

**NETZSCH**

Proven Excellence.■

Analysieren & Prüfen

**NETZSCH**

Proven Excellence.

NETZSCH – weltweit  
DSC zur Polymeruntersuchung

Präsentation für TH Bingen  
Workshop: „Nachwachsende Rohstoffe“  
Jürgen Zöller, NETZSCH Gerätebau GmbH

- 
1. Die NETZSCH-Gruppe und ihre Geschäftsbereiche
  2. NETZSCH A&P: die ganze Welt der Thermischen Analyse, Rheologie und Brandprüfung
  3. Vielseitige Anwendungen
  4. Einführung in die NETZSCH DSC- Welt

1

# Die NETZSCH-Gruppe und ihre Geschäftsbereiche

# Die NETZSCH-Gruppe

Und ihre drei global agierenden Geschäftsbereiche

# NETZSCH

Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG



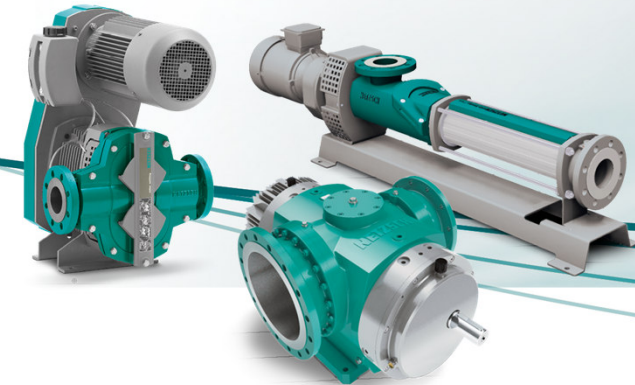
## Analysieren & Prüfen

Geräte zur Thermoanalyse und zur Bestimmung thermo-physikalischer Eigenschaften sowie Brandprüfgeräte



## Mahlen & Dispergieren

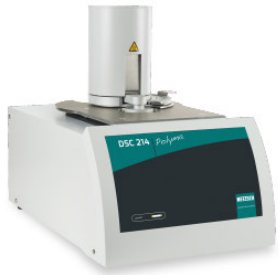
Umfangreiches Maschinenprogramm für Nass- und Trockenmahlen, Mischen, Dispergieren, Homogenisieren und Sichten



## Pumpen & Systeme

Immer die passende Verdrängerpumpe für Ihre Anwendung

## Produkte und Dienstleistungen für Applikationen im Tief- und Hochtemperaturbereich von $-260^{\circ}\text{C}$ bis $2800^{\circ}\text{C}$



### Thermische Analyse

Bestimmung von Dimensions- und Massenänderungen, Phasenübergängen und Enthalpien als Funktion der Temperatur



### Thermophysikalische Eigenschaften

Bestimmung von Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit, spezifischer Wärmekapazität und thermischen Ausdehnungskoeffizienten



### Adiabatische Kalorimetrie

Analyse von Zersetzungsprozessen und Reaktionsverläufen bzgl. Temperaturen, freigesetzten Wärmemengen und Druckverläufen



### Brandprüfgeräte

Ermittlung des Brandverhaltens von Produkten in den Bereichen Automotive, Bauindustrie, Elektronik, Polymer; Einteilung in „Europäische Brandklassen“



### Rheologie

Messung rheologischer Eigenschaften von nicht-Newton'schen Fluiden und weichen Feststoffen – von der Formulierung bis zum Gebrauch der Produkte

**2**

# NETZSCH A&P: die ganze Welt der Thermischen Analyse, Rheologie und Brandprüfung

# NETZSCH A&P: Die ganze Welt der Thermischen Analyse, Rheologie und Brandprüfung

**NETZSCH**

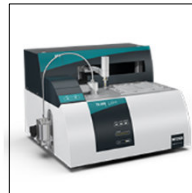




# Für jede Methode die passende Lösung



Dynamische Differenzkalorimetrie /  
Differenz-Thermoanalyse



Thermogravimetrie



Simultane Thermische Analyse  
DSC/TGA



Gasanalyse



Adiabatische Kalorimetrie

Methode	DSC DTA	TGA	STA	QMS FT-IR	ARC	Methode
	TMA DIL	DMA	DEA	Rheologie	SBA	



Thermomechanische Analyse  
und Dilatometrie



Dynamisch-Mechanische  
Analyse



Dielektrische Analyse



Analyse des Verformungs-  
und Fließverhaltens



Seebeck-Koeffizient und  
elektrische Leitfähigkeit

Für jede Methode die passende Lösung

**NETZSCH**

Methode

## Brandprüfgeräte

## HFM/GHP LFA/Thermoreflectance

## RUL HMOR

Methode



Bestimmung des Brandverhaltens



Wärmeleitfähigkeitsbestimmung /  
Temperaturleitfähigkeitsbestimmung



Feuerfestprüfung

# 3

## Vielseitige Anwendungen



## DSC

Glasübergänge,  
Schmelz-,  
Kristallisations-  
und Reaktionsverhalten

## DMA

Steifigkeit und  
Dämpfungs-  
verhalten

## TG-FT-IR

Thermostabilität  
und  
Zersetzungs-  
verhalten

## DEA

Aushärte-  
verhalten

## Rheologie

Verformungsverhalten,  
Fließverhalten



## DIL

Ausdehnungs-  
und Sinterverhalten

## STA

Ausbrennen von  
Bindemitteln,  
Reaktionsverhalten,  
Thermische Stabilität

## DSC/DTA

Phasenumwandlungen

## LFA

Temperatur- und  
Wärmeleitfähigkeit

## Rheologie

Fließverhalten



**DSC**

Phasenumwandlungen

**DIL**

Ausdehnungs-  
verhalten

**STA**

Oxidationsverhalten,  
Korrosion

**LFA**

Temperatur- und  
Wärmeleitfähigkeit



**DSC**

Phasenumwandlungen,  
Reaktionsverhalten

**DIL**

Ausdehnungs-  
verhalten, Steifigkeit

**STA**

Phasenumwandlungen,  
Zersetzungs-  
verhalten

**HFM/TCT/  
GHP**

Wärmeleitfähigkeit

**Rheologie**

Verformungsverhalten,  
Fließverhalten



## DSC

Gelierung, Schmelzen,  
Kristallisation,  
Polymorphismus

## TG

Wasser- und  
Lösungsmittelgehalt,  
Thermostabilität

## STA

Zusammensetzung,  
Reaktions- und  
Zersetzungsverhalten

## DSC

Reinheit,  
Verträglichkeit,  
Denaturierung

## Rheologie

Verformungsverhalten,  
Fließverhalten



**4**

Einführung in die DSC- Welt

1. Einleitung – Was ist eine DSC?
2. Probenpräparation
3. Beispiele von Messprogrammen
4. Applikationsbeispiele
5. Vergleich DSC Sirius und Polyma
6. Zusammenfassung

# 1 Einleitung – Was ist eine DSC?

# Einleitung

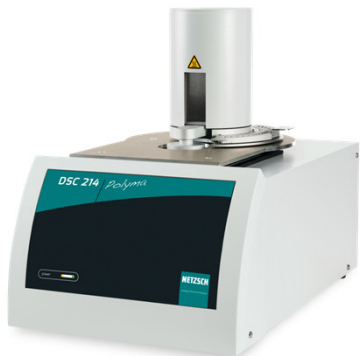
## Unterschiede zwischen DSC und FTIR

### DSC

- Bestimmung von Thermophysikalischen Eigenschaften

#### Hauptaufgabe:

Wie verhält sich ein Material unter Temperatur?



■ DSC 214 Polyma

### FTIR

- Identifizierung von Substanzen anhand von Molekülschwingungen

#### Hauptaufgabe:

Was ist in einem Material drin?



■ Bruker Invenio S mit NETZSCH TG 209 F1 Libra

Die Differential Scanning Calorimetrie ist eine Methode die in DIN ISO 50007 und für Kunststoffe in der DIN ISO 11357 beschrieben ist.

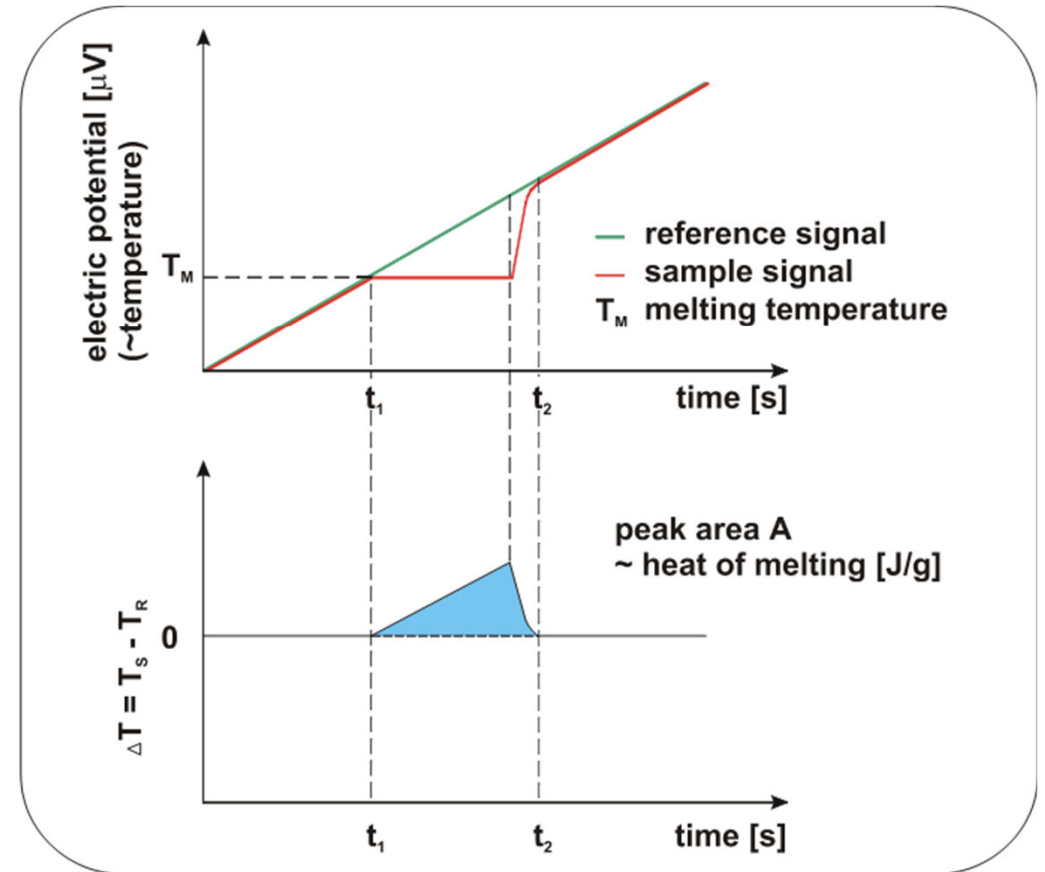
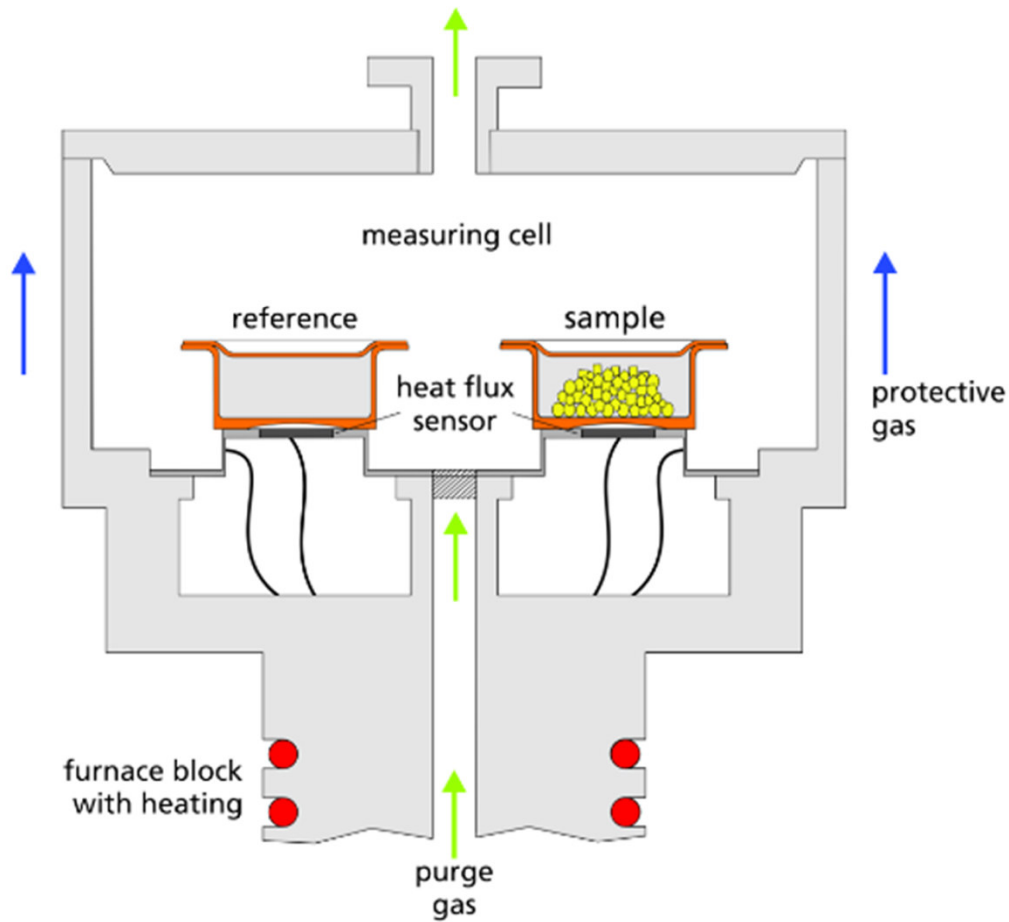
### **Differential Scanning Calorimetry (DSC)**

