

## Wie sich die Ausschussrate mittels Qualitätskontrolle und Schadensanalyse an PP effektiv reduzieren lässt

Jinyan Li, Liang Xu und Dr. Zhiqiang Zeng; NETZSCH Scientific Instruments Trading, China

### Einleitung

Polypropylen (PP) ist ein häufig verwendetes Rohmaterial zur Herstellung von Dünnschichten wie z.B. Trennfolien in Batterien. Diese Untersuchung wurde aufgrund eines Problems bei der Herstellung von PP-Folien initiiert. Produkte aus bestimmten Chargen von PP-Rohfolien waren leicht zerbrechlich, während die aus anderen Chargen eine gute Qualität aufwiesen. Ziel war es, den Grund dafür herauszufinden und – noch bedeutender – eine Methode für die zuverlässige Qualitätskontrolle von PP-Rohgranulaten zu entwickeln, die idealerweise mit einer Basis-DSC oder TG durchgeführt wird.

### Versuchsbedingungen

Es wurden mehrere „gute“ Proben (markiert als OK) und „schlechte“ Proben (markiert als NOK) entnommen.

Schmelz-/Kühltests wurden mit der DSC 214 *Polyma* in Stickstoffatmosphäre an ca. 10 mg Proben durchgeführt. Dabei wurden die Proben von Raumtemperatur (RT) bis 200 °C mit 10 K/min aufgeheizt, dann bis RT mit -10 K/min abgekühlt und ein zweites Mal bis 200 °C mit 10 K/min aufgeheizt. Die Testatmosphäre war N<sub>2</sub>; die Probengrößen lagen bei ca. 10 mg.

Zusätzlich wurden OIT-Tests mit der DSC 214 *Polyma* vorgenommen. Die Proben wurden von RT bis 200 °C in N<sub>2</sub> mit 10 K/min aufgeheizt und dann bei 200 °C für 5 min

isotherm gehalten. Im Anschluss daran wurde die Atmosphäre auf O<sub>2</sub> (rein) umgeschaltet und die Zeit vom Umschaltzeitpunkt bis zum Oxidationsbeginn aufgezeichnet. Auch in diesem Fall betrug die Probeneinwaage ca. 10 mg.

Für Pyrolyse-Tests stand die Thermowaage TG 209 *F3 Tarsus* zur Verfügung. Dafür wurden die Proben von RT bis 800 °C mit 10 K/min in N<sub>2</sub> aufgeheizt. Für vergleichende Zwecke lagen die Probeneinwaagen – wie bei den DSC-Messungen – bei ca. 10 mg.

