

APPLICATION NOTE

Polymere – Dynamische Differenzkalorimetrie

Analyse thermoplastischer Polymere mittels DSC

Rong Wang, Applications Laboratory Shanghai, Sungyo Ku, Applications Laboratory Paju,
und Dr. Stefan Schmöler, Applications Laboratory Selb

Einleitung

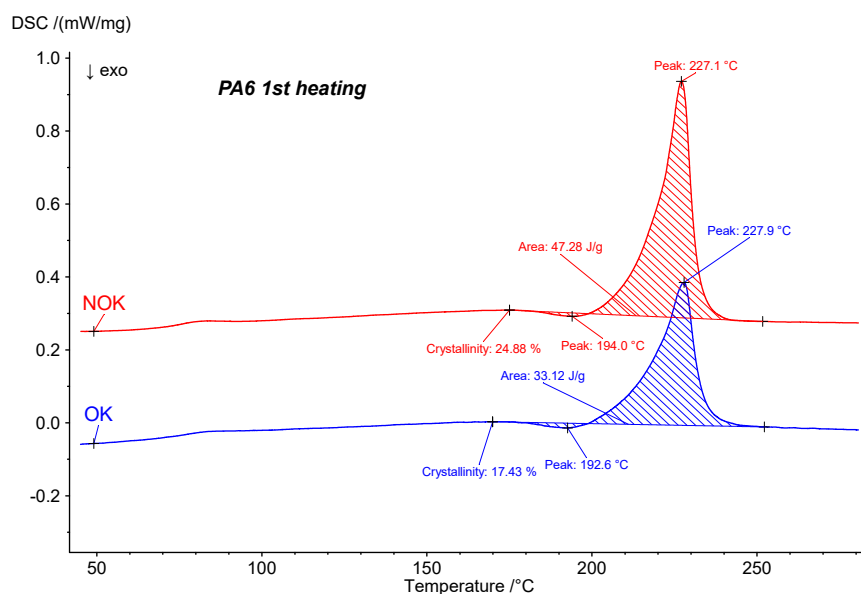
Die dynamische Differenz-Kalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist das am häufigsten verwendete Verfahren der Thermischen Analyse. Dabei wird die Differenz des Wärmestroms in den Probenziegel und in den Referenzziegel bei einem kontrollierten Temperatur-/Zeitprogramm bestimmt. So lassen sich Informationen über die endothermen und exothermen Effekte der Proben gewinnen (z. B. Glasübergang, Schmelzen, Kristallisation usw.). Aufgrund der Bedienerfreundlichkeit, der geringen benötigten Probenmasse und der schnellen Messungen wird die DSC häufig im Polymerbereich eingesetzt. Für die meisten thermoplastischen Polymere ist ein Aufheiz-Abkühl-Aufheizprogramm Standard. Die Kurven der ersten und zweiten Aufheizung unterscheiden sich in der Regel jedoch erheblich, was die Frage aufkommen lässt: Soll die erste oder die zweite Aufheizung berücksichtigt werden?

Schmelzen und Kristallisieren sind die häufigsten Phänomene bei thermoplastischen Werkstoffen. Die erste Aufheizkurve spiegelt in ihrem Schmelzverhalten die

