

**Thermogravimetrie.** Die Materialzusammensetzung bei Kunststoffen ist ein wichtiges Qualitätskriterium. Die Bestimmung der Materialanteile kann durch eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt werden, die darüber hinaus auch Aussagen über die Thermostabilität der einzelnen Bestandteile zulässt.

# Ist die Formulierung richtig?

STEPHAN KNAPPE

Während die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, Differential Scanning Calorimetry) die bekannteste thermoanalytische Messmethode in der Polymerwelt ist [1], wird die Thermogravimetrie (TG oder TGA, thermogravimetrische Analyse) nach ISO 11358 oder DIN 51006 vor allem in der Gummiindustrie eingesetzt. Dort wird beispielsweise der Gehalt an Weichmachern, Elastomeren und Ruß quantitativ über den Masseverlust in Abhängigkeit von Temperatur oder Zeit bestimmt [2]. Auch für Thermoplaste und Duroplaste findet die TG Anwendung bei der Analyse der Materialzusammensetzung und der Thermostabilität, insbesondere dann, wenn es sich um Blends, gefüllte und verstärkte Kunststoffe handelt [3, 4].

Bei der TG wird eine Probe in einer definierten Umgebung (Heizrata, Gasatmosphäre, Durchflussrate, Tiegelart, etc.) in einem Tiegel aus feuerfestem, inertem Material (z. B. Aluminiumoxid) kontrolliert erhitzt, wobei die Zusammensetzung des Probenmaterials durch Gegenüber-

stellung von Masseänderung, Temperatur und Zeit ermittelt wird. Der Probenhalter ist an eine Mikrowaage angeschlossen, die Masseänderungen während des Erhitzens registriert. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement gemessen, das sich sehr nahe am Tiegel befindet. Eine Übersicht darüber, welche Ma-

terialeigenschaften durch die TG ermittelt werden können, gibt Tabelle 1.

## Funktionen ergänzen

Abhängig vom Anwendungsgebiet kann die Thermowaage auch mit diversen Geräten und Softwareergänzungen er-

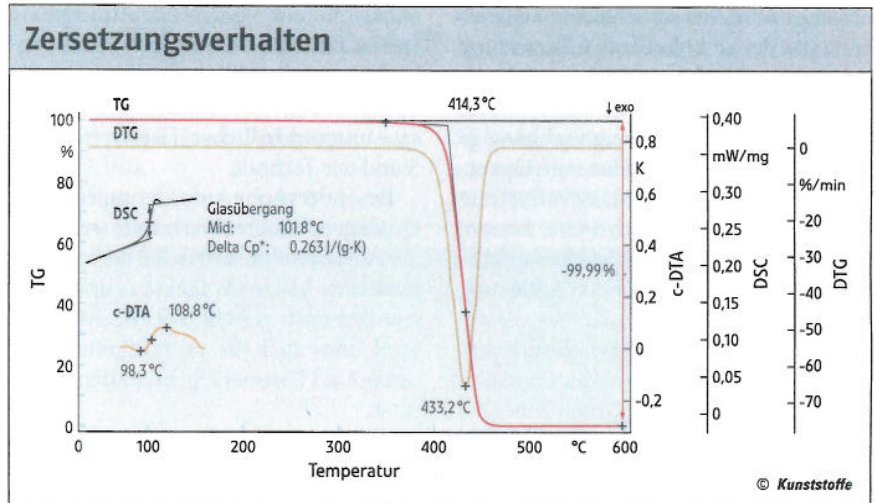


Bild 1. Zersetzungsverhalten einer Polystyrol-Probe mit c-DTA-Signal (orange) und DSC-Vergleichskurve (schwarz) für den Glasübergang bei 102°C; Heizrate 20 K/min

