



Charakterisierung und Klassifizierung rezyklierter Polyamide mittels *Identify*

Dr. Ekkehard Füglein

Einleitung

Bis jetzt bestand für Forscher im Bereich der thermischen Analyse nur die Möglichkeit, eigene Daten mit Sammlungen von Messergebnissen in gedruckter Form, wie z.B. dem „Atlas of Thermoanalytical Curves“ [1] und anderen [2, 3, 4], zu vergleichen.

Vor kurzem wurde *Identify*, die erste softwaregestützte Datenbank in der thermischen Analyse eingeführt [5]. Diese Datenbank erlaubt zum ersten Mal den softwaregestützten Vergleich von thermoanalytischen Messdaten mit Bibliotheksdaten. Als Ergebnis erhält der Anwender eine Ähnlichkeitsliste; die Gütezahl für diesen Vergleich wird in Prozent angegeben.

In dieser Arbeit werden verschiedene Polyamide mit Hilfe des Differential Scanning Calorimeters (DSC) untersucht und die Ergebnisse mittels *Identify* bewertet. Aufgrund der in der Datenbank *Identify* gespeicherten Informationen über Polyamide lässt sich zeigen, dass selbst kleine Unterschiede im thermischen Verhalten von Polyamidtypen ausreichen, um signifikant zwischen ihnen zu unterscheiden. Durch das Heranziehen charakteristischer Werte wie Glasübergangstemperatur, spezifische Wärmekapazität, Schmelztemperatur oder Schmelzenthalpie wird eine Reihe rezyklierter Polyamidproben analysiert und dann über den Vergleich mit den in der Datenbank gespeicherten Ergebnissen eines Neumaterials klassifiziert.

Materialien und Methoden

Die rezyklierten Polyamidproben wurden im angelieferten Zustand gemessen. Sie waren als Pentamid B GV30 Charge 001 bis 009 bezeichnet. Als Referenz dienten die Proben

PA6 GF30 (Durethan, natur), PA6.6 GF30 (Ultramid, natur) und PA6.10, PA6.12 (Grilamid).

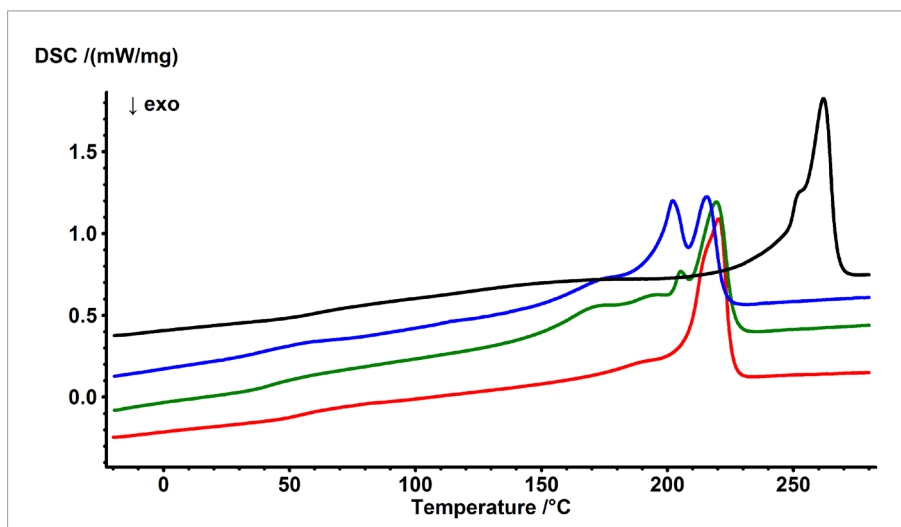
Das Schmelzverhalten der Polyamidproben wurde mit der DSC 214 *Polyma* untersucht. Zur Aufheizung, Abkühlung und erneuten Aufheizung der Proben mit einer Heizrate von 20 K/min wurden Aluminiumtiegel (NETZSCH *Concavus*) mit gelochten Deckeln verwendet. Die Proben wurden jeweils auf 280 °C erwärmt. Zur Auswertung der Schmelzenthalpie wurde die zweite Aufheizung jeder Polyamidprobe herangezogen. Alle Probenmassen lagen im Intervall von 4,955 ($\pm 0,05$) mg.