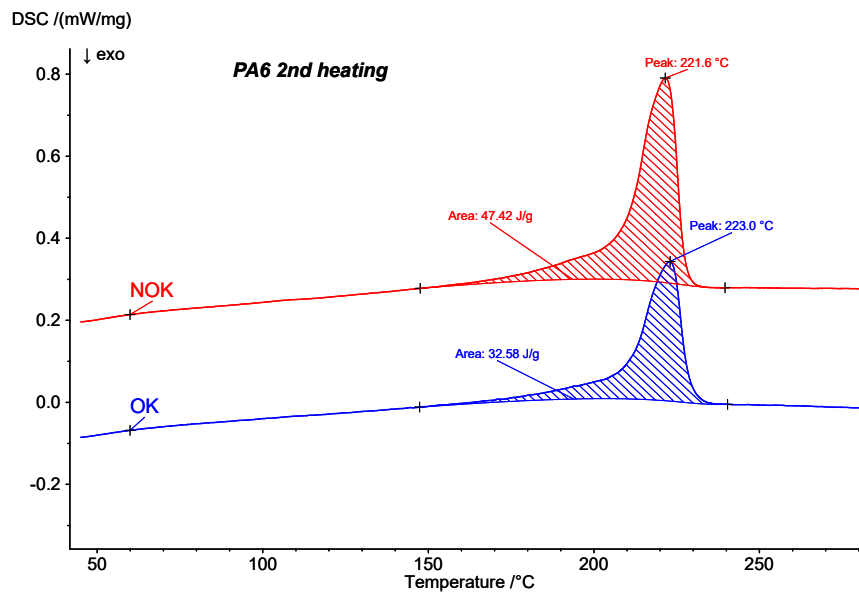
ursprüngliche Kristallinität des Werkstoffs wider, die von seiner thermischen Vorgeschichte abhängt. Die Abkühlkurve gibt Aufschluss über das Kristallisationsverhalten und die zweite Aufheizkurve gibt die thermischen Eigenschaften des Werkstoffs bei stets gleicher thermischer Vorgeschichte wieder, da zuvor eine kontrollierte und reproduzierbare Abkühlung erfolgt ist. Die verschiedenen Kurven zeigen das Verhalten der Probe also in unterschiedlichen Zuständen und sind somit alle hilfreich. Welche Kurve berücksichtigt werden sollte, hängt vom Zweck der Prüfung und den benötigten Informationen ab. Diese Application Note veranschaulicht diese Herausforderung anhand von drei Anwendungsbeispielen.

1. Einige der PA6-Teile (n.i.O.) rissen während der Montag, andere hingegen nicht (i.O.). DSC identifiziert den Unterschied zwischen n.i.O.- und i.O.-Teilen.

Die n.i.O.- und die i.O.-Teile werden mittels DSC unter Anwendung eines typischen Aufheiz-, Abkühl-, Aufheizprogramms bei Aufheiz-/Abkühlraten von 10 K/min untersucht. Abbildungen 1 und 2 zeigen die Ergebnisse



1 Erste Aufheizkurven von PA6 (blaue Kurve: i.O.-Probe; rote Kurve: n.i.O.-Probe) (die Kurven wurden zur besseren Übersichtlichkeit entlang der y-Achse verschoben).



2 Zweite Aufheizkurven von PA6 (blaue Kurve: i.O.-Probe; rote Kurve: n.i.O.-Probe (die Kurven wurden zur besseren Übersichtlichkeit entlang der y-Achse verschoben).

der ersten bzw. zweiten Aufheizung. Die Schmelzpeaktemperaturen der beiden Proben liegen während der ersten Aufheizung nahe beieinander, doch die Schmelzenthalpie der n.i.O.-Probe ist deutlich höher als die der i.O.-Probe. Dies deutet darauf hin, dass die Kristallinität des n.i.O.-Materials größer ist (berechneter Wert: 24,88 %). Eine hohe Kristallinität bedeutet, dass die Anordnung der Molekülketten regelmäßiger ist. Dadurch weist das Material eine größere Härte und einen höheren Modul, jedoch auch eine geringere Zähigkeit und eine schwächere Rissausbreitungsbeständigkeit auf und bricht leicht. Der Kristallinitätsgrad hängt vom Material selbst ab (z.B. Verunreinigungen, Inhomogenitäten), aber auch von der thermischen Vorgeschichte

(Verarbeitungsbedingungen, wie Formtemperatur). Die Messparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Nach Eliminierung des Einflusses der thermischen Vorgeschichte (die Abkühlrate betrug stets 10 K/min) ist die Schmelzenthalpie der n.i.O.-Probe während der zweiten Aufheizung immer noch höher als die der i.O.-Probe. Es wird angenommen, dass der Hauptgrund für die unterschiedliche Kristallinität der beiden Proben im Material selbst liegt, beispielsweise im Vorhandensein von Füllstoffen oder Verunreinigungen. Dies müsste mit anderen Methoden (wie TG, Spektroskopie und Prüfung der mechanischen Eigenschaften) weiter analysiert werden.