ISO 11357, ASTM E 474

„...ein thermoanalytisches Verfahren, bei dem die Differenz zwischen dem **Wärmestrom** in den **Tiegel mit dem Probekörper** und dem in den **Referenztiegel** als eine **Funktion der Temperatur und/oder der Zeit** dargestellt wird, wobei der Probekörper und der Referenztiegel demselben kontrollierten **Temperaturprogramm** in einer festgelegten Atmosphäre unter Verwendung eines **symmetrischen Messsystems** ausgesetzt sind.“

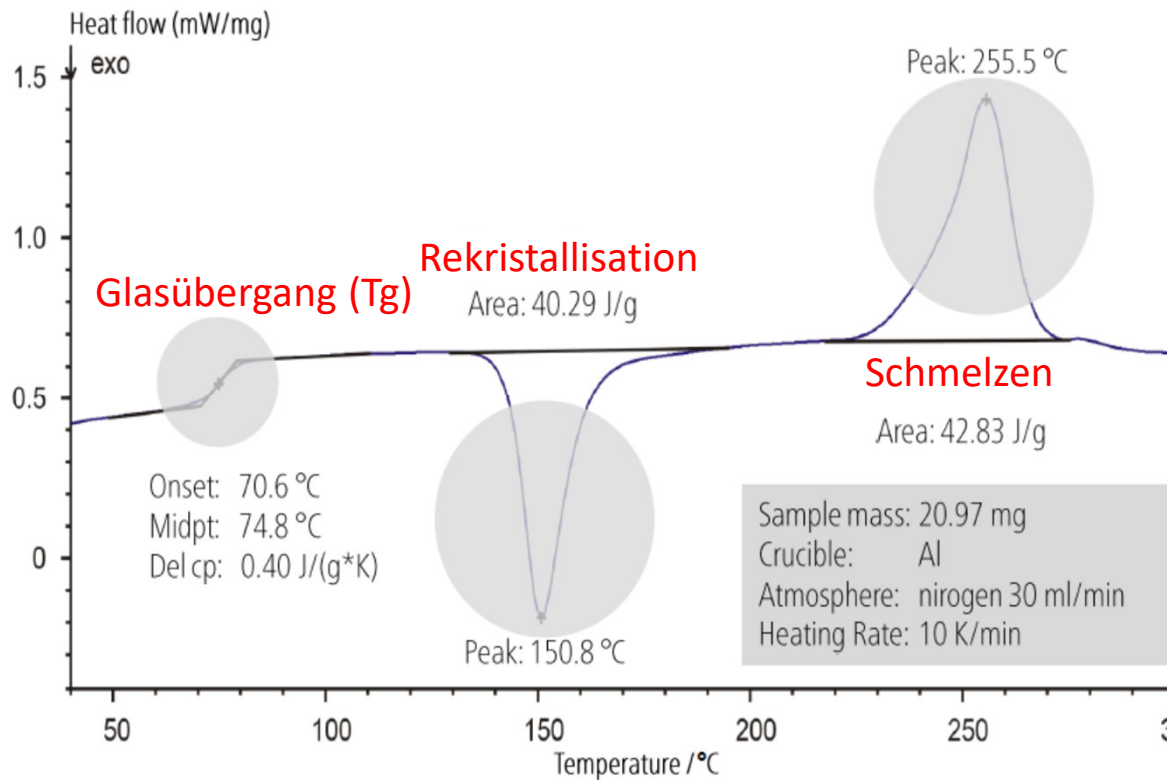
# Einleitung

## Messprinzip der DSC



# Einleitung

## Beispiel einer DSC Kurve



### Physikalische und Chemische Reaktionen

- Spezifische Wärme
- Übergangsenthalpien (z. B. Polymorphismus)
- Schmelztemperaturen und Schmelzenthalpie
- Kristallinitätsgrad
- Kristallisationstemperaturen & -enthalpie
- Phasentransformationen, Phasendiagramme
- Reinheitsbestimmungen
- Solid Fat Index (SFI)
- Zersetzungseffekte (OIT)
- Glasübergangstemperaturen
- Wärmekapazitäten (cp)
- Reaktionsenthalpie
- Thermokinetik mit Aushärtungsgrad

# **2** Probenpräparation



### **Allgemeine Voraussetzungen (Labor)**

Analysenwaage mit 0,01 mg Auflösung

Präparationsraum soll sauber und eine normale Luftfeuchte aufweisen um Proben nicht zu kontaminieren

Probenpräparationswerkzeuge wie Skalpell, Lochzange, NETZSCH Sample Cutter

Spülgase, wie N<sub>2</sub>, Ar etc. müssen vorhanden sein, für OIT Sauerstoff oder Synthetische Luft

### **Allgemeine Handhabungen von Proben**

Proben und Tiegel sollten nicht mit der Hand berührt werden um Verschmutzungen zu vermeiden!

Probenmassen 2 bis 40 mg, für Vergleichsmessungen sollten Probenmassen nicht zu stark schwanken.

# Probenpräparation

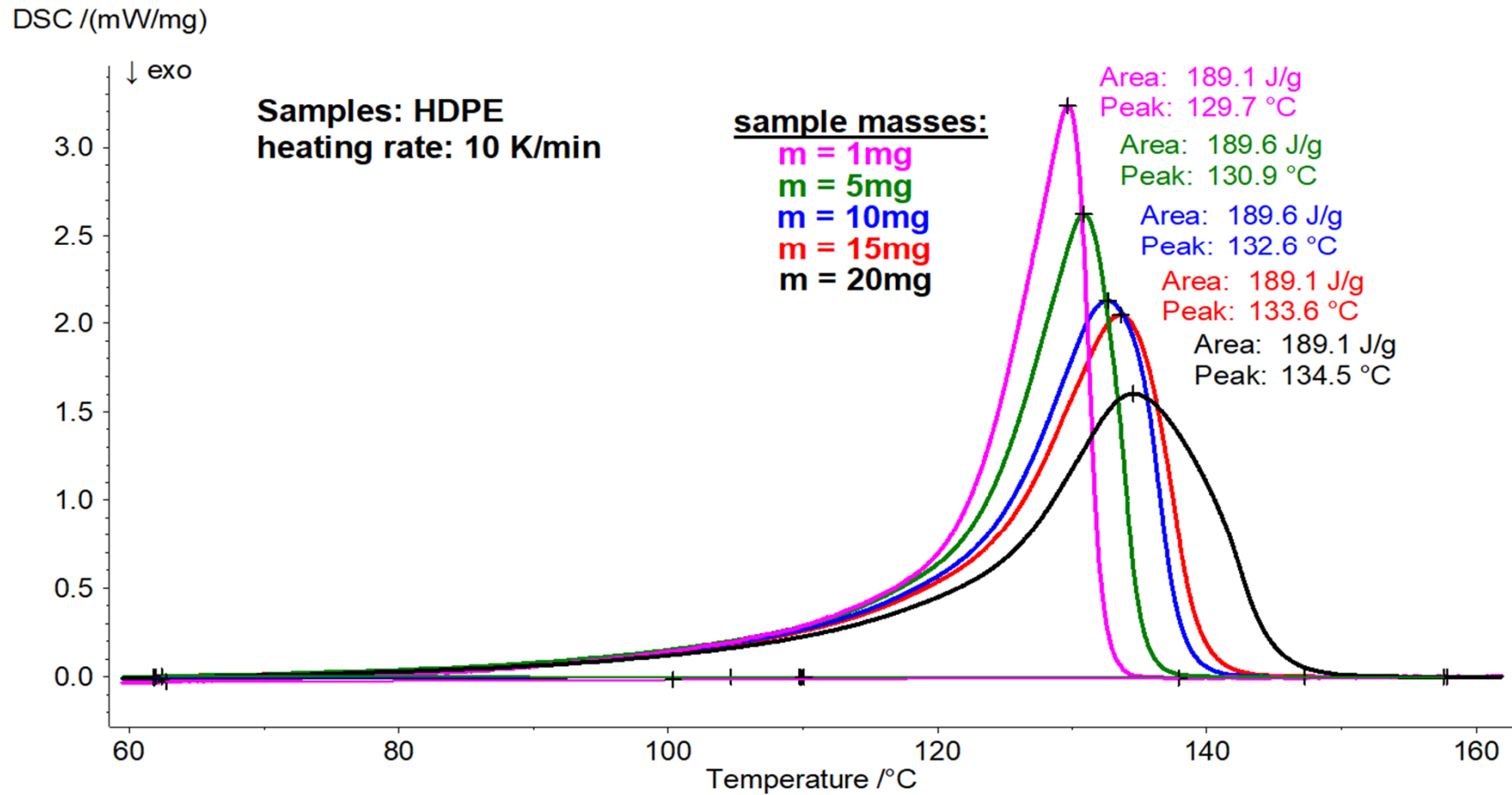
## Vorbereitung der Messung

**NETZSCH**

### Probenpräparation (z.B. Polymer Granulat)

1. Probe schneiden z.B. mit Skalpell oder NETZSCH Sample Cutter
2. Probe und Tiegel + Deckel jeweils wiegen und notieren
3. Mit der geschnittenen Seite in den Tiegel legen, für einen guten Kontakt mit dem Tiegelboden
4. Loch in den Deckel einstechen, um die Belüftung zu gewährleisten (Vorsicht, geschlossene Tiegel können aufplatzen)
5. Tiegel und Deckel verschweißen
6. Probentiegel in den DSC Ofen mittig auf den Sensor platzieren
7. Messprogramm starten





