

Die 360°-Komplettlösung von NETZSCH

Optimierter, anwenderfreundlicher Zugang zur Thermischen Analyse von Polymeren mittels DSC

Dr. Andreas Spörrer

Einleitung

Um hochwertige Produkte mit einem Nullfehler-Ansatz herzustellen, ist eine effektiv integrierte Qualitätssicherung aus der Kunststoffindustrie heutzutage nicht mehr wegzudenken. Dabei sind im Qualitätsmanagement schnell zugängliche Informationen über die Eigenschaften der eingesetzten Materialien für jeden einzelnen Schritt der Prozesskette wichtig, da die Qualität des Polymers sowohl die Verarbeitbarkeit als auch die Eigenschaften des Endprodukts beeinflusst. Informationen über die grundsätzlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften von Polymeren sind daher unerlässlich. Neben dem Polymertyp und Füllstoffgehalt spielen folgende Eigenschaften eine wichtige Rolle:

- Dichte
- Viskosität
- Mechanik
- Farbe
- Oberflächenbeschaffenheit
- Stabilisatoren
- Thermische Eigenschaften

Die wohl wichtigste Methode der Thermischen Analyse ist die Dynamische Differenz-Kalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC). Das Hauptaugenmerk dieses Artikels liegt auf einer ganzheitlichen Lösung mit dem Ziel, DSC-Analysen für Kunststoffhersteller wie z. B. Extrudierer oder Spritzgießer bzw. Thermoformer oder Composite-Hersteller leichter zugänglich zu machen. NETZSCH Analysieren & Prüfen hat einen optimierten Ansatz zur Durchführung von DSC-Analysen entwickelt, der die einzelnen Schritte einer DSC-Messung, um zuverlässige und aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, wesentlich vereinfacht.



1 NETZSCH 360°-Komplettlösung für die thermische Charakterisierung von Polymeren

DSC-Analyse neu definiert

Mittlerweise kann NETZSCH Analysieren & Prüfen in der Materialcharakterisierung mittels Thermischer Analyse auf eine Erfahrung von mehr als 50 Jahren, in der Analyse von Polymeren von über 25 Jahren zurückblicken. Die 360°-Komplettlösung von NETZSCH für die thermische Charakterisierung von Polymeren (Abbildung 1) ist eine gezielte, optimierte Lösung zur Durchführung aussagekräftiger DSC-Analysen, speziell für den Polymerbereich.

Die 360°-Komplettlösung von NETZSCH

Optimierter, anwenderfreundlicher Zugang zur Thermischen Analyse von Polymeren mittels DSC

