

Nachweis von Strukturänderungen mit Flash-DSC-Technik

Dynamische Differenzkalorimetrie. Bei teilkristallinen Polymeren bestimmen Gefügeunterschiede die mechanischen Eigenschaften der Produkte. Am Beispiel extrudierter Rohre wird gezeigt, wie mit der kürzlich entwickelten Flash-DSC-Technik der Einfluss einzelner Produktionsschritte auf das Gefüge untersucht werden kann.

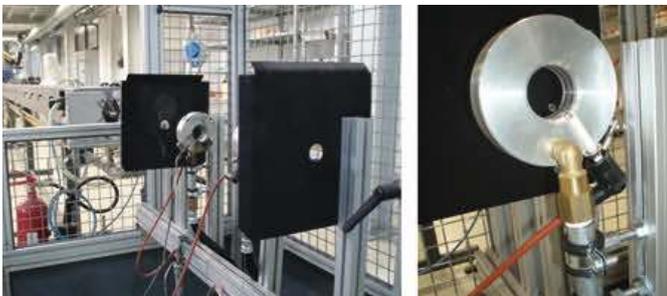


Bild 1. Links: Um die Haftung der Rohre beim Bedrucken zu verbessern, ist die Extrusionslinie mit einer Beflammungsanlage ausgestattet. Rechts: Ringförmiger Beflammungskegel
(Bild: ContiTech MGW)

**JÜRGEN E. K. SCHAWÉ
ANDREAS KÖHLER**

Bei teilkristallinen Polymeren beeinflussen neben den Herstellbedingungen die Verarbeitungsparameter (Temperatur und Scherung während der Extrusion) und die Abkühlbedingungen das Gefüge der Kunststoffprodukte. So wird das Material eher spröde, wenn sich größere Kristalle bilden. Bei kleineren Kristallen ist das Material eher duktil. Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ist daher möglich, wenn es gelingt, ein optimales Gefüge zu erzeugen. Problematisch und aufwendig bleibt immer noch, das Gefüge nachzuweisen.

Direkte Methoden der Messung des Gefüges sind mit relativ großem Aufwand verbunden. Prinzipiell können mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry = Dynamische Differenzkalorimetrie) indirekt Informationen zum Gefüge erhalten werden [1, 2]. Dabei wird beim Aufheizen mit einer konstanten Heizrate das Schmelzen der Polymerkristallite gemessen. Die Messkurve zeigt einen endothermen Schmelzpeak. Aus der Peakfläche

lässt sich die Schmelzenthalpie ableiten, die proportional zur Kristallinität der Probe ist. Die Peaktemperatur ermöglicht Aussagen über die mittlere Kristallgröße. In der Praxis korrelieren jedoch die DSC-Daten nicht mit den mechanischen Eigenschaften. Dies liegt daran, dass sich das Gefüge während der DSC-Messung verändert. Durch Reorganisation vergrößern sich kleine Kristalle während des Heizens, sodass die DSC-Kurve eine höhere Schmelztemperatur vortäuscht.

Die Reorganisation verläuft häufig sehr schnell und kann oft nicht erkannt werden, da endotherme Prozesse (Zerstörung vorhandener Kristalle) und exotherme Prozesse (Bildung von perfektionierten Kristallen) gleichzeitig stattfinden. Deshalb entspricht die in der DSC gemessene Schmelztemperatur häufig nicht der ursprünglichen Struktur.

Um eine Reorganisation während der DSC-Messung zu vermeiden und so das ursprüngliche Gefüge zu messen, wurde vorgeschlagen, mit großen Heizraten zu messen [3]. Aufgrund der kurzen Verweilzeit im Kristallisationsbereich kann dann die Reorganisation weitgehend unterbunden werden. Bei den meisten technischen Polymeren reichen dazu die Heizraten der konventionellen DSC von eini-

gen 100 K/min nicht aus. Aussagen über die ursprüngliche Struktur sind daher nicht oder nur bedingt möglich.

