

# OnSet<sup>16</sup>

Neuigkeiten und professionelle Lösungen für die Thermische Analyse

Neue DSC 204 *F1 Phoenix*<sup>®</sup> und TG 209 *F1 Libra*<sup>®</sup>  
 mit einzigartigem automatischen Probenwechsler

Dr. Thilo Hilpert, Forschung & Entwicklung

## In dieser Ausgabe:

### Seite 5

GEFTA-Jahrestagung 2016

### Seite 6

Polymer-Erkennung mittels  
 KIMW-Datenbank und  
*Identify*

### Seite 8

*Identify* zur einfachen und  
 schnellen Klassifizierung eines  
 Zero-Expansion-Materials

### Seite 10

Qualitätssicherung von Isola-  
 tionswerkstoffen im Handum-  
 drehen

### Seite 14

Langzeitbeständigkeit von  
 biobasierten Kunststoffen

### Seite 18

Schnell, einfach, genau:  
 DSC und *Peak Separation* für  
 die Identifizierung von Poly-  
 meren in Verpackungsfolien

### Seite 20

Veranstaltungen



Abb. 1. DSC 204 *F1 Phoenix*<sup>®</sup> mit automatischem Probenwechsler (ASC)

Automatische Probenwechsler (ASC) ermöglichen Messungen rund um die Uhr und erhöhen so den Probendurchsatz. Für einen neuartigen Workflow bei größerer Effizienz stellt NETZSCH den komplett neu entwickelten ASC auf Basis der *3in1*-Magazine für die DSC 204 *F1 Phoenix*<sup>®</sup> sowie TG 209 *F1 Libra*<sup>®</sup> vor.

Das Portaldesign mit fünf Schrittmotor-Achsen – drei für die Greiferbewegung im Raum sowie Greiferöffnung und Magazinabdeckung – bietet eine vollkommen neue Flexibilität und Genauigkeit. Bis zu zwei der *3in1*-Magazine im 96er MicroPlate-Format können eingelegt werden, Scanner identifizieren sie eindeutig über das Etikett.

# Editorial



Liebe Leserin, lieber Leser,

thermische Analyse hat sich über die Jahre hinweg in vielen Bereichen als aussagekräftige Analysenmethode etabliert. Es kommen jedoch immer wieder neue Anwendungsfelder hinzu und auch die Gerätetechnik entwickelt sich kontinuierlich weiter. Leistungsfähigkeit, Probenumsatz, einfache Bedienung sowie automatische Auswertunterstützung sind dabei die Themen, die mehr und mehr an Bedeutung gewinnen. Vor allem an die Analyse-Software werden hohe Anforderungen gestellt.

Ich freue mich deshalb, dass wir Ihnen in dieser Ausgabe des **OnSet** gleich drei Innovationen vorstellen dürfen, die – jede auf ihre Art – für die tägliche Arbeit von großem Nutzen sein können. Der neue automatische Probenwechsler für die DSC 204 **F1 Phoenix**<sup>®</sup> und die TG 209 **F1 Libra**<sup>®</sup> bietet nicht nur eine bis dato unerreichte Anzahl von Messpositionen, sondern auch eine Vielzahl von äußerst

praktischen Funktionen, die das Potenzial haben, den Begriff Effizienz neu zu definieren.

*Identify*, das auf dem Gebiet der Thermischen Analyse einzigartige Kurvenerkennungs-, Interpretations- und Klassifizierungssystem wurde in seiner Funktionalität erweitert. Es lassen sich nun DSC-, TG-, DIL-/TMA- und  $c_p$ -Messungen analysieren und seit Kurzem kann neben den umfangreichen NETZSCH-Bibliotheken, die standardmäßig Teil des Lieferumfangs sind, auch die KIMW-Datenbank für Polymere eingebunden werden. Diese in Kooperation mit dem Kunststoffinstitut Lüdenscheid (KIMW) entstandene Materialdatenbank enthält DSC-Messungen von 600 kommerziell erhältlichen Polymeren und Blends.

Die HFM (Heat Flow Meter)-Technik hat sich für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Isolationswerkstoffen im Rahmen der Qualitätssicherung und Forschung & Entwicklung vielerorts zum Standard entwickelt. NETZSCH hat für diese Applikation verschiedene normgerechte Systeme im Programm: Eines aus dieser Reihe ist das erst vor wenigen Monaten vorgestellte HFM 446 *Lambda*<sup>S</sup>. Es ist speziell für Probengrößen von 200 mm x 200 mm konzipiert und weist eine Reihe von technischen Neuerungen auf.

Besonders ans Herz legen möchte ich Ihnen den Beitrag von Daniela Jahn vom Institut für Biokunststoffe und Bioverbundwerkstoffe in Hannover. Sie hat den Einfluss eines Hydrolysestabilisators in unterschiedlicher Konzentration auf ein teilkristallines PLA (Polylactid) Homopolymer mittels DSC untersucht und den thermomechanischen Eigenschaften des Materials gegenübergestellt.

Passend zur Thematik DSC an Polymeren behandelt die Reihe *PRAXIS KONKRET* in dieser Ausgabe, wie sich Mehrschicht-Verpackungsfolien mittels DSC und dem NETZSCH Advanced Software-Paket *PeakSeparation* auf ihre Zusammensetzung hin untersuchen lassen.

Zu guter Letzt gehen meine herzlichen Glückwünsche an den neu gewählten Vorstand der GEFTA (Gesellschaft der Thermischen Analyse e.V.) unter dem Vorsitz von PD Dr. Dr. Dirk Walter.

Ich wünsche Ihnen viel Spaß beim Lesen, Ihre

Dr. Gabriele Kaiser  
Leitung "Wissenschaftliche & Technische Kommunikation"

Fortsetzung Seite 1

**Concavus-Tiegel aus Al****Concavus-Deckel aus Al**

Innere Höhe zu Deckel	2,25	mm	Zusätzl. Höhe aufgrund Deckel	0,12	mm
Äußere Höhe	2,6	mm	Delta-Höhe	0,38	mm
Innerer Durchmesser	4,7	mm	Äußerer Durchmesser	6,9	mm
Äußerer Durchmesser	7,0	mm	Definiertes Loch	-	mm
Innerer Bodendurchmesser	4,4	mm	Durchschn. Masse	12,1	mg
Äußerer Bodendurchmesser	4,6	mm	Reinheit	99,5	%
Durchschn. Masse	39,5	mg	Max. Temperatur	600	°C
Reinheit	99,5	%	Delta-Volumen (unten)	-6,2	µl
Max. Temperatur	600	°C	Delta-Volumen (oben)	6,0	µl
Nom. Volumen	35	µl	Kalt verschweißbar	Ja	
Kalt verschweißbar	Ja				

Abb. 2. Concavus-Tiegel und -Deckel in der Tiegeldatenbank

Zusammen mit dem feststehenden Kalibrier- bzw. Referenzstreifen für 12 Tiegel sind bis zu 204 Positionen möglich.

Die automatisch verfahrenende Magazinabdeckung mit integrierter Gasspülung schützt die Proben zuverlässig vor Umwelteinflüssen wie Staub, Luftfeuchtigkeit und Luft-sauerstoff. Dabei sind Proben und Magazine jederzeit einsehbar. Die Abdeckung kann manuell geöffnet und geschlossen werden, z.B. um Magazine und Proben zu wechseln. Eine automatische Schließfunktion stellt sicher, dass die Proben möglichst durchgehend geschützt sind. Besonders empfindliche Proben können unmittelbar vor dem Einsetzen in die Messzelle durch eine optionale, im Greifer integrierte Nadel gelocht werden.



Abb. 3. Probenwechsler mit halb geöffneter Magazinabdeckung

Der neuartige Greifer mit konzentrischer 4-Pin Bewegung ermöglicht zusammen mit der ebenfalls neuen Tiegeldatenbank (siehe Abbildung 2) die *SafeTouch*-Funktionalität zum adaptiven Greifen beliebiger Tiegel-/Deckel-Kombinationen. Greifkraft und Greifhöhe sowie die unterschiedlichen Tiefen der *3in1*-Magazine werden automatisch angepasst.

Die *3in1*-Magazine bieten Vorteile wie Verpackung, Präparation und Archivierung; die eindeutige Seriennummer erlaubt eine zuverlässige Identifikation, auch bei einem späteren erneuten Einsetzen. Aufgrund der Kompatibilität zum MicroPlate-Format ist die Befüllung direkt mit Pipettierrobotern möglich.

Die Software *Proteus*® 7.2 ermöglicht neuartige Workflows und größere Effizienz – besonders für große Messreihen. Referenzriegel und ein Kalibrierset können jederzeit im ASC verbleiben; sie sind dort durch die Magazinabdeckung geschützt. Referenzen werden von der Software vorgeschlagen, die automatische Kalibrierung kann auch am Wochenende laufen. Die Messdefinition erfolgt auf Wunsch für beliebige Tiegelpositionen im Magazin, Reihen/Spalten oder das ganze Magazin in einem Schritt. Die Auswahl einer Messvorschrift (Methode) ist genauso einfach.

Eine vorausschauende Bewegungs-optimierung erlaubt die dynamischen und flüssigen Bewegungen, die die Wechselzeiten um bis zu 20 s bzw. 25 % reduzieren. Die Tiegelerkennung im Greifer erfolgt während der Vorbeifahrt an der Erkennungsposition mittels eines modulierten Laserstrahls und einer Photodiode. Diese elegante Lösung spart Zeit und ist immun gegen starke Lichtquellen oder Sonneneinstrahlung.

Das Etikett der *3in1*-Magazine in Abbildung 4 enthält neben lesbaren



Abb. 4. Etiketten zweier *3in1*-Magazine mit 2D-Code – sie enthalten Typ, Inhalt und Seriennummer und können automatisch gelesen werden

Informationen wie Bestellnummer, Inhalt und Seriennummer auch einen DataMatrix 2D-Code, der beim Einsetzen durch die im ASC integrierten Kameras gelesen wird.

Alle bisher verfügbaren Kopplungsoptionen zur Gasanalyse sind für den neuen ASC ebenfalls lieferbar, die *PERSEUS*-Kopplung wurde angepasst.

### Zusammenfassung

Mit der größeren Effizienz, nicht nur für die Qualitätssicherung, *3in1*-Magazinen im MicroPlate-Format, spülbarer Magazinabdeckung sowie *SafeTouch* durch 4-Pin-Greifer und Tiegeldatenbank spielt der neue automatische Probenwechsler von NETZSCH in einer höheren Liga.

