

› DSC-Analytik in der Qualitätssicherung von Polymeren

Hochwertige Produkte im Blick

Die Eigenschaften von Polymeren beeinflussen sowohl ihre Verarbeitbarkeit als auch die Qualität der Endprodukte – dies umso mehr, je häufiger Recycling-Kunststoffe auch für Funktionsbauteile eingesetzt werden. Als Qualitätskennwert dient oft der Schmelzflussindex (MFI). Dessen Aussagekraft reicht jedoch nicht immer aus. Eine schnelle, leistungsfähige Alternative ist die Dynamische-Differenzkalorimetrie (DSC).

› Dr. Gabriele Kaiser, Claire Strasser, Dr. Stefan Schmölder¹

Polymere Werkstoffe sind aus unserem Leben nicht mehr wegzudenken. 2011 stieg die weltweite Kunststoffproduktion auf ca. 280 Mio. Tonnen. Den Löwenanteil machten Thermoplaste aus, und zwar hauptsächlich Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polyvinylchlorid (PVC) (1). Um aus diesen Polymeren effizient (d.h. mit einem Null-Fehler-Ansatz) hochwertige Produkte herstellen zu können, bedarf es einer konstant guten Rohstoffqualität und einer leistungsfähigen Qualitätssicherung während des Entwicklungs- und Fertigungsprozesses. Erreicht werden kann dieses Ziel u.a. durch den Einsatz geeigneter Prüfmethoden, mit denen sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften der verwendeten Materialien zuverlässig beschreiben und bewerten lassen.

Klassische Prüfung von Thermoplasten

Eine weit verbreitete Routinemethode in der Qualitätssicherung und Schadensanalyse von Kunststoffen ist die Messung des Schmelzflussindex (englisch: melt flow index, MFI). Bei diesem rheologischen Test wird eine Polymerschmelze unter Normbedingungen in einer bestimmten Zeit mit einem Zylinder durch eine Düse gedrückt. ISO 1133 (2) unterscheidet zwischen der Masseflussrate (Verfahren A, melt mass-flow rate, MFR) und der Volumenflussrate (Verfahren B, melt volume-flow rate, MVR).

¹ Dr. Gabriele Kaiser, Claire Strasser, Netzsch-Gerätebau GmbH, Technische und wissenschaftliche Kommunikation und Dr. Stefan Schmölder, Netzsch-Gerätebau GmbH, Applikationslabor.



Bild 1: Netzsch DSC 214 Polyma mit zugehörigem Probenvorbereitungssset.

Beim Verfahren A wird die Masse des Extrudats ermittelt (MFR-Einheit: g/10min), beim Verfahren B der Kolbenweg (MVR-Einheit $\text{cm}^3/10\text{min}$). Beide Fließraten sind über die Schmelzdichte miteinander verknüpft. Aus dem Fließverhalten, das als Maß für die Viskosität der Kunststoffschmelze betrachtet werden kann, lässt sich das Molekulargewicht des Polymers ableiten. Im Rahmen von vergleichenden Messungen ist die Bestimmung des Schmelzflussindex daher geeignet, z.B. Materialschädigungen, die mit einem Kettenabbau einhergehen, über eine ansteigende Fließrate (d.h. eine abnehmende Viskosität) zu erkennen. Direkte Rückschlüsse auf Verarbeitungsbedingungen der Polymere sind mit der MFI-Methode nur eingeschränkt möglich, da in der Regel weder die Düsenabmessungen noch die Scherrate oder die Temperatur bzw. das Temperaturprofil den praktischen Gegebenheiten im Verarbeitungsprozess entsprechen (3).

Der Vorteil der MFI-Methode liegt in ihrem geringen Zeitaufwand und der einfachen Anwendbarkeit. Allerdings ist sie nicht für alle thermoplastischen Polymere einsetzbar. Nachteilig kann sich ausserdem die fehlende Identifizierungsmöglichkeit für Polymere bzw. Materialtypen auswirken sowie der Sachverhalt, dass das Ergebnis nur einen einzelnen Punktwert wiedergibt.

Charakterisierung der Polymereigenschaften mittels DSC

Der Begriff DSC (abgeleitet vom englischen Differential Scanning Calorimetry) beschreibt nach DIN 51 007 (4) oder ISO 11357-1 (5) eine thermoanalytische Methode, bei der die Differenz zwischen dem Wärmestrom in eine Probe und dem Wärmestrom in eine Referenz während eines definierten Temperaturprogramms gemessen wird. Auf diese Weise kann mit DSC z.B. die Glasübergangstemperatur eines amorphen

