, Clariant Produkte (Deutschland) GmbH,  
Burgkirchen

Mühldorf, den 02.Mai 2012

Sven Neutzler