

Unterscheidung verschiedener Polyethylentypen mittels *Identify*

Dr. Ekkehard Füglein und Dr. Stefan Schmöler

Einleitung

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC, dt.: DDK, Dynamische Differenzkalorimetrie) ist eine weit verbreitete Methode zur Bestimmung des thermischen Verhaltens von Polymeren. Mit Hilfe der für jedes Polymer charakteristischen Schmelztemperatur lassen sich auch Hinweise auf die Zusammensetzung von unbekanntem Proben gewinnen. Neben Nachschlagewerken steht inzwischen auch für die Thermische Analyse eine softwaregestützte Datenbank zur Verfügung, die Messergebnisse mit Bibliotheksdaten vergleicht und aufgrund der Ähnlichkeiten eine Klassifizierung der Ergebnisse zulässt [1]. So erhält man auch ohne eigene Erfahrung wertvolle Vorschläge zur Identifizierung unbekannter Proben [2].

In dieser Arbeit wird die Datenbank *Identify* dazu herangezogen, verschiedene Polyethylentypen zu erkennen beziehungsweise andere Substanzen anhand des Ähnlichkeitsvergleichs auszuschließen.

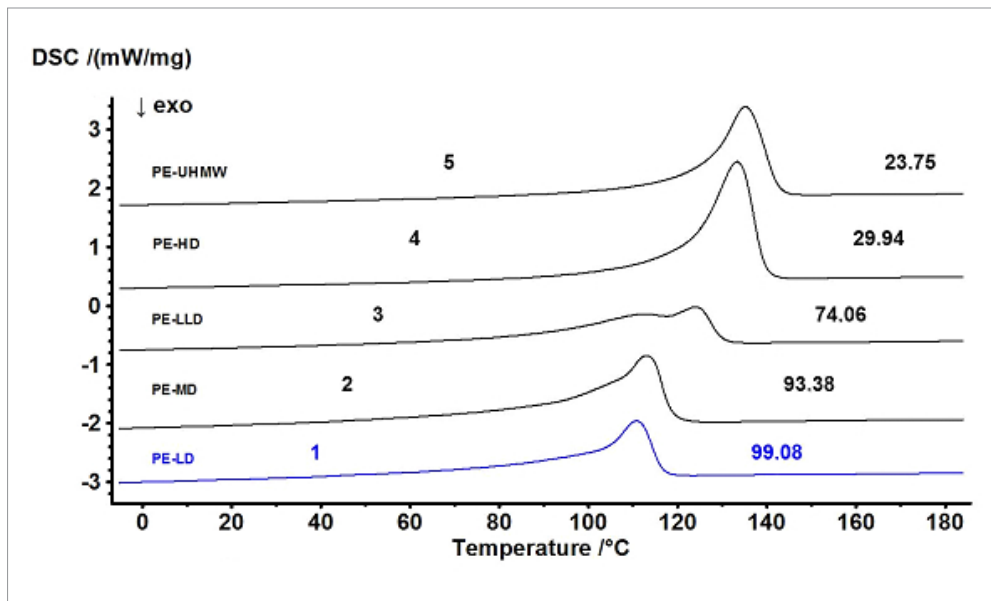
Materialien und Methoden

Zur thermoanalytischen Charakterisierung standen fünf Polyethylentypen zur Verfügung, PE-LD (low density), PE-LLD (linear low density), PE-MD (medium density), PE-HD (high density) und TE-UHMW (ultra high molecular weight). Die Untersuchungen des Schmelzverhaltens wurden mit der DSC 214 *Polyma* durchgeführt. Es wurden Probenmassen zwischen 10,0 mg und 15,0 mg verwendet. Die *Concavus*[®]-Aluminiumtiegel wurden mit gelochten Deckeln verpresst und zwei Mal mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 10 K/min in Stickstoffatmosphäre auf 200 °C erwärmt.

Ergebnisse und Diskussion

Eine allgemein gebräuchliche Vorgehensweise in der instrumentellen Analytik ist der Vergleich eigener Messergebnisse mit in Datenbanken hinterlegten Vergleichsdaten. Bei den spektroskopischen Methoden wie der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) oder Massenspektrometrie (MS) sind Datenbanken lieferbar, die solche Vergleiche im Rahmen der softwaregestützten Auswertung ermöglichen. In der Thermischen Analyse war diese Möglichkeit bis vor kurzem nicht gegeben. Erst durch die Vorstellung der softwarebasierten Datenbank *Identify* hat diese Vorgehensweise auch im Bereich der Thermischen Analyse Einzug gehalten [1]. Zur Materialidentifizierung wird von Untersuchungen mit Hilfe der DSC üblicherweise die jeweils zweite Aufheizung herangezogen, da die erste Aufheizung in der Regel von Prozessparametern, Lagerungsbedingungen oder der thermischen Vorgeschichte der Proben überlagert ist. Die zweite Aufheizung, nach einer kontrollierten, linearen Abkühlung, zeigt hingegen das eigentliche Materialverhalten und lässt daher eher Rückschlüsse auf die Materialzusammensetzung zu.

Ein Vergleich der jeweils zweiten Aufheizung der verschiedenen „PE“-Typen ist in Abbildung 1 dargestellt. Zudem verdeutlicht die Abbildung die von *Identify* gelieferte Abstufung der vorgeschlagenen PE-Typen. Wird beispielsweise PE-LD gemessen (blau) und werden diesem Resultat die von *Identify* gefundenen Vergleichswerten gegenübergestellt. So ist zu erkennen, dass mit Ähnlichkeitswerten von 99,08 % die Probe als PE-LD erkannt wird. Die anderen PE-Typen hingegen werden mit deutlich geringeren Ähnlichkeitswerten eingestuft.



