

3 Applikationen

Im Folgenden werden an praktisch relevanten Fragestellungen der Kunststofftechnik die tatsächlichen Anwendungsmöglichkeiten und -grenzen der DSC-Prüfung diskutiert.

3.1 Wareneingangskontrolle

3.1.1 Werkstoffidentifikation

Im Unterschied zu amorphen Polymeren, die keinen Schmelzbereich aufweisen, schmelzen die Kristallite der teilkristallinen Polymerwerkstoffe in einem für den jeweiligen Polymertyp charakteristischen Temperaturbereich. Die amorphen Formmassen lassen sich mittels DSC-Prüfung ausschließlich an ihrem ausgeprägten Glasübergang erkennen, wohingegen sich die teilkristallinen Thermoplaste nach ihrer Kristallitschmelztemperatur identifizieren lassen.

Die verschiedenen Polymere unterscheiden sich in den kalorischen Eigenschaften meist deutlich, wie Bild 38 und 39 sowie Tabelle 6 für amorphe und teilkristalline Polymere zeigen. Es sind die DSC-Kurven der 2. Aufheizung dargestellt, die thermische und verarbeitungsbedingte Vorgeschichte der untersuchten Granulate nehmen dadurch keinen Einfluss auf das gemessene Ergebnis.

In einzelnen Fällen kann das Schmelzverhalten eines Polymers allerdings dem eines anderen ähnlich sein, wie sich bei den Werkstoffen PA6 und PBT zeigt, Bild 38, und damit lassen sich diese nach dem Schmelzverhalten nicht differenzieren. Das Polyamid 6 und das Polybutylenterephthalat sind beides wichtige technische Kunststoffe und die bekanntesten mit ähnlichem kalorischem Verhalten.

In ihrem Erstarrungsverhalten unterscheiden sich PA6 und PBT etwas, Bild 40, insofern können die definierten und mit einer Referenzkurve bekannten Formmassen dieser Kunststoffarten wohl nach ihrer Kristallisationskurve unterschieden werden. Für eine Identifikation unbekannter PA6- und PBT-Typen ist die DSC-Prüfung dennoch nicht empfehlenswert; die mittels dynamischer Differenzkalorimetrie gemessenen Unterschiede bei PA6 und PBT sind nicht signifikant genug für eine aussagekräftige Werkstoffidentifikation. Hier wird eine zusätzliche Untersuchungsmethode benötigt, es empfiehlt sich in diesem Fall die Infrarot (IR)-Spektroskopie als geeignetes und schnelles Prüfverfahren.

Die so genannte Schwingungsspektroskopie im mittleren Infrarotbereich (MIR: Wellenzahlen von $300\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) beruht auf der Wechselwirkung von Licht mit Materie.

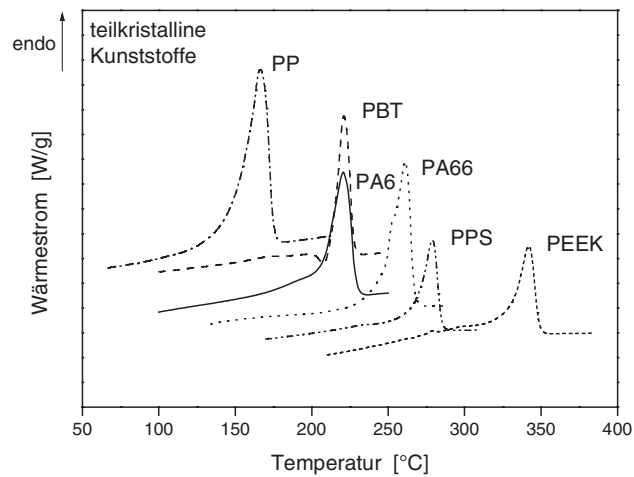


Bild 38: Schmelzverhalten verschiedener teilkristalliner Polymere (Probenform: Granulat; DSC: 2. Aufheizung; Heizrate: 20 K/min; Spülgas: N₂)