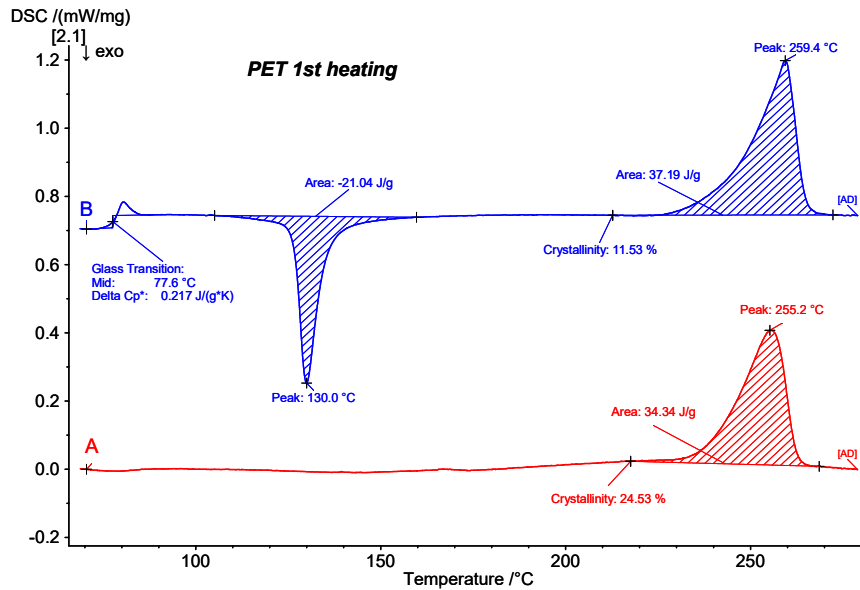
Tabelle 1 DSC-Messparameter

Gerät	DSC 300 Caliris®	
Proben	i.O.Probe (PA6)	n.i.O.-Probe (PA6)
Probeneinwaage [mg]	10,81	13,41
Temperaturprogramm	RT - 290 °C - RT - 290 °C	
Aufhein-/Abkühlrate	10 Kmin	
Tiegel	Concavus Al-Tiegel mit gelochtem Deckel	
Atmosphäre	N ₂	

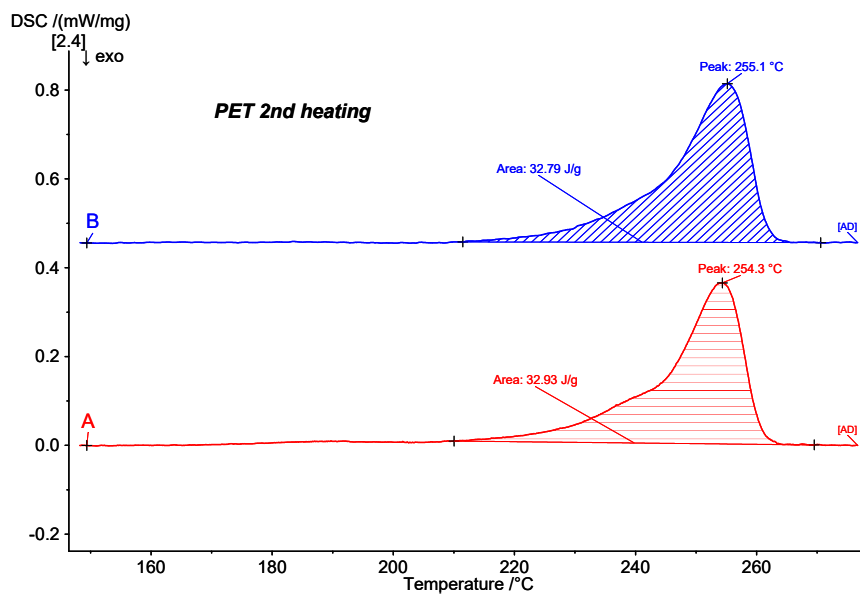
2. PET-Granulate verschiedener Hersteller zeigen beim Spinnprozess ein unterschiedliches Verhalten. Die DSC trägt zur Identifizierung dieser Unterschiede bei.