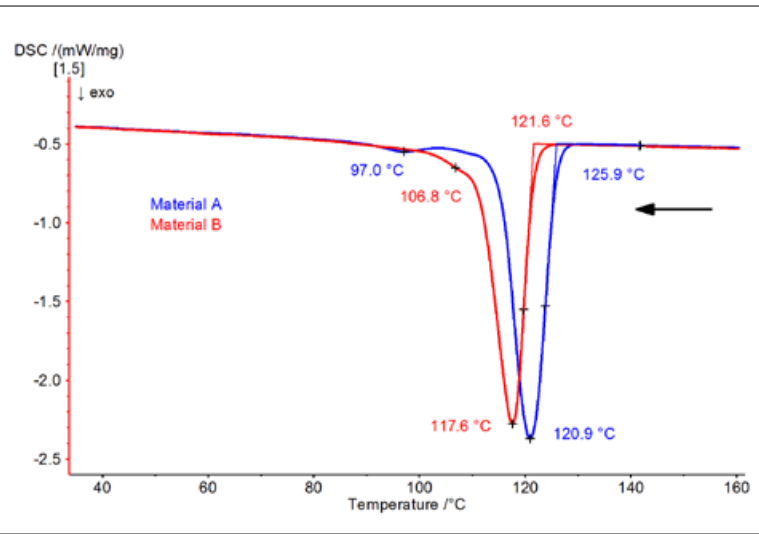


Bild 2: Erstarrung zweier PP Proben mit identischem MFI-Wert, gemessen in der DSC.

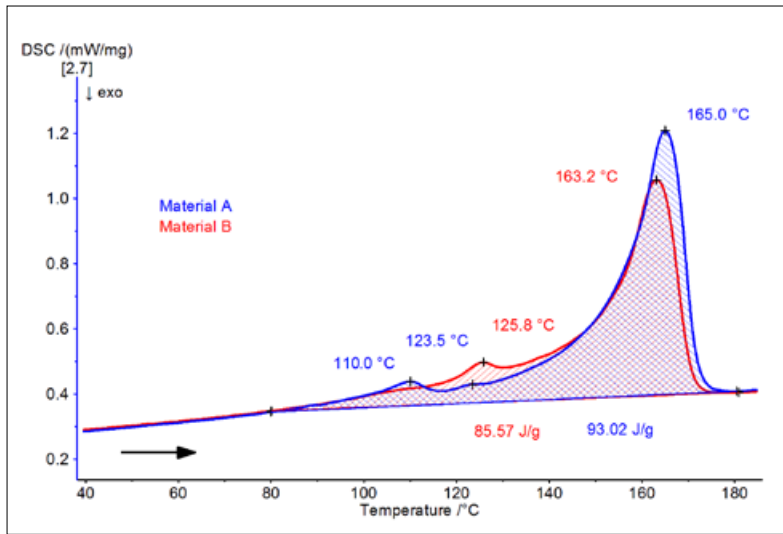


Bild 3: Schmelzverhalten zweier PP Proben (mit identischem MFI Wert) nach vorheriger Abkühlung und Erstarrung, gemessen in der DSC.

Werkstoffes oder der Schmelzbereich eines teilkristallinen Thermoplasts ermittelt werden. Durch Integration des Schmelzpeaks erhält man die Schmelzwärme. Je höher deren Wert, desto höher der Kristallinitätsgrad des untersuchten Kunststoffes. Die Peakform wiederum lässt auf die Kristallitgrößenverteilung schließen (6). Ein schmaler Peak weist auf homogene Kristallite mit ähnlicher Grösse hin; ein breiter, flacher Peak ist dagegen ein Indiz für eine weite Kristallitgrößenverteilung.

Ein grosser Vorteil der DSC-Technik für die Qualitätssicherung ist die Tatsache, dass identische Materialien gleichartige Kurven erzeugen. Materialverwechslungen, Verunreinigungen oder Fremdbestandteile können z.B. durch Chargenvergleiche schnell aufgedeckt werden. Veränderungen im Kristallisationsverhalten während einer geregelten Abkühlung oder Abweichungen in der Oxidationsstabilität geben Hinweise auf Abbauprozesse im Material infolge Vorschädigung oder Alterung.

Innerhalb der letzten Jahrzehnte hat sich die Dynamische Differenzkalorimetrie als Prüfmethode im Zusammenhang mit der Herstellung, Verarbeitung und Anwendung von Polymeren immer mehr durchgesetzt. Eine entscheidende Rolle spielte dabei die Zunahme der Benutzerfreundlichkeit der DSC-Geräte. Neue Massstäbe setzt hier die Netzsch DSC 214 Polyma (Bild 1), deren Konzept die gesamte analytische Prozesskette, von der Probenvorbereitung über die Messung bis hin zur Auswertung und Interpretation der Daten berücksichtigt. Vor al-

lem mit der vereinfachten Bedienoberfläche der zugehörigen Software und Programmen zum selbständigen Auffinden und Auswerten thermischer Effekte gelingt es selbst Nutzern mit wenig Erfahrung, schnell und sicher signifikante Ergebnissen zu erzielen.

Qualitätssicherung an Polypropylen-Regranulat

In den Abbildungen 2 und 3 sind die DSC-Untersuchungsergebnisse zweier PP-Regnulate mit identischen MFI-Werten von 6 g/10 min einander gegenübergestellt. Für die Messungen wurden jeweils ca. 13 mg Probenmaterial in Aluminium-Tiegel eingewogen und in Stickstoff-Atmosphäre mit 10 K/min auf 200 °C aufgeheizt, anschliessend mit derselben Geschwindigkeit abgekühlt und erneut mit einer Heizrate von 10 K/min auf 200 °C gebracht.