**Tiegeldatenbank:** Sie enthält alle NETZSCH-Tiegel, Deckel und Liner (ca. 120 Stück) mit Bildern, Bestelldaten, Abmessungen, Material und Abhängigkeiten wie ASC- und Probenträgerkompatibilität und vieles mehr.

Abbildung 2 zeigt exemplarisch *Concavus*-Tiegel und Deckel mit Merkmalen aus der Tiegeldatenbank. *SafeTouch* verwendet diese Daten zum sicheren und schonenden Greifen aller Tiegel. Die Messdefinition verwendet zuvor definierte Sätze bestehend aus Tiegel, optionalem Deckel und Liner sowie Eigenschaften wie kaltverschweißt und gelocht.

Kundenspezifische Tiegel, Deckel und Liner können ebenfalls definiert und verwendet werden.

# GEFTA-Jahrestagung 2016

Dr. Ekkehard Füglein, Applikationslabor



Dr. Michael Feist (links) und PD Dr. Dr. Dirk Walter (rechts)



Die Arbeitsgruppe von Professor Dr. Mario Beiner, wissenschaftlicher Leiter des Geschäftsfeldes Polymeranwendungen des Fraunhofer Instituts für Mikrostruktur von Werkstoffen und Materialien (IMWS) in Halle, richtete die diesjährige Jahrestagung der Gesellschaft für Thermische Analyse (GEFTA) aus.

In seiner Begrüßungsrede stellte Professor Mario Beiner fest, dass die GEFTA-Jahrestagung das wichtigste Forum im deutschsprachigen Raum darstellt, um gemeinsam mit Fachkollegen aktuelle und bedeutende Trends zu diskutieren und neue Methoden kennenzulernen. Die etwa 40 Teilnehmer hatten dazu während der zweieinhalb Tage bei 20 Vorträgen, einer moderierten Postervorstellung und einer Ex-

kursion zum Fraunhofer-Pilotanlagenzentrum in Schkopau reichlich Gelegenheit.

Die Mitglieder der GEFTA waren im Rahmen der Mitgliederversammlung dazu aufgerufen, einen neuen Vorstand zu wählen. Der bisherige Vorsitzende der GEFTA, Dr. Michael Feist von der Humboldt-Universität zu Berlin, stand nach 18 Jahren in dieser Funktion für den Vorsitz nicht mehr zur Verfügung.

Für seinen herausragenden Einsatz an der Spitze der GEFTA dankte ihm sein Nachfolger, PD Dr. Dr. Dirk Walter von der Justus-Liebig Universität Gießen, ganz herzlich und hob bei dieser Gelegenheit das unermüdlige Engagement von Dr. Michael Feist in den vergangenen Jahren

ebenso hervor, wie sein besonderes Geschick bei der Organisation und Durchführung von multilateralen Tagungen mit den benachbarten europäischen Gesellschaften für Thermische Analyse und Kalorimetrie.

Dr. Michael Feist bleibt auch weiterhin im Vorstand der GEFTA aktiv tätig und wird seinen Nachfolger nach Kräften in seiner neuen Funktion unterstützen.

Dem neu gewählten Vorstand gehören neben Dr. Feist und Dr. Walter zudem Dr. Steffen Neuenfeld, Dr. Wolfgang Hohenauer und Prof. Dr. Christoph Schick an.

# Polymer-Erkennung mittels KIMW-Datenbank und *Identify*

Dr. Alexander Schindler, Forschung & Entwicklung, Dr. Tobias Pflock, Geschäftsfeldmanagement Polymere  
 Martin Doedt, KIMW Prüf- und Analyse GmbH, Lüdenscheid



Das Kunststoff-Institut Lüdenscheid [1], ein erfahrener Ansprechpartner in allen Kunststoff-Fragestellungen, hat über Jahre hinweg eine Materialdatenbank mit inzwischen mehr als 600 DSC-Kurven von handelsüblichen Polymeren aufgebaut. Dank einer Kooperation zwischen dem Kunststoff-Institut und NETZSCH-Gerätebau GmbH kann diese umfangreiche Datenbank jetzt in die Kurvenerkennungs-Software *Identify* innerhalb der *Proteus*<sup>®</sup>-Analyse eingebunden werden. Zusammen mit der automatischen, benutzerunabhängigen Auswertung von DSC-Messungen mittels *AutoEvaluation* wird dadurch

Polymeranalytik, z.B. zur Identifizierung, Schadensanalyse und Qualitätskontrolle, nicht nur einfacher, sondern auch aussagekräftiger [2].

## Was bietet *Identify*?

Das Datenbanksystem *Identify* wurde zum direkten Abgleich und damit zur Zuordnung und Interpretation von DSC-Kurven eingeführt, kann aber inzwischen auch für  $\Delta L/L_0$ -Messungen, die von DIL und TMA-Geräten stammen (siehe auch S. 8 bis 10), für  $c_p$ -Daten von DSC-Geräten und seit Kurzem für TG-Messungen verwendet werden [3]. Ist *Identify* einmal innerhalb *Proteus*<sup>®</sup> verfügbar, kann es automatisch für alle Signaltypen der unterstützten Geräte genutzt werden und der Anwender hat immer Zugriff auf die gesamte Datenbank mit all ihren Möglichkeiten, wie z.B. die Überlagerung der aktuellen Messkurve mit beliebigen Datenbankkurven – auch von unterschiedlichem Daten-Typ.

Der gesamte NETZSCH-Teil der Datenbank umfasst bereits mehr als 1100 Einträge aus den Feldern Polymere, Organik, Nahrungsmittel und Pharma, Keramik und Anorga-

nik, Metalle und Legierungen, sowie chemische Elemente (siehe Abbildung 1). Diese Einträge setzen sich aus Messungen und Literaturdaten zusammen, welche von unterschiedlichem Daten-Typ sind (DSC, TG, DIL/TMA und  $c_p$ ). Anwender können selbstverständlich Bibliotheken mit eigenen Messungen und Literaturdaten anlegen bzw. erweitern und über das Computer-Netzwerk zusammen mit anderen Anwendern gleichzeitig nutzen.

Grundsätzlich bietet *Identify* verschiedene Such-Algorithmen, die Datenbanksuche lässt sich auf bestimmte Temperaturbereiche einschränken und die Ergebnisse lassen sich nach verschiedenen Kriterien, wie z.B. den Messbedingungen, filtern.

## Die Vorteile der KIMW-Datenbank

Während der NETZSCH-Teil der *Identify*-Datenbank vor allem durch seine Material- und Methodenvielfalt überzeugt, bringt der optionale KIMW-Teil zusätzlich eine bisher unerreichte Tiefe im Bereich DSC an Polymeren: Er beinhaltet 600 DSC-Messungen, die etwa 130 verschiedene Polymertypen und Blends widerspiegeln. Das heißt, zu vielen Polymertypen liegen Messungen an verschiedenen Produkten desselben Typs vor, die durchaus signifikant unterschiedliche DSC-Profile aufweisen können. Zu der Fülle an DSC-Kurven kommt der Vorteil hinzu, dass zu jedem der 600 Polymere der genaue Handels- und Herstellername sowie die Farbe und der Füllstoffgehalt hinterlegt sind.

In der Summe werden die 600 DSC-Kurven der KIMW-Datenbank durch die Integration in *Identify* direkt und intelligent nutzbar – entweder

Search Libraries:	
Library	Entries
<input checked="" type="checkbox"/> Alloys Poster NETZSCH	42
<input checked="" type="checkbox"/> Ceramics Poster NETZSCH	32
<input checked="" type="checkbox"/> Ceramics_Inorganics NETZSCH	255
<input checked="" type="checkbox"/> Elements Poster NETZSCH	104
<input checked="" type="checkbox"/> Metals_Alloys NETZSCH	135
<input checked="" type="checkbox"/> Organics_Food_Pharma NETZSCH	309
<input checked="" type="checkbox"/> Polymers DSC KIMW	600
<input checked="" type="checkbox"/> Polymers NETZSCH	176
<input checked="" type="checkbox"/> Polymers Poster NETZSCH	70

Abb. 1. Bibliotheken innerhalb von *Identify* (Stand: 12/2016)

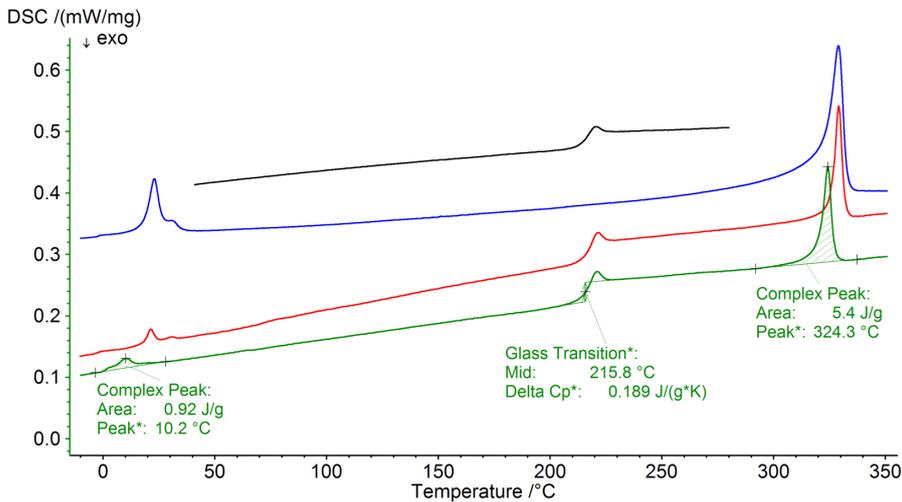


Abb. 2a. Vergleich der DSC-Kurven des Polymerblends „PEI-PTFE Ultem 4001“ (grün) mit der Datenbankkurve für „PEI-PTFE Luvocom 11067223“ (rot) und mit typischen Datenbankkurven für PTFE (blau) und PEI (schwarz). Die Kurven wurden zur besseren Darstellung in y-Richtung gegeneinander verschoben.

durch rein visuellen Vergleich oder zur automatischen Erkennung eines Polymers, wie im folgenden Beispiel gezeigt.

### Erkennung eines Polymerblends

Die Abbildungen 2a und 2b illustrieren eine exemplarische Datenbanksuche, wobei als Input-Kurve eine in der KIMW-Datenbank bereits hinterlegte Messung am Polymerblend „PEI-PTFE Ultem 4001“ dient. Die Ergebnisse von *AutoEvaluation* und *Identify* erscheinen nach nur einem Klick: Zunächst erfolgt eine automatische Detektion und Auswertung der Effekte, wobei in diesem Fall ein endothermer Effekt im Temperaturbereich zwischen etwa 0 °C und 30 °C, ein Glasübergang bei etwa 216 °C und ein weiterer endothermer (Schmelz-)Effekt bei 324 °C Peak-Temperatur gefunden wurden. Die Datenbanksuche ergab als ähnlichste Treffer dieselbe Kurve sowie ein weiteres PEI-PTFE-Blend, aber auch Messungen an reinem

PTFE bzw. PEI (siehe Abbildung 2b). Im Gegensatz dazu wurden die DSC-Kurven der meisten anderen Polymertypen wegen sehr viel geringerer Ähnlichkeit diskriminiert, d.h. sie wurden ausgeschlossen. Für weitere Details wie Messbedingungen oder Interpretation der Effekte sei auf Referenz [2] verwiesen.