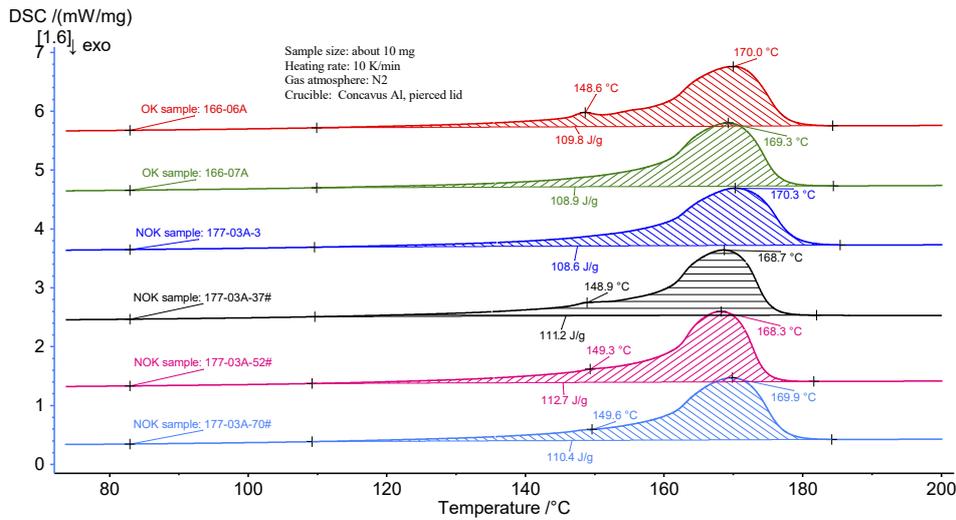
### Ergebnisse und Diskussion

#### 1. Schadensanalyse

##### 1.1. Schmelzverhalten

In einem ersten Schritt sollte durch einen Vergleich das Schmelzverhalten aller Proben bestimmt werden, ob Verunreinigungen, d.h. andere Polymerkomponenten, vorliegen. Wie in Abbildung 1 dargestellt, ist neben dem Hauptschmelzpunkt von PP bei ca. 169 °C ein kleiner endothermer Peak bei 148 °C in einigen DSC-Kurven zu beobachten. Dieser deutet auf eine zweite Polymerkomponente oder ein Additiv hin. Dieser Unterschied dient jedoch nicht als Merkmal für eine Qualitätskontrolle (QK), da dieser kleine Peak sowohl bei den OK-Proben als auch bei den NOK-Proben auftritt.

# APPLICATIONNOTE Wie sich die Ausschussrate mittels Qualitätskontrolle und Schadensanalyse an PP effektiv reduzieren lässt