Um diese Limitierung zu überwinden, wurde die schnelle Kalorimetrie auf der Basis von Chip-Kalorimetern eingeführt [4]. Mit dynamischen Flash-Differenzkalorimetern (Typ: Flash DSC 1, Hersteller: Mettler-Toledo AG, Schwerzenbach/Schweiz) wurde diese Technik kommerzialisiert und damit allgemein nutzbar gemacht [5]. Die Messzelle des Flash-DSC wird mittels Chip-Technologie produziert. Sie hat eine sehr kleine Wärmekapazität und kann daher Heiz- und Kühlraten von einigen 1000 K/s erreichen. Dadurch können mit diesem Gerät Reorganisationen unterdrückt und technische Prozesse simuliert werden.

Dieses Messverfahren kann beispielsweise genutzt werden, um prozessbedingte Gefügeveränderungen beim Beflammen von Extrusionsrohren zu detektieren und diese mit den Änderungen von mechanischen Eigenschaften zu korrelieren.

Extrusion und Beflammung von Mehrschichtrohren

Die extrudierten Mehrschichtrohre haben einen Außendurchmesser von 8 mm und eine Wanddicke von 1 mm. Sie werden als Entlüftungsleitungen im Motorkühlkreislauf eingesetzt. Es handelt sich um einen Drei-Schicht-Aufbau mit einer Außenschicht aus PA612 (Typ: Vestamid DX 9304, Hersteller: Evonik Industries AG, Essen), einem Haftvermittler (Typ: Admer QB, Hersteller: Mitsui Chemicals Europe GmbH, Düsseldorf) als Mittelschicht und einer Innenschicht

ARTIKEL ALS PDF unter www.kunststoffe.de
Dokumenten-Nummer KU111632

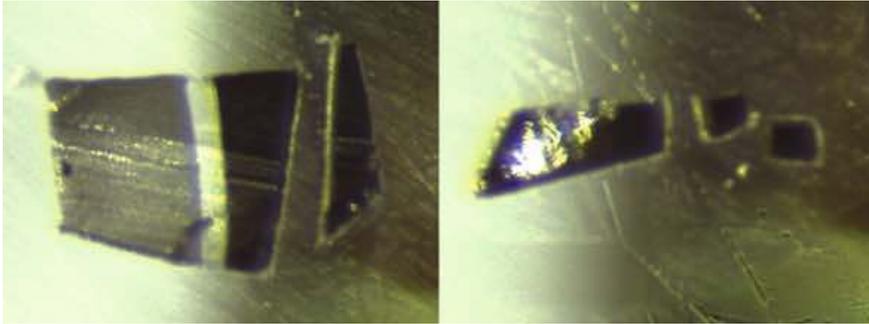


Bild 2. Unter dem Mikroskop des Flash-DSC wurden mit einem Messer Streifen der Rohraußenseite mit einer Breite von ca. 0,15 mm geschnitten. Diese wurden dann in annähernd quadratische Proben geteilt (Bilder 2-6: Schawe, Mettler-Toledo)

aus modifizierten PP (Typ: PP SX 8100, Hersteller: RTP Frankreich). In diesem Verbund ist die 0,45 mm dicke Außenschicht mechanisch tragend, die 0,45 mm dicke Innenschicht ist chemisch beständig gegen Kühlwasser. Die Rohre wurden am Ende der Extrusionslinie inline beflammt bzw. nicht beflammt (**Bild 1**). Die Flammbehandlungsanlage (Typ: FTS, Hersteller: Arcotec GmbH, Mönshheim) erzeugt ein definiertes Gas-/Luftgemisch, das zur Verbrennung gebracht wird. Das sogenannte Flammplasma aktiviert und reinigt die Kunststoffoberfläche, um die Haftung beim Bedrucken zu verbessern.

Anfängliche lichtmikroskopische Untersuchungen brachten kein befriedigendes Ergebnis zur Unterscheidung von beflammt und unbeflammten Rohren. Daher wurde mit der DSC-Analyse untersucht, ob in den Randschichten der Proben Gefügeänderungen durch das Beflammen auftreten.