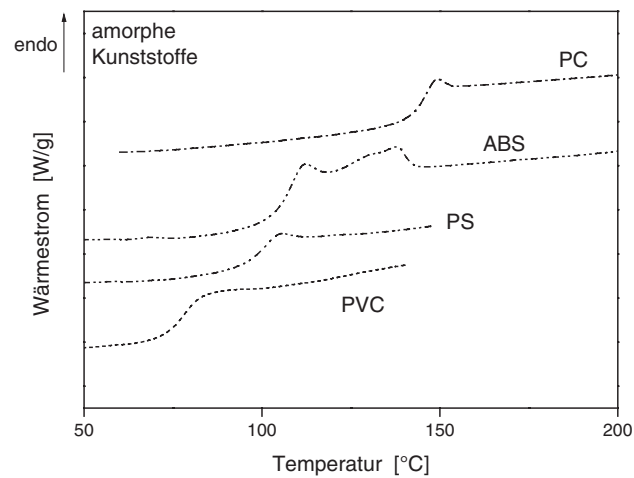


Bild 39: Schmelzverhalten verschiedener amorpher Polymere (Probenform: Granulat; DSC: 2. Aufheizung; Heizrate: 20 K/min; Spülgas: N₂)

Die Anregung einer Schwingung kann man sich anschaulich so vorstellen, dass das Molekül unter Absorption eines Lichtquants in einen höheren Schwingungszustand übergeht. Die Energiedifferenz entspricht dabei der Energie des absorbierten Lichtquants. Es treten insbesondere zwischenmolekulare Wechselwirkungen auf, wenn funktionelle

Tabelle 6: Schmelz- und Glasübergangstemperaturen einiger ausgewählter Polymere [2]

Polymer		Gefüge	Schmelz- temperatur [°C]	Glasübergangs- temperatur [°C]
Kurzform	Bezeichnung			
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol	amorph		-85/95-105
PA 6	Polyamid	teilkristallin	225-235	~ 78
PA 66	Polyamid	teilkristallin	255-265	~ 90
PBT	Polybutylenterephthalat	teilkristallin	220-230	45-60
PC	Polycarbonat	amorph		145
PE-HD	Polyethylen hoher Dichte	teilkristallin	125-135	< -100
PE-LD	Polyethylen niedriger Dichte	teilkristallin	105-115	< -100
PEEK	Polyetheretherketon	teilkristallin	335	145
PET	Polyethylenterephthalat	teilkristallin	250-260	85-95
PMMA	Polymethylmethacrylat	amorph		80-90
POM	Polyoxymethylen	teilkristallin	165-175	-70
PP	Polypropylen	teilkristallin	160-165	0-20
PPS	Polyphenylensulfid	teilkristallin	285-290	85-95
PS	Polystyrol	amorph		90-110
PTFE	Polytetrafluorethylen	teilkristallin	325-330	125-130
PVC (weich)	Polyvinylchlorid	amorph		-20-70
PVC (hart)	Polyvinylchlorid	amorph		-70-80
SAN	Styrol/Acrylnitril-Copolymer	amorph		95-105

Gruppen an Wasserstoff-Brückenbindungen teilnehmen können; Moleküle mit OH-, CH-, NH- Gruppen, d. h., bei denen leichter Wasserstoff beteiligt ist, weisen verstärkt Schwingungsbanden auf. Somit ergeben sich typische Bandenmuster, welche zur Charakterisierung der untersuchten Probe genutzt werden können. Bild 41 zeigt die charakteristischen MIR-Spektren von PA6 und PBT im Vergleich. Die beiden Polymere unterscheiden sich deutlich anhand der unterschiedlich auftretenden Absorptionsbanden, sowohl in ihrer Lage (Wellenzahl) als auch in ihrer Intensität. Eine Unterscheidung von PA6 und PBT ist somit aufgrund ihrer spezifischen Absorptionsbanden („Fingerabdruck“) eindeutig möglich.

Für die Identifikation von Kunststoffen mittels DSC werden üblicherweise deren aus der Literatur mehr oder weniger exakt bekannte Schmelz- und Glasübergangstemperaturen zum Vergleich herangezogen oder Werte aus eigenen, früheren Messungen und diese Daten dann mit dem aktuellen Messergebnis verglichen.

