

Thermogravimetrie in der Polymeranalytik

Auf die Atmosphäre kommt es an

Durch gezielte Auswahl der Messbedingungen liefert die Thermogravimetrie Informationen über die thermische Beständigkeit und das Abbauverhalten von Polymeren in verschiedenen Atmosphären sowie über die quantitative Zusammensetzung der Proben.

Das Spektrum der Polymerwerkstoffe erstreckt sich von sehr kälteflexiblen Materialien wie Silikonen bis zu den hochtemperaturbeständigen Fluorpolymeren. Entsprechend breit ist ihr Anwendungstemperaturbereich (mehr als 500 K). Analytische Methoden wie die Thermische Analyse, die Informationen über das temperaturabhängige Werkstoffverhalten liefern, nehmen daher einen immer größeren Stellenwert speziell bei der Entwicklung neuer Materialien ein.

Mit der Thermogravimetrie (TG) als einer Methode der Thermischen Analyse lassen sich Massenänderungen einer Probe in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur bestimmen. Durch gezielte Auswahl der Messbedingungen sind Informationen über die thermische Beständigkeit, das Abbauverhalten in verschiedenen Atmosphären sowie die quantitative Zusammensetzung der Proben zugänglich.

Ausgereifte Technik

Der vakuumdichte Aufbau der Thermo-Mikrowaage TG 209 F1 Iris von Netzsch, Selb, ermöglicht das Arbeiten



Der vakuumdichte Aufbau der Thermo-Mikrowaage TG 209 F1 Iris ermöglicht das Arbeiten in reinen Gasatmosphären.

in reinen Gasatmosphären. Dies ist für die eindeutige Interpretation der experimentellen Daten wichtig, da der thermische Abbau von Polymeren abhängig von den Probenspülgasen sehr unterschiedlich verläuft. So beginnen die Zersetzungsreaktionen von Kunststoffen in Anwesenheit von Restmengen an Sauerstoff bei sehr viel niedrigeren Temperaturen als bei pyrolytischen Bedin-

gungen (sauerstofffreie Atmosphäre). Letztere sind jedoch nur durch mehrmaliges Evakuieren und Befüllen der Apparatur mit Schutzgasen wie Stickstoff erreichbar. Für die exakte

Regelung der Spülgasströme stehen elektronische Durchfluss-Messsysteme zur Verfügung, die gleichzeitig das Registrieren und graphische Darstellen der Spülgasströme ermöglichen.

Schnelle Aufheiz- und Abkühlraten in Kombination mit isothermen Phasen gestatten prozessnahe Simulationen von Raumtemperatur bis 1 000° C. Wird die Thermo-Mikrowaage mit einem automatischen Probenwechsler (ASC) ausgestattet, lassen sich für bis zu 64 Proben indivi-

duelle Temperaturprogramme definieren und abarbeiten. Die Messdaten können mit Hilfe eines oder mehrerer Auswertemakros automatisch ausgewertet und nach definierbaren Qualitätskriterien beurteilt werden. Im Fall von Materialien mit leicht flüchtigen Bestandteilen erlaubt die Anstechautomatik des Probenwechslers ein Anstechen der Deckel von in verschlossenen Aluminiumtiegel präparierten Proben unmittelbar vor dem Einsetzen in die Thermo-Mikrowaage. Auf diese Weise gelingt es nicht nur, eine präzise Ausgangsmasse zu ermitteln, sondern auch



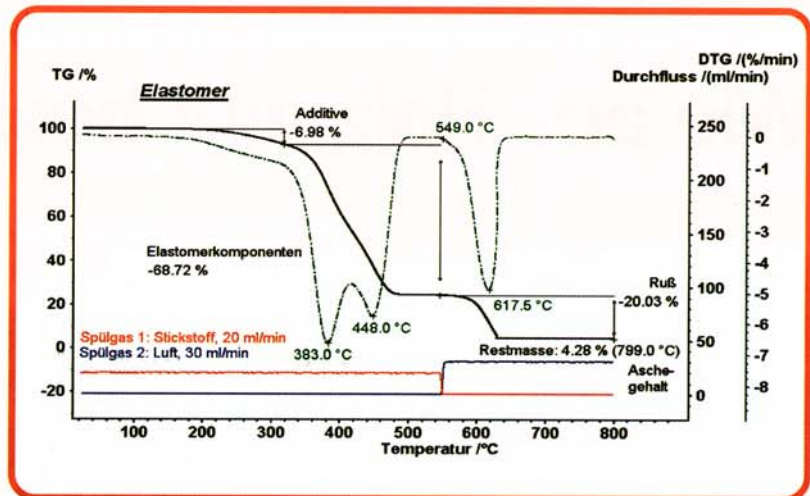
Dr.rer.nat.Dipl.-Chem. Ekkehard Füglein, Applikationslabor, Netzsch-Gerätebau, Selb

identische Startbedingungen für jede Probe zu realisieren. Die beim thermischen Abbau freigesetzten Gase können mit der Thermo-Mikrowaage quantifiziert und bei Kopplung mit einem FTIR-Spektrometer oder einem Massenspektrometer (MS) auch identifiziert werden. Mit der TG 209 F1 Iris sind diese simultanen Messungen erstmals auch in Verbindung mit einem automatischen Probenwechsler möglich.