Probenpräparation und mechanische Messungen

Konventionelle DSC-Messungen wurden mit einem dynamischen Differenzkalorimeter (Typ: DSC 1, Hersteller: Mettler-Toledo AG) durchgeführt. Für schnelle

DSC-Messungen wurde das Flash DSC 1 genutzt. Der DSC-Chip enthält zwei separate Öfen mit einem Durchmesser von 0,5 mm – ein Ofen heizt die Probe auf, der andere Ofen dient als Referenz. Dieses System erlaubt Heizraten vom einigen 10000 K/s. Aufgrund des großen dynamischen Bereichs des Kalorimeters können auch kleine Heiz- und Kühlraten genutzt werden. Dadurch ist eine Überlagerung des Heiz- und Kühlratenbereichs mit einer konventionellen DSC möglich.

Um große Heizraten zu erreichen, müssen die Proben hinreichend klein sein und einen guten Wärmekontakt zum Sensor haben. Dazu wurde zuvor auf dem Sensor ein dünner Film aus Silikonöl erzeugt [6]. Von den Rohren wurden Ringe abgeschnitten, aus denen Segmente von ca. 5 mg entnommen wurde. Für DSC-Messungen wurden diese Proben in einen 40 µl Aluminiumtiegel mit gelochtem Deckel gefüllt. Für die Flash-DSC-Messungen wurden aus den Stücken mit einem Rasierklingenmikrotom etwa 10 µm dicke Scheiben geschnitten. Unter dem Mikroskop des Flash-DSC wurden von der äußeren PA-Schicht mit einem Messer Streifen der Rohraußenseite mit einer Breite von ca. 0,15 mm geschnitten. →

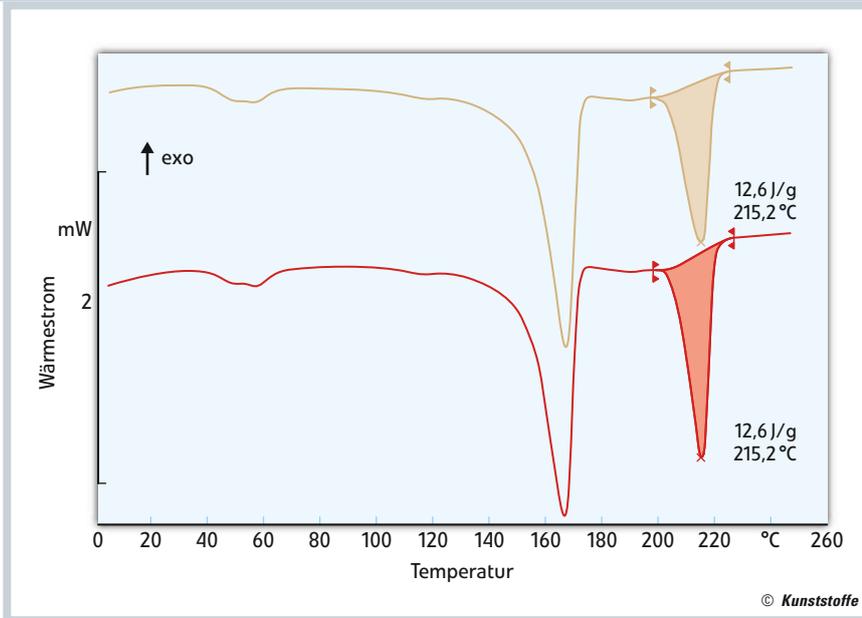


Bild 3. Konventionelle DSC-Kurven von beflammt (rot) und unbeflammt (beige) Rohren, gemessen bei einer Heizrate von 10 K/min. Zwischen den beflammt und unbeflammt Proben werden keine signifikanten Unterschiede gemessen, da bei diesen relativ geringen Heizraten im PA Reorganisationsvorgänge stattfinden

Diese wurden dann in annähernd quadratische Proben geteilt (Bild 2).

Beide Rohre wurden in Anlehnung an DIN EN ISO 527-2 in einer Zugprüfmaschine (Typ: Serie IX, Hersteller: Instron GmbH, Pfungstadt) in eine Rohraufnahme (Einspannbereich 2 × 25 mm) eingespannt und mit 50 mm/min geprüft [7].