**3**

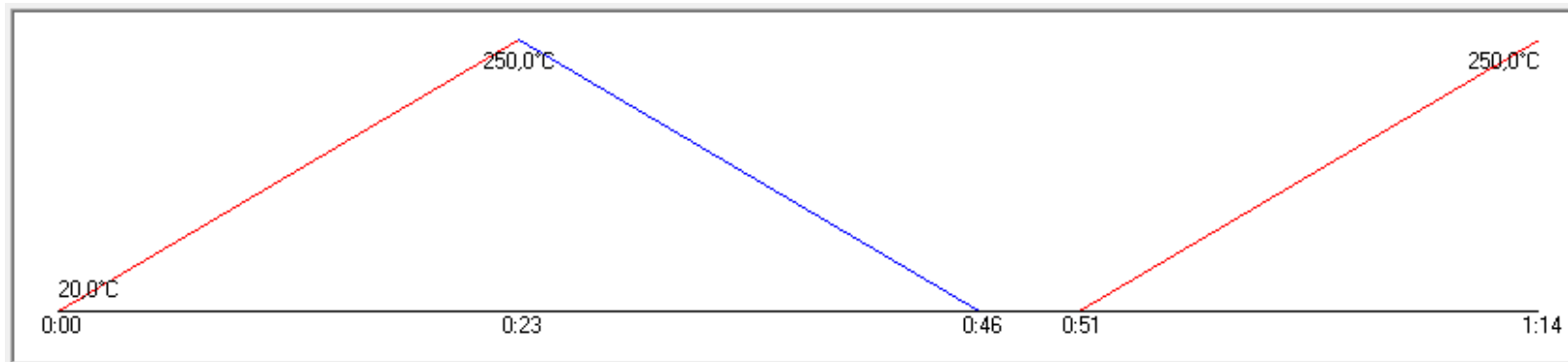
Beispiel Messprogramme

# DSC Messungen

## Klassische DSC Messungen

- Temperaturbereich
- Heizrate und Kühlrate
- Anzahl Heiz und Kühlläufe
- Atmosphäre

Nr	Auswahl	Typ	°C	K/min	Zeit	Pkt/min	Pkt/K	AC	O2	N2	N2
1			20,0					1	0	40	60
2	<input type="checkbox"/>		250,0	10,000	0:23:00	300,00	30,00	1	0	40	60
3	<input type="checkbox"/>		20,0	10,000	0:23:00	300,00	30,00	1	0	40	60
4	<input type="checkbox"/>		20,0		0:05:00	50,00		1	0	40	60
5	<input type="checkbox"/>		250,0	10,000	0:23:00	300,00	30,00	1	0	40	60
6	<input checked="" type="checkbox"/>		260,0					0	0	40	60
7	<input type="checkbox"/>		25,0	20,000	0:11:15			1	0	40	60
8	<input type="checkbox"/>		25,0		0:05:00			1	0	40	60



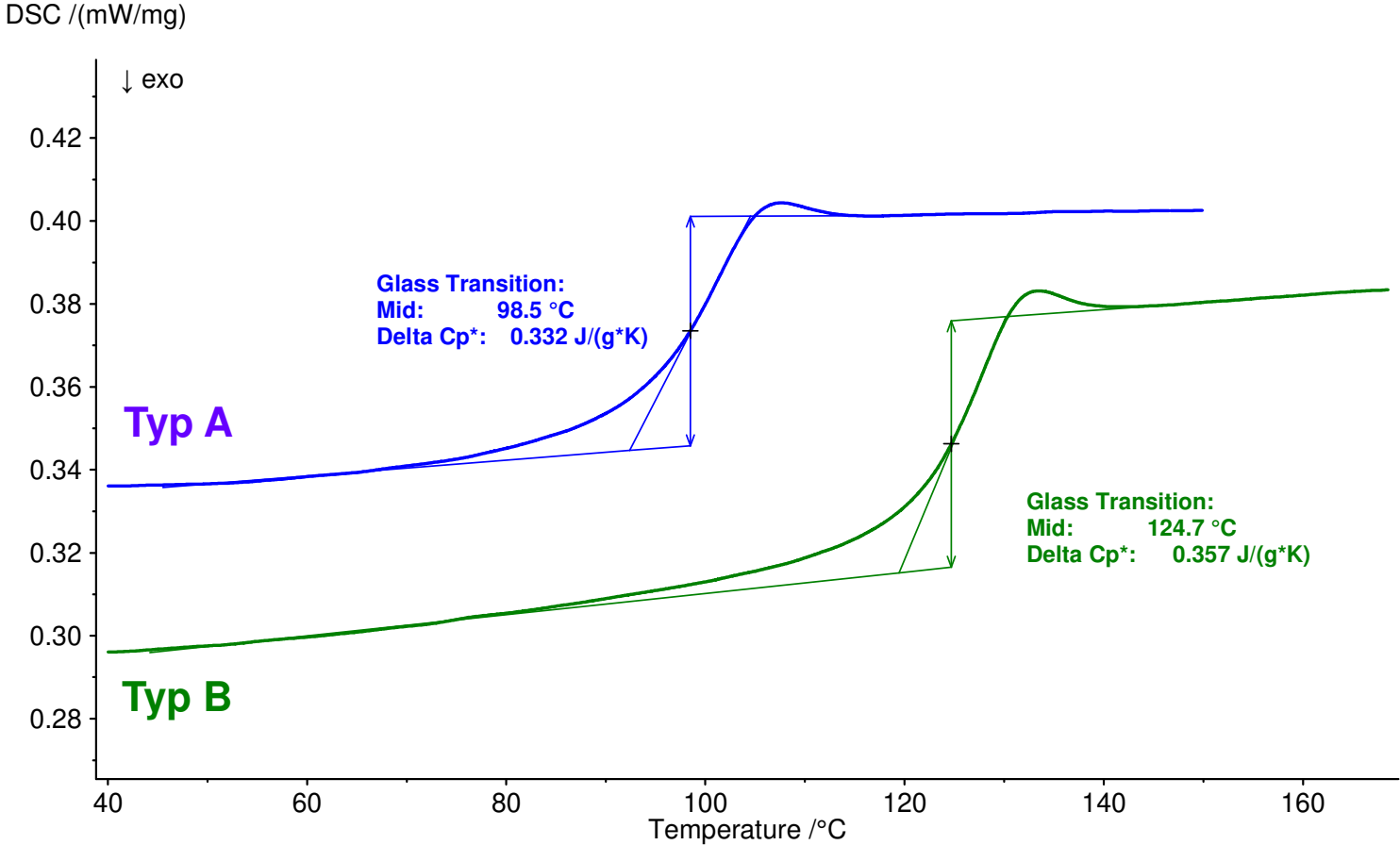
# 4 Applikationsbeispiele



Tg's als Qualitätsmerkmal

# Applikationsbeispiele DSC - Glasübergangsbereich

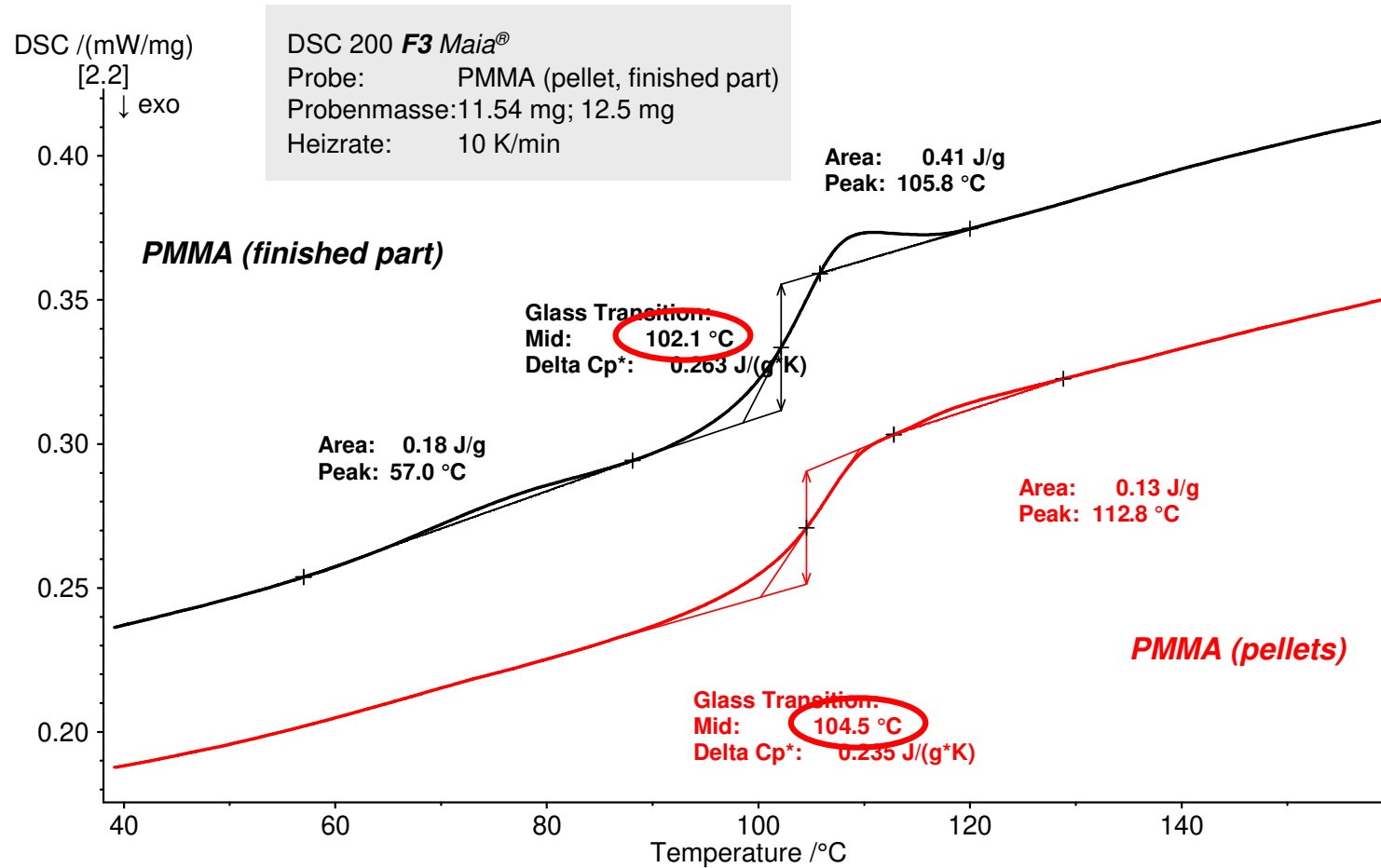
## Glasübergang von verschiedenen PMMA Typen