## Probenvergleich

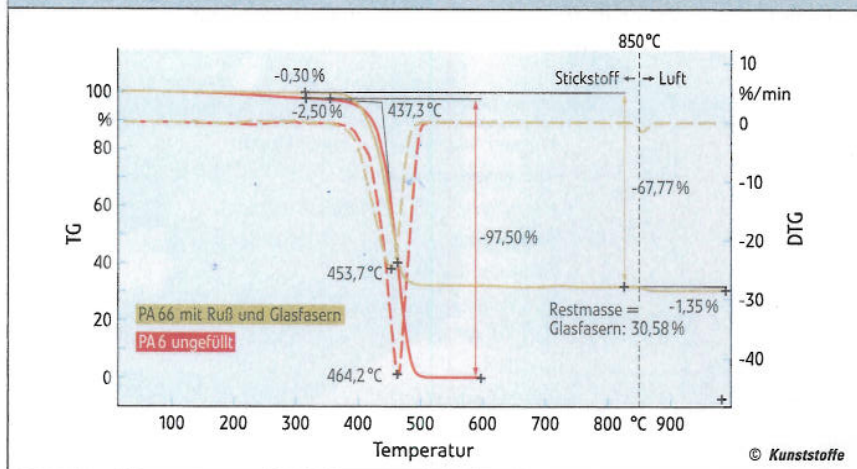


Bild 2. Vergleich der Zersetzungscurven von ungefülltem PA6 (rot) und glasfaserverstärktem, rußgefülltem PA 66 (beige); Heizrate jeweils 20 K/min

weitert werden. Die Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, produziert und vertreibt neben den Analysegeräten an sich auch die jeweils passenden Ergänzungen.

Durch ein automatisches Probenwechslersystem kann der Bediener mithilfe eines programmierten Makrokorders die Proben auch über Nacht oder am Wochenende gemäß individuellen Mess- und Auswerterroutinen analysieren. Das Einschleusen unvorhergesehener Messungen aus dem Tagesgeschäft in eine bereits programmierte und laufende Messreihe ist jederzeit möglich.

Bei Messsystemen mit einem Thermoelement nahe der Probe, wie z. B. bei Thermowaagen und Dilatometern, kann mittels der c-DTA- (calculated Differenz-Thermoanalyse) Software eine Information über endotherme (z. B. Verdampfen)

mit Masseverlust oder Schmelzen ohne Masseverlust) und exotherme Prozesse (z. B. Aushärtung) zusätzlich zu den Signalen über Masse- und Dimensionsänderungen erzielt werden. Üblicherweise werden dafür Simultane Thermoanalyse-Apparaturen (STA) eingesetzt, die in der Thermowaage einen DSC-Messkopf für Probe und Referenz aufweisen.

Wird die Thermowaage mit einer Vakuumpumpe evakuiert und anschließend mit Stickstoff befüllt, kann eine reine Probenatmosphäre für die Pyrolyse des Polymers geschaffen werden. Eine Oxidation wird weitestgehend ausgeschlossen. Zudem kann durch eine Messung im Vakuum eine Siedepunktniedrigung niedermolekularer Bestandteile in der Polymermischung und damit eine bessere Separierung von der anschließenden Zersetzung des Polymers erzielt werden.

Um mit einer speziellen Messsoftware (Typ: Super-Res) eine ereignisabhängige Heizrate zu erzielen, werden vom Operator Schwellwerte zur Masseverlustrate vorgegeben. Dadurch wird eine bessere Trennung überlagerter Masseverluststufen und somit eine höhere Auflösung möglich.

Die frei werdenden Gase, die z. B. bereits bei Verarbeitungstemperaturen oder bei der Zersetzung der Polymerprobe entstehen, können durch die Kopplung mit einer Gasanalyse identifiziert werden. Am Gasauslass der Thermowaage wird ein Fouriertransform-Infrarotspektrometer (FT-IR) und/oder ein Massenspektrometer (MS) über eine beheizte Transferleitung bzw. Kapillare angeschlossen, wodurch die Gase analysiert werden können.