Die Zugfestigkeit wird durch das Beflammen nicht verändert. Das Beflammen erhöht die Bruchspannung um ein Drittel und verringert die Bruchdehnung um die Hälfte. Die Härte Shore D wurde nach DIN ISO 7619-1 gemessen (Tabelle 1).

Die Schlagzähigkeit nach Charpy in Anlehnung an DIN EN ISO 179/1 wurde an jeweils fünf ungekerbten Rohrproben (Länge 80 mm) mit einem Pendelschlagwerk von 15 J geprüft. Weder bei -30°C noch bei 23°C wurden Unterschiede gemessen. Alle Rohre sind nicht gebrochen.

DSC-Messungen

Mit der konventionellen DSC wurden beflammt und unbeflammt Proben bei einer Heizrate von 10 K/min gemessen. Die Messkurven sind in Bild 3 dargestellt. Die Peaks unterhalb 180°C können dem Haftvermittler und dem PP zugeordnet werden. Das Schmelzen von PA612 verursacht den Peak bei 215°C. Zwischen den beflammt und unbeflammt Proben werden keine signifikanten Unterschiede gemessen, da bei diesen relativ geringen Heizraten im PA Reorganisationsvorgänge stattfinden.

Um die Reorganisation zu unterdrücken, sind Heizraten notwendig, die

mit der konventionellen DSC nicht erreicht werden können. Daher wurden

Flash-DSC-Messungen bei 1000 K/s durchgeführt. Auf diese Weise können Unterschiede im Schmelzverhalten der oberflächennahen PA-Schicht bei den unterschiedlich produzierten Rohren erkannt werden.

Da die Probenmasse bei der Flash-DSC im Bereich von wenigen hundert Nanogramm liegt, kann die Masse nicht direkt bestimmt werden. Als relativer Wert für die Probengröße wird daher die Schmelzenthalpie der zweiten Heizmessung verwendet. Zuvor wird die Probe mit 1000 K/s aus der Schmelze abgekühlt.

Die Messkurven des zweiten Heizlaufs sind in Bild 4 (unten) dargestellt. In diesen Kurven zeigt sich bei etwa 140°C ein exothermer Kristallisationspeak. Dieser Peak wird durch die Kaltkristallisation verursacht. Auf den Kristallisationspeak folgt ein Schmelzpeak mit einem Maximum bei etwa 200°C. Für die Peakauswertung wird eine Basislinie gewählt, die der verlängerten Messkurve aus dem Schmelzbereich entspricht. Bei den dargestellten Kurven haben beide Proben

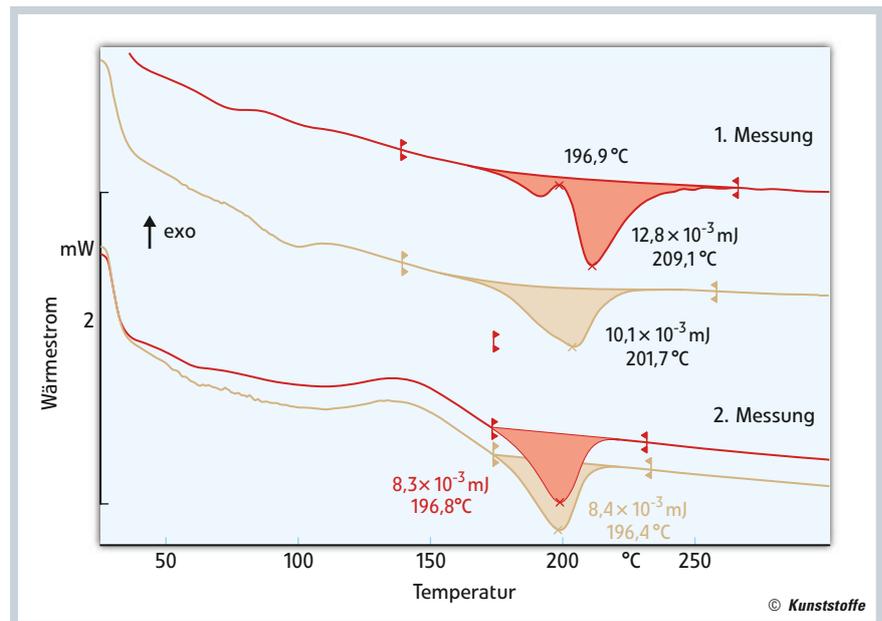


Bild 4. Diese Flash-DSC-Kurven von beflammt und unbeflammt Rohren wurden bei einer Heizrate von 1000 K/s gemessen. Aus dem Schmelzpeak der zweiten Messung kann abgeleitet werden, dass beide Proben etwa die gleiche Masse haben