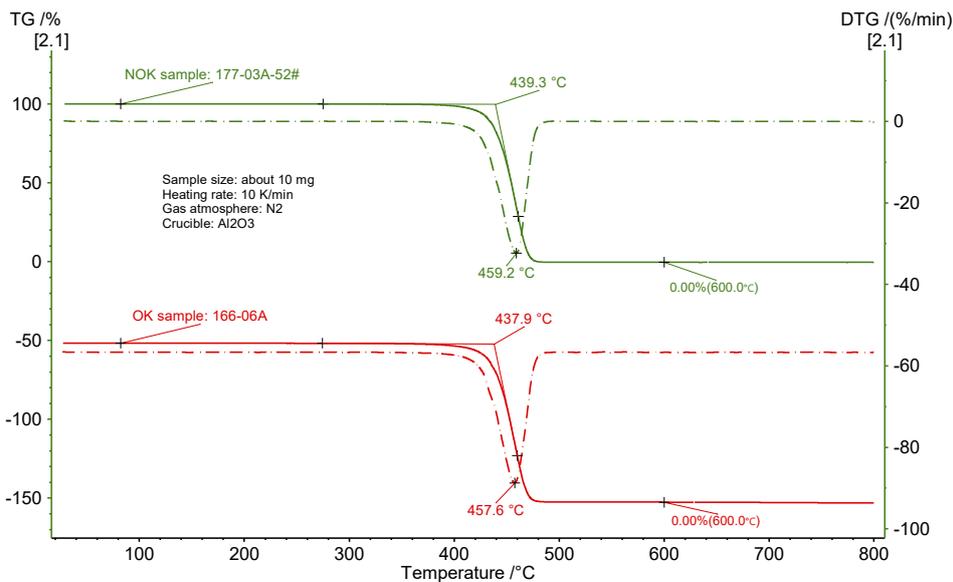


1 Schmelzen (2. Aufheizung) der OK- und NOK-Proben

## 1.2. Pyrolyseverhalten

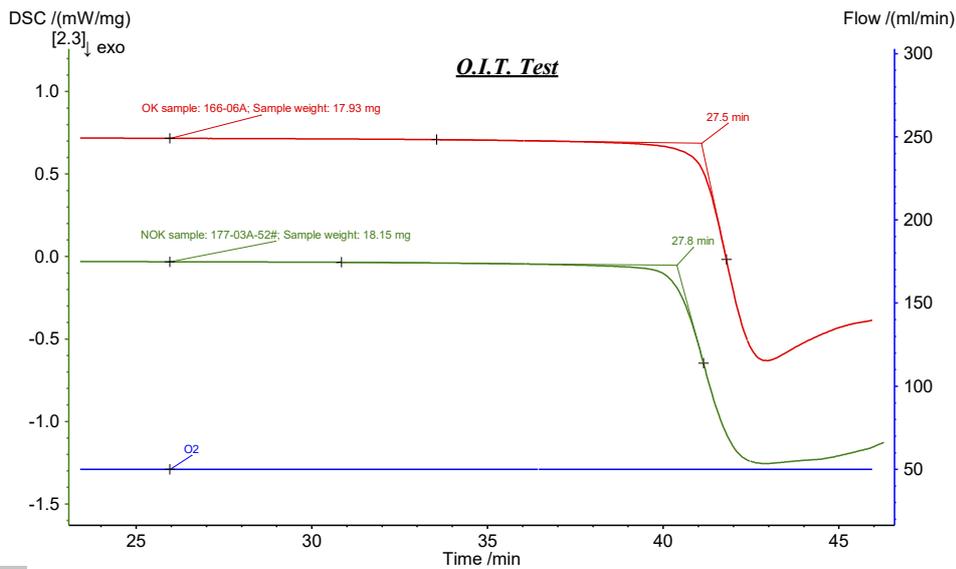
Um zu bestätigen, dass Verunreinigungen vorliegen, wurden die TG-Pyrolyseergebnisse in Abbildung 2 verglichen. Es scheint, dass sowohl die OK- als auch die

NOK-Proben einen Gewichtsverlust von 100 % aufweisen; während des gesamten Pyrolysevorgangs konnte kein offensichtlicher Unterschied festgestellt werden.



2 Pyrolyse der OK- und NOK-Proben

## APPLICATIONNOTE Wie sich die Ausschussrate mittels Qualitätskontrolle und Schadensanalyse an PP effektiv reduzieren lässt



3 OIT-Test an den OK- und NOK-Proben