Während der Abkühlphase (Bild 2) treten zwei exotherme Effekte auf, die der Erstarrung der kristallinen Anteile der Polymere zugeordnet werden können. Trotz des übereinstimmenden Schmelzflussindex sind beide Kurven deutlich gegeneinander verschoben. Während Material A (blaue Kurve) bereits bei etwa 126 °C zu kristallisieren beginnt (extrapolierte End-Temperatur), setzt die Kristallisation bei Material B (rote Kurve) erst etwas später, d.h. bei ca. 122 °C, ein. Die zugehörigen Peaktemperaturen (Minima) zeigen mit Werten von 121 °C (blaue Kurve) und 118 °C (rote Kurve) eine ähnliche Differenz. Des Weiteren sind in Bild 2 bei Material A ein zusätzlicher Peak bei

97 °C (Peaktemperatur, blaue Kurve) sowie bei Material B eine zusätzliche Schulter bei 107 °C (rote Kurve) erkennbar. Beide Effekte weisen auf das Vorhandensein zumindest einer zweiten Komponente hin.

Die Situation in den nachfolgenden zweiten Aufheizungen gibt Bild 3 wieder. Insgesamt zeigen sich hier noch komplexere Peakstrukturen als in der vorhergehenden Abkühlphase. Die endothermen Schmelzeffekte bestehen jeweils aus einem Haupt- und ein bis zwei Nebeneffekten. Die dominierenden Peaks mit Maximaltemperaturen von 165 °C (blaue Kurve) und 163 °C (rote Kurve) entsprechen dem typischen Schmelzbereich von Polypropylen. Die Nebeneffekte bei 110 °C und 124 °C (Material A, blaue Kurve) bzw. bei 126 °C (Material B, rote Kurve) lassen dagegen verschiedene Polyethylen-Beimischungen vermuten. LDPE, LLDPE oder HDPE unterscheiden sich in ihren Schmelzbereichen und damit auch in ihren DSC-Peaktemperaturen.

Zusammenfassung

Sowohl Geräte zur Bestimmung des Schmelzflussindex als auch Geräte zur Dynamischen Differenzkalorimetrie eignen sich für den Einsatz in der Qualitätssicherung von Kunststoffen und werden in diesem Bereich vielfach eingesetzt.

Im vorliegenden Fall stösst die Aussagekraft des Schmelzflussindex jedoch an seine Grenzen. Obwohl MFI-Messungen für beide Recycling-Materialien auf Polypropylen-Basis dasselbe Schmelzflussverhalten spe-

zifizieren, handelt es sich definitiv um unterschiedliche Materialmischungen. Dies lässt sich aus den in den DSC-Experimenten beobachteten Abweichungen in den Kurven folgern. Aller Wahrscheinlichkeit nach wurde Polypropylen mit verschiedenen Polyethylen Typen gemischt. Das hat bei der Kristallisation Auswirkungen auf das Keimbildungs- und Keimwachstumsverhalten der Proben. Die Differenzen in den Kristallisationstemperaturen sind bei der Verarbeitung der Regulate, z.B. beim Spritzgießen durch Anpassung der benötigten Nachdruck- und Restkühlzeiten, zu berücksichtigen.

Literatur:

- (1) Branchen-Ticker unter www.kunststoffweb.de
- (2) DIN EN ISO 1133, Kunststoffe – Bestimmung der Schmelze-Masseflussrate (MFR) und der Schmelze-Volumenflussrate (MVR) von Thermoplasten
- (3) Ehrenstein G.W., Kunststoff-Schadensanalyse, Methoden und Verfahren, Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1992, S. 210ff.
- (4) DIN 51 007, Thermische Analyse (TA); Differenzthermoanalyse (DTA); Grundlagen
- (5) DIN EN ISO 11357-1, Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 1: Allgemeine Grundlagen
- (6) Ehrenstein G.W., Kunststoff-Schadensanalyse, Methoden und Verfahren, Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1992, S. 141ff.

Kontakt

Netzsch-Gerätebau GmbH
Wittelsbacherstrasse 42
D-95100 Selb
Telefon +49 (0)9287 881 130
info@netzsch.com
www.netzsch.com

Vertretung in der Schweiz:
Tracomme AG
Dorfstrasse 8
CH-8906 Bonstetten
Telefon +41 (0)44 709 07 07
tracomme@tracomme.ch
www.tracomme.ch ■

KUNSTSTOFFXTRA

Die neuesten Meldungen unter:
www.kunststoffxtra.com

Überraschend einfach.

Das neue 360° Sorglospaket für die DSC-Messung

- Perfekt für die thermische Analyse von Polymeren
- Automatisch messen und auswerten
- Erkennt Materialien selbstständig
- Höchste Reproduzierbarkeit



Erfahren Sie mehr:
www.netzsch.com/n25920

NETZSCH

NETZSCH-Gerätebau GmbH
Tel.: +49 9287 881-0
at@netzsch.com