	Messdaten	unbeflammt Probe	beflammt Probe
Mechanische Tests	Zugfestigkeit [MPa]	32,1 ± 0,3	32,7 ± 1,0
	Bruchspannung [MPa]	21,8 ± 5,5	29,4 ± 2,1
	Bruchdehnung [%]	334 ± 88	219 ± 42
	Härte [Shore D]	67	72
Flash-DSC-Tests	Schmelztemperatur T_m [°C]	198,8	208,5
	Standardabweichung von T_m [K]	4,4	1,4
	Relative Kristallinität	1,35 ± 0,11	1,77 ± 0,17

Tabelle 1. Mechanische und thermische Daten der Rohrproben

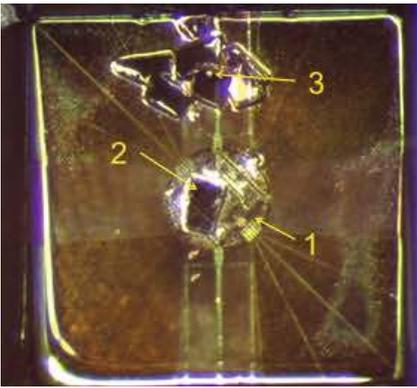


Bild 5. Probenseite des Flash-DSC-Sensors.
1: aktive Zone, 2: Probe, 3: gemessene Proben.
Vor dem Platzieren der neuen Probe wurde die zuvor gemessene Probe aus der aktiven Zone des Sensors geschoben

(beflammt und unbeflammt) bei der Messung mit definierter Vorgeschichte (zweite Messung) etwa die gleiche Schmelzenthalpie von $8,34 \mu\text{J}$ bzw. $8,40 \mu\text{J}$. Die Massen dieser Proben sind folglich nahezu gleich.

Bei der ersten Heizmessung unterscheiden sich die beflamte und die unbeflammte Probe signifikant. Die unbeflammte Probe zeigt einen Schmelzpeak mit einer Peaktemperatur von $201,7^\circ\text{C}$ und einer Enthalpie von $10,1 \mu\text{J}$. Bei der beflamten Probe sind sowohl die Peaktemperatur als auch die Schmelzenthalpie größer ($209,1^\circ\text{C}$ und $12,8 \mu\text{J}$).

Die Peaktemperatur ist ein Maß für die Größe der Kristalle, da größere Kristalle bei höherer Temperatur schmelzen. Die gemessene Schmelzenthalpie ist proportional zur Probenmasse und zur Kristallinität. Da die Probenmasse bei den Proben in **Bild 4** etwa gleich groß ist, folgt, dass

die beflamte Probe größere Kristalle enthält und eine um etwa 30 % größere Kristallinität aufweist. Zu erwähnen ist auch, dass die Kurven der beflamten Proben häufig einen Doppelpeak mit einem Minimum bei etwa 200°C zeigen. Dieses Minimum sollte mit der Temperatur des PA beim Beflammungsprozess übereinstimmen.

Da die verwendeten Proben sehr klein sind, ist das Ergebnis einer Einzelmessung nicht repräsentativ. Daher wurden mehrere Proben von unterschiedlichen Stellen entnommen und gemessen. Dazu wurde vor dem Platzieren der neuen Probe die zuvor gemessene Probe aus der

aktiven Zone des Sensors geschoben (**Bild 5**).