Measurement/Literature Data	Similarity [%]	Class	Similarity [%]
PEI-PTFE_Ultem_4001_DSC	100,00	PEI-PTFE (2)	83,15
PEI-PTFE_Luvocom_1106-72...	66,31	PTFE (3)	50,90
PTFE_5-15G_DSC	54,09	PESU-PTFE (1)	48,40
PTFE_1-24G_DSC	53,74	PEBA (2)	37,98
PESU-PTFE_Ultrason_KR_41...	48,40	PPA-PTFE (1)	35,00
PTFE_Algeflon_L203_DSC	44,88	LCP-PTFE (1)	30,40
PEI_Ultem_1000_DSC	43,74	EVM (1)	29,95
PEI_Ultem_2312_GP30_DSC	43,68	PEEK-PTFE (1)	29,37
		PEI (14)	27,92

Abb. 2b. Ergebnisse der *Identify*-Datenbanksuche bzgl. der Probe „PEI-PTFE Ultem 4001“. Die linke Trefferliste bezieht sich auf den Vergleich mit Einzelmessungen, die rechte Trefferliste auf Klassen, d.h. definierte Gruppierungen (die Zahl in Klammern gibt jeweils die Anzahl der Messungen in der Klasse an).

## Zusammenfassung

Die in *Identify* integrierte KIMW-Datenbank ermöglicht den direkten Abgleich einer Messung mit vielen Hundert DSC-Kurven der meisten handelsüblichen Polymere. Dadurch wird Polymer-Erkennung sowohl einfacher als auch zuverlässiger!

## Literatur

- [1] <http://kunststoff-institut-luedenscheid.de/>
- [2] M. Doedt, A. Schindler, T. Pflöck. DSC-Auswertung mit einem Klick – Datenbank-Integration und Evaluationssoftware vereinfachen Polymeridentifizierung. *Kunststoffe* 10/2016. S.189-191
- [3] A. Schindler, C. Strasser, S. Schmolzer, M. Bodek, R. Seniuta, X. Wang. Database-Supported Thermal Analysis Involving Automatic Evaluation, Identification and Classification of Measurement Curves. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, DOI 10.1007/s10973-015-5026-x  
[Zum Artikel](#)

# Identify zur einfachen und schnellen Klassifizierung eines Zero-Expansion-Materials

Michael Thelen und Dr. Gabriele Kaiser, Wissenschaftliche & Technische Kommunikation



ZERODUR® wird u.a. für Teleskopspiegel in Observatorien eingesetzt

Im Rahmen der Qualitätssicherung ist es gängige Praxis, spezifische Materialkennwerte zu ermitteln. So lassen sich Materialchargen herausfiltern, die nicht der gewünschten Spezifikation entsprechen. Damit eine direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse gegeben ist, müssen diese Messungen unter identischen Bedingungen durchgeführt und auf immer gleiche Art und Weise ausgewertet werden.

Die NETZSCH *Proteus*®-Software stellt mit der Einführung von Messmethoden und der thermoanalytischen Datenbank *Identify* zwei Werkzeuge zur Verfügung, die die Vorbereitung und Auswertung von Routinemessungen beschleunigt und vereinfacht. Über Messmethoden lässt sich sicherstellen, dass

immer dieselben Messparameter eingesetzt werden. In eine solche Methode können auch Auswertungsschritte eingebunden werden,

die im Anschluss an die Messung automatisch und immer gleichartig ausgeführt werden. So lässt sich schnell erkennen, ob die gegebenen

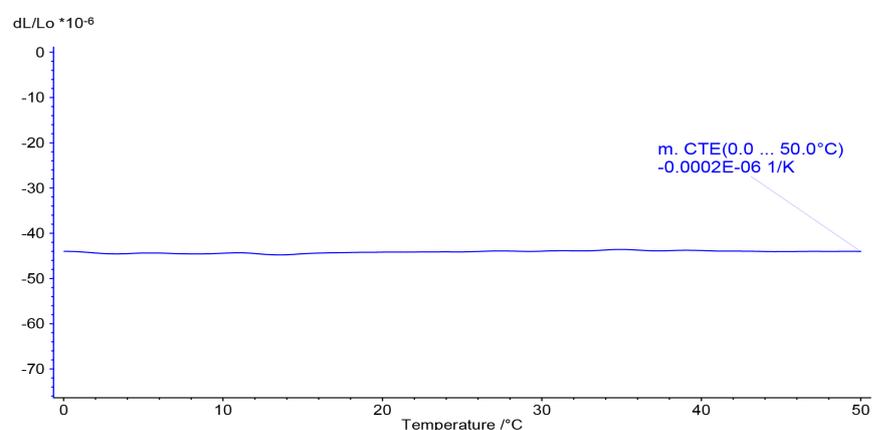


Abb. 1. Ausgewertete Messung der ZERODUR® DK1 Referenzprobe

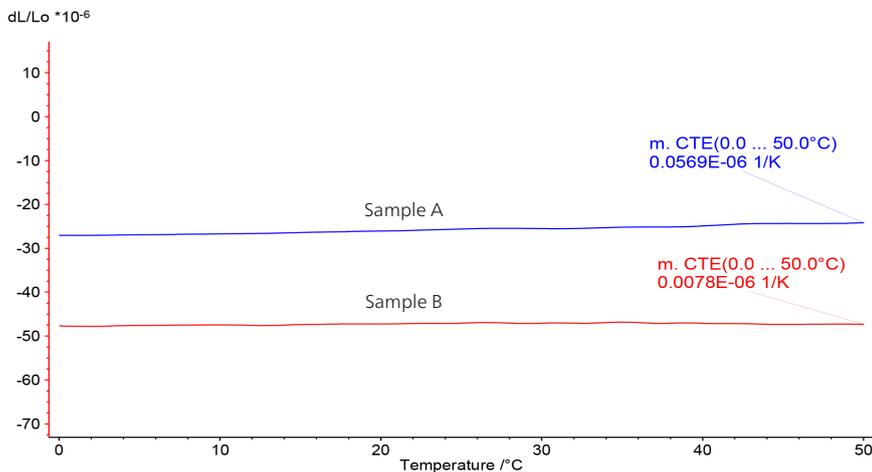


Abb. 2. Messung zweier ZERODUR® DK1 Proben (A und B) aus unterschiedlichen Chargen mit entsprechender Auswertung

Qualitätsmerkmale erfüllt sind [1]. Das Softwarepaket *Identify* bietet zusätzlich die Möglichkeit, Messkurven mit in einer Datenbank hinterlegten Referenzen zu vergleichen. Dieser Kurvenvergleich erfolgt im Fall von DIL- oder TMA-Messungen unabhängig von den getätigten Auswerteschritten. Durch zuvor festgelegte Toleranzen ist *Identify* sogar in der Lage, eine Probe hinsichtlich ihrer Qualitätskriterien zu beurteilen. Dank der Erweiterbarkeit der Datenbank mit eigenen Messungen lässt sich die Datenbank jederzeit den individuellen Anforderungen anpassen [2, 3].

Ein im Rahmen der Qualitätskontrolle zu ermittelnder Kennwert kann beispielsweise der mittlere lineare thermische Ausdehnungskoeffizient sein (engl.: mean coefficient of thermal expansion, m.CTE). Er beschreibt die Längenänderung eines Stoffes bei Temperaturänderung in einem bestimmten Temperaturintervall. Der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient lässt sich mit

Hilfe eines Dilatometers oder eines thermomechanischen Analysators (TMA) bestimmen.

### Zero-Expansion = mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient von 0 K<sup>-1</sup>

ZERODUR® ist eine Lithium-Alumosilikat-Glaskeramik der Schott AG mit einem sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Dies wird erreicht, indem der Glaschmelze Stoffe zugesetzt werden, die beim Erhitzen Kristallisationskerne bilden, an denen winzige Kristalle wachsen. Diese Kristalle ziehen sich beim Erwärmen zusammen und wirken so der Ausdehnung des Glases entgegen [4].

ZERODUR® findet Anwendung in der Präzisionsmesstechnik, Astronomie (z.B. für Teleskopspiegel) oder LCD-Lithographie [5]. Das für die im folgenden diskutierten Messungen verwendete ZERODUR® DK1 (Dehnungsklasse 1) besitzt im Temperaturintervall zwischen 0 °C und 50 °C

einen m.CTE von 0 K<sup>-1</sup>. Die Toleranz ist mit 0,0500·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> angegeben. Für die Messung solcher kleiner Längenänderungen wird ein Dilatometer mit einer hohen Empfindlichkeit benötigt. Zum Einsatz kam daher ein NETZSCH DIL 402 *Expedis Supreme*, das mit seiner besonders hohen Auflösung für diese Aufgabenstellung ideal geeignet ist.

### **Identify benötigt zur Klassifizierung keine vorherige Auswertung**

Für die Dilatometerexperimente wurden zylindrische Proben mit einer Länge von 25 mm und einem Durchmesser von 6 mm präpariert. Die Messungen erfolgten unter Helium-Atmosphäre (Gasfluss: 50 ml/min) im Temperaturbereich von -100 °C bis 100 °C, mit einer Heizrate von 2 K/min und einem Anpressdruck des Fühlstempels von 250 mN in einem Quarzglas-Probenhalter.

Im ersten Schritt wurde eine Referenzprobe von ZERODUR® DK1 gemessen und der m.CTE im Intervall von 0 °C bis 50 °C ermittelt. Abbildung 1 zeigt die Auswertung der Referenzmessung. Anhand dieser Messung wurde anschließend eine Methode erstellt, die die angewendeten Auswerteschritte einschloss (Methode inkl. Auswertung). Eine derartige Methode inkl. Auswertung ist z.B. in der Lage, nach dem Ende der entsprechenden Messung, ohne Zutun des Bedieners, automatisch den Ausdehnungskoeffizienten zu bestimmen und die Grafik in der vorher definierten Skalierung darzustellen.