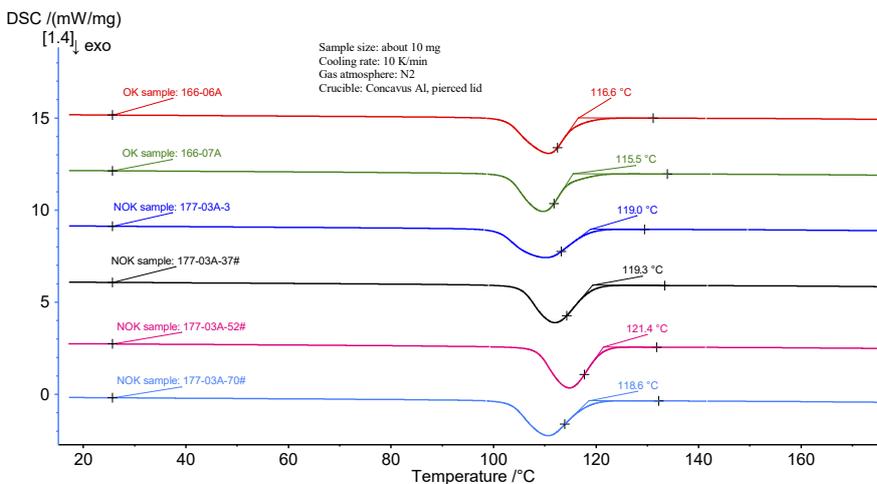
### 1.3. OIT-Vergleich

Die „Sprödigkeit“ polymerer Materialien kann durch unterschiedlich stabilisierte Materialien verursacht werden. Informationen über die Stabilisierung eines Polymers lassen sich mittels OIT-Tests unterscheiden. Daher wurde für diese Proben von unterschiedliche OITs ausgegangen, die dann als QK-Schwellenwert herangezogen werden können. Leider gab es, wie in Abbildung 3 dargestellt, keine signifikanten Unterschiede zwischen den OK- und NOK-Proben.

