

## TG-Messungen und c-DTA<sup>®</sup>-Bestimmung an Polymeren

Dr. Ekkehard Füglein und Dr. Stefan Schmörlzer

### Einleitung

Untersucht man Polymere mit der Thermowaage, ist man hauptsächlich an der Information über die temperaturabhängigen Massenänderungen interessiert. So können Informationen über mögliche Zusätze von Additiven und Füllstoffen sowie über den Polymeranteil erhalten werden. Der Gaswechsel von Inertgas zu oxidierender Atmosphäre ermöglicht die gezielte Verbrennung von zugesetztem Ruß oder Pyrolyseruß, die Restmasse gibt Auskunft über Art und Menge der verwendeten Füllstoffe und liefert den Aschegehalt. Für die vollständige Beschreibung der Probeneigenschaften, oder auch für eine Identifizierung eines unbekanntes Polymeres, fehlt jedoch u.a. die Information der Schmelztemperatur. Denn im Gegensatz zu einer DSC-Apparatur oder einer DTA-Apparatur besitzen thermogravimetrische Messgeräte in der Regel nur eine Probenposition im Probenraum. Damit steht üblicherweise auch nur ein Thermoelement zur Bestimmung der Proben-temperatur zur Verfügung. Der Probenhalter der TG 209 **F1 Libra**<sup>®</sup> zur Aufnahme eines Probentiegels ist in Abbildung 1 dargestellt.



1 Probenhalter der TG 209 **F1 Libra**<sup>®</sup>

Damit ist, anders als bei Geräten mit zwei Messpositionen im Probenraum (DSC, DTA), die Auswertung eines gemessenen Differenzsignals nicht möglich. Wärmetönungen, wie die Auswertung der Schmelztemperatur, können somit nicht erfasst werden. Diese Lücke kann mit Hilfe des c-DTA<sup>®</sup>-Signals geschlossen werden. Dadurch erfährt die TG-Apparatur eine deutliche Aufwertung, denn zusätzlich zu den rein thermogravimetrischen Informationen ist nunmehr der Zugang zu DTA-analogen Informationen gegeben.

### Messbedingungen für die in Abbildung 3 gezeigten Untersuchungen

Probe	PE	PP	PA6
Einwaage	7,73 mg	10,47 mg	8,77 mg
Tiegel	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Atmosphäre	Stickstoff	Stickstoff	Stickstoff
Gasflussrate	40 ml/min	40 ml/min	40 ml/min
Heizrata	20 K/min	20 K/min	20 K/min

**Funktionsweise der c-DTA®-Auswertung**

Die c-DTA®-Auswertung vergleicht das gemessene Signal der Proben-temperatur mit der Sollwertvorgabe, also dem berechneten Temperatur-Zeit-Regime. Zu dem Zeitpunkt, an dem in der Probe eine kalorische Umwandlung stattfindet, wird die gemessene Proben-temperatur von dem linearen Verlauf vor der Umwandlung abweichen. Schmilzt die Probe beispielsweise (endothermer Effekt), wird die zugeführte Energie für den Schmelzvorgang benötigt und führt deshalb kurzzeitig nicht zu einer Temperaturerhöhung, die Proben-temperatur bleibt also hinter der programmierten linearen Heizrate zurück. Eine vergleichende Darstellung des gemessenen Temperatursignals mit dem berechneten Sollwert