Die thermogravimetrischen Messungen wurden mit der Thermo-Mikrowaage TG 209 **F3** *Tarsus* durchgeführt. Die Proben mit Massen von 11,45 ($\pm 0,35$) mg wurden in Aluminiumoxidtiegel eingebracht und mit einer Heizrate von 20 K/min bis 800°C in Stickstoff aufgeheizt. Für das anschließende Aufheizen bis 1000 °C wurde die Atmosphäre bei 800 °C auf synthetische Luft (Stickstoff: Sauerstoff = 90:10) umgeschaltet. Die Gesamtdurchflussrate des inerten und reaktiven Gases betrug 40 ml/min.

Ergebnisse und Diskussion

Um die Leistungsfähigkeit der Datenbank *Identify* im Hinblick auf Materialidentifizierungen zu testen, wurden zunächst Polymerneuewaren als Referenzmaterialien untersucht. Die Granulate wurden wie oben beschrieben vorbereitet, in Aluminiumtiegel in die DSC-Apparatur überführt und in Stickstoffatmosphäre auf Temperaturen oberhalb des Schmelzbereiches aufgeheizt. Die jeweils zweite Aufheizung wurde ausgewertet und die erhaltenen Ergebnisse wurden mit den in der Datenbank *Identify* gespeicherten Daten verglichen.

APPLICATIONNOTE Charakterisierung und Klassifizierung rezyklierter Polyamide mittels *Identify*



1 Vergleich der DSC-Ergebnisse der jeweils 2. Aufheizungen für die als Referenzmaterialien verwendeten Polymerproben PA6 GF30 (rot), PA6.10 (grün), PA6.12 (blau) und PA6.6 GF30 (schwarz)

Abbildung 1 vergleicht die jeweils 2. Aufheizungen der vier unterschiedlichen Polyamidproben PA6 GF30 (1), PA6.10 (2), PA6.12 (3) und PA6.6 GF30 (4). Während die Schmelztemperatur von PA6.6 GF30 bei einer beträchtlich höheren Temperatur detektiert wurde, lagen die endothermen Hauptschmelzeffekte für PA6 GF30, PA6.10 und PA6.12 im selben Temperaturbereich. Die Datenbank ist jedoch in der Lage, auch zwischen diesen Proben zu unterscheiden und sie zu identifizieren. Die Tabellen 1a bis 1d zeigen die durch Vergleich der gemessenen Daten (Abbildung 1) mit bereits bestehenden Bibliothekseinträgen der Datenbank gelieferten Ähnlichkeitswerte. Wenn beispielsweise die Ergebnisse für PA6 GF30 (rote Kurve 1 in Abbildung 1) mit den Werten der Datenbank für Polyamid 6 verglichen werden, beträgt der Ähnlichkeitswert 97 %. Die Datenbankeinträge, die für diesen Vergleich herangezogen wurden, beziehen sich selbstverständlich nicht auf die gleiche Messung, sondern auf eine unterschiedliche Messung

an einer ähnlichen, jedoch nicht identischen Probe. Das ist der Grund, warum die Ähnlichkeit nicht exakt 100 % beträgt. Andererseits unterstreicht gerade dieser Befund die Leistungsfähigkeit der Datenbank *Identify*. Andere Polyamide wie PA6.10 und PA6.12, die im selben Temperaturbereich schmelzen, weisen beträchtlich geringere Ähnlichkeiten, im einzelnen 87 % bzw. 84%, auf. Dasselbe trifft auf die Identifizierung und den Vergleich mit Literaturdaten von PA6.10 oder PA6.12 zu. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in den Tabellen 1a, 1b und 1c zu finden. Da Polyamid 6.6 bei einer um ca. 40 K höheren Temperatur im Vergleich zu den oben genannten Polyamiden schmilzt, sind die übrigen vorgeschlagenen Bibliothekseinträge keine Polyamide, sondern ETFE, PET, PPS und FEP. Zusammen mit kürzlich veröffentlichten Daten [6][7] bestätigt dies die Fähigkeit von *Identify*, auch zwischen Proben mit einem recht ähnlichen thermischen Verhalten unterscheiden zu können.

Tab. 1a Ergebnisse der Datenbanksuche für die Referenzprobe PA6 (Ähnlichkeit in %)

zu identifizieren	PA6	PA6.12	PA6.10	PVA	PBT
PA6	97	87	85	76	70

Tab. 1b Ergebnisse der Datenbanksuche für die Referenzprobe PA6.10 (Ähnlichkeit in %)

zu identifizieren	PA6.10	PA6.12	PA6	PBT	PVA
PA6.10	98	85	86	81	56

Tab. 1c Ergebnisse der Datenbanksuche für die Referenzprobe PA6.12 (Ähnlichkeit in %)

zu identifizieren	PA6.12	PA6.10	PA6	PBT	PVF
PA6.12	96	87	77	64	46

Tab. 1d Ergebnisse der Datenbanksuche für die Referenzprobe PA6.6 (Ähnlichkeit in %)

zu identifizieren	PA6.6	ETFE	PET	PPS	FEP
PA6.6	96	87	60	51	47

APPLICATIONNOTE Charakterisierung und Klassifizierung rezyklierter Polyamide mittels *Identify*