### 1.4. Kristallisationsverhalten

Der Herstellprozess von PP-Folien beinhaltet das

Schmelzen von PP-Granulaten, gefolgt vom Extrusionsprozess. Es muss eine Abkühlung stattgefunden haben, durch die die Kristallisation initiiert wurde. Da das Kristallisationsverhalten auch ein Einflussfaktor auf die Qualität des Endprodukts sein kann, wurden die Abkühlkurven verglichen. Wie in Abbildung 4 gezeigt, sind beträchtliche Unterschiede im Kristallisationsverhalten der OK- und NOK-Proben zu sehen. Erstens ist der Kristallisationsbeginn der OK-Proben (~115 °C) viel geringer als die der NOK-Proben (~119 °C). Das bedeutet, dass die NOK-Proben leichter kristallisieren. Außerdem scheint der Anstieg auf der rechten Seite des DSC-Peaks der NOK-Proben steiler zu sein als bei den OK-Proben. Das bedeutet, dass die NOK-Proben im Vergleich mit den KO-Proben auch schneller kristallisieren.



4 Kristallisations (Abkühlkurve)-Kurve der OK und NOK-Proben

## APPLICATIONNOTE Wie sich die Ausschussrate mittels Qualitätskontrolle und Schadensanalyse an PP effektiv reduzieren lässt

### 1.5. Zusammenfassung der Schadensanalyse

Basierend auf den vorherigen Messungen und Diskussionen können wir davon ausgehen, dass das Problem mit der „spröden Folie“ wahrscheinlich auf das unterschiedliche Kristallisationsverhalten der Ausgangsmaterialien zurückzuführen ist. Bei Ausgangsmaterialien, die leichter (höherer Onset) oder schneller (steilerer Anstieg) kristallisieren, brechen die Produktfolien leichter. Der Unterschied in der Kristallisation kann durch die unterschiedlichen Gehalte an Keimbildnern und Mikropartikeln usw. verursacht werden.

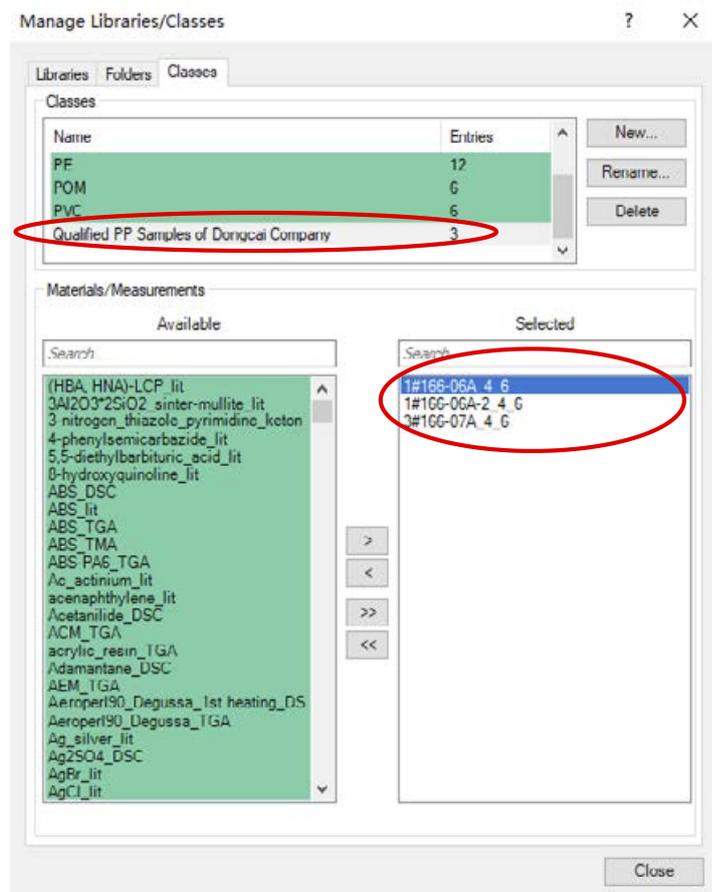
### 2. Qualitätskontrollkriterium

Basierend auf obiger Schlussfolgerung kann das QK-Kriterium auf das Kristallisationsverhalten fokussiert werden. Eine einfachere Lösung wäre es, die Onsettemperatur der Kristallisation als QK-Schwellenwert zu verwenden. Dies würde jedoch eine manuelle Auswertung (durch den Anwender) erfordern, und es könnte

zu Problemen im Falle von „nicht-idealen“ Kristallisationspeaks und Basislinien kommen. Darüber hinaus kann die Onsettemperatur die Gesamtsituation in Bezug auf das Kristallisationsverhalten nicht widerspiegeln. Um das Kristallisationsverhalten umfassender zu vergleichen, bietet NETZSCH das ideale Werkzeug: eine Lösung namens *Identify*.