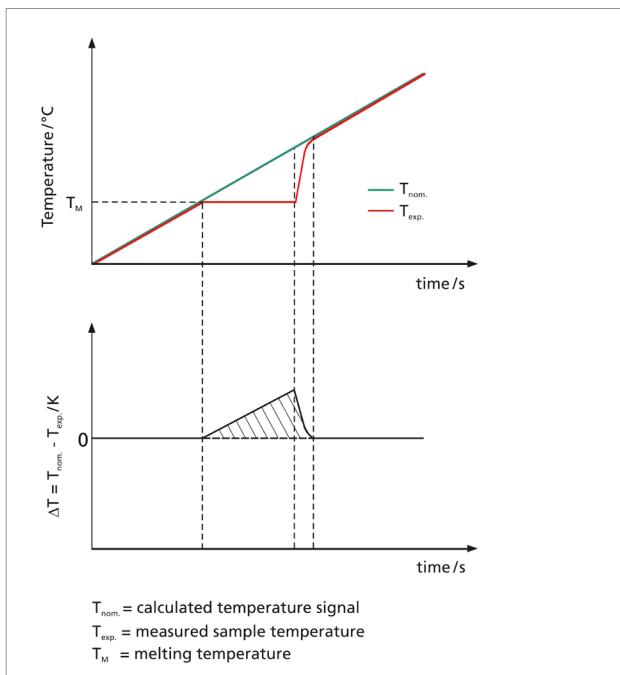
des Temperaturprogramms ist schematisch in Abbildung 2 gezeigt. Das daraus resultierende Differenzsignal wird als berechnetes DTA-Signal (c-DTA®) bezeichnet. Es hat aus den oben beschriebenen Gründen nicht die Qualität eines gemessenen DSC-Signals, kann aber dennoch wertvolle Hinweise zur Identifizierung von unbekanntem Proben liefern, wie im Folgenden gezeigt wird. Eine zweite wichtige Anwendung besteht in der Möglichkeit, über das c-DTA®-Signal die Schmelztemperaturen von Kalibrierstandards zu bestimmen. Damit ist, ähnlich wie bei den Messgeräten mit einem Zwillingsaufbau (DSC), die Temperaturkalibrierung mit Hilfe der etablierten Schmelzstandards möglich.

**Ergebnisse**

Abbildung 3 zeigt den Vergleich der Untersuchungsergebnisse dreier gängiger Thermoplaste, Polyethylen (HD-PE), Polypropylen (PP) und Polyamid 6 (PA6).

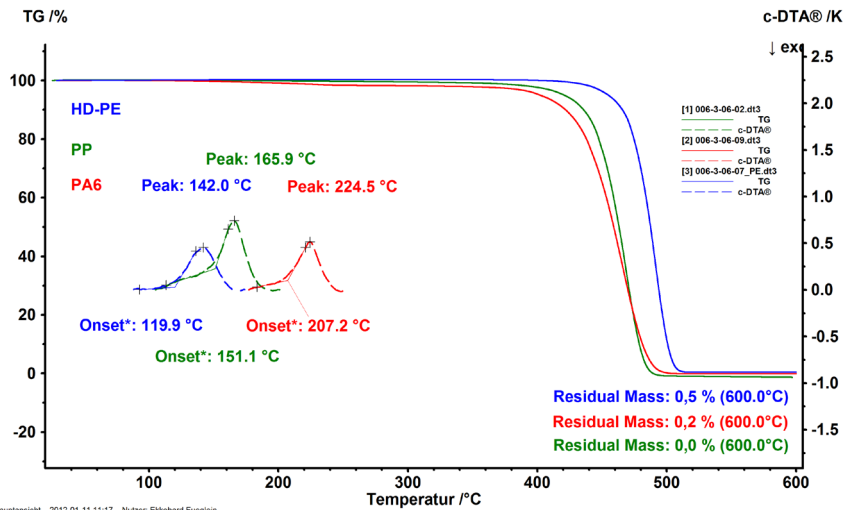
Zusätzlich zu den thermogravimetrischen Informationen sind für jede Probe im Bereich der Schmelztemperatur die c-DTA®-Signale gestrichelt dargestellt. Sie weisen mit dem extrapolierten Onset und der Peaktemperatur den Schmelzbereich der Proben auf. Am Vergleich der Materialien HD-PE, PP und PA6 wird deutlich, dass so zusätzliche Informationen zur Identifizierung unbekannter Proben erhalten werden können.

