

Polymerkristallite auf dem Prüfstand

Kinetische Analyse der isothermen Kristallisation von PE-LD mittels DSC

Die Kristallinität eines Kunststoffes und somit auch seine mechanischen Eigenschaften werden nicht ausschließlich von der Polymerstruktur bestimmt, sondern auch von den jeweiligen Verarbeitungsparametern beeinflusst. Das Verhalten des Werkstoffs im Werkzeug lässt sich durch die dynamische Differenz-Kalorimetrie simulieren. Damit können z. B. Verarbeitungstemperaturen vorhergesagt und optimiert werden – wie das Beispiel PE-LD zeigt.



Wird die isotherme Kristallisationstemperatur im DSC nicht schnell genug erreicht, beginnt der Werkstoff bereits während der Abkühlung zu kristallisieren (© Netzsch)

Produkte aus Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD) werden üblicherweise im Spritzgießverfahren hergestellt. In diesem Prozess hängt die Dichte, und somit das Schrumpfen des Spritzgießbauteils bis zur Entformung, u. a. stark von der Temperaturregelung ab. Wird das Bauteil schneller abgekühlt, hat dies eine niedrigere Kristallinität und ein geringeres Schrumpfungsverhalten während der Verarbeitung zur Folge. Gleichzeitig steigt das Risiko für Spannungsrisse [1]. Daher ist es für Verarbeiter besonders wichtig, die Kristallisationseigenschaften der eingesetzten Materialien genau zu kennen.

Das Verhalten eines Kunststoffes im Werkzeug kann anhand eines isothermen Kristallisationstests mittels dynamischer Differenz-Kalorimetrie (DSC) geprüft werden. Dabei wird das Polymer über seine

Schmelztemperatur aufgeheizt und dann so schnell wie möglich auf eine definierte Zieltemperatur abgekühlt. Die Zieltemperatur entspricht der Temperatur des Spritzgießwerkzeugs. Anschließend wird die Temperatur bis zum Ende des Kristallisationsprozesses konstant (isotherm) gehalten.

Dieses Verfahren stellt aus zwei Gründen hohe Anforderungen an das Messsystem: Erstens ist der Kristallisationsprozess so schnell, dass der Werkstoff schon während der Abkühlung zu kristallisieren beginnt, wenn die isotherme Kristallisationstemperatur nicht schnell genug erreicht wird. Zweitens würde bereits eine kurze Temperaturunterschreitung unterhalb der programmierten isothermen Temperatur den Kristallisationsbeginn unbeabsichtigt anregen. Die Kombinati-

on aus schnellen Kühlraten und schneller Gleichgewichtseinstellung der Zieltemperatur ohne Unterschreitung ist nur mit einem schnellen Ofen realisierbar.

Isotherme Kristallisation von PE-LD

Aufgrund der hohen Keimbildungsgeschwindigkeit [2] in Verbindung mit der niedrigen Kristallisationstemperatur um 100 °C ist PE-LD ein anspruchsvoller Thermoplast für isotherme Kristallisationsexperimente mittels DSC. Die im Folgenden vorgestellten Messungen wurden mit der DSC 214 Polyma der Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, durchgeführt (**Titelbild**). Um den Übergang von der schnellen Abkühlung zum isothermen Segment zu verbessern, wurde eine angepasste Messmethode verwendet. Die DSC-Ergebnisse

Herleitung der Avrami-Gleichung

Die Kristallisationsgeschwindigkeit kann mittels folgender Gleichung [3] modelliert werden:

$$d\alpha/dt = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

da/dt : Reaktionsgeschwindigkeit [s^{-1}],

$k(T)$: spezifische Geschwindigkeitskonstante bei

Temperatur T

$f(\alpha)$: Umsetzungsfunktion

Dadurch, dass die beschleunigende Avrami-Gleichung die Keimbildung und das Wachstum der Polymerkristallite zuverlässig beschreibt, wird sie als Umsetzungsfunktion verwendet:

$$f(\alpha) = p(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{p-1} \quad (2)$$

p : Reaktionsordnung

α : reagierter Anteil

Für eine Reaktion bei der spezifischen Temperatur T wird folgende Gleichung aus (1) und (2) erhalten:

$$\ln[- \ln(1 - \alpha)] = p \ln[k(T)] + p \ln[t] \quad (3)$$

t : Zeit

Dies entspricht dem linearen Zusammenhang: $y = mx + b$

mit $y = \ln[- \ln(1 - \alpha)]$

$m = \text{Steigung} = \text{Reaktionsordnung } p$

$x = \ln[t]$

$b = \text{Achsenabschnitt} = p \ln[k(T)]$

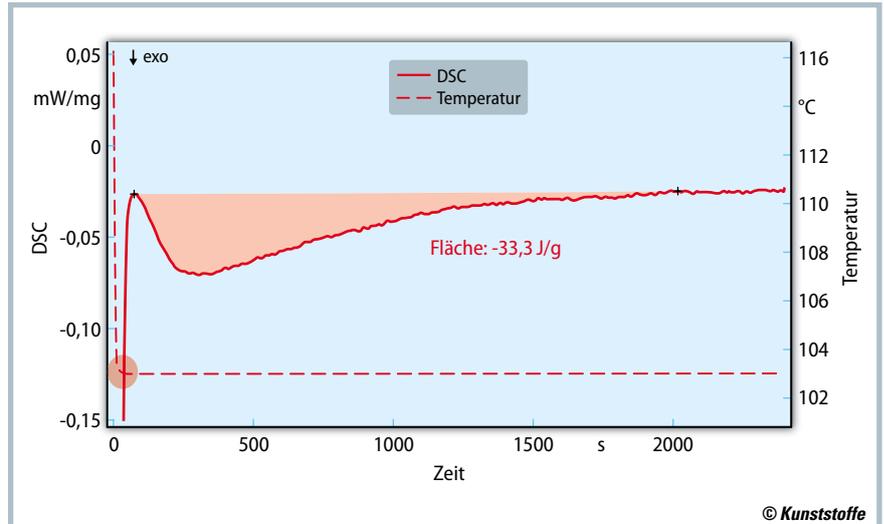


Bild 1. Isotherme Kristallisation eines PE-LD bei 103°C; sichtbare Trennung zwischen Kühl- und Isotherm-Segment (Quelle: Netzsch)

nisse wurden abschließend dafür genutzt, um die kinetischen Kristallisationsparameter innerhalb des gemessenen Temperaturbereichs zu bestimmen.

Eine PE-LD-Probe mit einer Einwaage von 2,90 mg wurde mit einer Heizrate von 20 K/min bis 150°C in einer dynamischen Stickstoffatmosphäre aufgeheizt. Nachdem die Temperatur für zwei Minuten konstant gehalten wurde, kühlte man die Probe bis auf eine Zieltemperatur von 103°C mit einer nominalen Abkühlrate von 300 K/min ab. Diese Temperatur wurde bis zum Ende der Kristallisation, sichtbar durch das Ende des exothermen Peaks, konstant gehalten.

Bild 1 zeigt das Temperaturprofil der Abkühlphase bis zur Zieltemperatur von 103°C und die isotherme Stufe (roter Punkt) sowie das entsprechende DSC-Signal. Die Zieltemperatur wird ohne Unterschreitung erreicht und bleibt im gesamten isothermen Segment konstant. Wie bereits erwähnt, ist der während des isothermen Segments detek-

tierte exotherme Peak auf die Kristallisation von PE-LD zurückzuführen. Er ist eindeutig von dem Effekt, der bei jedem Wechsel von Abkühlung in isothermes Segment auftritt, getrennt. Das ist die Voraussetzung für eine korrekte Auswertung der Peakenthalpie.

Bestimmung der Kristallisationskinetik mithilfe der DSC-Kurven

Um die Kristallisationsreaktion exakt zu beschreiben, müssen kinetische Parameter wie Aktivierungsenergie, prä-exponential-Faktor und Reaktionsordnung bekannt sein. Zu diesem Zweck wird die in **Bild 1** gezeigte Messung mit den weiteren isothermen Temperaturen 101,5°C (braune Kurve), 102,5°C (gelbe Kurve) und 103,5°C (grüne Kurve) getestet. Die Ergebnisse der vier isothermen Kristallisationstests sind in **Bild 2** dargestellt. Die Grafik zeigt deutlich, dass die isotherme Temperatur das Kristallisationsverhalten (exothermer Peak) beeinflusst.