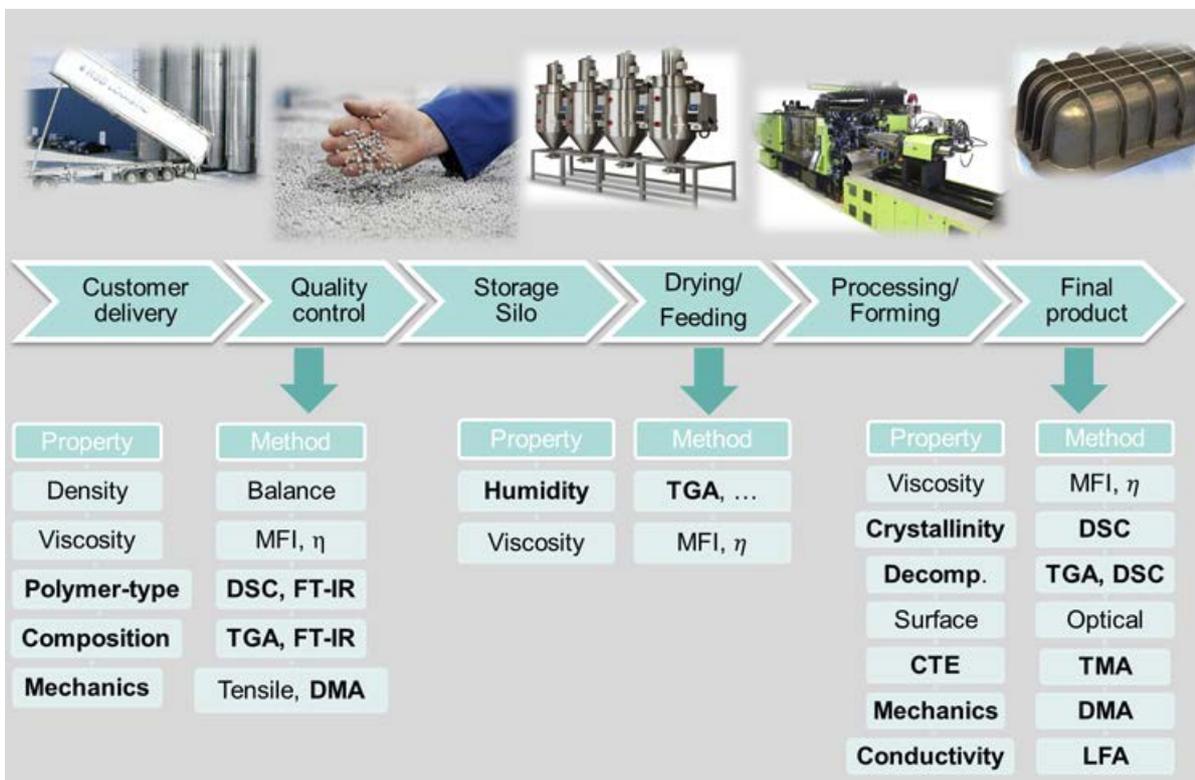
Darum haben wir die neue DSC 214 *Polyma* (Abbildung 2) entwickelt – für F + E -Aufgaben bei der Produktentwicklung als auch für die Qualitätssicherung in der Produktion. Das Ziel der 360°-Komplettlösung von NETZSCH ist eine speziell auf den Kunden zugeschnittene Lösung, die die gesamte Prozesskette der Polymercharakterisierung mittels DSC einbezieht (Abbildung 3) – angefangen von einfacher Probenvorbereitung über ein polymerspezifisches DSC-Gerät, über eine intelligente Auswertung der Ergebnisse bis hin zu einer einfachen Dokumentation. Somit ist die Bestimmung der thermischen Eigenschaften von Thermoplasten, Duroplasten und Elastomeren am Rohstoff selbst als auch am Bauteil auf einfache, schnelle, zuverlässige und reproduzierbare Weise möglich.

NETZSCH-360° – einfacher Zugang zur DSC-Technologie

Die 360°-Lösung von NETZSCH trägt dazu bei, selbst kleinste Unterschiede zwischen verschiedenen Polymerproben mittels DSC zu identifizieren – zugänglich für jedermann und unabhängig von dessen Kenntnisstand über die Eigenschaften des Werkstoffs bzw. zu der Messmethode.



2 DSC 214 Polyma



3 Einsatzmöglichkeiten der Thermischen Analyse an polymeren Werkstoffen innerhalb der Prozesskette bei einem Kunststoffverarbeiter vom Wareneingang bis hin zum fertigen Bauteil

Die 360°-Komplettlösung von NETZSCH

Optimierter, anwenderfreundlicher Zugang zur Thermischen Analyse von Polymeren mittels DSC

Probenvorbereitung

Der erste Schritt in der Charakterisierungskette von Polymeren mit beliebiger Geometrie (Granulate, Folien, Profile, Rohre oder Formteile) ist die Probenvorbereitung. Es sollte eine repräsentative Probe zur Verfügung stehen. Eine winzige Probenmenge von ca. 10 mg ist ausreichend für eine DSC-Analyse. Für einen besseren Probenvergleich sollte die Einwaage $\pm 5\%$ betragen. Um einen guten Kontakt zu gewährleisten, sollte die Polymerprobe einen flächigen Kontakt auf der Unterseite aufweisen, um einen guten thermischen Übergang zum umgebenden Aluminiumtiegel zu gewährleisten. Der für diese Zwecke neu entwickelte *SampleCutter* (Abbildung 4) ermöglicht es, auch an kleinen unhandlichen Proben eine reproduzierbar plane Probenunterseite zu erzeugen. Dadurch werden besonders Vorteile im Hinblick auf Vergleichbarkeit von Messungen erreicht.