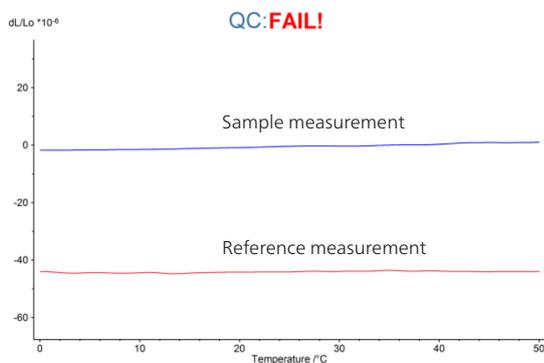


Abb. 3. Messung einer Probe aus einer Charge, die nicht den Qualitätsanforderungen genügt

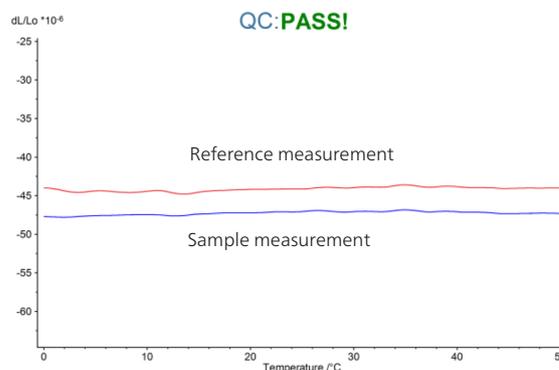


Abb. 4. Messung einer Probe, die die Qualitätskriterien erfüllt

Gleichzeitig wurde die Datenbank *Identify* um die Messung an der Referenzprobe erweitert. Um den Eintrag für die Qualitätskontrolle nutzen zu können, muss dieser einer definierten Klasse zugeordnet werden. Eine solche Klasse fasst alle ihr zugewiesenen Messungen zusammen und kann mit Toleranzen versehen werden.

Insgesamt wurden unterschiedliche Chargen von ZERODUR® DK1, sowohl mit der vorher beschriebenen Methode inkl. Auswertung als auch mit einer reinen Messmethode (mit denselben Messparametern), untersucht. Die Ergebnisse zweier Messungen A und B, die mit der Methode inkl. Auswertung im Temperaturbereich zwischen 0 °C und 50 °C erzielt wurden, sind in Abbildung 2 dargestellt. Es ist klar ersichtlich, dass die Probe A (blaue Kurve) mit einem m.CTE von  $0,0569 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  außerhalb der Toleranz von  $0,0500 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  liegt. Die Probe B (rote Kurve) weist dagegen einen m.CTE von  $0,0078 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  auf und erfüllt die Anforderungen.

Die Qualitätsbeurteilung der mit der reinen Messmethode untersuchten

Proben wurde mit Hilfe von *Identify* vorgenommen. Auf eine manuelle Auswertung konnte deshalb in diesem Fall gänzlich verzichtet werden. In Abbildung 3 ist das Ergebnis des Datenbankabgleichs für eine Messung, die außerhalb der zulässigen Toleranz liegt, zu sehen. Deutlich wird dies durch die automatische Diagrammbeschriftung „QC: FAIL!“. Die blaue Kurve stellt hierbei die Messung der Probe dar, die rote Kurve die der hinterlegten Referenz. Werden die Anforderungen hingegen erfüllt, so ist dies an der Beschriftung mit „QC: PASS!“ zu erkennen (siehe Abbildung 4). Auch hier entspricht die blaue Kurve der Probenmessung, die rote Kurve der Referenz.

### Fazit

Die NETZSCH *Proteus*®-Software stellt mit der thermoanalytischen Datenbank *Identify* sowie den Methoden zwei Module zur Verfügung, die in der täglichen Routinearbeit sehr hilfreich sind. Die Verwendung von Messmethoden stellt immer gleiche Messbedingungen sicher, während *Identify* den Bediener bei der Einordnung der Ergebnisse

unterstützt. Dadurch wird es auch Neueinsteigern in die Thermische Analyse möglich, sofort Probenmessungen durchzuführen und diese auf die Erfüllung von Qualitätskriterien hin zu beurteilen.

### Literatur

- [1] E. Füglein, Application Note 083
- [2] A. Schindler, „Automatic Evaluation and Identification of DSC Curves“, *Plastics Engineering*, 2014
- [3] A. Schindler, C. Strasser, S. Schmörlzer, M. Bodek, R. Seniuta und X. Wang, „Database-supported Thermal Analysis Involving Automatic Evaluation, Identification and Classification of Measurement Curves“, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015
- [4] <https://de.wikipedia.org/wiki/Zerodur>
- [5] <http://www.us.schott.com/>

# Qualitätssicherung von Isolationswerkstoffen im Handumdrehen

Alexander Frenzl, Geschäftsfeldmanagement Glas, Keramik und Baustoffe



Abb. 1. Wärmeflussmesser NETZSCH-HFM 446 *Lambda*<sup>S</sup>

Eine nach aktuellen Richtlinien und Vorschriften ausgeführte Wärmedämmung kann nur funktionieren, wenn die Materialeigenschaften, die vom Hersteller deklariert werden, auch regelmäßig vom Hersteller (Eigenüberwachung) sowie von neutralen Prüfinstituten (Fremdüberwachung) stichprobenartig überprüft werden. Eine Stoffeigenschaft ist die Wärmeleitfähigkeit, die es mit den in ISO 8301 bzw. ASTM C518 beschriebenen Methoden zu ermitteln gilt.

## Standard-Methode für die Qualitätssicherung

Während die Normen ISO 8302 bzw. ASTM C177 absolute Methoden mittels Plattenapparatur beschreiben und – bei sehr hoher Messgenauigkeit in weiten Temperaturbereichen – relativ lange Messzeiten in Anspruch nehmen, wird bei den Normen ISO 8301 und ASTM C518 die Wärmeflussmethode behandelt.

Diese Methode ist rückführbar auf die internationalen Wärmeleitfähigkeits-Referenzmaterialien NIST SRM 1450 und IRMM-440 und zeichnet sich durch sehr effiziente Messzeiten aus. Darüber hinaus lassen sich die Geräte für eine Vielzahl von Materialien mit bekannter Wärmeleitfähigkeit kalibrieren. Dadurch haben sie sich gerade im Bereich der Qualitätssicherung, aber auch der Forschung und Entwicklung zum Standard etabliert.

Materialien können direkt nach der Produktion in unterschiedlichen Plattengrößen gemessen werden.

NETZSCH bietet bereits seit vielen Jahren Messgeräte zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit in einem weiten Temperaturbereich sowohl zur Qualitätssicherung als auch Materialcharakterisierung an.

Gerade im Bereich der Baustoffe, wo die maßgebenden Einsatztemperaturen um Raumtemperatur liegen,

ist die Wärmeflussmethode bestens geeignet.

Bei der Wärmeflussmethode wird mittels zweier Platten durch die zu messende Probe ein Temperaturgradient erzeugt (siehe Abbildung 2). Sobald der durch den Gradienten geschaffene Wärmefluss und die daraus berechnete Wärmeleitfähigkeit innerhalb definierter Grenzen stabil sind, kann ein temperaturabhängiger Wärmeleitfähigkeitsmesswert erfasst werden (Abbildung 3).

## Intuitives Bedienkonzept

NETZSCH versteht sich als Lösungsanbieter und hat sich in den letzten Jahren intensiv mit der Optimierung der Gerätebedienung mittels Software beschäftigt, um dem Anwender bestmöglichen Komfort bei der Bewältigung von Routineaufgaben zu bieten. Für die Qualitätssicherung im Rahmen der Dämmstoffproduktion bietet NETZSCH mit dem aktuellen HFM 436 *Lambda*, dem HFM 446 *Lambda*<sup>S</sup> (Abbildung 1) und dem dazugehörigen Softwareprodukt *SmartMode* eine intuitive Lösung.

Die klar strukturierte und touch-screenfähige Software läuft unter allen gängigen Windows-Betriebssystemen und ist nach modernsten Maßstäben für die Eingabe per

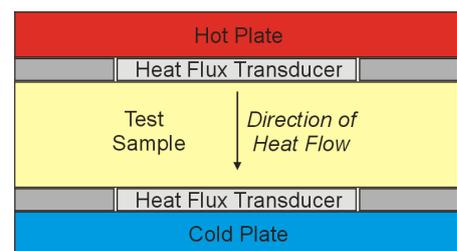


Abb. 2. Messprinzip eines Wärmeflussmessers

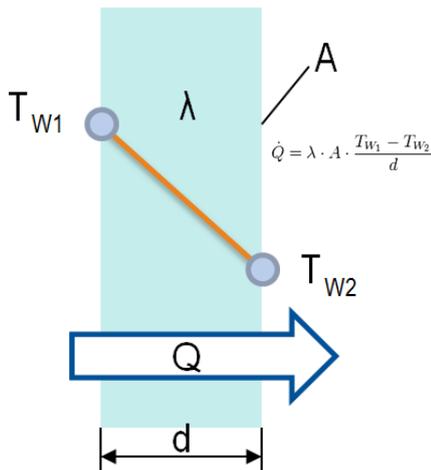


Abb. 3. Schematische Darstellung der Wärmeleitung durch einen Festkörper im stationären Zustand

Maus und Tastatur, aber auch für Direkteingabe über einen Touchscreen oder einen Windows-Tablet-PC konzipiert.

Auf einen Blick sehen Sie alle am PC angeschlossenen Geräte mit ihrem derzeitigen Status (Abbildung 4). Unter dem Reiter "Favoriten" können Sie die Messdefinitionen (Methoden) ablegen, die immer wieder gebraucht werden. Die Sektion „User Methods“ verwaltet alle vom Bediener definierten und gespeicherten Messvorschriften, sogenannte Methoden. Mit nur einem Fingertip markieren Sie die Methoden für Ihre Favoriten. Der „Wizard“ leitet Sie durch die neue Definition einer Methode nach Ihren Vorgaben. Dabei kümmern Sie sich lediglich um das Wesentliche, wie z.B. Name der Messung, Material oder Angabe der Abmaße Ihres Probekörpers. Nach der Auswahl der passenden Kalibrierung legen Sie noch die für Sie interessanten Temperaturpunkte fest und die Messung kann starten. Ist die "User Method" einmal angelegt, kann

eine neue Messung innerhalb einer Messserie binnen weniger Sekunden gestartet werden, denn es muss nur noch der neue Name des Messfiles vergeben werden.