HANSER KUNDEN

Entdecken Sie das

HANSER KUNDENCENTER

Viele Vorteile für registrierte Nutzer

NEU

www.hanser-kundencenter.de

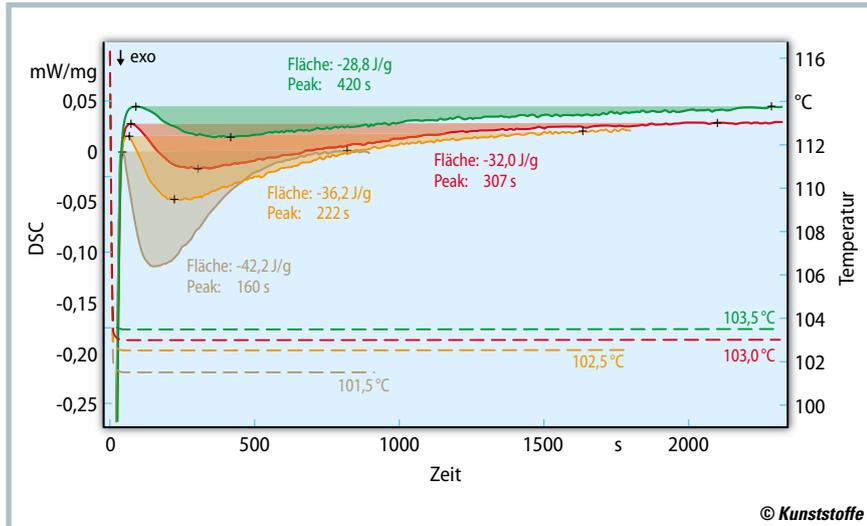


Bild 2. Isotherme Kristallisationstests an PE-LD bei unterschiedlichen Temperaturen (Quelle: Netzsch)

Mit abnehmender Temperatur steigt die Kristallisationsenthalpie an. Bei 103,5°C wird eine Enthalpie von 28,8 J/g, und bei 101,5°C eine Enthalpie von 42,2 J/g erreicht. Dieses Verhalten ist bedingt durch die Zunahme der kristallinen Bereiche bei Verringerung der Kristallisationstemperatur. Die Temperatur hat ebenfalls Einfluss auf die Kristallisationsgeschwindigkeit, was anhand der Peakform erkennbar ist. Je niedriger die isotherme Temperatur ist, desto schmaler ist der Kristallisationspeak, wodurch das Peakmaximum zu einem früheren Zeitpunkt erreicht wird. Dies lässt den Schluss zu, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit mit abnehmender Temperatur zunimmt. Eine Übersicht aller Ergebnisse ist in **Tabelle 1** zu finden.

In einem zweiten Schritt wurden die vier in **Bild 2** dargestellten Kurven für eine kinetische Analyse auf Basis der in ASTM E2070-13 (Teil 17) beschriebenen Testme-

thode C für beschleunigende Avrami-Reaktionen herangezogen.

Die Lösung der Gleichungen (1–3), d.h. die Bestimmung von p und k(T) für jede Temperatur der Isotherme, erfolgt mithilfe der Auswertung der DSC-Kurven. Zunächst wird die Enthalpie des gesamten Kristallisationspeaks an jeder der vier Messkurven bestimmt. Anschließend wird ein Intervall zwischen ca. 10% und 90% der gesamten Peakfläche gewählt, das aus 10 Teilflächen mit je gleichem Zeitintervall besteht (**Bild 3**).

Für jedes dieser Zeitintervalle wird die entsprechende Teilfläche des Kristallisationspeaks zur Bestimmung der verbleibenden Fraktion 1-α wie folgt angewandt:

$$1 - \alpha = \Delta H_f / \Delta H_c \quad (4)$$

ΔH_f : verbleibende Enthalpie
 ΔH_c : gesamte Peakenthalpie



Isotherme Temperatur [°C]	Kristallisationsenthalpie [J/g]	Peakminimum [s]
103,5	-28,8	420
103,0	-32,0	307
102,5	-36,2	222
101,5	-42,2	160

Tabelle 1. Ergebnisse der isothermen Kristallisation von PE-LD bei vier unterschiedlichen Temperaturen (Quelle: Netzsch)

Temperatur [°C]	101,5	102,0	103,0	103,5
p	1,71	1,59	1,57	1,53
ln[k(T)]	-5,80	-6,31	-6,56	-6,82