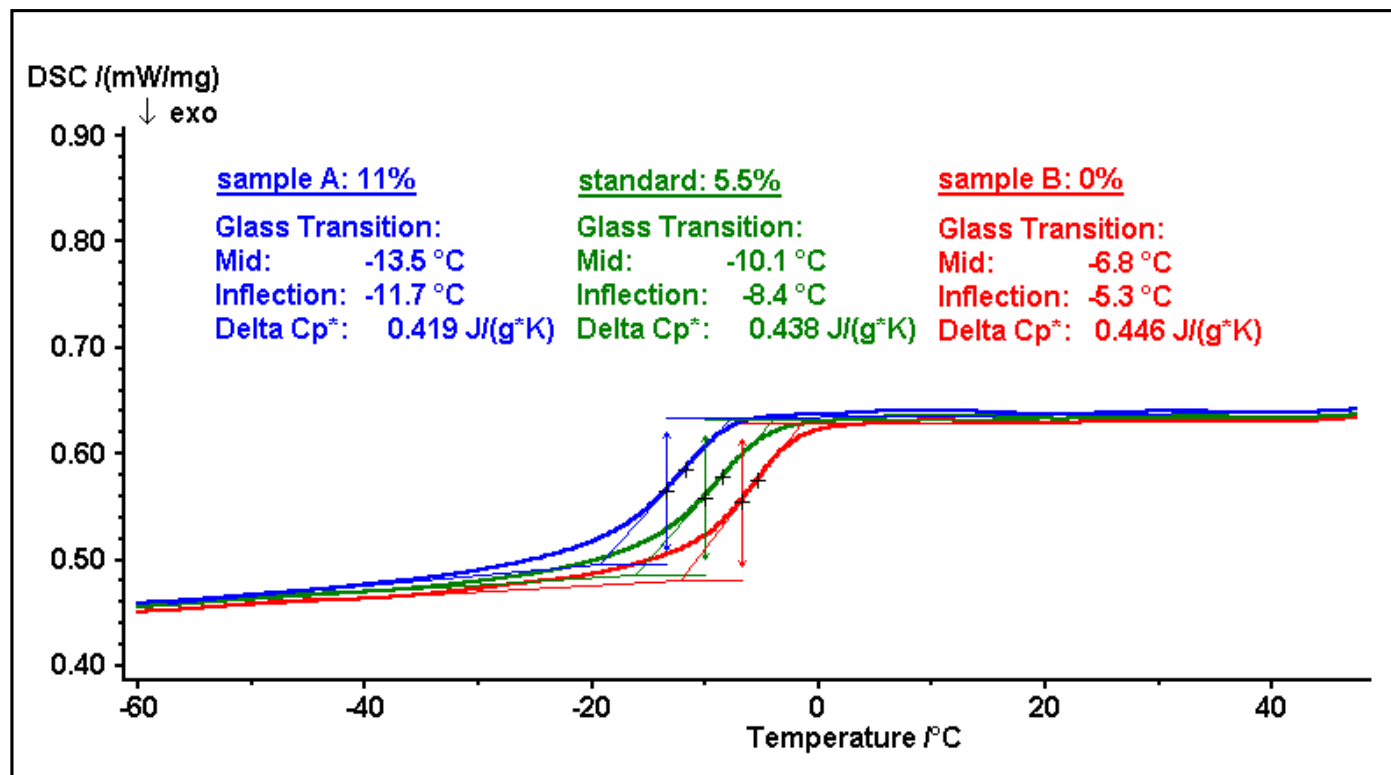
# Applikationsbeispiele DSC - Glasübergangsbereich

## Glasübergang von PMMA (Vergleich Granulat mit Bauteil)



# Applikationsbeispiele DSC - Stoffgemische

## TG-Verschiebung durch Weichmacheranteile



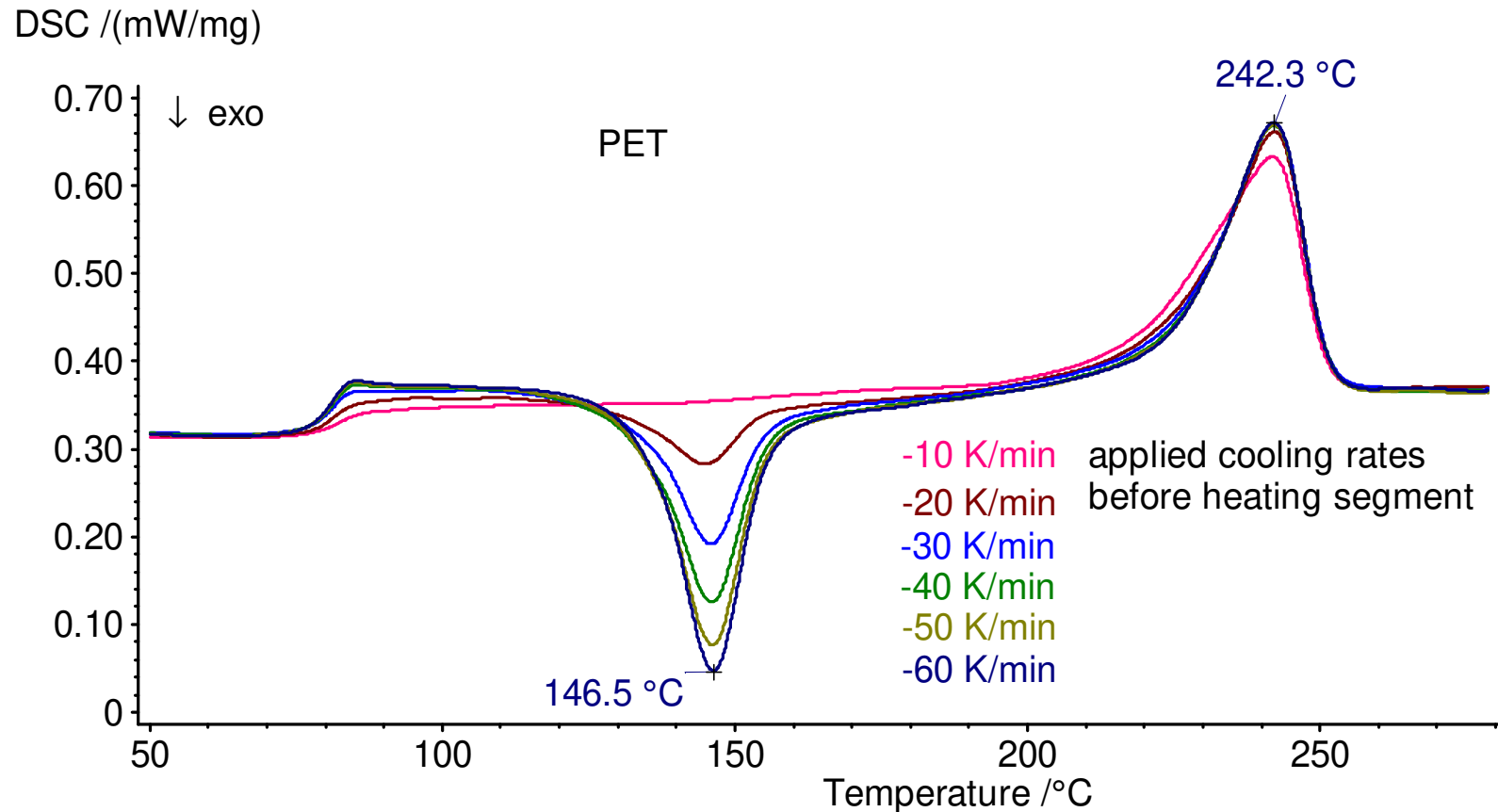
Die Modifizierung des Weichmacheranteils führt zu unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen.



# Schmelze und Kristallisation in der QS

# Applikationsbeispiele DSC – Thermische Vorgeschichte

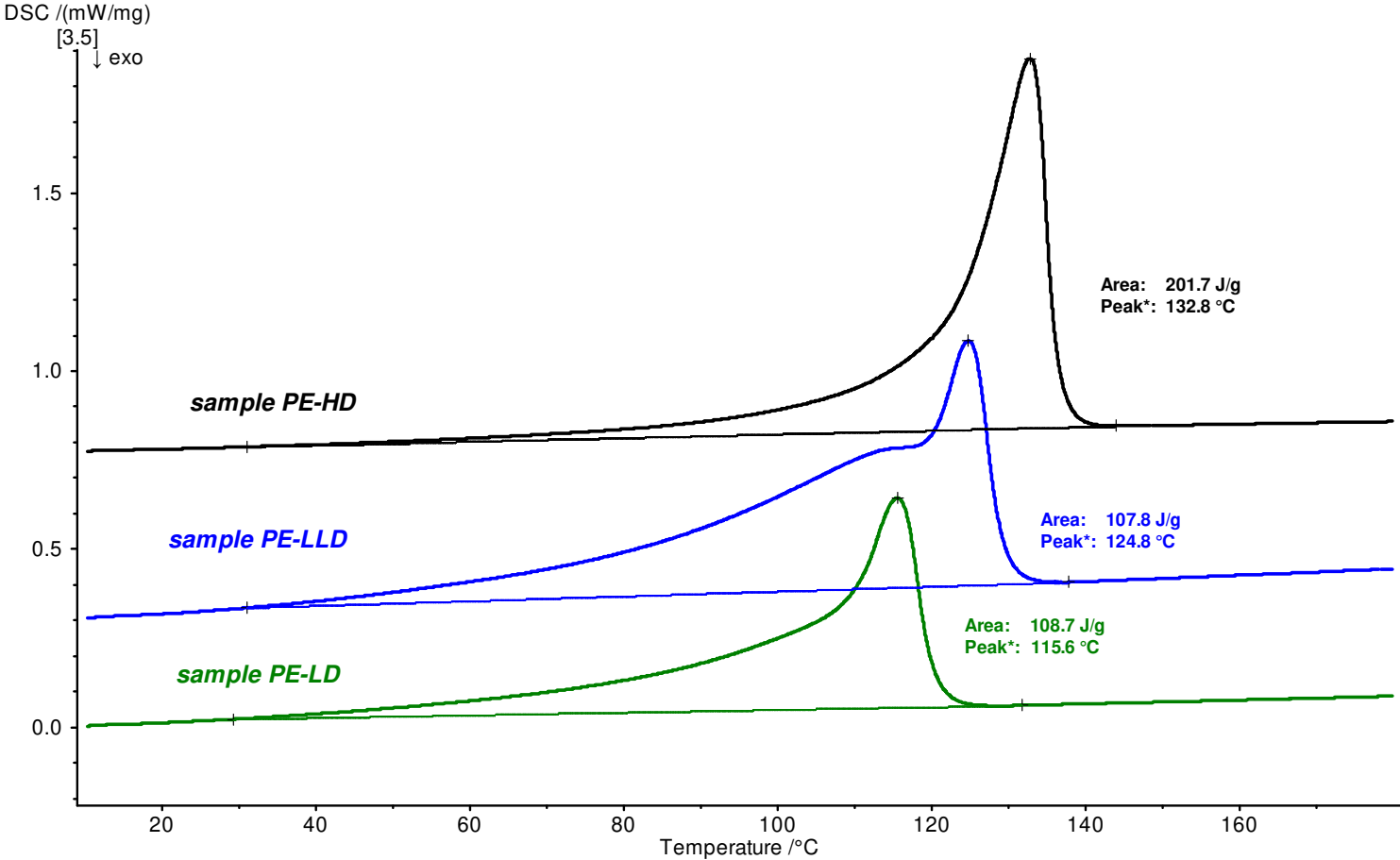
## Verhalten bei unterschiedlicher Abkühlung von Proben