### Auswertung der Messung wird zum Kinderspiel

Sämtliche Gerätesignale werden während der gesamten Messung in übersichtlichen Grafiken dargestellt (siehe Abbildung 5). Sie erhalten auf einen Blick Informationen über die derzeitigen Temperaturen der beiden Platten und der Probe. Weiterhin können Sie der Grafik die aktuellen Signale der Wärmeflussensoren und die aktuell berechnete Wärmeleitfähigkeit entnehmen. Am Ende der Messung wird die Wärmeleitfähigkeit temperaturabhängig sowohl grafisch als auch tabellarisch in der „Results“-Übersicht angezeigt.

### Mit einem Klick zum normkonformen Report

Für Ihre interne Dokumentation stehen Ihnen vielfältige Reporting-Funktionen zur Verfügung. Per Mausklick wählen Sie aus drei vordefinierten Vorlagen entweder den Kurzreport, den erweiterten Report mit zusätzlichen Geräteinformationen oder den Report nach ASTM C518, der neben den generellen Messinformationen auch Angaben zur Kalibrierung und Messunsicherheit enthält.

Der gewählte Report wird in MS Word geladen und kann von dort aus gedruckt, gespeichert oder zum PDF gewandelt werden. Ergänzend lässt sich auch ein vollumfänglicher Report nach Excel exportieren, der in einzeln aufbereiteten Tabellen

alle Meta-Informationen der Messung, die Messergebnisse und alle Grafiken umfasst. Auf diese Weise lassen sich die Daten auch in vorhandene QM-Systeme einbinden.

Natürlich können Sie unsere mitgelieferten Report-Vorlagen auch sehr leicht an ihr eigenes Firmen-Cl anpassen.

### Statistik: $\lambda_{90/90}$

Von besonderem Vorteil erweist sich die integrierte  $\lambda_{90/90}$ -Berechnung. Der  $\lambda_{90/90}$ -Wert ist Grundlage zur Ermittlung des Nennwertes der Wärmeleitfähigkeit im Rahmen der CE-Deklaration von Baustoffen. Er ergibt sich aus einer Messreihe von mindestens 10 Messungen und sagt aus, welcher Wärmeleitfähigkeitswert mit einer Wahrscheinlichkeit von 90 % bei 90 % der produzierten Menge erreicht werden kann. Dieser

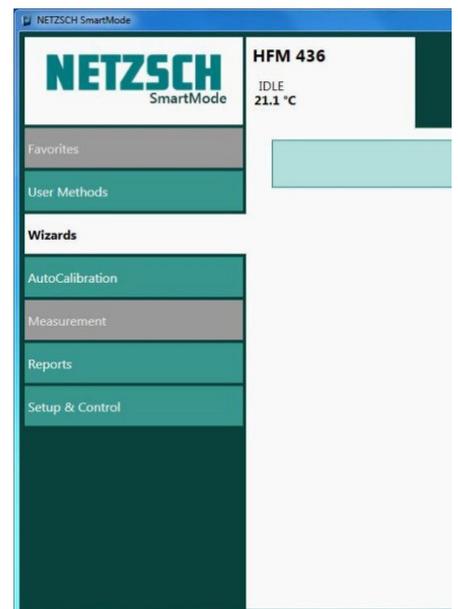


Abb. 4. SmartMode – übersichtlich und logisch strukturiert

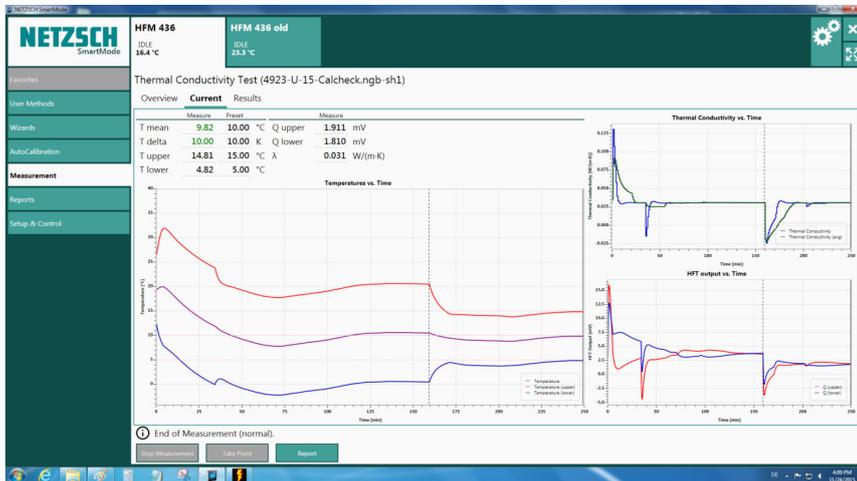


Abb. 5. Darstellung der aktuellen Messung – mit einem Klick zum Report

Wert ist in der klassischen Qualitätssicherung als gängig statistische Größe weit verbreitet und wird in der gesamten europäischen Dämmstoffproduktion angewandt. Alternde Materialien, wie z.B. PU-Schaum, können im Rahmen der Berechnung zusätzlich mit den normativ vorgegebenen Alterungszuschlägen versehen werden. Dies macht die NETZSCH HFM-Geräteserie zu einem sehr wertvollen Tool im Rahmen der fertigungsbegleitenden Produktionskontrolle.

### Ergänzungen und Zubehör

Gerade bei Fasermaterialien wie Glaswolle oder Steinwolle ist die Wärmeleitfähigkeit sehr stark vom Kompressionsgrad der Probe abhängig. Mit der optionalen Belastungseinrichtung kann die Wärmeleitfähigkeit von Fasermaterialien oder komprimierbaren Schäumen in Abhängigkeit der Kompression gemessen werden. Hierzu kann der Druck, der während der Messung auf die Probe ausgeübt werden soll, definiert werden, um auf einfache

Weise die reale Einbausituation nachzustellen.

Harte Proben oder solche mit grobstrukturierter Oberfläche und vergleichsweise hoher Wärmeleitfähigkeit stellen besondere Anforderungen an eine korrekte Wärmeleitfähigkeitsmessung. Während weiche bzw. komprimierbare Proben meist guten Kontakt zu den Messplatten aufweisen, kann es bei harten oder grob strukturierten Proben zu kleinsten Spaltbildungen zwischen Probe und Messplatten kommen. Dieser Kontaktwiderstand kann das Messergebnis verfälschen.

Mit dem optionalen Erweiterungset, das aus zwei zusätzlichen Thermoelementen und zwei Silikonpads besteht, können auch solche Proben korrekt gemessen werden. Die Silikonpads, welche zwischen die Probe und die Platten gelegt werden, sorgen für einen guten Kontakt und einen homogenen Wärmefluss. Die Thermoelemente werden zusätzlich auf die Unter- und Oberseite der Probe appliziert, um die exakte

Oberflächentemperatur der Probe messen zu können.

Für Streugut oder Pulver steht ein Schüttgutmessrahmen zur Verfügung. Dieser wird per Hand befüllt und mit einem Lineal abgezogen. Nach dem Einlegen kann das Schüttgut wie jeder andere Feststoff gemessen werden.

Mit dem HFM 446 *Lambda*<sup>S</sup> hat die NETZSCH HFM-Familie Zuwachs bekommen. Mit einer Plattengröße von 200 x 200 mm ist das Gerät in seinen Abmessungen äußerst kompakt und insbesondere für die Materialentwicklung im Bereich Polymere, jeglicher Art von Schäumen oder Materialien wie z.B. Aerogelen sehr gut geeignet. Besonders interessant ist die Möglichkeit der Messung der spezifischen Wärmekapazität. Insbesondere in der Qualitätssicherung von Phasenwechselmaterialien (PCM) oder PCM-haltigen Baustoffen lassen sich Arbeitsbereiche und Speicherkapazität dieser Werkstoffe untersuchen.

### Fazit

Mit der NETZSCH HFM-Geräteserie und der brandneuen *SmartMode*-Software beschränken Sie Ihren Messaufwand auf die wesentlichen Handgriffe. Erklärungsbedürftige Software-Masken sind spätestens seit Einführung von iPad und Co. Vergangenheit. Nutzen Sie den intuitiven Wizard, legen Sie sich eigene Methoden ab und schöpfen Sie mit einem Fingertip aus dem Fundus ihrer Favoriten. Erstellen Sie per Mausklick umfangreiche Reports für Ihre interne Dokumentation und profitieren Sie vom langjährigen Applikations-Know-How unserer Mitarbeiter.

# Langzeitbeständigkeit von biobasierten Kunststoffen

## – Untersuchung der Wirkungsweise von Hydrolysestabilisatoren mittels DSC

Daniela Jahn, V.-Prof. Dr.-Ing. Andrea Siebert-Raths, Prof. Dr.-Ing. Hans-Josef Endres, Hochschule Hannover



**IfBB**  
Institute for Bioplastics  
and Biocomposites

### Einleitung

Kunststoffbauteile sind während der Nutzungsdauer verschiedenen Umwelteinflüssen ausgesetzt, die die Werkstoffeigenschaften massiv verändern und die Nutzungsdauer reduzieren können [1]. Diese Einflüsse werden in „innere“ Faktoren (chemischer Abbau, physikalische Struktur usw.) und „äußere“ Faktoren (Temperatur, atmosphärische-, biologische Belastung usw.) unterschieden [2].

In der Regel wirken mehrere Faktoren zeitgleich. Sowohl während der Herstellung / Verarbeitung als auch am Bauteil werden Kunststoffe mechanisch und thermochemisch durch z.B. Temperatur und Feuchtigkeit belastet. Daraus kann ein oxidativer und/oder hydrolytischer Kettenabbau der Werkstoffe resultieren. Die Veränderung der chemischen Struktur kann mechanische, thermische sowie rheologische Eigenschaftsänderungen bewirken; Festigkeit, Schlagzähigkeit, thermische und chemische Beständigkeit sowie Elastizität des Werkstoffes werden verringert [3]. Besonders Kunststoffe, die Estergruppen enthalten, wie z.B. das biobasierte PLA, sind anfällig für einen solchen hydrolytischen Abbauprozess (Abbildung 1). Durch die Spaltung der Molekülketten entstehen reaktive Säureendgruppen-

pen, die für weitere Kettenreaktionen verantwortlich sind.

Um einem frühzeitigen Versagen des Bauteils vorzubeugen, werden in der Kunststoffverarbeitung oftmals Stabilisatoren eingesetzt, die die Langzeitbeständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen verbessern [4]. Eine zusätzliche Additivierung bedeutet jedoch auch zusätzliche Kosten für Materialhersteller und letztendlich für das Produkt.

Informationen bezüglich der Wirkungsweisen der Stabilisatoren sind daher für die Materialentwicklung und für eine zielgerichtete Additivierung ausschlaggebend [5]. Schon geringe Konzentrationsunterschiede können die Eigenschaften verändern und in Abhängigkeit des Anwendungsfeldes den Materialpreis bestimmen.