Während des Spinnprozesses kam es bei einem PET-Fasertyp zu einem Bruch, was bei einem anderen PET-Typ

nicht der Fall war. Zur Untersuchung der Granulate der verschiedenen Hersteller wurden die beiden Materialien in einer DSC einem Programm aus Aufheizung, Abkühlung und erneuter Aufheizung mit Aufheiz-/Abkühlraten von 10 K/min unterzogen. In den Abbildungen 3 und 4 finden sich die dazu gehörenden Kurven der ersten bzw. zweiten Aufheizung. Probe B zeigt während der



3 Erste Aufheizkurven der PET-Probe A [n.i.O.]: rote Kurve; Probe B [i.O.]: blaue Kurve) (die Kurven wurden zur besseren Übersichtlichkeit entlang der y-Achse verschoben).



4 Zweite Aufheizkurven der PET-Probe A [n.i.O.]: rote Kurve; Probe B [i.O.]: blaue Kurve) (die Kurven wurden zur besseren Übersichtlichkeit entlang der y-Achse verschoben)

APPLICATIONNOTE Analyse thermoplastischer Polymere mittels DSC

ersten Aufheizung einen Glasübergang, eine Kaltkristallisation und einen Schmelzeffekt, während bei Probe A nur ein Schmelzeffekt auftritt. Obwohl die Schmelzenthalpien der beiden Proben ähnlich sind, muss beim Vergleich der ursprünglichen Kristallinität der beiden Proben bei RT der Bereich der Kaltkristallisation (21 J/g) von Probe B berücksichtigt werden. Die Kristallinität von Probe B beträgt daher nur 11,5 % und ist somit deutlich geringer als die von Probe A mit 24,53 %. Eine höhere Kristallinität verringert die Zähigkeit, sodass das Material beim Spinnen leichter brechen kann. Die Messparameter sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Nachdem der Einfluss der thermischen Vorgeschichte eliminiert wurde, ist die Schmelzenthalpie der beiden Proben in der zweiten Aufheizung nahezu identisch. Dies bedeutet, dass es keine großen Unterschiede zwischen den Kristallisationseigenschaften der beiden Proben gibt. Der Unterschied in der Kristallinität während der ersten Aufheizung könnte daher mit den Verarbeitungsbedingungen, beispielsweise der Abkühlrate, zusammenhängen. Durch eine Anpassung des Abkühlverfahrens, um den Kristallinitätsgrad zu verringern, könnte das Spinnverhalten der Pellets A verbessert werden,