In einem weiteren Schritt wurde eine Reihe rezyklierter Polyamid-6-Proben untersucht. Alle Proben waren identischer Herkunft, besaßen nominell die gleiche PA6 GF30-Zusammensetzung, wurden jedoch aus unterschiedlichen Chargen entnommen. Zur Bestätigung der Zusammensetzung und um ein klareres Bild über die Streuung der Probenzusammensetzungen und über die Wiederholbarkeit der Probenentnahme zu bekommen, wurden thermogravimetrische Messungen durchgeführt.

In Tabelle 2 sind für alle Proben die jeweiligen flüchtigen Anteile, Polymergehalte, die Rußanteile sowie die Restmassen zusammengefasst. Solange die Proben keine weiteren chemisch inerten Inhaltsstoffe aufweisen, sollten letztere equivalent zum zugesetzten Anteil an Glasfasern sein. Die Proben PA6.10 und PA6.12 zeigen nach der Messung keine Rückstände im Tiegel. Alle anderen Proben wiesen einen weißlich bis hellgelben geschmolzenen Rückstand auf.

Tab. 2 Vergleich der thermogravimetrischen Ergebnisse (Massenverlust in %) für alle untersuchten rezyklierten Polyamide und die Referenzmaterialien

PA6-Proben / Referenzproben	flüchtige Anteile 25 bis 250 °C	Polymer 250 bis 800 °C	Ruß 800 bis 1000 °C	Restmasse
001	1,16	66,66	1,49	30,69
002	1,10	67,01	1,45	30,45
003	1,25	66,77	1,74	30,24
004	1,11	67,05	1,44	30,40
005	1,23	68,41	1,04	29,31
006	1,15	67,54	1,45	29,86
007	1,14	67,72*	1,23	29,90
008	1,12	67,87	1,70	29,31
009	1,19	66,74	1,66	30,41
PA6 GF30	0,71	69,73	0,29	29,27
PA6.10	0,09	98,66	0,10	1,15
PA6.12	0,45	98,73	0,25	0,60
PA6.6 GF30	0,41	68,02	1,10	30,48

* Im Temperaturbereich von 250 bis 800 °C zeigt sich eine zusätzliche Massenverluststufe von 1,54 %, die wahrscheinlich auf das Entweichen von Kohlendioxid zurückzuführen ist, d.h. auf das ursprüngliche Vorhandensein von Kreide. Dies würde einem Kreidgehalt von 3,5 % entsprechen.

Mit den detektierten Glasfasergehalten von 30,0 (± 0,7) % konnten die erwarteten TG-Ergebnisse mit einer Schwankung im Glasfaseranteil von 2,5 % (bezogen auf 30 %) bestätigt werden. Das thermische Verhalten aller Chargen der Polyamid-6-Proben (001 bis 009) wurde anschließend

mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht. Die zweite Aufheizung wurde dabei jeweils mit der Datenbank, aber auch mit den Ergebnissen der PA6 GF 30-Proben verglichen.

APPLICATIONNOTE Charakterisierung und Klassifizierung rezyklierter Polyamide mittels *Identify*

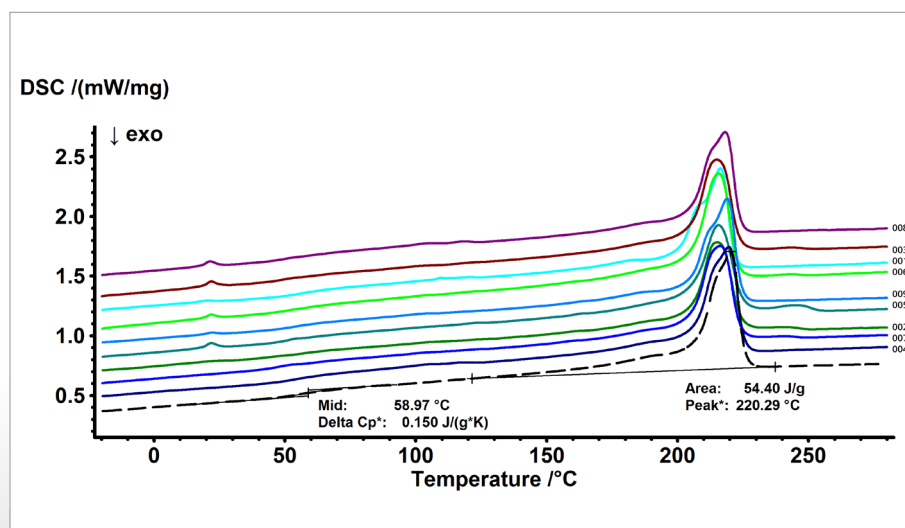
Tab. 3 Ergebnisse des Datenbankvergleichs von neun unterschiedlichen rezyklierten PA6 GF30-Proben mit einem PA6-Neumaterial (DSC)