### Versuchsdurchführung

Um den Einfluss unterschiedlicher Konzentrationsgehalte eines Hydrolysestabilisators in PLA zu analysieren, werden verschiedene PLA-Modifikationen hergestellt, charakterisiert und Alterungstests unterzogen.

Bei dem verwendeten Material handelt es sich um ein teilkristallines PLA-Homopolymer (PLLA), welches während der Extrusion mit einem Hydrolyseschutz in unterschiedlichen Konzentrationen (1 Gew.-%/1,5 Gew.-%) additiviert wird. Das Additiv schützt dabei den biobasierten Kunststoff sowohl während der Verarbeitung als auch im fertigen Produkt vor einem molekularen Kettenabbau. Dabei reagiert der Hydrolyseschutz mit den Säureendgruppen des PLLAs und soll so eine säurekatalysierte Esterspaltung verhindern [5].

Zunächst werden die thermo-mechanischen Eigenschaften erfasst und gegenübergestellt (Abbildung 2). Der Hydrolyseschutz (1 - 1,5 Gew.-%) hat keinen Einfluss auf die Zugfestigkeit, den Zug-E-Modul, und die Wärmeformbeständigkeitstemperatur. Die Schlagzähigkeit steigt mit

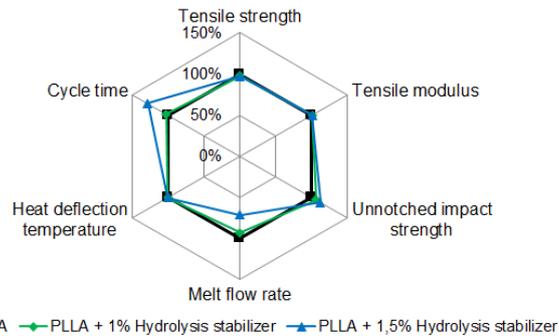


Abb. 2. Einfluss der Stabilisierung auf die thermischen Eigenschaften

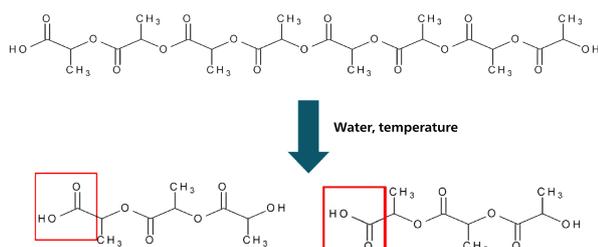


Abb. 1. Materialabbau von Polylactid (PLA, auch als Polymilchsäure bezeichnet)

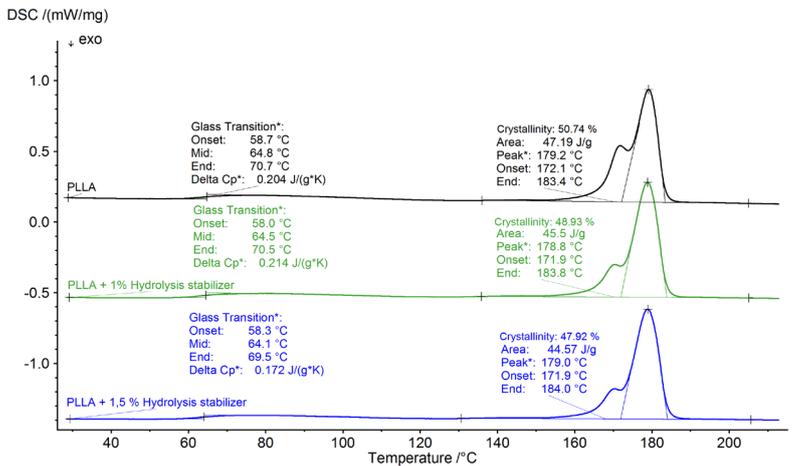


Abb. 3. Einfluss der Stabilisierung auf die thermischen Eigenschaften

zunehmendem Konzentrationsgehalt, was auf eine veränderte Kristallstruktur hindeutet. Die Fließfähigkeit wird aufgrund der vernetzenden Wirkung des Additives mit 1,5 Gew.-% reduziert, was sich mitunter zulasten der Zykluszeit auswirkt. Dies lässt ebenfalls auf eine Verringerung des Kristallisationsgrades schließen [6].

Um den Einfluss des Additivs auf die Kristallisation beurteilen zu können, werden die Materialien mittels DSC analysiert (NETZSCH DSC 204 **F1 Phoenix**<sup>®</sup>). Die Proben werden in einem geschlossenen Aluminiumtiegel (ca. 7 mg) dynamisch unter Stickstoffatmosphäre (20 ml/min) über den Schmelzpunkt ( $T_m = 170$  °C) aufgeheizt (Heiz-/Kühlrate: 10 K/min).

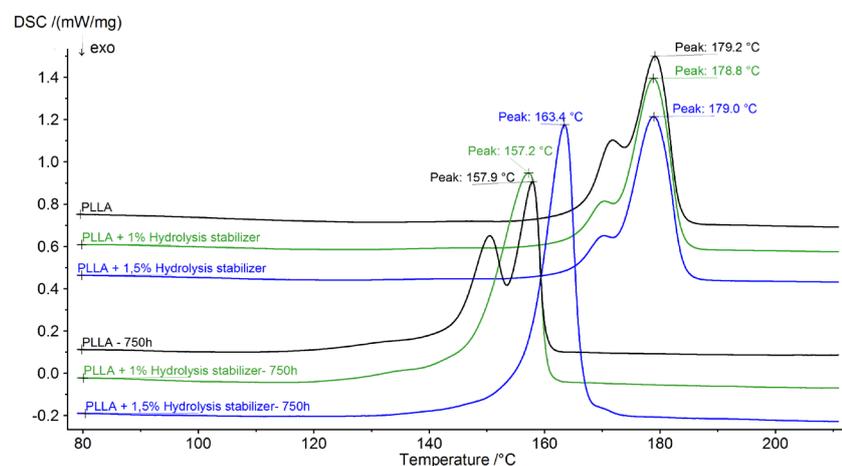
Aus den zweiten Aufheizkurven ist ersichtlich (Abbildung 3), dass mit zunehmender Konzentration des Hydrolysestabilisators die Schmelzenthalpie ( $\Delta H_m$ ) reduziert wird. Es wird weniger Energie benötigt, um die kristallinen Anteile der Materialien aufzuschmelzen. Anhand  $\Delta H_m$  und dem Literaturwert für ein vollständig kristallisiertes PLA

( $\Delta H_{Lit.} = 93$  J/g [7, 8, 9]) kann der Kristallisationsgrad (K) anhand der Formel

$$K = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{Lit.}} \cdot 100 \%$$

berechnet werden [10, 11].

K bestimmt in Abhängigkeit der Kristallstruktur die Steifigkeit. In der Regel gilt: je höher K, desto steifer und spröder ist ein Material. Bei PLLA ist eine abnehmende Tendenz des Kristallisationsgrades der stabilisierten Proben zu erkennen.

Abb. 4. Einfluss der Stabilisierung auf  $T_m$  (0/750 h Wasserlagerung) – DSC

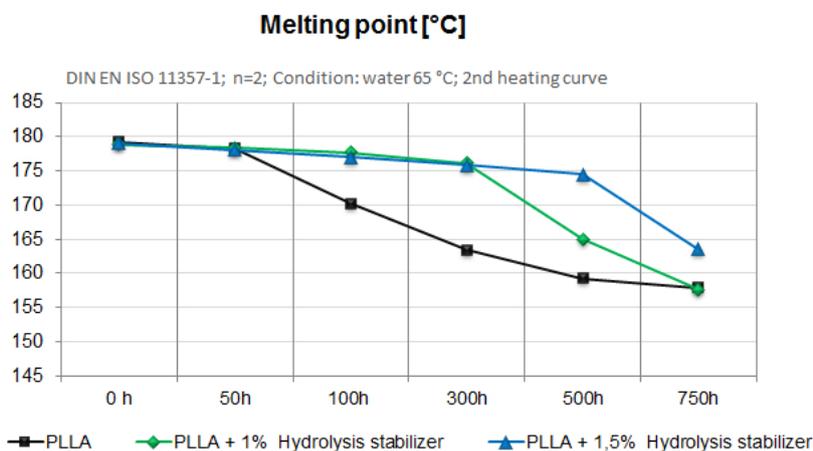
Dieses könnte mitunter ein Grund für den Anstieg der Schlagzähigkeit sowie der Zykluszeit (Abbildung 2) sein.

### Beständigkeit gegenüber Wasser

In Wasserlagerungstests werden alle Proben bei 65 °C kontinuierlich über einen Zeitraum von 750 Stunden veraltert.

Mittels DSC werden die Schmelzbereiche der Materialien erfasst, um Rückschlüsse auf das Abbauverhalten ziehen zu können. Ein molekularer Kettenabbau führt i.d.R. zu verkürzten Kettensegmenten, die bei geringeren Temperaturen aufschmelzen (ausgewertet als Peakmaxima der Schmelzeffekte  $T_m$ ) und so zu einem verminderten Schmelzpunkt führen.

Anhand der zweiten DSC-Aufheizkurve (Al-Tiegel geschlossen, Einwaage: 5,5 - 6 mg,  $N_2$ -Durchflussrate: 20 ml/min, Heiz-/Kühlrate: 10 K/min) wird der hydrolytische Abbau der Materialien sichtbar (Abbildung 4).

Abb. 5. Einfluss der Stabilisierung auf  $T_m$  (0 - 750 h Wasserlagerung)

Die bewitterten Proben zeigen nach 750 h eine Verlagerung von  $T_m$  zu geringeren Temperaturen (max.  $\Delta T = 21$  °C). Eine höhere Stabilisator-Konzentration bietet hierbei längeren Schutz vor dem Materialabbau (1,5 Gew.-%,  $\Delta T = 15$  °C).

Der Einfluss der Wasserlagerung auf  $T_m$  von 0 - 750 h zeigt (Abbildung 5), dass das PLLA bereits nach 50 h in  $H_2O$  einen drastischen Molmassenabbau aufweist. Das bedeutet den vollständigen Verlust der Materialeigenschaften

und Funktionsversagen bezogen auf ein Bauteil. Die stabilisierten PLLAs zeigen den beginnenden Materialabbau nach 300 h (1 Gew.-%) und 500 h (1,5 Gew.-%), wodurch die Langzeitbeständigkeit gegenüber  $H_2O$  deutlich verbessert wird.