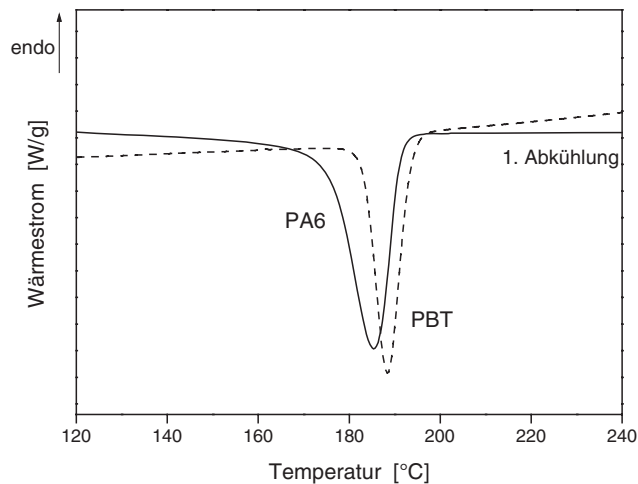


Bild 40: Kristallisationsverhalten von PA6 und PBT im Vergleich (Probenform: Granulat; DSC: 1. Abkühlung; Kühlrate: 20 K/min; Spülgas: N₂)

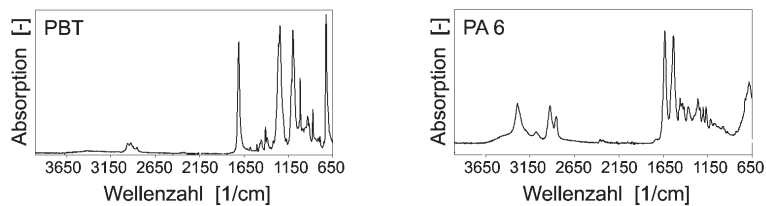


Bild 41: Charakteristische MIR-Spektren von PA6 und PBT im Vergleich

Im Falle der in der Literatur angegebenen kalorischen Daten sind häufig keine Angaben über die angewandten Messbedingungen zu finden. Aus diesem Grund sind die in Tabelle 6 zitierten Temperaturangaben auch nur Richtwerte und gegebenenfalls durch eigene Messungen zu verifizieren.

Die Erstellung einer allgemein gültigen DSC-Datenbank für Kunststoffe, ähnlich einer IR-Spektrensammlung, wäre generell wünschenswert, ist allerdings unmöglich. Das Vorhaben scheitert daran, dass es keine allgemein gültige DSC-Probe geben kann.

Mittels DSC lassen sich nicht nur verschiedene Polymergruppen unterscheiden, es ist auch möglich, innerhalb einer Polymergruppe verschiedene Varianten festzustellen. In Bild 42 ist das Schmelzverhalten eines copolymeren Polyacetals POM im Vergleich zu einer homopolymeren Variante dargestellt. Die Schmelztemperatur des Copolymers liegt bei ca. 170 °C und die des Homopolymers bei ca. 180 °C. Copolymere enthalten

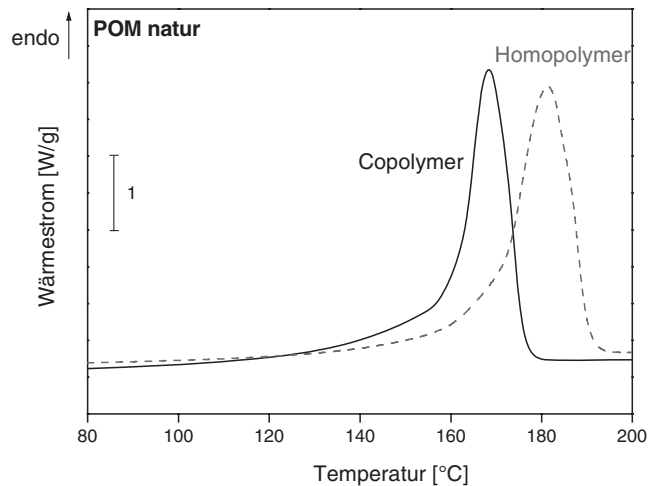


Bild 42: Schmelzverhalten verschiedener Polymerisationsarten (Werkstoff: Hostaform C13021 natur – Copolymer; Delrin 500 CI natur – Homopolymer; DSC: 2. Aufheizung: 30–220 °C; Heizrate: 20 K/min; Spülgas: N₂; Einwaage: 5,0 ± 0,1 mg)