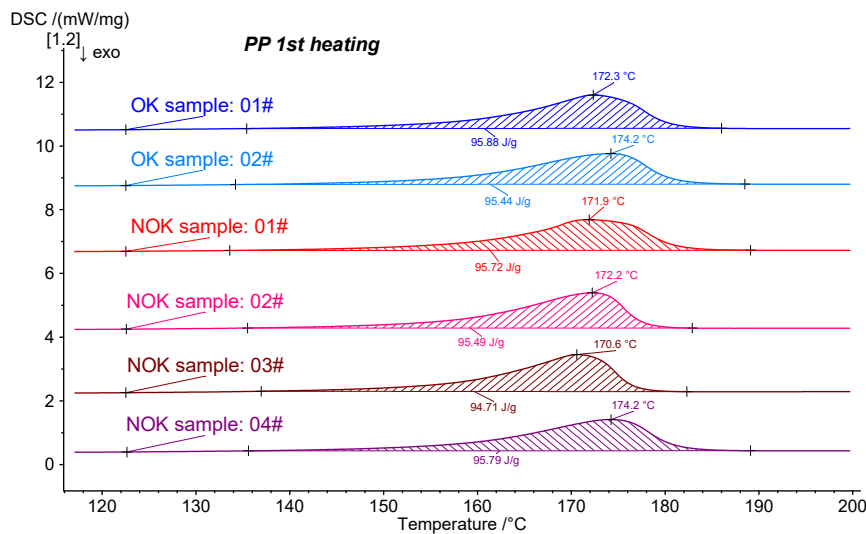
Tabelle 2 Messparameter

Gerät	DSC 300 Caliris®	
Proben	Probe A (PET) [n.i.O.]	Probe B (PET) [i.O.]
Probeneinwaage [mg]	10,00	9,90
Temperaturprogramm	RT - 280 °C - RT - 280 °C	
Aufheiz-/Abkühlrate	10 Kmin	
Tiegel	Concavus Al-Tiegel mit gelochtem Deckel	
Atmosphäre	N ₂	

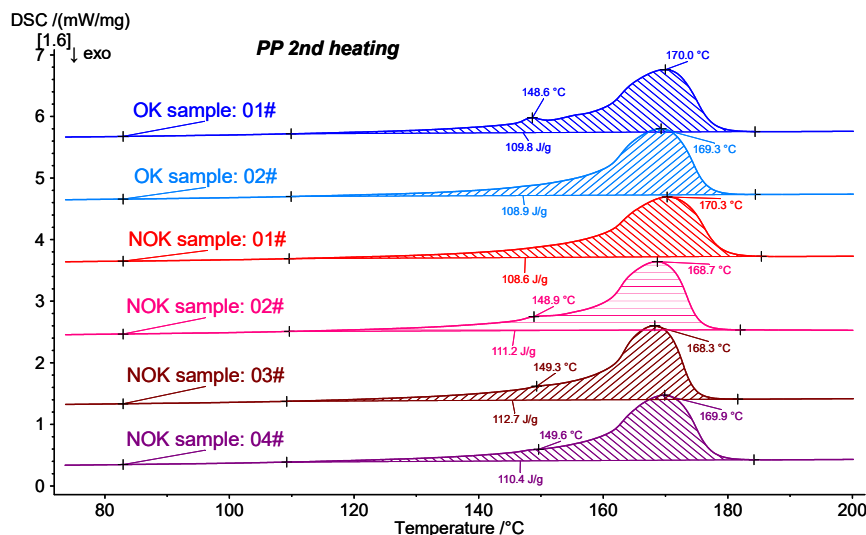
3. Einige Chargen von PP-Rohgranulat brechen während des Folienherstellungsprozesses leicht, während andere Chargen eine gute Qualität aufweisen. Mithilfe der DSC-Methode ist eine Analyse der Ursachen für das Versagen möglich.

während des Streckprozesses) mittels DSC mit einem Aufheiz-Abkühl-Aufheizprogramm und Aufheiz-/Abkühlraten von 10 K/min getestet. Die Abbildungen 5, 6 und 7 zeigen die Kurven der ersten Aufheizung, der Abkühlung und der zweiten Aufheizung der PP-Proben. Während der beiden Aufheizdurchläufe verhalten sich die n.i.O.- und die i.O.-Proben ähnlich. Während des Abkühlens liegt die Kristallisationstemperatur der n.i.O.-Proben