Wiederaufheizung nach unterschiedlichen Abkühlraten

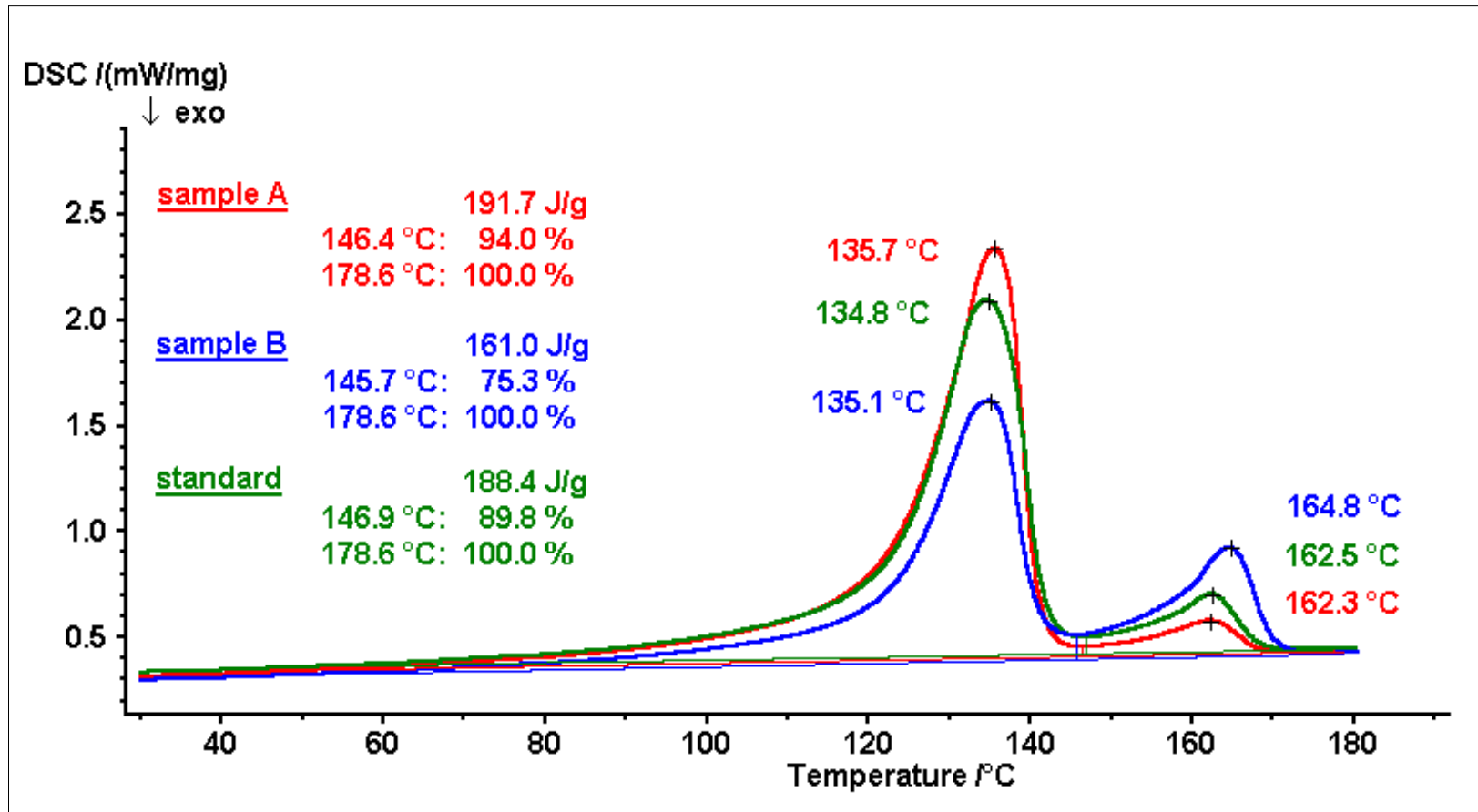
# Applikationsbeispiele DSC – Identifikation von Polymeren

## Unterschiede von PE-Typen



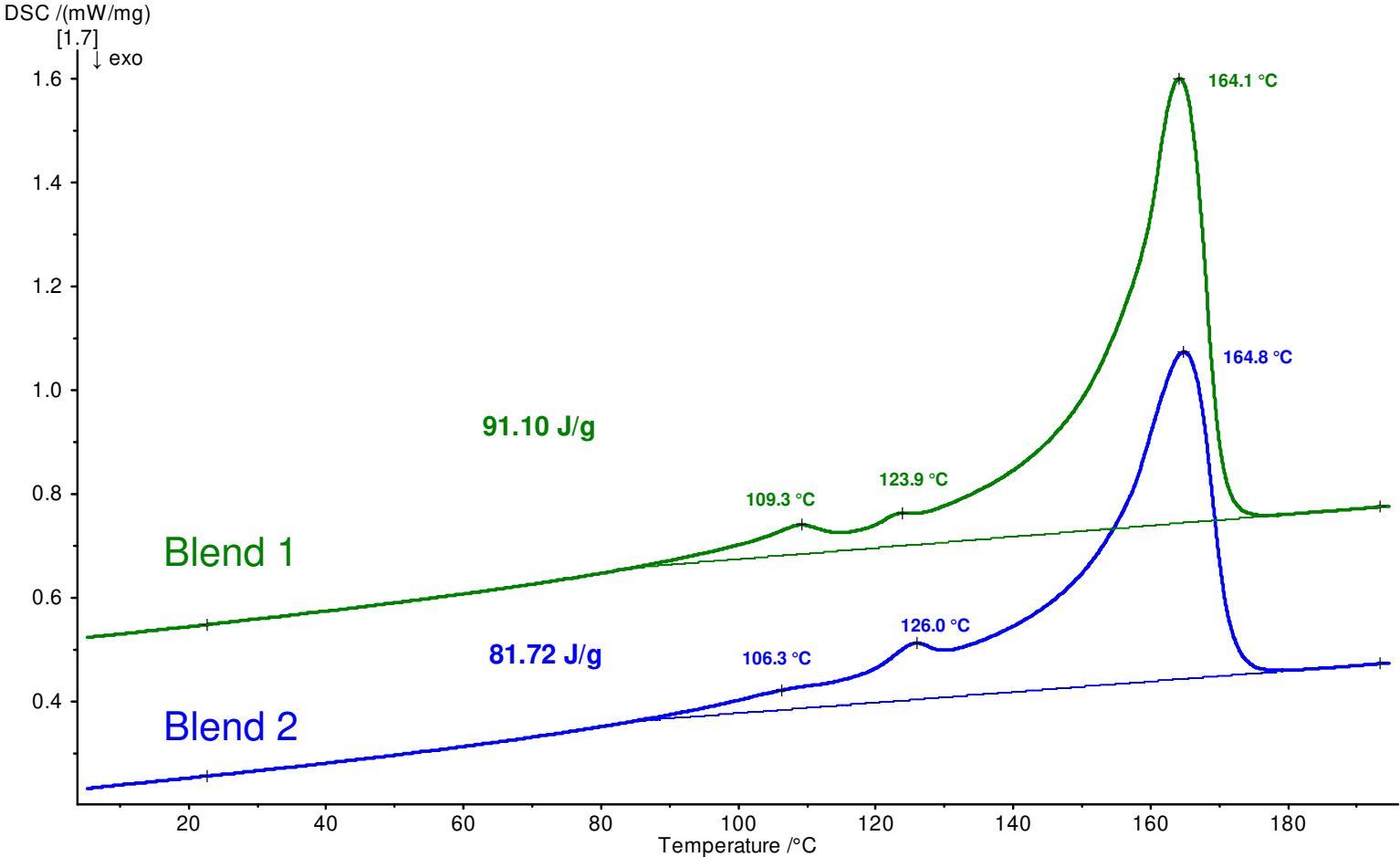
# Applikationsbeispiele DSC – Identifikation von Polymeren