Die 3in1 Box – das ideale System zur Aufbewahrung und Archivierung von Proben

Für die DSC-Analyse von Polymeren werden üblicherweise Aluminium (Al)-Tiegel verwendet, die als Schüttgut geliefert werden. Erfahrungsgemäß können die Tiegel so jedoch leicht deformiert sein, was negative Auswirkungen auf die Qualität der Messung haben kann. Deshalb hat NETZSCH die 3in1-Box entwickelt, eine Transportlösung mit einzeln abgetrennten Positionen für 96 hochwertige Tiegel, die folgende Vorteile bietet:

- Lagerung ohne Kontamination
- Dokumentation und Archivierung der Proben
- Aufbewahrung bereits gemessener Proben für weiterführende Analysen



4 SampleCutter



5 3in1 Box

Tiegelgeometrie

Um eine DSC-Untersuchung durchzuführen, werden zwei Al-Tiegel, ein Referenz- und ein Probentiegel auf zwei runde Stellplätze des Sensors innerhalb des DSC-Ofens platziert. Aus thermodynamischer Sicht sollten diese Tiegel einen flächigen Kontakt zum Sensor haben, um eine optimale Wärmeübertragung zwischen Tiegel und Sensor zu gewährleisten. Bis jetzt wurde dies angestrebt, indem man einen flachen Tiegelboden auf die flache Oberseite des Sensors platzierte. In der Realität sind absolut flache Böden der Al-Tiegel aufgrund von Fertigungstoleranzen beim Tiefziehen der Tiegel nicht zu 100 % umsetzbar. Aus diesem Grund können undefinierte Al-Tiegelböden einen ungleichen thermischen Widerstand zwischen Tiegel und Sensor hervorrufen, was kleine Messfehler und somit negative Auswirkungen auf die Reproduzierbarkeit zur Folge hat. Als Lösung hierfür haben wir den neuen *Concavus*-Tiegel entwickelt. Wie der Name bereits sagt, weist der *Concavus* Al-Tiegel eine bewusst minimal leicht nach innen gewölbte (konkave) Bodengeometrie auf (Abbildung 6). Die Vorteile sind:

- Reproduzierbare Kontaktgeometrie zwischen *Concavus*-Tiegel und DSC-Sensor.
- Erhöhte Toleranz gegenüber der Positioniergenauigkeit des Tiegels auf dem Sensor.

Der neue *Concavus*-Tiegel kann für alle kommerziellen Wärmestrom DSC-Geräte verwendet werden und verbessert die Reproduzierbarkeit bei vergleichenden Messungen erheblich – von Anwender zu Anwender und Probe zu Probe.



6 Concavus-Tiegel

Die 360°-Komplettlösung von NETZSCH

Optimierter, anwenderfreundlicher Zugang zur Thermischen Analyse von Polymeren mittels DSC

DSC 214 Polyma

Das Gerät DSC 214 *Polyma* selbst besticht auch durch seine kleine Stellfläche (35 cm x 51 cm). Herausragend ist jedoch die Kombination von neu entwickeltem Ringsensor und *Arena*®-Ofen, die einen optimalen thermischen Widerstand sowie eine hohe Signalempfindlichkeit und Reproduzierbarkeit bietet (Abbildung 7).

Der Ringsensor, benannt nach der ringförmigen Anordnung seiner Thermoelementmaterialien, ergänzt das Konzept des *Concavus*-Tiegel ideal. Das Thermoelement ermöglicht in der gesamten Ringfläche die Detektion kleinster Temperaturänderungen, wodurch insbesondere kleinste Enthalpieänderungen der Probe im Tiegel zuverlässig registriert werden. Mit einem Indium Höhen-zu-Breiten-Verhältnis >100 mW/K ermöglicht dieser Sensor hochauflösende Messungen auch zeitlich schnell aufeinanderfolgender Signalen.