im Gegensatz zum Homopolymer, dessen Makromoleküle nur aus einer Monomerart bestehen, unterschiedliche Monomere. Dadurch bedingt, kristallisiert das copolymere POM vergleichsweise weniger umfangreich und schmilzt bei einer geringeren Temperatur als das Homopolymer. Der Strukturunterschied im molekularen Aufbau im Falle der betrachteten POM-Varianten bewirkt eine Änderung der Schmelztemperatur um ca. 10 °C.

3.1.2 Detektion von Rezepturkomponenten

Die DSC-Analyse ist in der Lage, verschiedene thermoplastische Polyurethane (TPU-Formmassen) mit unterschiedlichen Werkstoffrezepturen zu unterscheiden. Durch die TPU-Rezeptur wird eine spezifische molekulare Anordnung bedingt, welche kalorisch entsprechend detektiert werden kann; Bild 43. Die Peaks in den DSC-Kurven beider Materialien bei etwa 80–100 °C beziehen sich auf die vorliegende Additivierung der Werkstoffe.

Das auf MDI basierende Material TPU 80 mit einer Härte von 80 Shore A lässt nur einen kleinen Peak bei etwa 175 °C beobachten, der mit dem Auflösen der Kristallite mit kurzkettiger Anordnung verbunden ist. Das zeigt, dass der Kristallisationsgrad dieses Materials sehr gering ist. Daher ist dieses Material relativ weich und entspricht weitgehend einem amorphen Thermoplast.

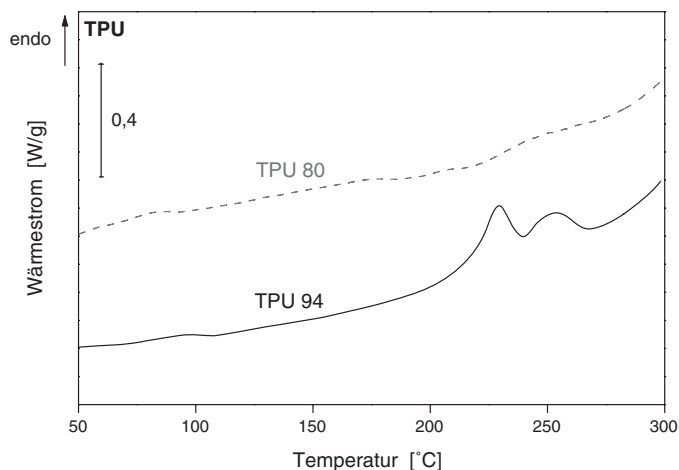


Bild 43: Schmelzverhalten verschiedener TPU-Rezepturen (Werkstoff: TPU, Härte 80 Shore A und 94 Shore A; DSC: 1. Aufheizung: 30–300 °C; Heizrate: 20 K/min; Spülgas: N₂; Einwaage: 3,6 ± 0,1 mg)

Das Material TPU 94 mit einer Härte von 94 Shore A ist vergleichsweise härter, was sich auch aus dem höheren Kristallisationsgrad ergibt. Sein Doppelpick, der bei etwa 230 und 250 °C auftritt und auch als Mehrfachschmelzbereich bezeichnet wird, verweist auf das Auflösen der beiden hier vorliegenden Hartsegment-Kristallitmodifikationen (Typ I und II), die eine langkettige Anordnung besitzen.