Tabelle 2. Ergebnisse von p und ln[k(T)] für jede Temperatur der Isothermen (Quelle: Netzsch)

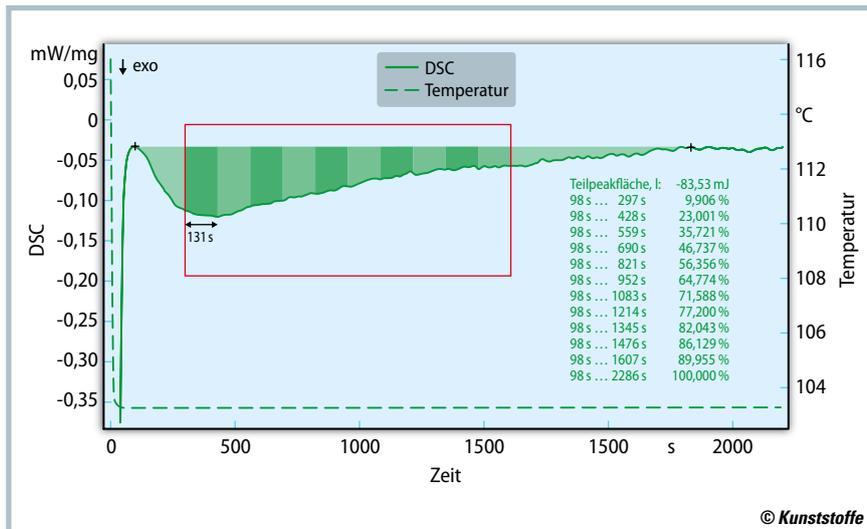


Bild 3. Bestimmung der einzelnen Teilpeakflächen bei unterschiedlichen Zeitwerten (Messung bei 103,5 °C). Die Intervallerhöhung zur nächsten Teilpeakfläche beträgt jeweils 131s (Quelle: Netzsch)

Die gleiche Berechnung wird für die drei weiteren isothermen Temperaturen durchgeführt. Die so erhaltenen relativen Kristallinitäten während des Kristallisationsprozesses sind als Integrale in **Bild 4** dargestellt.

Bild 5 zeigt für die vier gemessenen Kurven die daraus abgeleiteten Punkte $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ in Abhängigkeit von $\ln[t]$, wobei nur die linearen Bereiche ausgewählt wurden. Die gute Übereinstimmung zwischen den Punkten erlaubt die Berechnung eines linearen Fits.

Sowohl die Steigung als auch der Achsenabschnitt werden zur Bestimmung von $\ln[k(T)]$ herangezogen. Die Ergebnisse sind in der **Tabelle 2** aufgelistet. Für die folgenden Berechnungen wird –

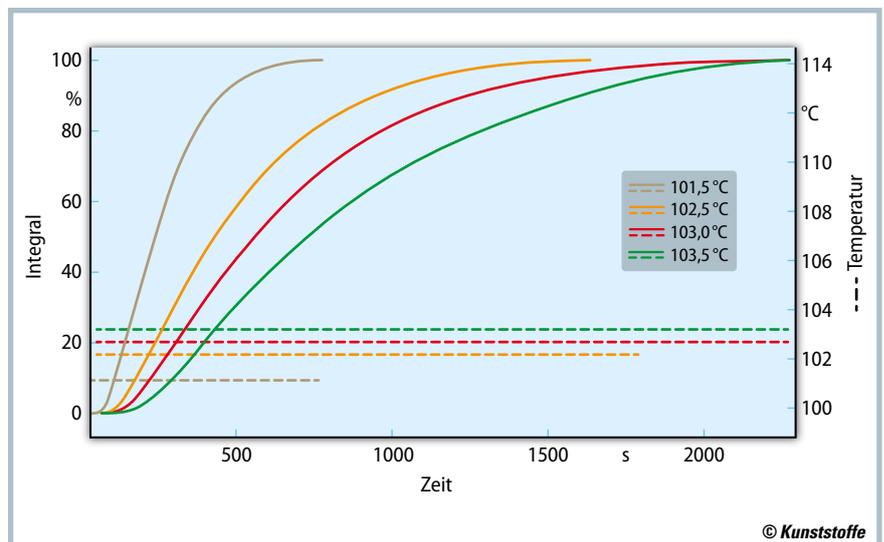


Bild 4. Kristallisationsgeschwindigkeit von PE-LD bei unterschiedlichen Temperaturen der Isotherme (Quelle: Netzsch)

Die Autorin

Claire Strasser arbeitet seit zehn Jahren für die Firma Netzsch Gerätebau GmbH. Sie beschäftigt sich mit thermischer Analyse an Polymeren und ist Spezialistin der DSC-Methode.