Beim *Arena*-Ofen, benannt nach seiner ovalen Geometrie, wurde die Masse an Silber deutlich reduziert, wodurch folgende Vorteile entstehen:

- Homogene Temperaturverteilung für beide Tiegel sowie für beide Sensorplätze
- Geringe thermische Trägheit für hohe Heiz- und Kühlraten von bis zu 500 K/min
- Ausgezeichnete Temperaturregelbarkeit

Durch das Zusammenspiel dieser drei Innovationen – *Concavus*-Tiegel, Ringsensor und *Arena*-Ofen – wurde ein DSC-Messsystem mit den folgenden einzigartigen Eigenschaften geschaffen:

- Sehr hohe Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen, von Probe zu Probe und Anwender zu Anwender
- Für Wärmestrom-DSC außergewöhnlich hohe Aufheiz- und Abkühlraten für schnelle DSC-Messungen und einen hohen Probendurchsatz
- Hohe mechanische Robustheit, geeignet für den täglichen Einsatz in jedem beliebigen Labor oder Industriebetrieb



7 Das Zusammenspiel von *Arena*-Ofen (a), Ringsensor (b) und *Concavus*-Tiegeln (c). Die konkave Fläche ist zur Illustration stark überzeichnet; in der Realität ist die Wölbung nur ca. 10 µm.

Die 360°-Komplettlösung von NETZSCH

Optimierter, anwenderfreundlicher Zugang zur Thermischen Analyse von Polymeren mittels DSC

Die neue Proteus® 7.0-Software

Durchführung von Messungen

Die Benutzerfreundlichkeit eines jeden Geräts hängt letztendlich von der Benutzeroberfläche der Software ab. Die im Hinblick auf Anwenderfreundlichkeit verbesserte Version NETZSCH -Proteus®-Software 7.0, die erstmals speziell für die DSC 214 Polyma entwickelt wurde, bietet zwei Betriebsmodi: den *ExpertMode* und *SmartMode* (Abbildung 8).

Mit dem *SmartMode* ist es gelungen, DSC-Analysen auch unerfahrenen Anwendern zugänglich zu machen, um eine Messung mit minimalen Eingaben starten zu können. Eine Messung an einer Probe bekannten Polymertyps kann über mitgelieferte Methoden (Predefined methods) zügig gestartet werden. Die im *SmartMode* enthaltenen 66 „Predefined Methods“ sind an das Poster „NETZSCH Thermal Properties of Polymers“ angelehnt. Sie enthalten neben Temperaturprogramm und Gasfluss ebenfalls bereits eine automatische Auswertung. Weiterhin sind im neuen GUI (graphical user interface) für den Anwender einfach bedienbare Assistenten (Wizards) für häufig benötigte Messaufgaben verfügbar, die die Erstellung eines komplexen Messprogramms innerhalb einer Minute ermöglichen. Zusätzlich zum Messprogramm selbst können diese Wizards auch analytische Aufgaben und die Erstellung eines Berichts einschließen. Dies vereinfacht