Ebenso wie die Komponentenzusammensetzung wirkt sich die Komponentenkonzentration auf das kalorische Verhalten von Kunststoffen aus. Bild 44 zeigt die DSC-Ergebnisse unterschiedlich rezeptierter TPU-Proben. In Abhängigkeit der Menge der Rezepturkomponenten (Isocyanat und sonstige Additive) ergeben sich unterschiedliche DSC-Thermogramme.

Der erste kleine Peak, im niedrigen Temperaturbereich bei etwa 105 °C, bezieht sich auf die Additivierung des TPU-Materials. Die Peakfläche vergrößert sich mit zunehmender Menge Additiv (3fach überdosiert) und verschwindet beim Verlust der Additivierung.

Die Peaks im höheren Temperaturbereich (220 °C und höher) beziehen sich auf die Bildung so genannter Hartsegment-(HS)-Kristalliten, die morphologisch sowohl durch das Phänomen der Phasenseparation als auch das der Phasenmischung bestimmt werden. Die TPU-Originalformmasse mit normaler Rezepturkomposition besitzt zwei Typen von HS-Kristalliten. Ein Überschuss an Isocyanat während der Polymersynthese beeinflusst die Bildung der HS-Kristallite. Durch einen sehr hohen Überschuss an Isocyanat nimmt der Grad der Phasenmischung zu, was wiederum die Kristallisation der HS-Kristallite des Typs I begünstigt. Der Schmelzpeak der HS-Kristallite des Typs I

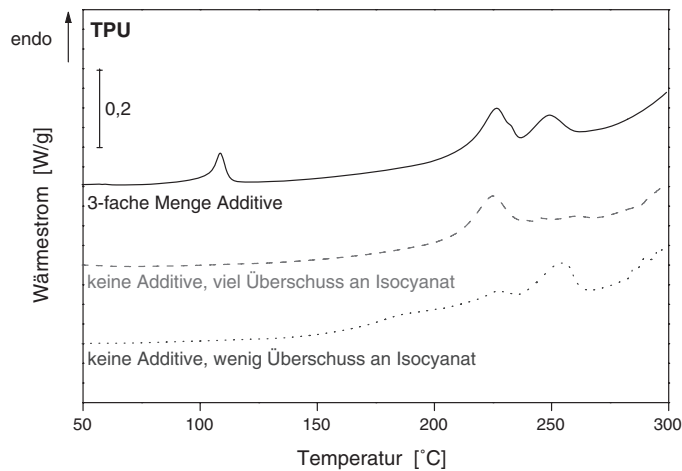


Bild 44: Einfluss der Menge von Additiven und Rohstoffkomponenten (Isocyanat) in TPU auf das DSC-Ergebnis (Werkstoff: TPU, Härte 94 Shore A; DSC: 1. Aufheizung: 30–300 °C; Heizrate: 20 K/min; Spülgas: N₂; Einwaage: 3,6 ± 0,1 mg)

existiert noch, während der Peak der HS-Kristallite des Typs II verschwindet. Im Falle eines nur geringen Überschusses an Isocyanat ist der Grad der Phasenseparation höher, welcher deutlich die Bildung der HS-Kristallite des Typs II begünstigt.

3.1.3 Detektion von Chargenunterschieden

Kunststoffformmassen werden chargenweise hergestellt. Im Rahmen der Polymer-synthese und Compoundierung können Schwankungen auftreten, welche letztlich zu Chargenunterschieden beim Kunststoffverarbeiter führen. Mit Hilfe der DSC ist es möglich, solche Materialschwankungen gegebenenfalls zu erfassen und zu bewerten. In Bild 45 sind die gemessenen DSC-Thermogramme von drei verschiedenen Chargen eines nominell einheitlichen, copolymeren Standard-POMs (POM schwarz) dargestellt. Es lässt sich deutlich das unterschiedliche Kristallisationsverhalten der verschiedenen Chargen erkennen. Sowohl die Kristallisationstemperatur, der Kristallisationsbeginn und das -ende als auch die jeweiligen Peakweiten (Kristallisationstemperaturbereich), welche direkt der jeweils erzeugten Kristallitgrößenverteilung zuordenbar sind, unterscheiden sich deutlich in ihrem Betrag; Tabelle 7.