Einfach ausgedrückt, mit *Identify* ist es möglich, eine Datenbank aus den Abkühlkurven für die OK-Proben zu erstellen. Die Software würde diese dann mit den Abkühlkurven für das eingehende PP-Granulat vergleichen und kann die eingehenden PP-Rohmaterialien als „QK bestanden“ oder „nicht bestanden“ definieren.

In diesem Fall besteht in der ist Datenbank von *Identify* die Möglichkeit, eine Klasse mit den Abkühlkurven für drei OK-Proben zu erstellen. In einem realen Szenario wären selbstverständlich mehr Kurven wünschenswert, um eine zuverlässigere Klasse erstellen zu können.

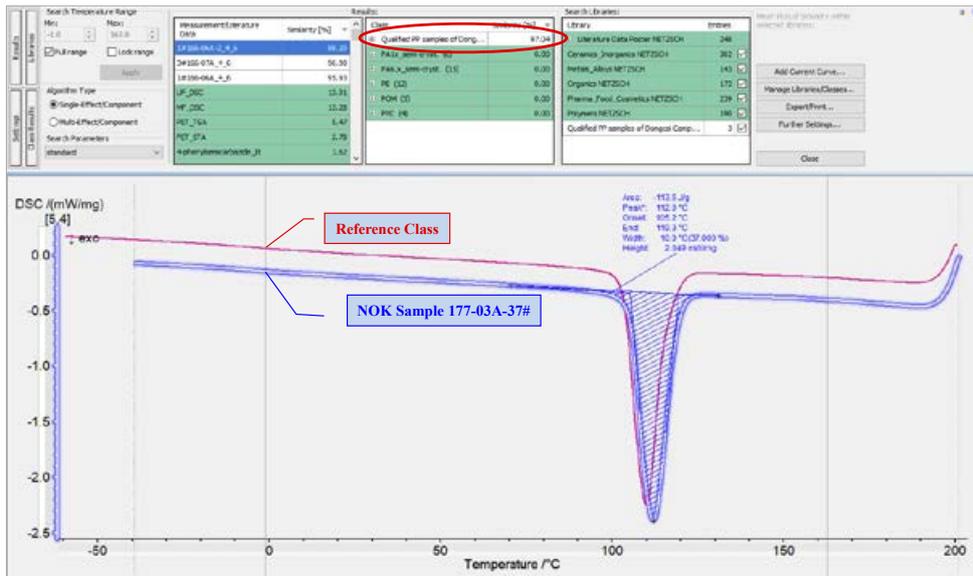


5 Klasse, erstellt aus den Abkühlkurven der OK-Proben

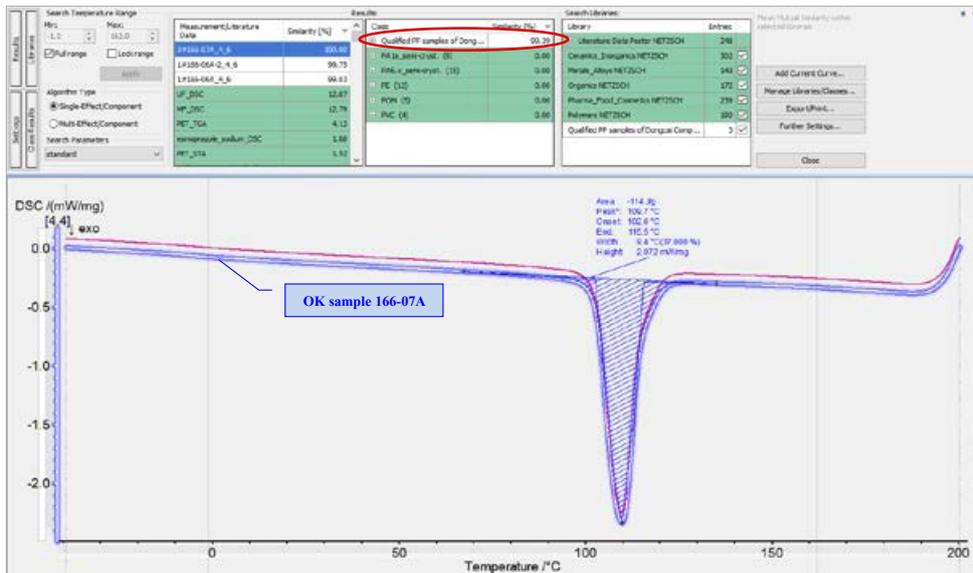
**APPLICATIONNOTE** Wie sich die Ausschussrate mittels Qualitätskontrolle und Schadensanalyse an PP effektiv reduzieren lässt

Wie in den Abbildungen 6 und 7 dargestellt, ist es möglich, die Ähnlichkeit der Abkühlkurven für die OK- und NOK-Proben mit der Klasse zu berechnen. Für die OK-Proben würde die Ähnlichkeit mehr als 99 % betragen, für die NOK-Proben läge die Ähnlichkeit unter 99 %.

Daher ist es sinnvoll, einen Ähnlichkeitsschwellenwert von 99 % festzulegen. Das heißt, die Proben gelten als "QK bestanden", wenn die Abkühlkurve eine Ähnlichkeit mit der OK-Klasse von mehr als 99 % aufweist. Tatsächlich bietet *Identify* eine Funktion, diesen QK-Check automatisch durchzuführen.