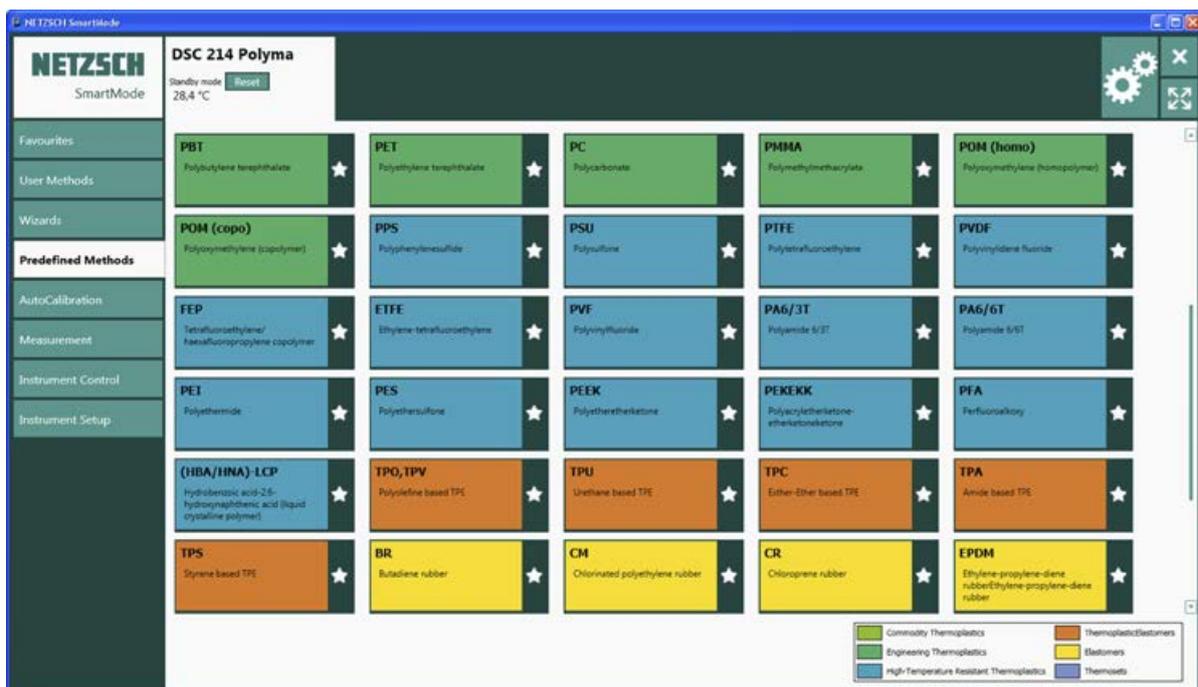
nicht nur den Start einer Messung, sondern unterstützt je nach Anwenderwunsch auch bei der anschließenden Analyse der Messung.

Weitere neue automatische Funktionen sind *AutoCooling* und *AutoCalibration*. Mit der Funktion *AutoCooling* wird das geeignete Kühlsystem (z.B. Flüssig- oder gasförmiger Stickstoff, Intracooler oder Luftkühlung) und für das Temperaturprogramm automatisch von der Software aus vordefinierten, optimierten Kühlprogrammen gewählt. Dadurch sind eine ideale Temperaturregelung und ein optimierter Energieverbrauch, insbesondere für die Flüssigstickstoff-Option, gegeben.

Mittels *AutoCalibration* wählt die Software vor einer Messung automatisch die geeignete Kalibrierdatei für die Messung. Dank der Funktion *AutoCalibration* wird dem Anwender angezeigt, wann eine Kalibrierung nötig ist und führt dann den Anwender durch den Kalibrierprozess.

Analyse der DSC-Kurve

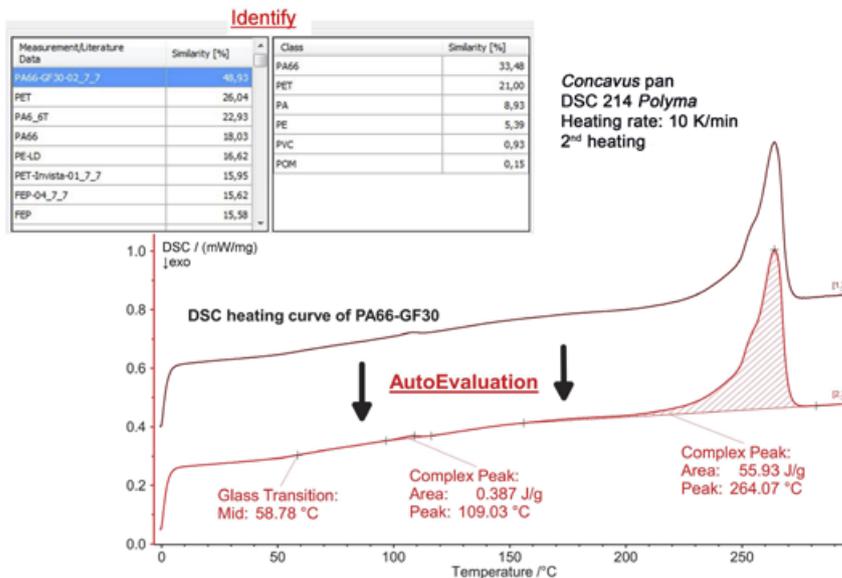
Die Analyse der DSC-Rohdaten erforderte bisher ein grundlegendes Verständnis von Polymeren und gegebenenfalls Expertenwissen, um thermische Übergänge, wie Glasübergänge, Kristallrelaxationen und -schmelzen zu identifizieren und auszuwerten, besonders dann, wenn Vorgänge auftreten, die die Analyse erschweren können.