Proben	Ähnlichkeit in %
PA6 GF 30	100
008	98
003	87
001	84
006	81
009	77
005	76
002	75
007	74
004	63

Die Ähnlichkeitswerte auf Basis der DSC-Daten sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Abbildung 2 zeigt den bildlichen Vergleich dieser Ergebnisse zusammen mit der PA6 GF30-Probe als Referenz (gestrichelte Linie). Die Kurven sind entsprechend den Ähnlichkeitswerten aus Tabelle 3 mit abfallenden Werten von unten nach oben dargestellt.

Neben den Unterschieden in der Peaktemperatur, der Schmelzenthalpie, der Änderung der spezifischen Wärmekapazität und der Glasübergangstemperatur ist offensichtlich, dass die rezyklierten Materialien noch zusätzliche Effekte aufweisen, die für das Neumaterial nicht erwartet bzw. detektierbar waren. Für einige Proben wurden

im Temperaturbereich bei ca. 22, 105 und 245 °C weitere endotherme Effekte detektiert. Diese sind wahrscheinlich auf Verunreinigungen zurückzuführen oder werden durch Fremdstoffe, hauptsächlich Additive oder andere Polymere, hervorgerufen. Diese zusätzlichen, unerwarteten Effekte sind nicht Teil der in den Bibliotheken für PA6 hinterlegten Daten und reduzieren somit die Ähnlichkeitswerte. Dies wiederum bedeutet, dass der Datenbankvergleich berücksichtigt, ob die erwarteten Effekte fehlen oder zusätzliche Effekte vorhanden sind, und somit nicht mit den in der Datenbank für diese Art von Materialien gespeicherten Daten übereinstimmen.



2 Vergleich der DSC-Ergebnisse der 2. Aufheizungen aller rezyklierten Polyamidproben im Vergleich zum Neumaterial einer Polyamidprobe als Referenzmaterial (gestrichelte Linien). Die Kurven sind nach den in Tabelle 3 angegebenen Ähnlichkeitswerten, mit von unten nach oben abnehmenden Ähnlichkeitswerten, dargestellt.

APPLICATIONNOTE Charakterisierung und Klassifizierung rezyklierter Polyamide mittels *Identify*

Ein Vergleich der Ergebnisse für das als Referenz dienende Material (PA6 GF30, gestrichelte Linie, Mitte) mit der ähnlichsten Probe (blau) und der unterschiedlichsten Probe (grün) gemäß der Ähnlichkeitswerte der Datenbank, ist in Abbildung 3 gezeigt. Die Probe, die die geringste Ähnlichkeit aufweist, zeigt nicht nur zusätzliche endotherme Effekte bei ca. 22 bzw. 105 °C. Die ausgewerteten Resultate für die Schmelz- und Glasumwandlungstemperaturen sind darüberhinaus relativ zum Referenzmaterial zu niedrigeren Werten verschoben. Die Probe, die das ähnlichste thermische Verhalten aufweist, stimmt in ihren Glasübergangs- und Schmelztemperaturen dagegen gut mit der Referenz überein.