6 Ähnlichkeit der NOK-Proben mit der Klasse

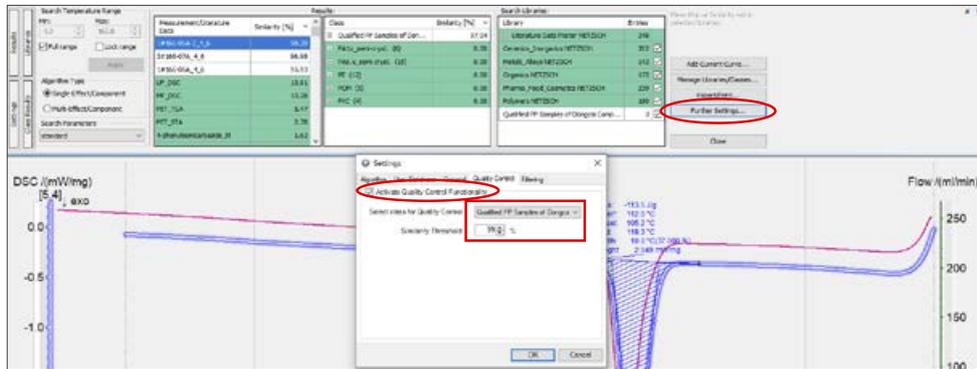


7 Ähnlichkeit der OK-Proben mit der Klasse

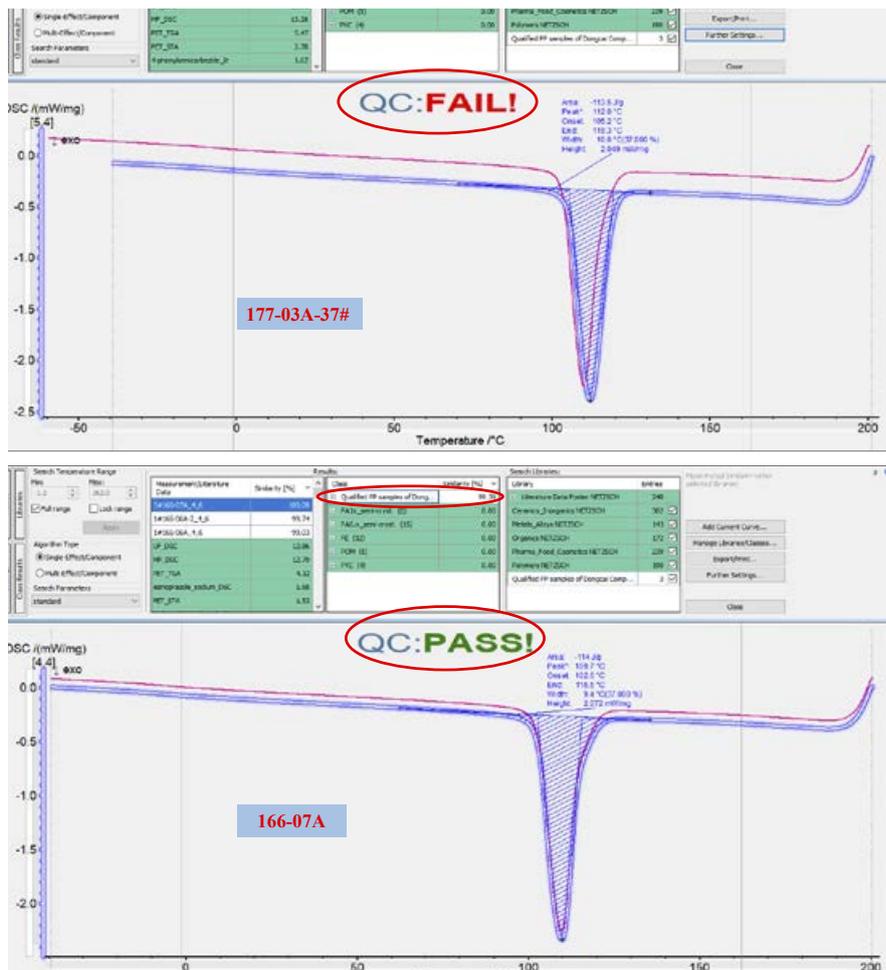
**APPLICATIONNOTE** Wie sich die Ausschussrate mittels Qualitätskontrolle und Schadensanalyse an PP effektiv reduzieren lässt

Wie in Abbildung 8 dargestellt, kann der Anwender im Fenster "weitere Einstellungen" einen Schwellenwert (in diesem Fall 99 %) definieren. Danach, wenn die Abkühlkurve einer Probe in die *Proteus*<sup>®</sup>-Software geladen wird und *Identify* gestartet wurde, kann die Ähnlichkeit der

Kurve zur Klasse berechnet werden und es erscheint automatisch eine QK-Markierung mit „NICHT BESTANDEN“ oder „BESTANDEN“ basierend auf dem vordefinierten Schwellenwert (Abbildung 9).



8 Definition eines geeigneten QK-Schwellenwerts (Ähnlichkeitsschwellenwert) in *Identify*



9 Automatischer Qualitätscheck mittels *Identify*

## APPLICATIONNOTE Wie sich die Ausschussrate mittels Qualitätskontrolle und Schadensanalyse an PP effektiv reduzieren lässt

### Zusammenfassung

Ziel dieser Testreihen an DSC- und TG-Messungen war das Auffinden der Fehlerquelle. Es konnte ermittelt werden, dass die Qualität der PP-Folien abhängig vom Kristallisationsverhalten der PP-Granulate ist.

Es besteht die Möglichkeit, den Beginn der Kristallisationstemperatur der DSC-Kurve als einfache QK-Methode

einzusetzen. Eine weit umfangreichere und zuverlässigere Lösung lässt sich jedoch durch Anwendung von NETZSCH *Identify* erzielen, um die DSC-Abkühlkurven der Probe mit einer Referenzklasse zu vergleichen, die aus einer Anzahl von Abkühlkurven für die OK-Proben erstellt werden kann. *Identify* kann die Ähnlichkeit dieser Probenkurven mit der Klasse berechnen und die QK-Ergebnisse automatisch über einen vordefinierten QK-Schwellenwert darstellen.