## Mischungen aus PE-HD und PP



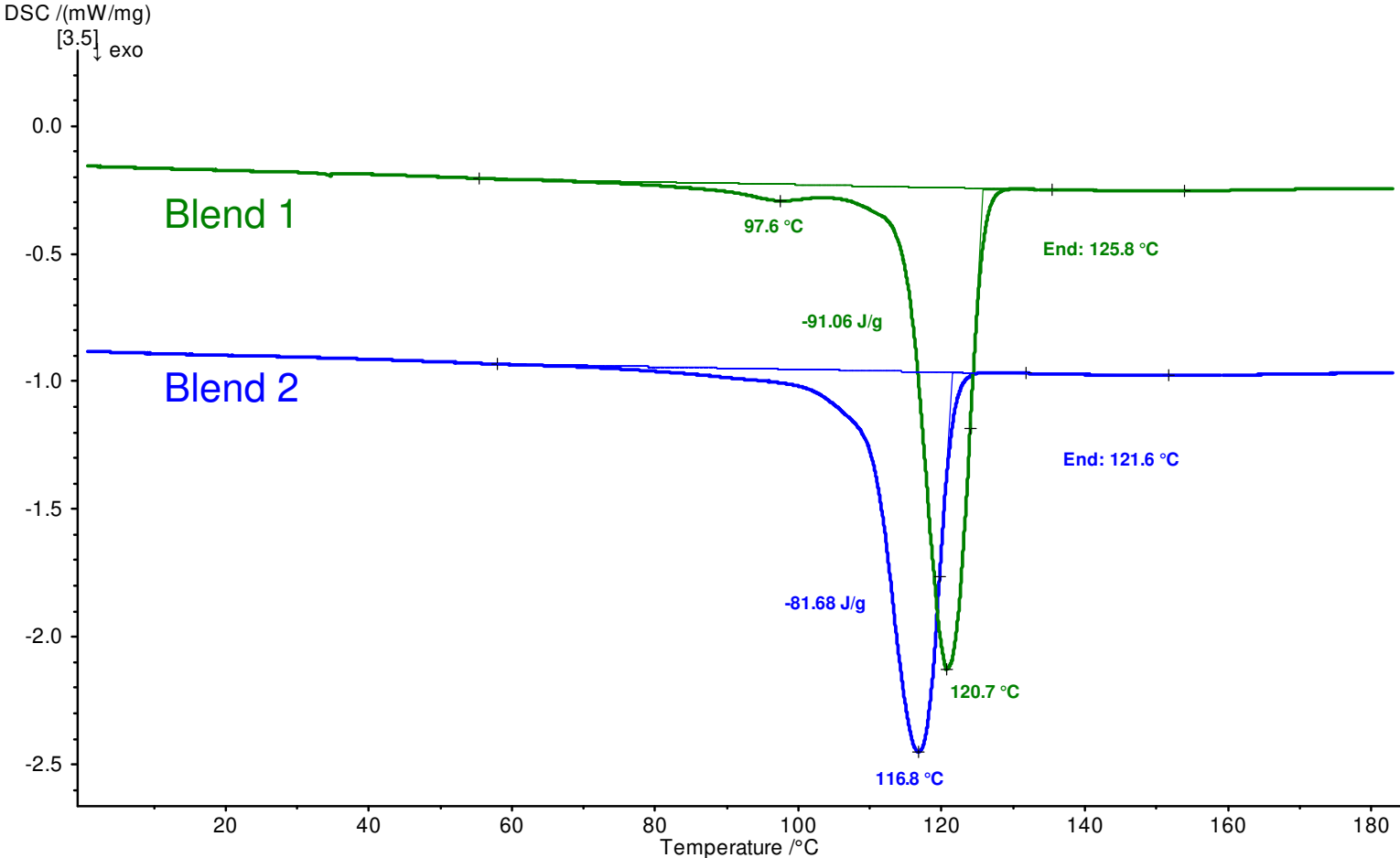
# Applikationsbeispiele DSC

DSC Messung Recycling PP+PE Blends mit identischem MFI!



# Applikationsbeispiele DSC

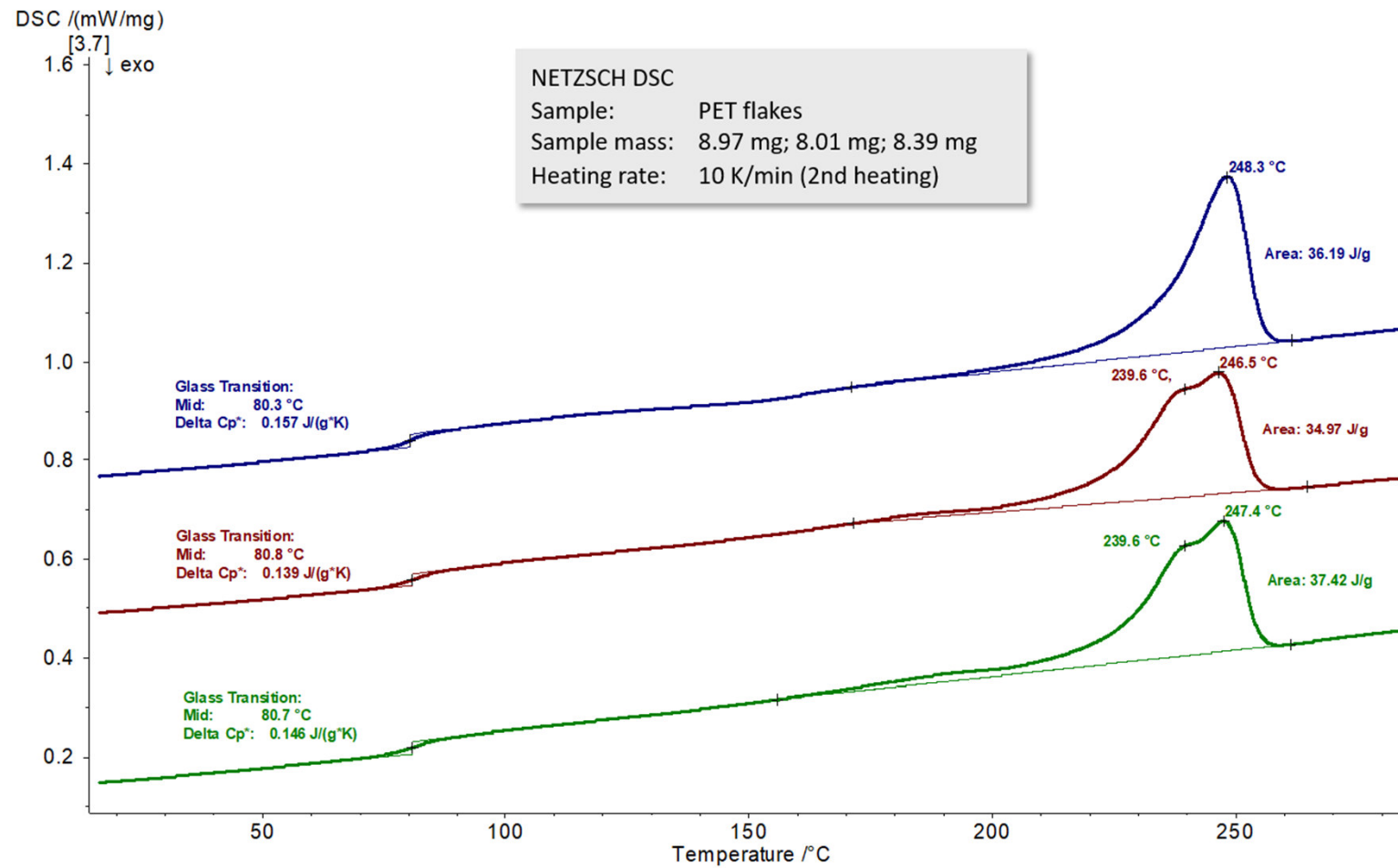
DSC Messung Recycling PP+PE Blends mit identischem MFI !