Bild 6 zeigt die Messkurven des ersten Heizlaufs aller Proben. Aus allen Kurven wurden die Schmelzenthalpie und die Peaktemperatur ermittelt. Die Peaktemperatur entspricht der mittleren Schmelztemperatur der Kristalle T_m . Durch die Beflammung wächst die Peaktemperatur. Die Mittelwerte und die Standardabweichungen von T_m sind in **Tabelle 1** aufgelistet. Der Mittelwert aller Schmelztemperaturen der unbeflammten Proben ist etwa 10 K kleiner als bei den beflamten Proben. Das bedeutet, dass durch die Beflammung die mittlere Kristallgröße in →

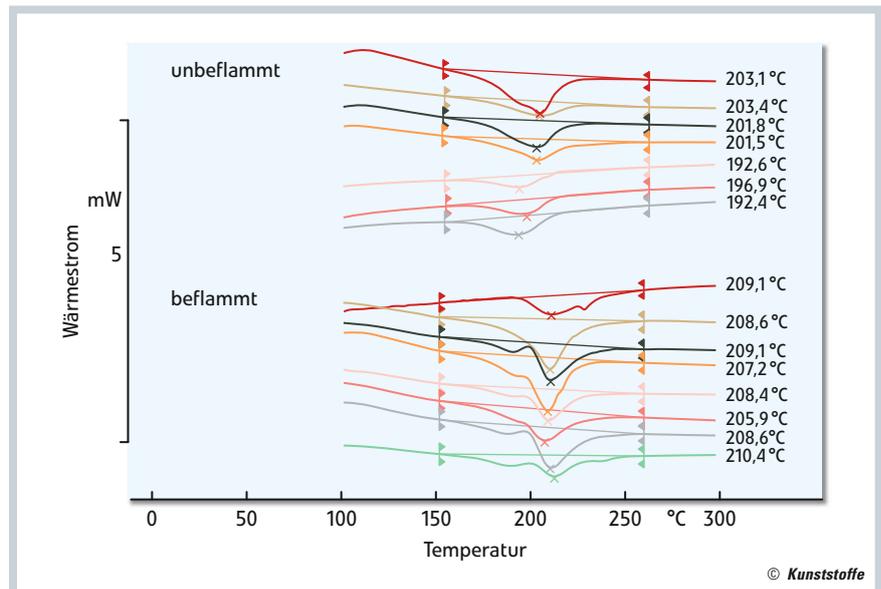


Bild 6. Flash-DSC-Kurven des ersten Heizlaufs aller Proben. Die Peaktemperatur ist neben der Kurve aufgelistet. Der Mittelwert aller Schmelztemperaturen der unbeflammten Proben ist etwa 10 K kleiner als bei den beflamten Proben. Das bedeutet, dass durch die Beflammung die mittlere Kristallgröße in der oberen PA-Schicht signifikant vergrößert wird

der oberen PA-Schicht signifikant vergrößert wird. Interessant ist auch die Streuung der Schmelztemperatur. Die Standardabweichung von T_m ist bei den beflamten Proben mit 1,4 K wesentlich geringer als bei den unbeflammten Proben (4,5 K). Die Oberfläche ist durch die Beflammung homogener geworden.

Die Kristallinität der ursprünglichen Probe α_1 erhält man aus der Schmelzenthalpie (Peakfläche) der ersten Messung:

$$\alpha_1 = \frac{\Delta H_1}{m \Delta h_c} \quad (1)$$

ΔH_1 ist die gemessene Enthalpie (in J), m ist die unbekannte Probenmasse und Δh_c die spezifische Schmelzenthalpie (in J/g) für vollständig kristallisiertes PA612. Da die Masse der Proben unbekannt ist, kann die Kristallinität nicht direkt bestimmt werden. Mittels der zweiten Heizmessung kann jedoch eine relative Kristallinität α_{rel} bestimmt werden.

Da alle Zweitmessungen nach den gleichen Abkühlbedingungen erfolgten, ist die Kristallinität α_2 vor der zweiten Messung bei allen Proben gleich. Daher definieren wir α_{rel} nach

$$\alpha_{rel} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} \quad (2)$$

ΔH_2 ist die Schmelzenthalpie aus der zweiten Messung.

Die Werte für die relative Kristallinität sind in **Tabelle 1** aufgelistet. Es zeigt sich, dass dieser Wert bei den beflamten Proben um 31 % höher ist.