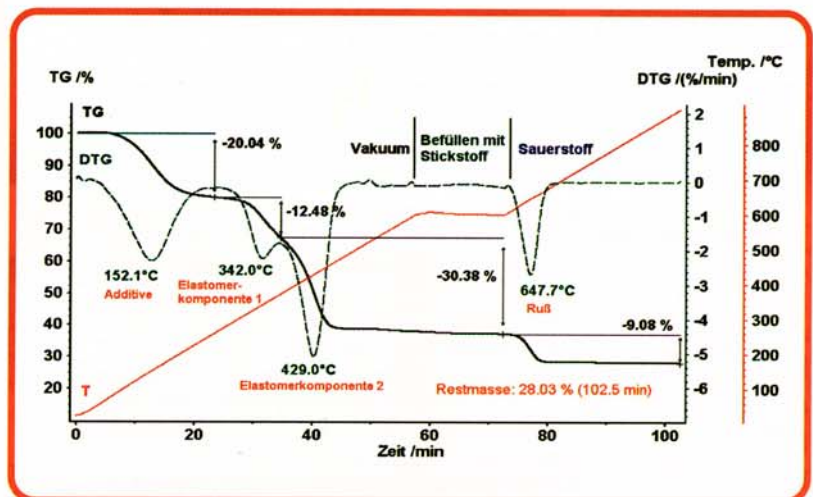
Analyse von Gummimischungen

Für die Auswertung der experimentellen Daten sind die Messbedingungen wie Tiegelmaterial, Aufheizrate oder Probenatmosphäre von entscheidender Bedeutung. Bei standardisierten Bedingungen (Tiegelmaterial: Al_2O_3 , Stickstoffatmosphäre, Aufheizrate 10 K/min) liefert das thermische Abbauverhalten charakteristische Ergebnisse, die zur Identifizierung unbekannter Proben mit Hilfe von Literaturwerten herangezogen werden können.

Die beiden Diagramme zeigen Beispiele für den thermischen Abbau von Gummimischungen unter unterschiedlichen Versuchsbedingungen. Im oberen Bild ist der Analysenverlauf temperaturskaliert dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt die relative Massenänderung der Probe, die grün gestrichelte Kurve deren erste Ableitung (DTG: differenzierte thermogravimetrische Kurve). Die rote und die blaue Linie dokumentieren die verwendeten Spülgasraten und den Gaswechsel bei 550°C. Bis etwa 300°C setzt die Probe leicht flüchtige Bestandteile wie Verarbeitungshilfsmittel frei. Anschließend beginnt ein zweistufiger Abbau der Elastomerkomponenten, der bei etwa 500°C beendet ist. Die zu diesem Zeitpunkt vorliegende Restmasse setzt sich aus dem Aschegehalt und dem vorhandenen Ruß zusammen. Unter Inertgas wären bis zur Maximaltemperatur keine weiteren Massenänderungen detektierbar. Wechselt man hingegen die Probenatmosphäre und führt Sauerstoff zu, kann der Kohlenstoff zu CO_2 verbrennen und entweichen. Die letzte Massenverluststufe quantifiziert die Rußmenge und ermöglicht zusätzlich die Bestimmung des Restaschegehalts. Im unteren Diagramm ist ein anderes Versuchsprogramm zeitskaliert dargestellt. Das Temperaturprofil, beste-



Thermischer Abbau einer Gummimischung mit Wechsel der Probenatmosphäre bei 550°C von Inertgas auf Luft



Thermischer Abbau einer Gummimischung im Vakuum mit anschließendem Wechsel der Probenatmosphäre von Inertgas auf Luft (Bilder: Netzsch)

hend aus Aufheizsegment (10 K/min), 15-minütigem Isothermsegment bei 600°C und Aufheizsegment bis 900°C, ist als rote Linie abgebildet. Während im obigen Beispiel die Quantifizierung der leichter flüchtigen Additive und der Elastomerkomponenten nur unzureichend gelang, ist hier eine vollständige Trennung dieser Massenverluststufen und eine präzise Quantifizierung der einzelnen Komponenten möglich. Da in der ersten Phase im Vakuum aufgeheizt wurde, ist die Freisetzungstemperatur der Additive stärker zu tieferen Werten verschoben als die

der Elastomerkomponenten, so dass sich die Massenverluststufen separieren lassen. Während des Isothermsegments wird die Apparatur mit Stickstoff befüllt. Durch den anschließenden Wechsel der Probenatmosphäre können auch der Rußgehalt und die Restmasse (anorganische Füllstoffe) mit nur einer thermogravimetrischen Messung bestimmt werden.