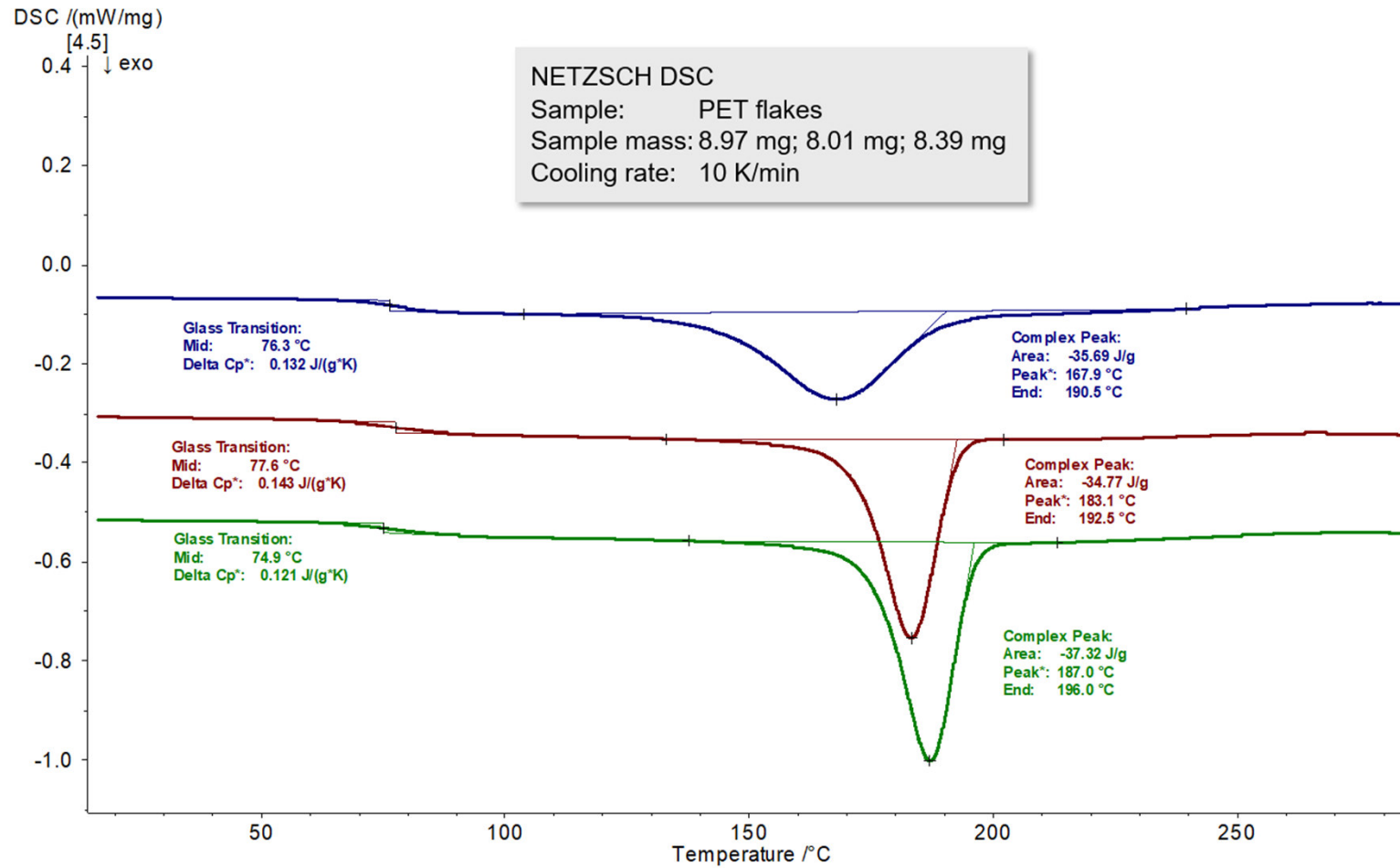
# Applikationsbeispiele DSC

## PET Recyclate – Schmelzeffekte



# Applikationsbeispiele DSC

## PET Recyclate – Schmelzeffekte

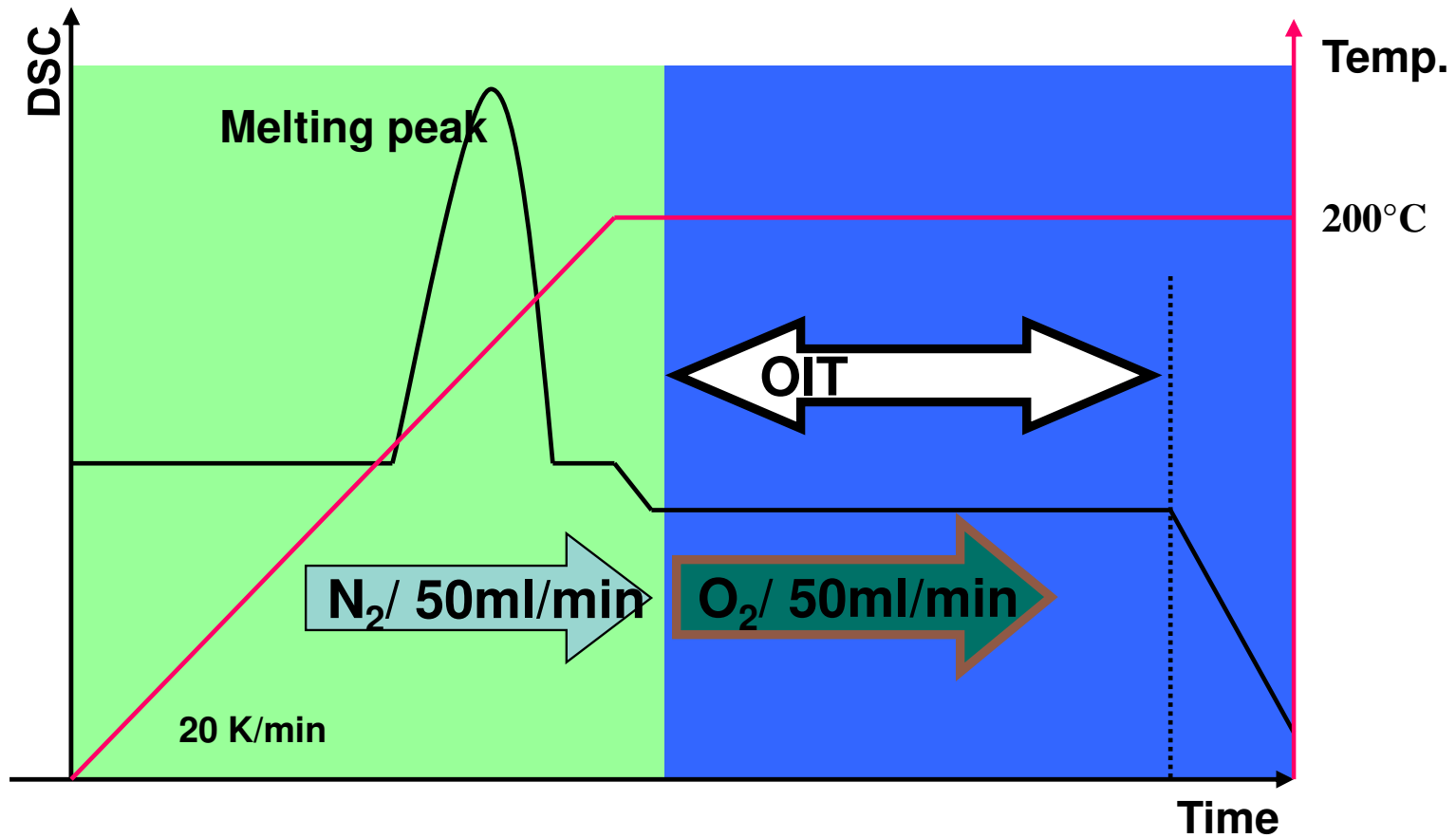




OIT – Wie stabil ist mein Polymer?