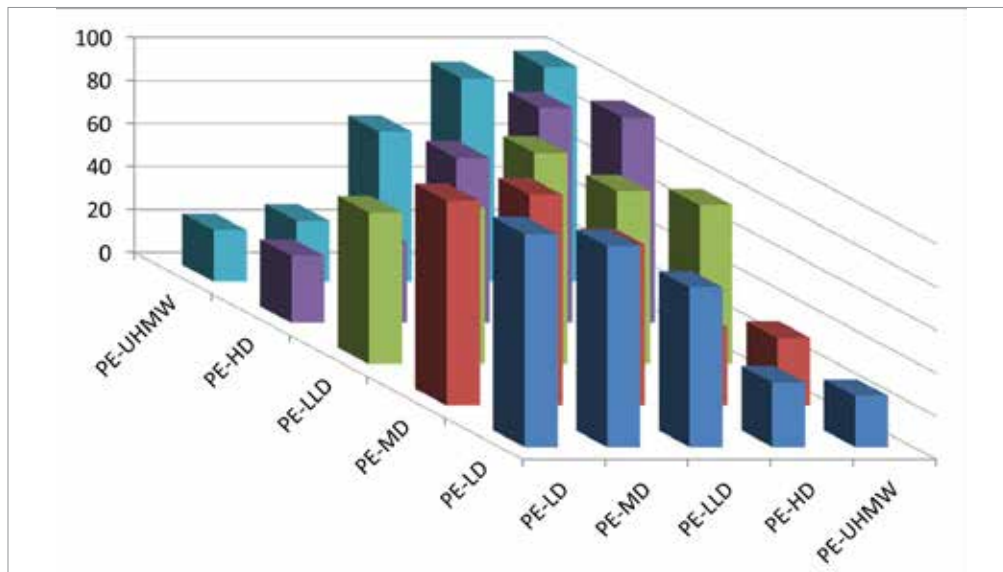
1 Vergleich der jeweils zweiten Aufheizungen aller PE-Proben mit einer Reihung der über *Identify* bestimmten Ähnlichkeitswerte bezogen auf eine gemessene PE-LD-Probe

Die in Abbildung 1 gezeigten Ähnlichkeitswerte entsprechen der ersten Zeile in Tabelle 1. Dort sind alle Ergebnisse des Datenbankvergleichs zusammengefasst. Die erste Spalte zeigt die gemessene Substanz und die jeweilige Zeile die von *Identify* gefundenen Ähnlichkeitswerte mit den entsprechenden Abstufungen. Dabei zeigt die Winkelhalbierende, dass der jeweilige Polyethylentyp mit einem Ähnlichkeitswert von mehr als 98 % richtig zugeordnet

wird. Dabei werden niemals Ähnlichkeitswerte von exakt 100 % gefunden, weil die zu analysierenden Messungen zwar an den gleichen Proben durchgeführt wurden, wie sie auch in der Datenbank *Identify* hinterlegt wurden, aber niemals die identischen Messdaten verglichen werden. Die Werte der Tabelle 1 sind zudem in Abbildung 2 grafisch dargestellt.

Tab. 1 Zusammenfassung der Ähnlichkeitswerte aller Polyethylentypen, in der ersten Spalte die gemessenen Proben und in den weiteren Spalten die dazu bestimmten Ähnlichkeitswerte

	PE-LD	PE-MD	PE-LLD	PE-HD	PE-UHMW
PE-LD	99,08	93,38	74,06	29,94	23,75
PE-MD	95,31	98,06	74,80	36,23	31,44
PE-LLD	70,50	72,52	98,29	80,47	73,96
PE-HD	31,14	37,57	76,77	99,90	95,64
PE-UHMW	23,99	28,32	69,69	94,41	99,74



2 Grafische Darstellung der Ergebnisse aus Tabelle 1

Zusammenfassung

Die Methode der Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK, engl.: Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist geeignet, um das Schmelzverhalten von Polymerproben zu detektieren. Mit Hilfe der Datenbank *Identify* lassen sich die ermittelten Messdaten mit Bibliotheksdaten sowohl optisch als auch anhand der Ergebniswerte vergleichen und bewerten. Somit erlaubt *Identify* eine verlässliche Identifizierung unterschiedlicher Polyethylentypen. An anderer Stelle konnte bereits gezeigt werden, dass darüber hinaus auch die Erkennung von Mischungsverhältnissen möglich ist [2 (a)]. Zudem ist die Datenbank *Identify* mit eigenen Daten erweiterbar und kann somit den jeweiligen Bedürfnissen individuell angepasst werden.

Literatur

- [1] (a) Schindler A. Automatic evaluation and identification of DSC Curves, *Plastics engineering*. 2014. 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
- [2] (a) E. Füglein, E. Kaisersberger, "About the development of databases in thermal analysis", *J Therm Anal Calorim*, 2015, 1, 23 (DOI: 10.1007/s10973-014-4381-3)
 (b) Füglein E., Kaisersberger E., Identifizierung von Polymerschmelzungen (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
 (d) Füglein E., "About the use of IDENTIFY - a thermoanalytical database - for characterization and classification of recycled polyamides", *J. Therm. Anal. Calorim*. 2015, 121, 1353; DOI: 10.1007/s10973-015-4583-3