Beim Erstarren der Kunststoffschmelzen der verschiedenen Chargen unter einheitlichen Kristallisationsbedingungen bilden sich somit unterschiedliche morphologische Strukturen aus, welche sich direkt auf die spezifischen Eigenschaften des jeweiligen Formteils auswirken. Übertragen auf die Kunststoffverarbeitung, bedeutet dies wie-

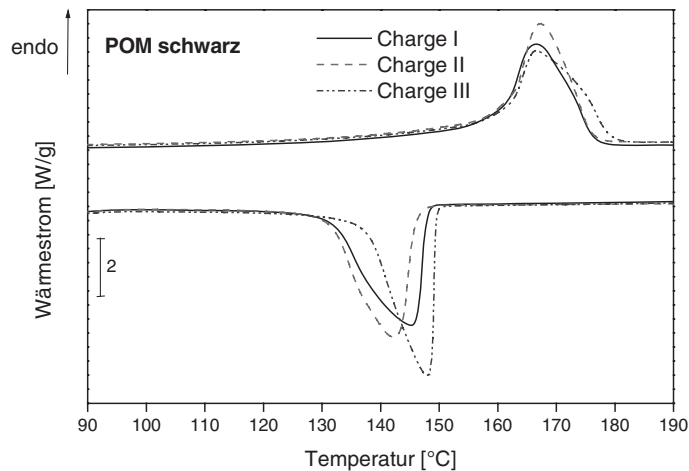


Bild 45: Schmelz- und Kristallisationsverhalten verschiedener Chargen (Werkstoff: Hostaform C13021 schwarz 14; Probenform: Granulat; DSC: 1. Abkühlung, 2. Aufheizung: 290–30–290 °C; Heiz-/Kühlrate: 20 K/min; Spülgas: N₂; Einwaage: 5,0 ± 0,1 mg)

Tabelle 7: Charakteristische, kalorische Kennwerte der in Bild 45 untersuchten POM-Proben verschiedener Chargen (Auswertegrenzen: 2. Aufheizung: 90–200 °C, 1. Abkühlung: 60–190 °C)

	2. Aufheizung			1. Abkühlung		
	Charge I	Charge II	Charge III	Charge I	Charge II	Charge III
normalisierte Enthalpie [J/g]	176	168	165	–178	–172	–169
Onset [°C]	160,6	160,1	159,4	149,6	148,3	146,3
Peakhöhe [W/g]	4,2	3,3	3,6	6,1	4,3	4,7
Peakmaximum [°C]	167,4	166,6	166,6	147,9	145,1	142,2
Endset [°C]	176,2	179,2	176,5	137,4	131,3	131,3
Peakweite [°C]	9,2	12,3	10,6	7,2	10,9	9,6

derum, dass die Gebrauchseigenschaften der Formteile trotz gleich bleibender Verarbeitungsbedingungen aufgrund chargenabhängiger Materialschwankungen unterschiedlich sind und damit differierende Qualitätseigenschaften aufweisen können.

3.1.4 Detektion von Mischungen

Zur Modifikation der Eigenschaften von Kunststoffen werden diese häufig mit Additiven, Füll- oder Verstärkungstoffen versetzt. Dies können beispielsweise Verarbeitungshilfen, Schlagzähmodifikatoren, mineralische Füllstoffe oder Fasern sein, welche meist in der Schmelze in das Grundpolymer eingearbeitet werden. Solche Kunststoffverbundsysteme werden oft als Compound bezeichnet, wohingegen ein Blend eine Werkstoffmischung aus mindestens zwei Basispolymeren darstellt.

Mit Hilfe der DSC-Prüfung lassen sich Werkstoffmischungen feststellen, wenn mehrere Glasübergangstemperaturen oder Schmelzbereiche im gemessenen Thermogramm existieren.