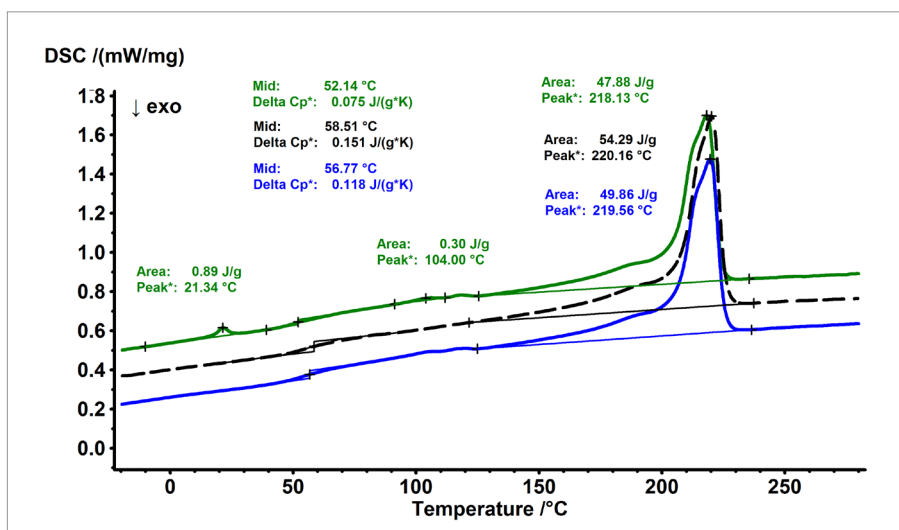
Zusammenfassung

Die kürzlich eingeführte Datenbank *Identify* ist die erste thermoanalytische Software, die einen Vergleich von gemessenen DSC-Daten mit in einer Bibliothek gespeicherten DSC-Messungen oder Literaturdaten ermöglicht.

Eine Serie von rezyklierten Polyamidproben wurde mit dem dynamischen Differenzkalorimeter DSC 214 *Polyma* untersucht. Die ausgewerteten Daten für den Glasübergang und das Schmelzen wurden als Identifizierungskriterien herangezogen. Die Datenbank *Identify* bietet nicht nur die Möglichkeit, zwischen unterschiedlichen Polyamidtypen wie PA6, PA6.6, PA6.10 und PA6.12 zu unterscheiden, sondern erlaubt desweiteren, Unterschiede in Temperatur oder Enthalpie für die oben genannten kalorischen Effekte zu dektieren und zu identifizieren. Entsprechend den Qualitäts- oder Verarbeitungsanforderungen können die Ähnlichkeitswerte zur Klassifizierung des Materials eingesetzt werden und dienen somit als analytisches Werkzeug für die Qualitätskontrolle.

Literatur

[1] G. Liptay, editor. Atlas of thermoanalytical curves (TG-, DTG-, DTA-curves measured simultaneously). Akadémiai Kiadó: Budapest; 1976.



3 Vergleich der ausgewerteten Werte der zweiten DSC-Aufheizungen für Probe 004 (grün) mit dem geringsten Ähnlichkeitswert mit dem Polyamidreferenzmaterial (gestrichelte schwarze Linie, Mitte) und mit der Probe 008 (blau), die den höchsten Ähnlichkeitswert aufweist

[2] Kaisersberger E, Möhler H. DSC on polymeric materials. NETZSCH annual for science and industry, volume 1. Selb: ©NETZSCH-Gerätebau GmbH, D 8672; 1991.

[3] Kaisersberger E, Knappe S, Möhler H. TA for polymer engineering. NETZSCH annual for science and industry, volume 2. Selb: ©NETZSCH-Gerätebau GmbH, D 8672; 1993.

[4] Kaisersberger E, Knappe S, Möhler H, Rahner S. TA for polymer engineering. NETZSCH annual for science and industry, volume 2. Selb: ©NETZSCH-Gerätebau GmbH, D 8672; 1993.

[5] (a) Schindler A. Automatic evaluation and identification of DSC Curves, *Plastics engineering*. 2014.

<http://www.plasticsengineering.org/ProductFocus/productfocus.aspx?ItemNumber=20498>

(b) A. Schindler, NETZSCH Application Note 059, „Analysis of 200 Unknown DSC Curves by Means of *Identify* Using its Polymer Libraries“, 2014

(c) A. Schindler, C. Strasser, Application Note 060, „Stability of *Identify* Database Search Results with Regard to Sample Mass and Heating Rate“, 2014

(d) A. Schindler, NETZSCH Application Note 061, „The *Identify* Database as an Archive for NETZSCH and User Data“, 2014

[6] (a) Füglein E, Kaisersberger E. About the development of databases in thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* DOI: 10.1007/s10973-014-4381-3

(b) Füglein E., Kaisersberger E., Identifizierung von Polymermischungen (PE-PP) mittels *Identify*, NETZSCH Application Note 078, 2015

(c) Füglein E., Kaisersberger E., Identifizierung von PC-PBT-Mischungen mittels *Identify*, NETZSCH Application Note 079, 2015

[7] Füglein E., About the use of IDENTIFY - a thermoanalytical database - for characterization and classification of recycled polyamides *J. Therm. Anal. Calorim.* DOI: 10.1007/s10973-015-4583-3