Schlussfolgerungen

Mit der konventionellen DSC kann der Einfluss der Beflammung auf das Gefüge der Rohre nicht gemessen werden. Die Ursache liegt in der Reorganisation der Kristallite während der Messung aufgrund der relativ langsamen Heizraten.

Die Flash-DSC bietet im Vergleich dazu wesentliche Vorteile. Die Heizraten von mehr als 1000 K/s verringern die Reorganisation wesentlich. Aufgrund der kleinen Proben kann eine bestimmte Schicht analysiert werden. Bei den hier vorgestellten Messungen wird die äußere, ca. 0,15 mm dicke PA612-Schicht gemessen. Darüber hinaus können Proben aus verschiedenen Bereichen des Rohrs analysiert werden. Auf diese Weise lassen sich Aussagen über die Homogenität ableiten. Unter Berücksichtigung der Probenvorbereitung ist die Flash-DSC-Analyse bei sieben Proben etwa genauso schnell wie eine konventionelle DSC-Messung.

Mit der Flash-DSC können verschiedene Einflüsse der Beflammung auf das Gefüge erkannt werden. Die Temperatur bei der Beflammung beträgt etwa 197°C. Die Kristallstruktur wird dabei homogenisiert. Die Schmelztemperatur liegt um etwa 10 K höher, die Kristalle sind folglich größer. Die Kristallinität steigt durch die Beflammung um ca. 30 % im Vergleich zur Ausgangskristallinität. Diese Gefügeänderungen führen dazu, dass die beflamten Rohre veränderte mechanische Eigenschaften aufweisen.

Die Methode der Flash-DSC ist auch bei anderen herstellungsrelevanten Fragestellungen in der Kunststoffverarbeitung, beginnend bei der Compoundierung über die Prozessoptimierung bis zur Fehleranalytik, hilfreich [8]. ■

LITERATUR

- 1 Frick, A.; Stern, C.: DSC-Prüfung in der Anwendung. 2. Aufl., Hanser, München 2013
- 2 Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel, P.: Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen. 2. Aufl., Hanser, München 2003
- 3 Wunderlich, B.: Macromolecular Physics, Vol. 3: Crystal Melting. Academic Press, New York 1980, S. 30

- 4 Janeschitz-Kriegl, H.: Crystallization modalities in polymer melt processing. Springer, Wien 2012, S. 31–34
- 5 Neff, D.; Schawe, J.: Kunststoffanalytik für Materialien der Zukunft. Plastverarbeiter (2011) 9, S. 70–71
- 6 Schawe, J.: Praxis der Flash DSC 1: Probenpräparation und Kurvenaufbereitung beim Messen von Polymeren. Mettler Toledo Thermal Analysis User Com. 36 (2012), S. 17–24; www.mt.com/ta-usercoms
- 7 Frick, A.; Stern, C.: Praktische Kunststoffprüfung. 1. Aufl., Hanser, München 2011
- 8 Schawe, J. E. K.: Influence of processing conditions on polymer crystallization measured by fast scanning DSC. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. DOI 10.1007/s10973-013-3563-8

DIE AUTOREN

DR. JÜRGEN E. K. SCHAWÉ, geb. 1959, ist seit 1999 als Senior Application Scientist im Bereich Materials Characterization bei der Mettler-Toledo AG in Schwerzenbach/Schweiz tätig; juergen.schawe@mt.com

ANDREAS KÖHLER, geb. 1961, ist seit 2009 als Kunststoffingenieur verantwortlich für die Produkt- und Verfahrensentwicklung von Kunststoffbauteilen bei der ContiTech MGW GmbH in Hamburg; andreas.koehler@fluid.contitech.de

SUMMARY

USING FLASH DSC TECHNOLOGY TO VERIFY STRUCTURAL CHANGES

DYNAMIC DIFFERENTIAL CALORIMETRY. With semi-crystalline polymers, structural differences determine a product's mechanical properties. The example of extruded pipes is used to describe how the recently developed Flash DSC technology is applied to examine the influence of individual production stages on material structures.

Read the complete article in our magazine

Kunststoffe international and on www.kunststoffe-international.com