Service

Literatur & Digitalversion

Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/2528560

English Version

Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at www.kunststoffe-international.com

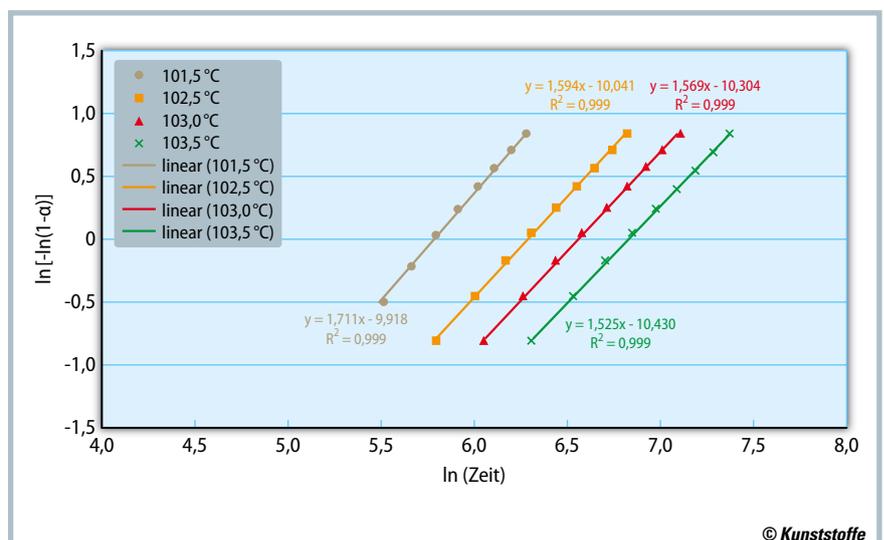


Bild 5. Avrami-Plots ($\ln[-\ln(1-\alpha)]$) in Abhängigkeit von $\ln[t]$ für die Messungen an PE-LD bei 103,5 °C, 103 °C, 102,5 °C und 101,5 °C (Quelle: Netzsch)

gemäß der in ASTM E2070-13 beschriebene Methode – der Mittelwert von p eingesetzt. Die in dieser Weise berechneten Werte von p und $\ln[k(T)]$ werden anschließend für die Bestimmung der kinetischen Parameter der Kristallisation mittels der Arrhenius-Gleichung herangezogen:

$$k(T) = Z e^{-E/RT} \quad (5)$$

Z: Prä-exponential-Faktor (s^{-1})
 E: Aktivierungsenergie ($J \cdot mol^{-1}$)
 R: Gaskonstante ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
 T: absolute Temperatur (K)

Diese Gleichung kann auch in ihrer logarithmischen Form dargestellt werden:

$$\ln[k(T)] = \ln[Z] - E / RT \quad (6)$$

(entspricht $y = mx + b$)

Bild 6 zeigt die gute Korrelation zwischen den Punkten der Koordinaten $[1/T, \ln(k)]$ der vier isothermen Temperaturen und dem berechneten linearen Fit. Die Steigung $-E/R$ und der Achsenabschnitt $\ln(Z)$ der linearen Anpassungskurve werden für die Bestimmung der kinetischen Parameter des Kristallisationsprozesses für den angewendeten Temperaturbereich verwendet, einschließlich ihrer Standard-