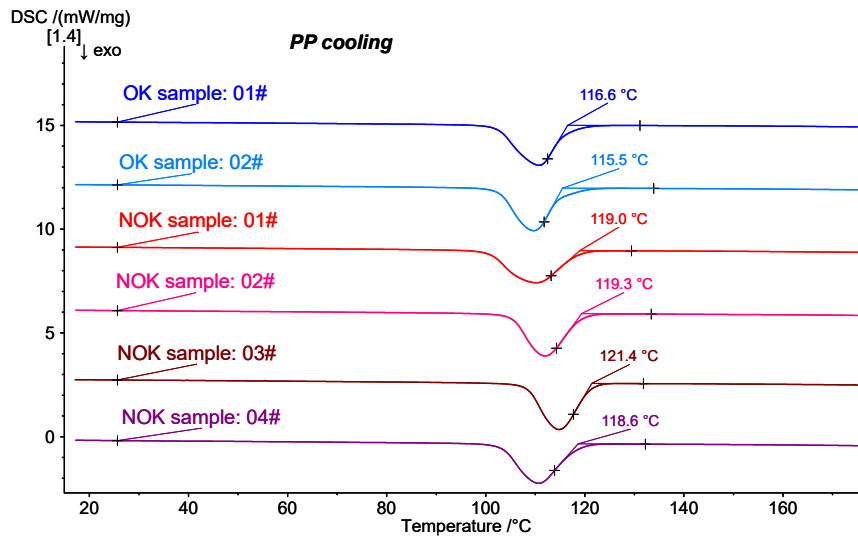
Hierzu werden zwei Chargen des i.O.-Granulats (kein Bruch) und vier Chargen des n.i.O.-Granulats (Bruch



5 Aufheizkurven der PP-Granulate (blaue Kurven: i.O.-Proben; rote Kurven: n.i.O.-Proben (die Kurven wurden zur besseren Übersichtlichkeit entlang der y-Achse verschoben).



6 Zweite Aufheizkurven der PP-Granulate (blaue Kurven: i.O.-Proben; rote Kurven: n.i.O.-Proben) (die Kurven wurden zur besseren Übersichtlichkeit entlang der y-Achse verschoben).



7 Abkühlkurven der PP-Granulate (blaue Kurven: OK-Proben; rote Kurven: NOK-Proben) (die Kurven wurden zur besseren Übersichtlichkeit entlang der y-Achse verschoben).

Tabelle 3 Messparametes

Gerät	DSC 300 Caliris®					
PP-Proben	i.O.#01	i.O.#02	n.i.O.#1	n.i.O.#2	NOK#3	NOK#4
Probeneinwaage [mg]	11,12	9,68	9,46	9,93	9,62	9,87
Temperaturprogramm	-10 °C bis 200 °C bis -10 °C bis 200 °C					
Aufheiz-/Abkühlrate	10 K/min					
Tiegel	Al-Tiegel mit gelochtem Deckel					
Atmosphäre	N ₂					

(Beginn bei ca. 119 °C) jedoch höher als die der i.O.-Proben (Beginn bei ca. 116 °C). Zudem erscheint der Abfall des exothermen Peaks der n.i.O.-Proben (rechte Seite des Kristallisationseffektes) steiler als die der i.O.-Proben.

Zusammenfassung

Diese drei Beispiele veranschaulichen, wie DSC-Heiz-/Abkühlkurven im Rahmen einer Fehleranalyse ausgewertet werden können. Die ersten DSC-Aufheizkurven zeigen die ursprüngliche Kristallinität des Materials einschließlich der Auswirkungen seiner thermischen Vorgeschichte.

Das Kristallisationsverhalten lässt sich anhand der Abkühlkurven analysieren. Die zweiten Aufheizkurven zeigen das thermische Verhalten des Materials nach Eliminierung seiner thermischen Vorgeschichte. Da sich die Fehleranalyse mittels DSC je nach Material und Verarbeitungsbedingungen unterscheidet, sollten die Ergebnisse der DSC-Messungen im Hinblick auf den konkreten Fehler analysiert werden. Jede zusätzliche Information zu den Verarbeitungsbedingungen, wie beispielsweise die Verarbeitungstemperatur, ist hilfreich, um die Ergebnisse korrekt zu interpretieren und die richtigen Schlussfolgerungen zu ziehen.