### Sicherung der Materialqualität

Moderne Thermowaagen für Polymeranwendungen arbeiten in einem weiten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000°C und zeigen ein geringes Auftriebs- und Driftverhalten, das durch eine Messung unter gleichen Bedingungen (Heizrate, Atmosphäre) mit leerem Tiegel korrigiert wird. Die Heizrate liegt meist bei 10 K/min oder 20 K/min, obwohl die Thermo-Mikroöfen auch wesentlich schneller gefahren werden können, falls es sich nur um einen kurzen Check im Rahmen der Qualitätskontrolle handelt. Softwaregesteuerte Gasflusskon-



**Bild 3. Die Thermowaage des Typs TG 209 F3 Tarsus mit nachrüstbarem automatischem Probenwechsler ist speziell für die Prüfung von Kunststoffen konzipiert worden**

trollsysteme mit programmierbaren Gaswechseln von Inertgasatmosphäre (meist Stickstoff) auf oxidierende Atmosphäre (meist Luft oder Sauerstoff), die Möglichkeit der Evakuierung der Messzelle und Messung im Vakuum sowie der Einsatz unterschiedlicher Tiegeltypen sind Stand der Technik.

Besonders hohe Anforderungen an die Qualität polymerer Werkstoffe werden in der Automobilindustrie, bei deren Zulieferfirmen sowie im Elektro- und Elektronikbereich gestellt. Die TG-Methode wird daher auch für weiterführende Material- und Formteileigenschaften eingesetzt:

- Ermittlung der Werkstoffart (Identifikation über DTG-Peaktemperatur),
- Ermittlung von Werkstoff- und Chargenunterschieden,
- Einfluss der Alterung (Abbauverhalten),
- Zersetzungskinetik,
- Thermische und hydrolytische Schädigung,
- Einfluss der Lagerung in diversen Medien (Öle, Säuren, Laugen),

- Einfluss von Rezyklat- und Regeneratanteilen,
- Einfluss von verschiedenen Weichmachertypen (und anderen Additiven),
- Detektion von Verunreinigungen und Fremdkomponenten,
- Ermittlung einer Elastomermodifikation (Kautschukkomponente),
- Ermittlung von Trocknungszeiten (Abdunstung) und
- Füllstoffverteilung in komplexen Formteilen.

In Bild 1 ist die bis zur Zersetzung horizontal verlaufende TG-Kurve (rot) und deren 1. Ableitung (differenzierte TG-Kurve, DTG, beige) für eine Polystyrol(PS)-Probe dargestellt. PS zersetzt sich in Stickstoffatmosphäre bei 414°C, was hier als extrapolierte Onset-Temperatur ausgewertet wurde. Das c-DTA-Signal kann man nicht nur für große Schmelzprozesse teilkristalliner Stoffe einsetzen. Selbst die kleine Glasübergangsstufe (orange) des amorphen PS zwischen 98°C und 108°C kann detektiert werden. Sie zeigt bereits eine gute Übereinstimmung mit dem Midpoint bei 102°C aus einer separaten DSC-Messung (DSC-Kurve, schwarz).

In Bild 2 ist das unterschiedliche Zersetzungsverhalten zweier Polyamidproben dargestellt. Das ungefüllte PA6 (rote Kurve) zeigt einen höheren Feuchtigkeitsgehalt, was sich in der ersten Masseverluststufe mit 2,5 % zeigt. Die Zersetzung beginnt in der Stickstoffatmosphäre bei 437°C (extrapolierte Onset-Temperatur) und ist bei ca. 500°C vollständig abgeschlossen (Masseverlust 97,5 %).