Neben der Schmelzpunktbestimmung der zu untersuchenden Proben steht mit Hilfe der c-DTA®-Auswertung auch eine elegante Möglichkeit der Temperaturkalibrierung zur Verfügung. Während ohne die c-DTA®-Auswertung die Untersuchung des Schmelzverhaltens schlichtweg unmöglich ist, können mit dieser Funktion die Schmelztemperaturen der üblichen Kalibriermaterialien bestimmt werden. Diese Resultate fließen im Rahmen einer Temperaturkalibrierung in die Berechnung eines Temperaturpolynoms ein und sorgen bei allen nachfolgenden Untersuchungen für eine verlässliche Temperatureauswertung.



2 Schematische Darstellung zur Berechnung des c-DTA®-Signals

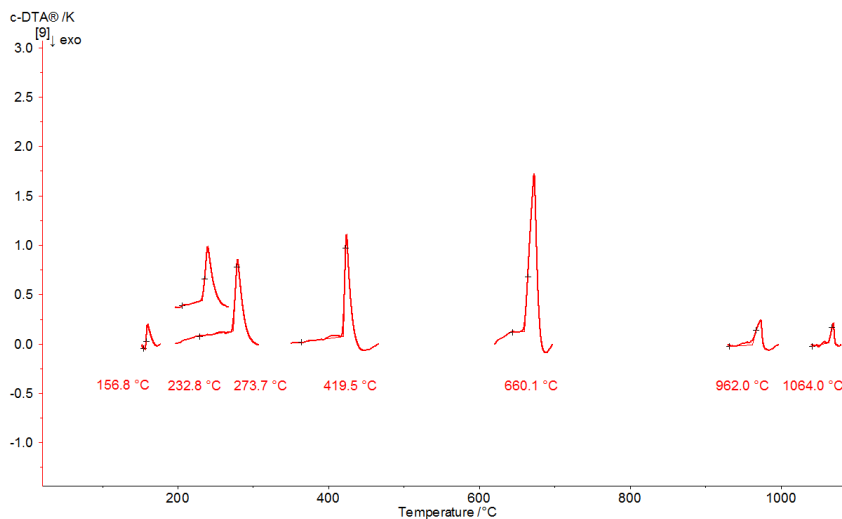
# APPLICATIONNOTE TG-Messungen und c-DTA®-Bestimmung an Polymeren



Hauptansicht 2012-01-11 11:17 Nutzer: Ekkehard.Fueglin

3 Vergleich der TG-Ergebnisse von Polyethylen (blau), Polypropylen (grün) und Polyamid 6 (rot) mit c-DTA®-Signal (gestrichelte Kurven)

In Abbildung 4 ist eine Zusammenstellung der Schmelztemperaturbestimmung verschiedener Kalibriermaterialien mit Hilfe der c-DTA®-Methode gezeigt.



4 Zusammenstellung der Schmelztemperaturbestimmung mittels c-DTA®

## APPLICATIONNOTE TG-Messungen und c-DTA®-Bestimmung an Polymeren

Für die Temperaturkalibrierung einer Thermowaage sollte eine Auswahl an Kalibriersubstanzen verwendet werden, die den Temperaturbereich zwischen 25 °C und 1100 °C

möglichst gleichmäßig abdeckt. Für die Berechnung des Polynoms sind mindestens drei Substanzen erforderlich.

**Tab. 1.** Zusammenfassung der Schmelztemperaturbestimmung der Kalibriersubstanzen

Probe	Indium	Zinn	Bismut	Zink	Aluminium	Silber	Gold
Einwaage/mg	4,689	5,268	8,392	6,159	5,425	5,078	4,564
T <sub>nom.</sub> /°C	156,6	231,9	271,4	419,5	660,3	961,8	1064,2
T <sub>exp.</sub> /°C	156,8	232,8	273,7	419,6	660,1	962,0	1064,0