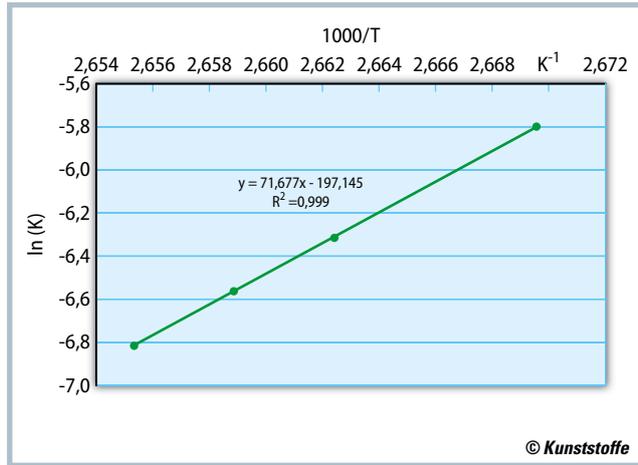


Bild 6. Korrelation zwischen $\ln[k]$ bei vier verschiedenen isothermen Kristallisationstemperaturen (als $1/T$ dargestellt) und linearem Fit (Quelle: Netzsch)

abweichung [4] $E = -596 \pm 8 \text{ kJ/mol}$, $\ln(Z) = -197 \pm 3$ und $p = 1,6 \pm 0,1$.

Fazit

Das Kristallisationsverhalten eines Polyethylens niedriger Dichte (PE-LD) wurde mittels isothermer DSC-Messungen bei verschiedenen Temperaturen und einer anschließenden kinetischen Analyse auf Grundlage der erhaltenen DSC-Kurven durchgeführt. Voraussetzung für solche Messungen ist ein DSC-System, dessen Temperaturrege-

lung eine präzise Auftrennung zwischen schneller Abkühlung und einsetzender Kristallisation des Materials unterscheiden lässt.

Die kinetischen Parameter – Aktivierungsenergie, Reaktionsordnung und Prä-exponential-Faktor – tragen zu einem besseren Verständnis des Verhaltens von PE-LD während einer schnellen Abkühlung bei. Sie können verwendet werden, um Produktionsparameter wie Werkzeugtemperaturen und Zykluszeiten bei der Herstellung von dünnwandigen Produkten zu verbessern. ■

Heckseitenscheiben aus Polycarbonat
 Spritztour leicht gemacht

Der chinesische Automobilhersteller Saic General Motors Co., Ltd. (SGM), Jinqiao/Schanghai, hat seine neuen Mehrzweckfahrzeuge Buick GL8 und GL8 Avenir mit Heckseitenscheiben aus Polycarbonat (PC) ausgestattet. Er entschied sich dabei für den Werkstoff Lexan der **Saudi Basic Industries Corporation (Sabic)**, Riad/Saudi-Arabien. Die Heckseitenscheiben haben mit 1200 mm x 450 mm laut Aussage des Zulieferers **Ningbo Shentong Auto Decorations** Rekordmaße und werden in einem zweistufigen Spritzprägeverfahren aus transparentem Lexan-PC sowie dem PC-Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS)-Blend Cycology von Sabic für den abgedunkelten Fensterbereich hergestellt. Ein Silikon-Hardcoat schützt die Fenster vor Abrieb und Witterungseinflüssen. Neben signifikanter Gewichtsreduzierung bietet Polycarbonat im Ver-

gleich zu Glas mehr Spielraum für fortschrittliches Design, Wärmeeffizienz und Funktionsintegration. Die Heckseitenscheiben sind 40% (3kg) leichter und laut Hersteller erheblich schlagzäher als vergleichbare Fenster aus Glas.

SGM bietet das populäre GL8-Modell, von dem im chinesischen Markt seit dem Jahr 2000 über 700.000 Stück verkauft worden sind, in fünf Ausstattungsvarianten an. Der Automobilhersteller wählte Ningbo Shentong Auto Decorations als Systemzulieferer für die Fenster. Shentong, ein langjähriger Hersteller von Kfz-Kunststoffbauteilen, leistete außerdem Design- und technische Unterstützung über den gesamten Entwicklungszyklus hinweg, vom Konzept bis zur Validierung. Der chinesische Zulieferer investierte in eine neue Produktionsstätte für die Großserienfertigung von PC-Verglasungen.



Mit Maßen von 1200 mm x 450 mm sind die PC-Scheiben um 3kg und damit 40% leichter als vergleichbare Fenster aus Glas

(© Zheng Yaochen/Sabic)

Das Werk liegt in Yuyao und ist das erste dieser Art in China. Es ist auf den Einsatz neuer PC-Verglasungstechniken ausgerichtet, einschließlich Zweikomponenten-Spritzpräge- und Flutbeschichtungsverfahren.

Zur Produktseite des Herstellers:
www.kunststoffe.de/2788829