### Beständigkeit gegenüber Sauerstoff $O_2$

Um Aussagen über die Stabilisatorwirkung und den Konzentrationsgehalt gegenüber  $O_2$  tätigen zu können, werden in Vergleichs-

messungen isotherme und dynamische OIT-Messungen mittels DSC (204 **F1 Phoenix**®) durchgeführt. Diese sollen Rückschlüsse auf das Oxidationsverhalten aufgrund exothermer Reaktionen mit Sauerstoff zulassen [1, 10, 11].

### Dynamische OIT

Für die Bestimmung der Oxidation Induction Temperature (OIT) wird die Probe in einem geöffneten Aluminiumtiegel (Einwaage: 13 mg) zunächst unter Stickstoffatmosphäre (Durchflussrate: 20 ml/min) auf 200 °C (10 K/min) aufgeheizt. Im Anschluss an eine isotherme Phase (5 min) wird das Spülgas auf  $O_2$  umgestellt und die Probe dynamisch mit einer Durchflussrate von 50 ml/min auf 330 °C erhitzt (10 K/min).

Wie durch die exothermen Reaktionen ersichtlich (Abbildung 6), wird das nicht stabilisierte PLLA bei deutlich geringeren Temperaturen irreparabel geschädigt (<260 °C). Hingegen reagieren die stabilisierten Proben erst bei Temperaturen >290 °C mit dem Sauerstoff. Die feinen Konzentrationsunterschiede zwischen 1 Gew.-% (>290 °C) und 1,5 Gew.-% (>310 °C) sind deutlich zu erkennen. Die Stabilisierung des PLLA ist somit erfolgreich.

### Isotherme OIT

Zur Bestimmung der Oxidation Induction Time werden die Proben (15 mg) in einem offenen Aluminiumtiegel dynamisch unter Stickstoffatmosphäre (Durchflussrate: 20 ml/min) über  $T_m$  aufgeheizt (10 K/min) und ab 225 °C isotherm mit  $O_2$  (Durchflussrate: 50 ml/min, 50 min) begast. Gemessen wird

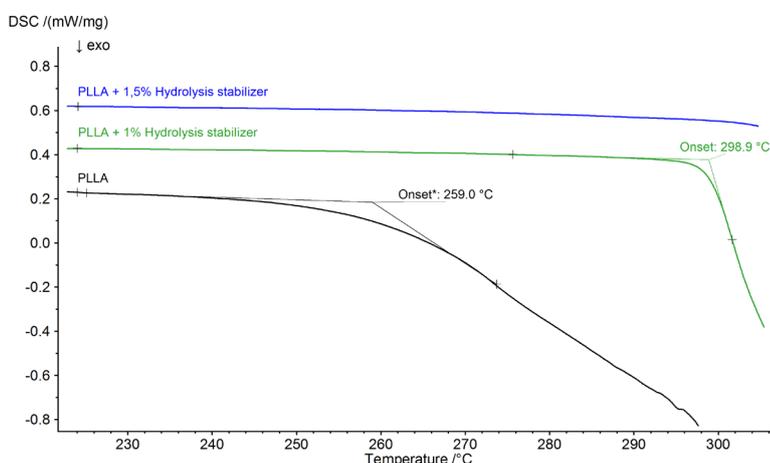


Abb. 6. Einfluss der Stabilisierung auf die Oxidation Induction Temperature

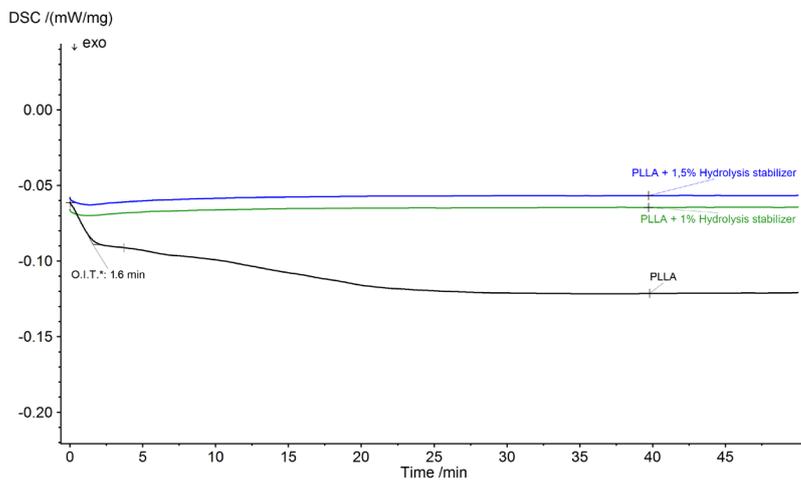


Abb. 7. Einfluss der Stabilisierung auf die Oxidation Induction Time

die Zeitspanne vom ersten Kontakt mit  $O_2$  bis zum Beginn der Oxidation [2].

Abbildung 7 zeigt, dass die Performance von PLLA gegenüber  $O_2$  durch den Einsatz von Hydrolysestabilisatoren verbessert werden kann. Das PLLA zeigt vergleichend zu den stabilisierten Proben bereits nach kurzer Zeit (OIT = 1,6 min) eine oxidative Reaktion und ist irreparabel geschädigt.

Die beiden stabilisierten Proben (1 - 1,5 Gew.-%) weisen hingegen keine oxidative Reaktion auf.

## Fazit

Die Beständigkeit von PLLA gegenüber  $O_2$  und  $H_2O$  kann mit Hilfe von Hydrolysestabilisatoren verlängert werden. Dabei schützt das Additiv in Abhängigkeit der äußeren Faktoren vor molekularem Abbau und somit vor dem Verlust der Materialeigenschaften. Schon kleinste Konzentrationsunterschiede (0,5 Gew.-%) können dabei die Materialeigenschaften (Schlagzähigkeit, Fließfähigkeit,

Kristallisationsgrad) beeinflussen und die Langzeitbeständigkeit bzw. den Nutzungszeitraum in Abhängigkeit des Anwendungsfeldes bestimmen. Eine zielgerichtete Dosierung der kostenintensiven Additive bieten zudem Einsparpotentiale hinsichtlich des Materialpreises.

## Literatur

- [1] W. Grellmann und S. Seidler, Kunststoffprüfung, München: Carl Hanser, 2015
- [2] S. Pongratz, „Alterung von Kunststoffen während der Verarbeitung und im Gebrauch,“ Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Erlangen-Nürnberg, 2000.
- [3] R.-D. Maier und M. Schiller, Handbuch Kunststoff-Additive, München: Carl Hanser, 2016.
- [4] F. Kurr, Praxishandbuch der Qualitäts- und Schadensanalyse für Kunststoffe, München: Carl Hanser, 2014.
- [5] D. Jahn, M. Dr. Schönhaber und A. Dr. Ing. Siebert - Raths, „Naturally Cost – Effective,“ Kunststoffe international, pp. 36-38, 5 2014.
- [6] G. Menges, E. Haberstroh und W. Michaeli, Menges Werkstoffkunde Kunststoffe, München: Carl Hanser Verlag, 2014.
- [7] L. Yang, X. Chen und X. Jing, „Stabilization of poly(lactic acid) by polycarbodiimide,“ Polymer Degradation and Stability, Bd. 93, p. 1923-1929, 2008.
- [8] M. Hirata und Y. Kimura, „Structure and Properties of Stereocomplex-Type Poly (Lactid Acid),“ in Poly (Lactid Acid) – Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications, New Jersey, Wiley, 2010, pp. 59-65.
- [9] N. Naga, Y. Yoshida, K. Noguchi und S. Murase, „Crystallization of Amorphous Poly(Lactic Acid),“ Journal of Polymer Chemistry, Bd. 3, pp. 29-33, 2013.
- [10] G. Ehrenstein, G. Riedel und P. Trawiel, Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen, München: Hanser, 2003.
- [11] A. Frick und C. Stern, DSC-Prüfung in der Anwendung, München: Hanser, 2013

## Die Autorin



Daniela Jahn

Daniela Jahn ist Teamleiterin der thermischen Analyse am Institut für Biokunststoffe und Bioverbundwerkstoffe an der Hochschule Hannover.

Bei den Forschungsarbeiten am IfBB stehen die Entwicklung, Verarbeitung und industrielle Nutzung von Biokunststoffen und Bioverbundwerkstoffen im Fokus.

# Schnell, einfach, genau: DSC und *Peak Separation* für die Identifizierung von Polymeren in Verpackungsfolien

Claire Strasser, Wissenschaftliche & Technische Kommunikation



Abb. 1. *Concavus*-Tiegel mit einschiebbarem Deckel, der den optimalen Kontakt zwischen Probe und Tiegel herstellt

Von transparenten Hartfolien, die geschnittene Wurst- und Käsescheiben länger frisch halten, über stabile Joghurtbecher bis zu farbenfrohen, biegsamen Kaffee-Verpackungen sind Verbundfolien in der Verpackungsindustrie nicht mehr wegzudenken. Abhängig von der Anwendung sollen diese hochentwickelten Produkte sauerstoffundurchlässig, transparent oder bedruckbar sein, eine bestimmte Biegsamkeit und/oder Stabilität besitzen. Diese Eigenschaften können nur durch den Einsatz verschiedener Komponenten, wie beispielweise durch mehrere Polymerschichten, erreicht werden. Die Polymere werden dafür gemäß ihrer Eigenschaften ausgewählt.

Für die Identifizierung einzelner Polymere einer Mehrschichtfolie hat sich die DSC als schnelle und zugängliche Methode in der Verpackungsindustrie bewährt.

Im folgenden Beispiel wurde eine kommerzielle Verbundfolie mit der DSC 204 **F1 Phoenix**® untersucht. Dafür wurde die Probe im *Concavus*-Tiegel präpariert und durch einen einschiebbaren Deckel (siehe Abbildung 1), der speziell für Messungen an sehr dünnen Proben wie z.B. Folien entwickelt wurde, flach und gleichmäßig auf den Tiegelboden angedrückt.

Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der 1. und 2. Aufheizung. In beiden

Aufheizungen wurden mehrere überlagerte Peaks zwischen 108 °C und 121 °C detektiert. Dies deutet bereits auf das Vorliegen von unterschiedlichen Polymeren hin, wobei der Temperaturbereich typisch für verschiedene Polyethylene niedriger Dichte ist.

In der ersten Aufheizung wurde zusätzlich ein Peak bei 176 °C detektiert, der auf die Anwesenheit von EVOH (Polyethylenvinylalkohol) schließen lässt. EVOH ist auch als Barriere-Kunststoff bekannt, der durch seine Undurchlässigkeit – u.a. gegen Sauerstoff – in der Verpackungsindustrie weit verbreitet ist. Seine Schmelztemperatur ist abhängig vom Ethylen-Anteil – eine Schmelztemperatur von 176 °C entspricht einem Ethylen-Anteil zwischen 35 Mol-% und 38 Mol-% [1]. In der zweiten Aufheizung ist der Peak bei 176 °C zu niedrigerer Temperatur (159 °C) verschoben. Diese Verschiebung geht vermutlich auf das Schmelzen einer Mischphase zurück, die sich zwischen Polyethylen und EVOH gebildet hat. Der breite Effekt zwischen 230 °C und 280 °C wird im Folgenden näher untersucht.