8 Neue GUI (grafische Benutzeroberfläche) für den *SmartMode* mit voreingestellten Methoden

Die 360°-Komplettlösung von NETZSCH

A Streamlined, User-Friendly Approach to the Thermal Analysis of Polymers by DSC



9 Typische Kurve einer DSC-Messung an einem Polymer, analysiert mittels *AutoEvaluation* und *Identify*

Weiterhin war bislang der quantitative Vergleich einzelner Messkurven schwierig und subjektiv geprägt. Mit der Einführung der beiden einzigartigen Lösungen *AutoEvaluation* sowie *Identify* wird die Auswertung von DSC-Kurven von Polymeren auf einen einzigen Knopfdruck reduziert. Der Vorteil für jeden Benutzer ist die erstmalige Verfügbarkeit von objektivem Expertenwissen für jeden Mitarbeiter, und zwar in allen Einsatzbereichen, von der Forschung, über Prüflabore bis hin zum Kunststoffhersteller oder -verarbeiter. Die Funktion *AutoEvaluation* analysiert die DSC-Kurve, indem zuerst Haupteffekte wie Glasübergänge bzw. Schmelzpeaks erkannt und im Anschluss in logischen Schritten Nebeneffekte wie Rekristallisationseffekte richtig interpretiert werden. Trotzdem erlaubt *AutoEvaluation* dem Benutzer eine Anpassung der automatisch erzeugten Ergebnisse nach seinen Wünschen, weshalb die prinzipielle Verwendung auch jedem Experten empfohlen werden kann (Abbildung 9).

Identify ergänzt die Funktion *AutoEvaluation* in idealer Weise, da der untersuchte Kunststoff anhand seiner analysierten Eigenschaften der DSC-Kurve mit einer integrierten Datenbank abgeglichen wird, wodurch die Messkurve und letztlich der Kunststofftyp selbstständig erkannt wird. Dieser Datenbankabgleich ist für die DSC-Technik einzigartig. Die *Identify*-Datenbank enthält für typische Polymere eine NETZSCH-Bibliothek. Weiterhin bietet die Datenbanklösung die Möglichkeit einer kundenspezifischen Editier- und Erweiterbarkeit im Hinblick auf eigene Polymere oder eigene Mischungen und es können Klassen nach benutzerspezifischen Qualitätskriterien definiert werden. Somit wird insbesondere im Bereich der Qualitätssiche-

rung und der Schadensanalyse erstmals die Möglichkeit gegeben, einzelne Chargen objektiv miteinander hinsichtlich Eigenschaftsschwankungen zu vergleichen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die 360°-Komplettlösung von NETZSCH für die DSC-Technologie ist eine umfangreiche Komplettlösung, speziell für die polymerverarbeitende Industrie. Sie unterstützt bei den erforderlichen Schritten während des gesamten Ablaufs – von der Probenvorbereitung bis zur DSC-Untersuchung, anwenderunabhängiger Auswertung und Dokumentation der Messergebnisse. In Kombination mit der automatischen Probenanalyse und Identifikationsfunktionen der *Proteus*®-Software 7.0 vereinfacht die DSC 214 *Polyma* erheblich die thermoanalytische Polymercharakterisierung. Somit steht dem Anwender eine Lösung zur Verfügung, die alle Aspekte berücksichtigt, um fundierte Informationen über sein Polymer durch qualitativ hochwertige DSC-Messungen zu erhalten, sowohl am Rohmaterial als auch am fertigen Kunststoffteil. Niemals zuvor waren DSC-Messungen so einfach dank der renommierten NETZSCH-Qualität.

Der Autor

Dr.-Ing. Andreas Spörner studierte Materialwissenschaften und erhielt seinen Dokortitel in Kunststofftechnik. Seit August 2013 ist er bei NETZSCH Analysieren & Prüfen als Manager des Geschäftsbereiches Polymere tätig.