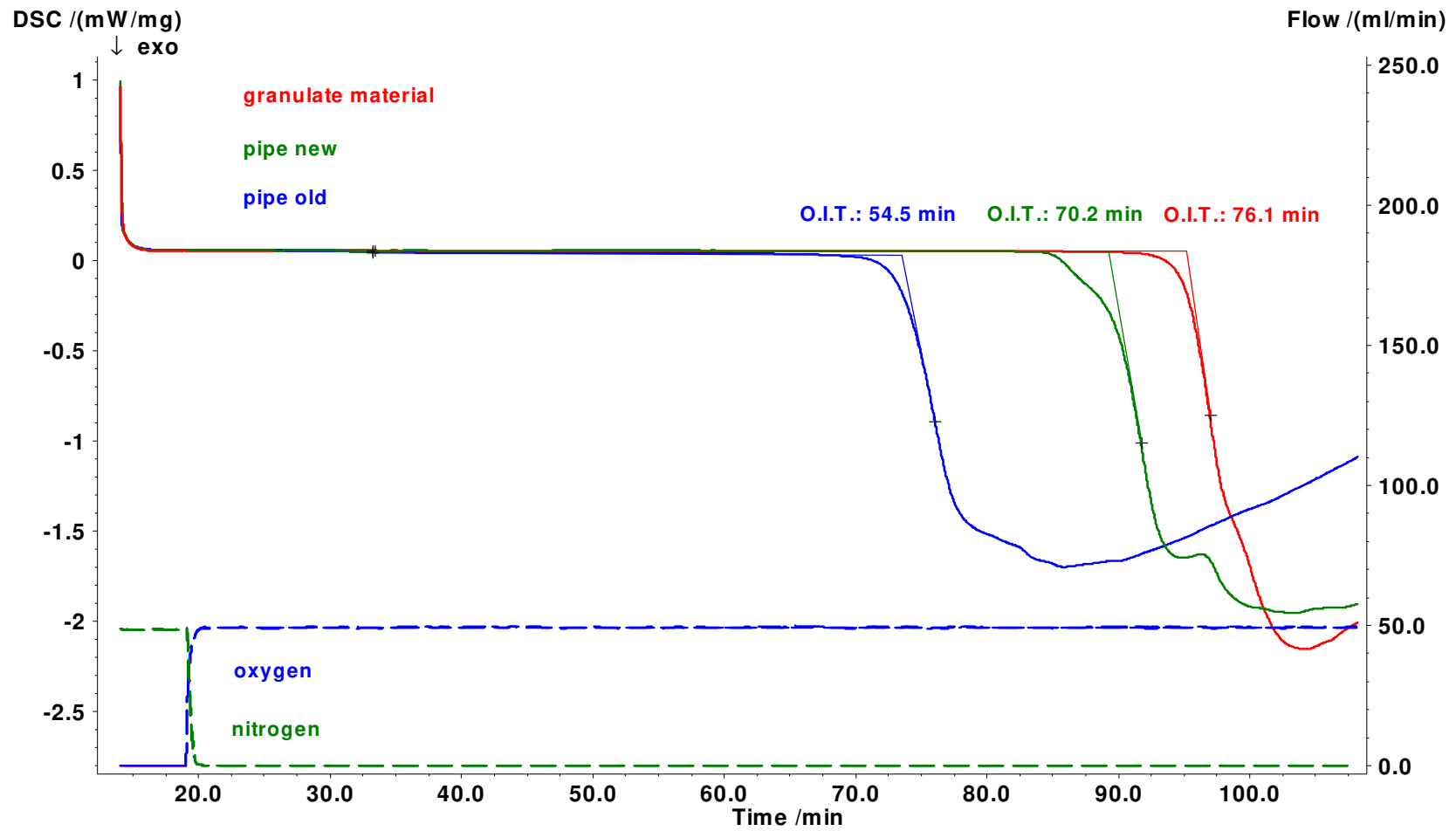
# DSC Messungen

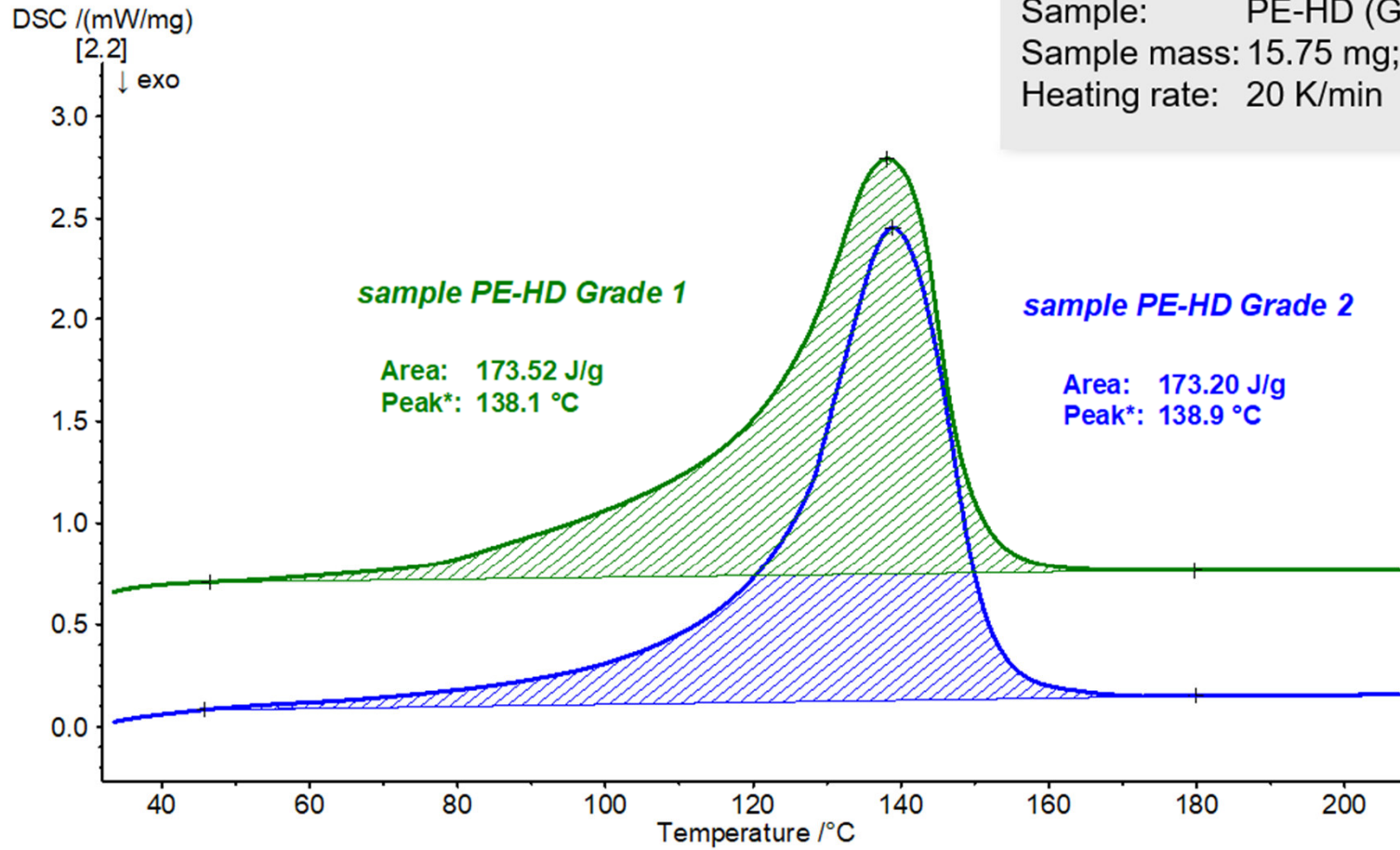
## Oxygen Induction Time - OIT Messung



# DSC Messungen

## OIT Messung

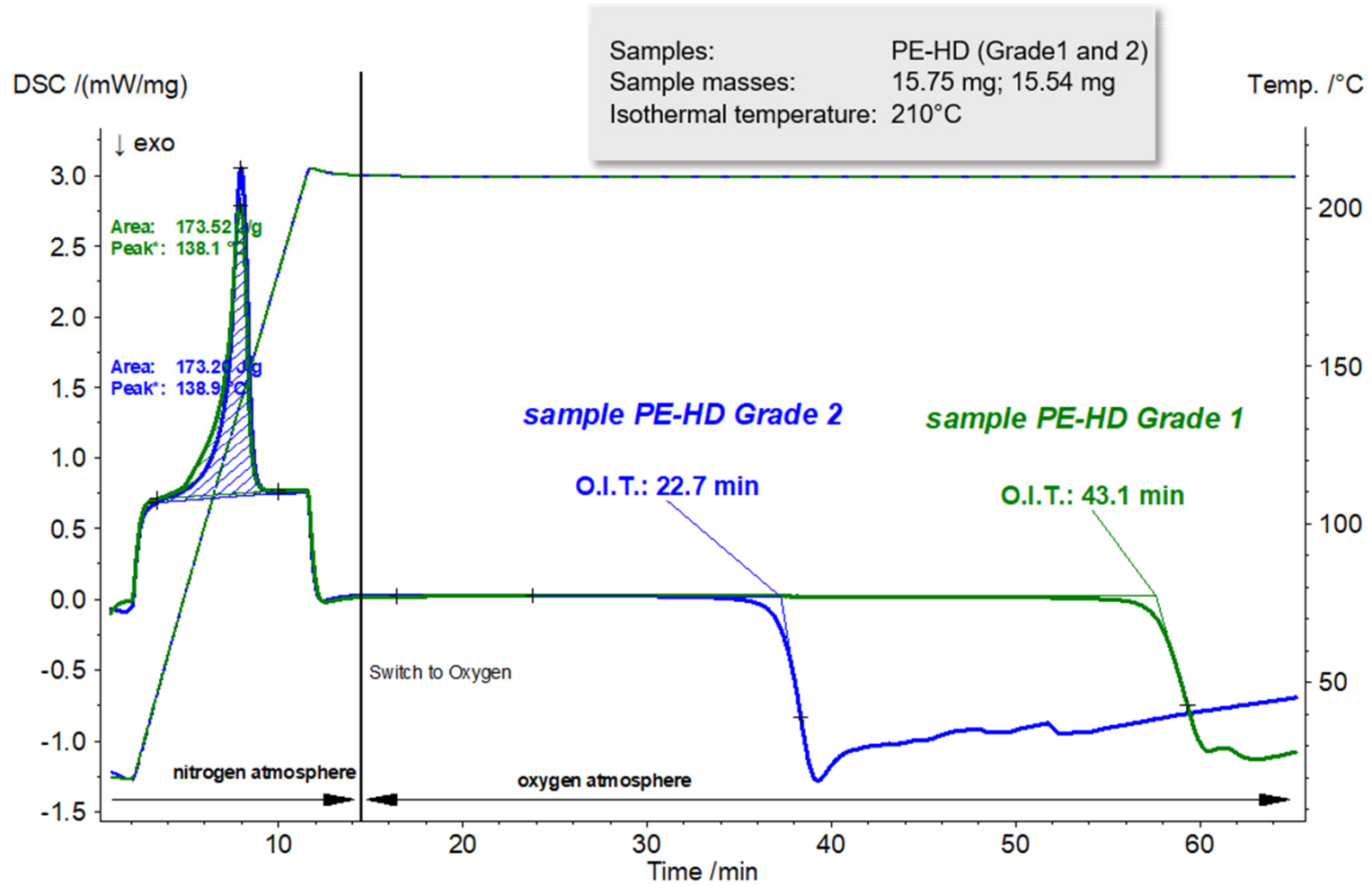




Sample: PE-HD (Grade1 and 2)  
Sample mass: 15.75 mg; 15.54 mg  
Heating rate: 20 K/min

# Applikationsbeispiele DSC

## OIT Messung



**5**

Vergleich DSC Sirius und Polyma



### DSC 3500 Sirius



- Standard für QS
- Geringer Platzbedarf
- Robustes Design

Optional

- Autoevaluation & Identify

### DSC 214 Polyma



- Polymerspezialist
- Schnell → Wahre Effekte
- Hohe Empfindlichkeit
- Robustes Design
- Großes Software Paket mit automatischer Auswertung und Datenbank inklusive

# Übersicht DSC 3500 Sirius und DSC 214 Polyma

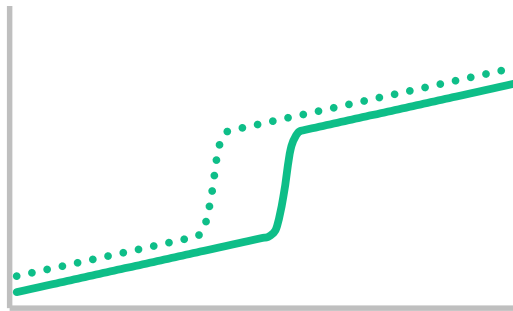


	DSC 3500 Sirius	DSC 214 Polyma
Temperaturbereich (Abkühlrate temperaturabhängig)	-170 °C bis 600 °C	-170 °C bis 600 °C
Heiz-/Kühlrate	0,001 K/min bis 100 K/min	0,001 K/min bis 500 K/min*
Messbereich	± 650 mW	± 750 mW
Sensitivität	3,8 µV/mW	3 µV/mw
Temperaturgenauigkeit (Reproduzierbarkeit)	0,05 K	0,01 K
Enthalpiegenauigkeit	< 1 % Metalle; < 2 % meisten Proben	± 0,1 % Indium; ± 0,05 % bis ± 0,2 % meisten Proben
Sensor Zeitkonstante	2,5 s	0,8 s
Kühloptionen	Luftkühlung (RT bis 600 °C)	Luftkühlung (RT bis 600 °C)
	IC40 (-40 °C bis 600 °C)	IC40 (-40 °C bis 600 °C)
	IC70 (-70 °C bis 600 °C)	IC70 (-70 °C bis 600 °C)
	LN2, automatisch geregelt (-170 °C bis 600 °C)	LN2, automatisch geregelt (-170 °C bis 600 °C)
Gasatmosphären	Inert, oxidierend, statisch und dynamisch	Inert, oxidierend, statisch und dynamisch
Gasregelung	inkl. Schalter für 3 Gase; MFC Option	inkl. Schalter für 3 Gase; MFC Option
Autosampler (ASC)	Für bis zu 20 Proben und Referenzen, Option	Für bis zu 20 Proben und Referenzen, Option
Software	Software Proteus®; einschließlich SmartMode	Software Proteus®, einschließlich SmartMode, ExpertMode, Autoevaluation, Identify etc.
Optionen/Besonderheiten	Temperaturmodulation Option	Temperaturmodulation optional
	Gasdicht, Photopolymerisation	Hohe Heiz u. Kühlratenraten (Arenaofen); Umfangreiches Softwarepaket

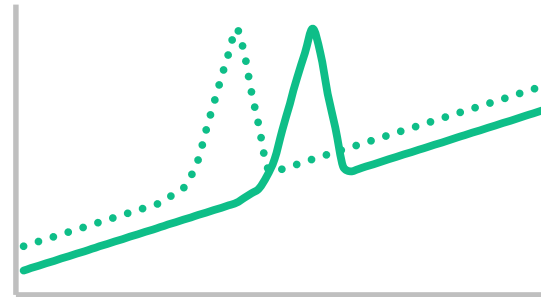
# 6 Zusammenfassung

# Zusammenfassung

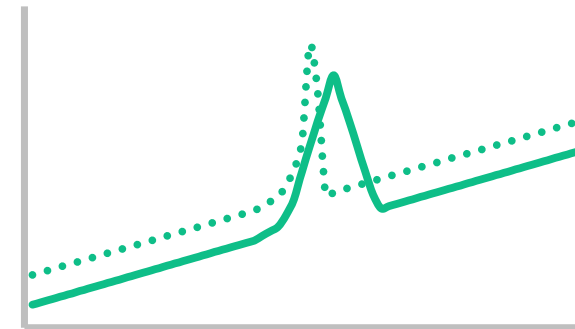
## Aussagen aus DSC Diagrammen



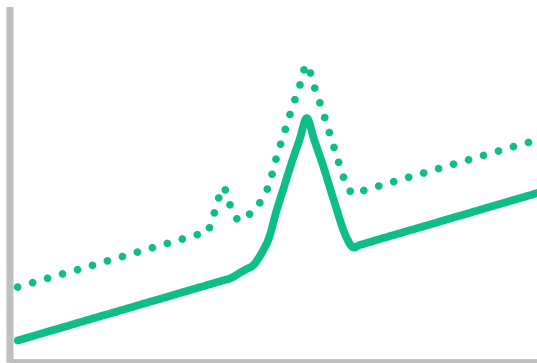
■ Tg Verschiebung



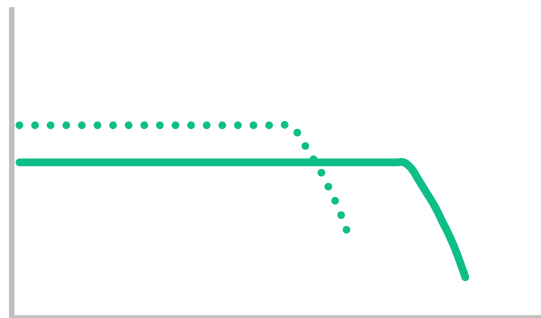
■ Schmelzverschiebung



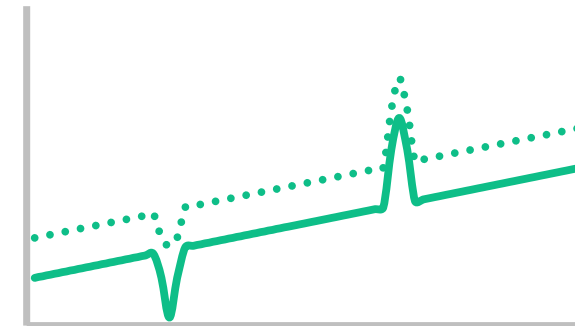
■ Molmassenänderung



■ Mischungen  
/Verunreinigungen



■ OIT - Stabilitätsuntersuchung



■ Thermische Vorgeschichte

1. Identifizierung von Additiven, Verunreinigungen und Zusatzstoffen
    - Einflüsse auf das Schmelz und Kristallisationsverhalten
    - Identifizierung von Verunreinigung
    - Bestimmung von zulässigen oder unzulässigen Beimischung bei der Chargenkontrolle
  2. Untersuchung von Prozessabhängigen Veränderungen
    - Thermische Degradation
    - Thermische Vorgeschichte von Polymeren
  3. Untersuchung von Alterungsprozessen
    - Thermische Alterung, z.B. bei Thermisch belasteten Bauteile im Motorraum
    - Chemische Alterung, z.B. durch Medienangriff
  4. Stabilitätsuntersuchungen unter Sauerstoffzufuhr (OIT)
    - Normprüfungen z.B. zur Untersuchung von Stabilisatoren
-

Auf NETZSCH kann man sich verlassen.

**NETZSCH**

Proven Excellence.

**Jürgen Zöller**

Vertriebsingenieur

Technischer Vertrieb  
Büro Seligenstadt

Tel: +49 (6182) 820 844  
Mobil: + 49 (172) 8671419

**NETZSCH Gerätebau GmbH**

Wittelsbacherstrasse 42  
95100 Selb  
Germany

Tel: +49 9287 881-0  
Fax: +49 9287 881-505