Dazu wurde die Verbundfolie in zwei Schichten getrennt: eine fle-

xible, aluminiumfarbige Folie und eine zweite, dünnere, bedruckte Folie (siehe Abbildung 3). Zwischen beiden Schichten lag zusätzlich eine Papierschicht.

Die beiden Folien um die Papierschicht wurden getrennt voneinander gemessen. Die DSC-Kurven sind in Abbildung 4 dargestellt.

Die bedruckte Folie (blaue Kurve) zeigt – bis auf den Peak bei 254 °C (Abbildung 2) – die gleichen Effekte wie das komplette Verbundmaterial. Im Gegensatz dazu weist die aluminiumfarbige Folie (schwarze Kurve) nur einen Peak bei 255 °C (1. Aufheizung) bzw. 248 °C (2. Aufheizung) auf. Dieser Temperaturbereich ist typisch für das Schmelzen von PET.

Mit diesen Ergebnissen lässt sich für die Zusammensetzung der Verbundfolie schlussfolgern: Die dünnere, bedruckte Folie besteht aus verschiedenen Polyethylenen sowie aus EVOH; die aluminiumfarbige aus PET. Die Farberscheinung der PET-Schicht deutet auf eine Aluminiumbeschichtung hin, die beispielsweise als Lichtschutz in der Verpackung zum Einsatz kommen kann [2]. Der Aluminium-Schmelzpeak (660,4 °C) befindet sich außerhalb des ge-

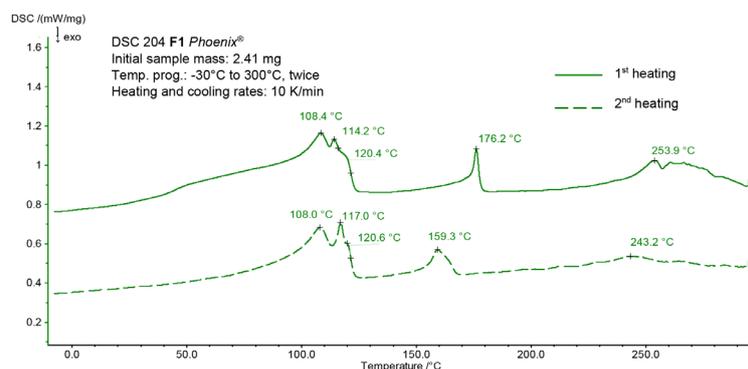


Abb. 2. DSC-Messung an einer kommerziellen Verpackungsfolie (alle Schichten) bis 300 °C



Abb. 3. Einzelfolien aus der Mehrschichtfolie

messenen Temperaturbereichs und wurde deshalb nicht detektiert.

Um die drei überlagerten Peaks zwischen 108 °C und 121 °C eindeutig identifizieren zu können, wurde die DSC-Kurve der 2. Aufheizung (Abbildung 4, gestrichelte Kurve) in das Software-Programm *Peak Separation* importiert. *Peak Separation* erlaubt die Darstellung der experimentellen Daten als additive Überlagerung von Peaks. Dieses Programm bietet verschiedene Kurventypen wie z.B. Pearson, Gauß, Cauchy etc. an. Hier wurde der Fraser-Suzuki-Kurvenverlauf sowie eine Mischung aus Fraser-Suzuki- und asymmetrischem Cauchy-Kurvenverlauf gewählt. Die Anwendung dieser Profile auf die gemessene DSC-Kurve ermöglichte eine mathematische Trennung der überlappenden Peaks.

Abbildung 5 zeigt die Ergebnisse der Peak-Trennung. Der experimentellen DSC-Kurve (blaue, gepunktete Kurve) lassen sich vier berechnete Peaks zuordnen. Die Peaks bei 108 °C, 118 °C und 120 °C sind typisch für unterschiedliche Polyethylene niedriger Dichte (PE-LD, PE-LLD).

Ein zusätzlicher Peak bei 92 °C (orange Kurve) ist auf das Aufschmelzen kleiner Kristallite zurückführbar.

Der Korrelationskoeffizient zwischen der Summe der vier berech-

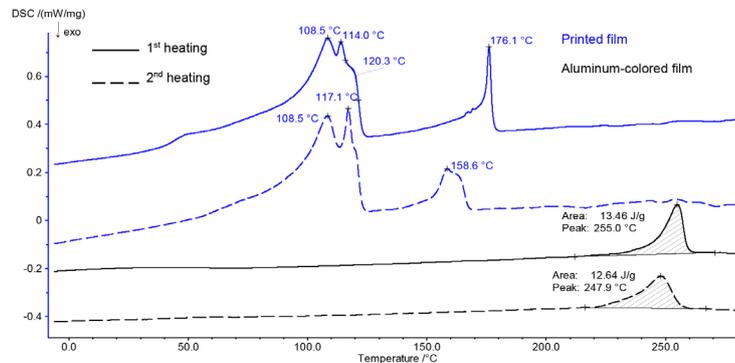


Abb. 4. DSC-Messung an den einzelnen Folien der Mehrschichtfolie. Jede Einzelfolie wurde zweimal zwischen -30 °C und 300 °C mit 10 K/min aufgeheizt.

neten Kurven und der gemessenen Kurve wurde zu 0,999 ermittelt und bestätigt damit die gute Anpassung der berechneten Peaks an die Messdaten.

### Fazit

DSC-Messungen liefern wertvolle Informationen über die Zusammensetzung von Verpackungsfolien. Diese komplexen Materialien bestehen aus verschiedenen Schichten, die zum Teil mit nur einer einzigen DSC-Messung identifiziert werden können. Die Verpackung unseres Beispiels besteht mindestens aus PET, EVOH und mehreren Polyethy-

lenen unterschiedlicher Dichte.

Die Schmelzbereiche der verschiedenen Polymere liegen oftmals sehr eng beieinander. Eine komplette Auftrennung der Peaks bzw. genaue Materialcharakterisierung ist jedoch durch sorgfältige Probenvorbereitung und Anwendung von Peak Separation einfach möglich.

### Literatur

- [1] Barrier Resins | Properties, Processing & Handling of EVOH, Pt. 1, Gene Medlock, February 02, 2015 <http://bit.ly/17Ous83>
- [2] [www.de.wikipedia.org/wiki/Verbundfolie](http://www.de.wikipedia.org/wiki/Verbundfolie)
- [3] <https://on.basf.com/2mPQiod>

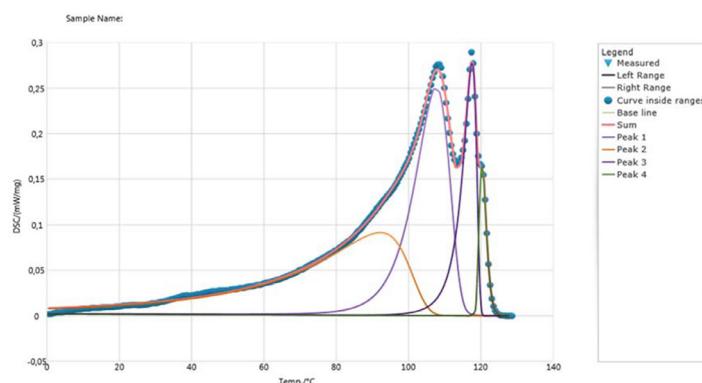


Abb. 5. Peak-Auftrennung der Kurven der 2. Aufheizung. Blaue gepunktete Kurve: gemessene Daten. Rote Kurve: Summe der vier berechneten Kurven (hellviolette, orange, dunkelviolette und grüne Kurve).

Eine Gesamtübersicht unserer Veranstaltungen finden Sie unter:

[www.netzsch.com/ngb-veranstaltungen](http://www.netzsch.com/ngb-veranstaltungen)

Veranstaltung	Datum	Ort
Materials 2017	09. - 12.04.2017	Aveiro, Portugal
Thermal Analysis Conference TAC 2017	10. - 12.04.2017	Lincoln, UK
Analitika Expo 2017	11. - 13.04.2017	Moskau, Russland
26. Kunststoffkolloquium Leoben 2017	20. - 21.04.2017	Leoben, Österreich
Ceramics Expo 2017	25. - 27.04.2017	Cleveland, OH, USA
ANTEC 2017	08. - 10.05.2017	Anaheim, CA, USA
Dispersion Days 2017	15. - 17.05.2017	Selb, Deutschland
2 <sup>nd</sup> Int. Conf. on Technical Ceramics	16. - 18.05.2017	Teheran, Iran
Plastpol 2017	17. - 20.05.2017	Kielce, Polen
SAMPE 2017	22. - 25.05.2017	Seattle, WA, USA
SICOMP 2017	01. - 02.06.2017	Piteå, Schweden
JTACC-V4	06. - 09.06.2017	Budapest, Ungarn
22. Kalorimetrietage Braunschweig	07. - 09.06.2017	Braunschweig, Deutschland
FIP 2017	13. - 16.06.2017	Lyon, Frankreich
ICMAT 2017	18. - 23.06.2017	Suntec City, Singapur
SECAT 2017	26. - 28.06.2017	Oviedo, Spanien
PPS 2017	26. - 29.06.2017	Dresden, Deutschland
RACI 2017	23. - 28.7.2017	Melbourne, Australien
ECCMR 2017	28. - 31.8.2017	München, Deutschland
Composites Europe 2017	19. - 21.9.2017	Stuttgart, Deutschland

#### Impressum

Herausgeber:  
NETZSCH-Gerätebau GmbH  
Wittelsbacherstraße 42  
95100 Selb, Deutschland  
Tel.: +49 9287 881-0  
Fax: +49 9287 881-505  
at@netzsch.com  
www.netzsch.com

Redaktion:  
Dr. Gabriele Kaiser, Dr. Ekkehard Füglein, Yann  
Jeschke, Dr. Elisabeth Kapsch, Doris Steidl  
Übersetzungen:  
Doris Steidl, Nicole Huss  
Copyright:  
NETZSCH-Gerätebau GmbH, 04/17

Druck:  
NETZSCH Werbe- und Service GmbH  
Gebrüder-Netzsch-Straße 19  
95100 Selb  
Germany  
Tel.: +49 9287 75-160  
Fax: +49 9287 75-166  
promotion@netzsch.com