Bild 46 zeigt die DSC-Kurven der 2. Aufheizung und 1. Abkühlung eines PA6-GF30/PP-Blends mit einem Mischungsverhältnis 70 zu 30 Gew. %. Der 1. Schmelzpeak bei 161 °C zeigt den Polypropylenanteil, und der 2. Peak bei 162 °C gibt den Polyamid-6-Anteil wieder. Entsprechend finden sich in der Erstarrungskurve ebenfalls zwei ausgezeichnete Kristallisationspeaks bei 111 und 230 °C.

Die mengenmäßige Zusammensetzung eines Blends, welches beispielsweise aus zwei kristallisationsfähigen Kunststoffen besteht, kann in den meisten Fällen nur abgeschätzt werden. Dabei dürfen sich allerdings die einzelnen polymeren Phasen nicht

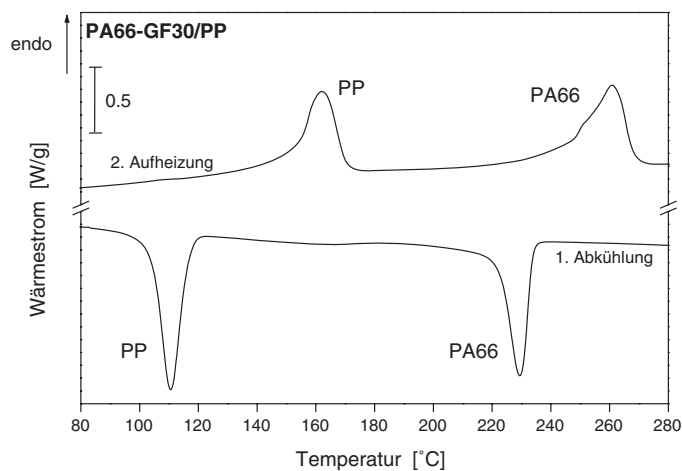


Bild 46: Kalorisches Verhalten einer Mischung aus PA6-GF30 und PP (70 zu 30 Gew. %) (Werkstoffe: Ultraradur B4300 G6 schwarz und Stamyran 17M10 natur; Probenform: Granulat; DSC: 1. Abkühlung, 2. Aufheizung: 300–30–300 °C; Kühl-/Heizrate: 20 K/min; Spülgas: N₂; Einwaage: 5,0 ± 0,1 mg)

gegenseitig in ihrer Kristallisation beeinflussen, indem sie z. B. nukleierend wirken. Eine quantitative Bestimmung der einzelnen Komponenten erfolgt meist durch den relativen Vergleich entweder der jeweiligen Schmelzenthalpien oder der Peakhöhen. Bei dem hier dargestellten Beispiel des Blends aus 70 Gew. % PA6-GF30 und 30 Gew. % PP wirken sowohl die Glasfaser als auch die Polymermatrix PA6 nukleierend auf das PP. Daher ergeben sich nahezu identische Schmelzenthalpien ($\sim 33 \text{ J/g}$) und Peakhöhen ($\sim 0,64 \text{ W/g}$) in der 2. Aufheizung.

3.1.4.1 Detektion von Mehrschichtfolien

Durch die Herstellung von Verbundfolien lassen sich Verpackungsfolien mit besonderen Funktionseigenschaften erzeugen. Coextrudierte Verbundfolien können dabei bis zu sieben Schichten aufweisen und aus unterschiedlichen Polymeren oder Deckschichten und Rezyklschichten bestehen; sie können auch diffusionsdichte Barrierschichten enthalten.

Ebenso wie Werkstoffmischungen sind auch einzelne Komponenten von Mehrschichtfolien mit der dynamischen Differenzkalorimetrie DSC detektierbar.

Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse, siehe Bild 47, zeigen die kalorischen Unterschiede zwischen zwei einheitlich 1,5 mm dicken PP-Verbundfolien, welche jeweils mit Sauerstoffsperrschicht ausgerüstet sind.