Demgegenüber weist das verstärkte und schwarz eingefärbte PA66 (beige Kurve) einen wesentlich geringeren Feuchtigkeitsgehalt mit nur 0,3 % auf. Die Zersetzung (Masseverlust 67,8 %) be-

Thermische Messgröße	Ableitbare Materialeigenschaft
Masseverlust $\Delta m$	Wasser-/ Feuchtigkeits- / Lösemittelgehalt
	Weichmachergehalt
	Füllstoffgehalt (z.B. Ruß, Kreide, Glasfasern)
	Polymergehalt
	Restmasse (Aschegehalt)
Massezunahme $\Delta m$	Oxidation
extrapolierte Onsettemperatur $T_0^E$	Zersetzungsbeginn
Verlauf der DTG-Kurve	Zersetzungsverhalten
	Zersetzungsgeschwindigkeit

**Tabelle 1. Zusammenhang zwischen den wichtigsten thermischen Messgrößen und den daraus ableitbaren Materialeigenschaften**

ginnt früher, d. h. bei niedrigerer Temperatur (ca. 418°C). Nach Umschaltung auf Luftatmosphäre bei 850°C verbrennt der zugemischte Ruß zu Kohlendioxid (1,35 %). Der verbleibende Rückstand ist dem Glasfasergehalt von ca. 30,6 % zuzurechnen.

Die beiden Beispiele demonstrieren die Einsatzmöglichkeiten der Thermowaage auf dem Thermoplastsektor im Rahmen der Produktentwicklung, Qualitätssicherung und Schadensanalyse (Bild 3). Die Charakterisierung von Stabilisatoren und Verarbeitungshilfsmitteln mithilfe der TG-FTIR-Kopplung wird in [4] beispiel-

haft an PVC-Mischungen für die Rohrextrusion erklärt.

### Fazit

Die Thermogravimetrie (TG) ist eine sehr einfach zu bedienende und genaue Messtechnik, die Aussagen über die Zusammensetzung und die thermische Stabilität von Polymeren zulässt. Darüber hinaus lässt sich durch die TG der Stabilisatorabbau bzw. das Alterungsstadium des geprüften Kunststoffes ermitteln. Zudem lassen die Analyseergebnisse Rückschlüsse auf Materialeigenschaften wie z. B. Medieneinflüsse oder Feuchtigkeitsaufnahme zu. Dadurch eignet sich die Analyse-methode besonders für Prüfungen im Rahmen der Qualitätssicherung oder der Schadensanalyse und bildet eine ideale Ergänzung zur DSC-Prüfung. ■

### LITERATUR

- 1 Knappe, S.: Qualitätssicherung und Schadensanalyse mit DSC; *Kunststoffe* 97 (2007) 9, S. 224–226
- 2 Knappe, S.; Urso, C.: Applications of thermal analysis in the rubber industry; *Thermochemica Acta*, 227, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, 1993

- 3 Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel, P.: *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*; Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1998
- 4 Möhler, H.; Knappe, S.: *Im Visier: Thermische Analyse für Polymerwerkstoffe*; Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, 1998

### DER AUTOR

STEPHAN KNAPPE, geb. 1960, ist Manager im Bereich Sales & Applications Support bei der Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb; [stephan.knappe@netzsch.com](mailto:stephan.knappe@netzsch.com)

### SUMMARY KUNSTSTOFFE INTERNATIONAL

## Is the Formulation Right?

**THERMOGRAVIMETRY.** *The material composition of plastic resins is an important quality criterion. The relative amounts of the constituents present can be determined by means of thermogravimetric analysis, which also provides information on the thermal stability of these components.*

NOTE: You can read the complete article in our magazine **Kunststoffe international** and by entering the document number **PE104011** on our website at [www.kunststoffe-international.com](http://www.kunststoffe-international.com)

### Seminarhinweis

#### Praktische Kunststoffprüfung

Das Seminar stellt die für die kunststofftechnische Praxis wichtigen Verfahren einzeln vor, erläutert spezifische Vor- und Nachteile und diskutiert die anwendungsbezogene Aussagefähigkeit.

Leitung: Prof. Dr. Achim Frick

20.11. 2007 in Mannheim-Ladenburg

[www.kunststoffe.de/seminare](http://www.kunststoffe.de/seminare)