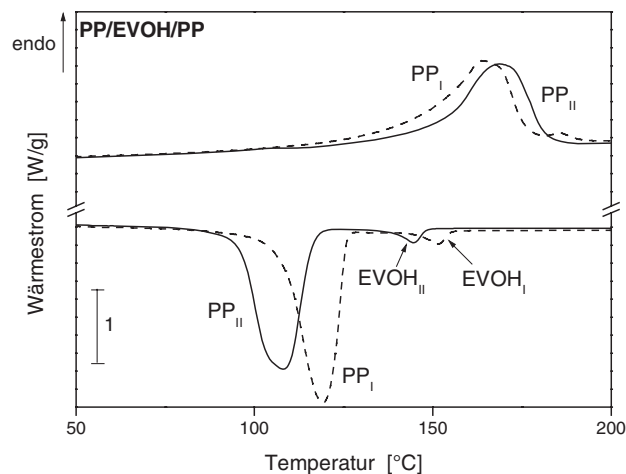


Bild 47: Detektion der einzelnen Komponenten zweier Verbundfolien mit unterschiedlicher EVOH-Sperrschicht (Werkstoff: Verbundfolie; DSC: 1. Abkühlung, 2. Aufheizung: 230–30–230 °C; Kühl-/Heizrate: 20 K/min; Spülgas: N₂; Einwaage: 5,0 ± 0,1 mg)

Tabelle 8: Ethylengehalt und zugehörige Kristallisationstemperatur für unterschiedliche EVOH-Typen

Probe	Ethylengehalt [%]	Kristallisationstemperatur von EVOH [°C]
Folie I	44	145
Folie II	38	152

Die hier untersuchten Folien unterscheiden sich sowohl in ihren äußeren PP-Schichten in der Farbe bzw. der resultierenden Nukleierungswirkung als auch in der mittleren Sperrschicht aus EVOH. Hier wurden offensichtlich EVOH-Typen mit unterschiedlichen Ethylengehalten eingesetzt. Die Grundstruktur von EVOH basiert auf einer geschlossenen Kette aus Vinylalkohol, welche durch Copolymerisation mit Ethylen modifiziert wird. EVOH findet in der Folienextrusion Einsatz, um die Extrudierbarkeit, Wasserresistenz, Gasdurchlässigkeit und Transparenz von Folien zu verbessern. Die verschiedenen EVOH-Typen unterscheiden sich im Wesentlichen in ihrem Ethylengehalt und damit in ihrer Kristallisationstemperatur; mit abnehmendem Ethylengehalt steigt die Kristallisationstemperatur.

Die untersuchten Folien besitzen EVOH-Sperrschichten mit stark unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen von 145 °C und 152 °C, wodurch sich der jeweilige Ethylengehalt gemäß Tabelle 8 ergibt.

3.1.5 Detektion und Einfluss von Stabilisatoren

Die Detektion und Erfassung von Additivgehalten in Kunststoffen mittels DSC-Prüfung ist kritisch zu betrachten. Additive werden in der Regel nur in einem geringen, prozentualen Gewichtsanteil einem Kunststoff zugegeben, und sie können deshalb einer kalorischen Untersuchungen verborgen bleiben. Im vorliegenden Untersuchungsbeispiel ist eine quantitative Bestimmung des zum Polymer zudosierten Thermostabilisatorgehalts möglich. Die Genauigkeit der quantitativen Analyse hängt von der Empfindlichkeit der für die Untersuchungen verwendeten DSC-Apparatur ab. Nach Literaturangaben liegt die unterste, erfassbare Grenze bei etwa 1 % Additivierungsanteil.

Bild 48 bzw. der daraus vergrößerte Ausschnitt des Thermogramms (Bild 49) zeigen, dass auch noch kleinere Mengen an zudosiertem Additiv, hier Thermostabilisator des Typs Irganox, erfasst werden können. Mit zunehmender Dosierung des Thermostabilisators vergrößert sich der diesem Stoff zugehörige Schmelzpeak bei 116 °C, Tabelle 9.

Der Einfluss des zudosierten Thermostabilisators auf das Abbauverhalten der untersuchten reinen, homopolymeren Polypropylen PP ist in Bild 50 dargestellt. Die Stabilisierung des gegen einen thermooxidativen Angriff ungeschützten Rohpolymers durch