

Fraunhofer LBF, Darmstadt
AK Polymeranalytik
22.03.2019
Dipl.-Ing. Peter Bamfas



its-DSC
DSC 1

METTLER

TOLEDO

Hochgeschwindigkeits-DSC METTLER Toledo Flash DSC 1

08. Tagung des
AK Polymeranalytik
am 19.09.2013 in Darmstadt
Dipl.-Chem. Ing. Peter Bamfaste



METTLER TOLEDO



Fraunhofer LBF, Darmstadt
AK Polymeranalytik
22.03.2019
Dipl.-Ing. Peter Bamfaste



Hochgeschwindigkeits-DSC

METTLER Toledo Flash DSC 2+

METTLER TOLEDO

Fraunhofer LBF, Darmstadt
AK Polymeranalytik
22.03.2019
Dipl.-Ing. Peter Bamfaste



Hochgeschwindigkeits-DSC METTLER Toledo Flash DSC 2+

METTLER TOLEDO



Agenda



- 1 Einleitung
- 2 Flash DSC Grundlagen
- 3 Neuheit Flash DSC 2+
- 4 Anwendungsbeispiele
- 5 Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes
- 6 Betrachtungen zur Kurzzeitstabilität von Polymeren

METTLER TOLEDO

Unsere Gruppe



METTLER TOLEDO ist ein weltweit tätiger Hersteller und Verkäufer von Präzisionsinstrumenten für Laboratorien, die Fertigung sowie den Lebensmittelhandel.

- **Weltweite Präsenz**
 - **Marktorganisationen in 40 Ländern**
 - **Verkauf in über 140 Länder**
- **ca. 16.000 Mitarbeiter**
- **Umsatz in 2018
ca. 2,94 Milliarden USD**

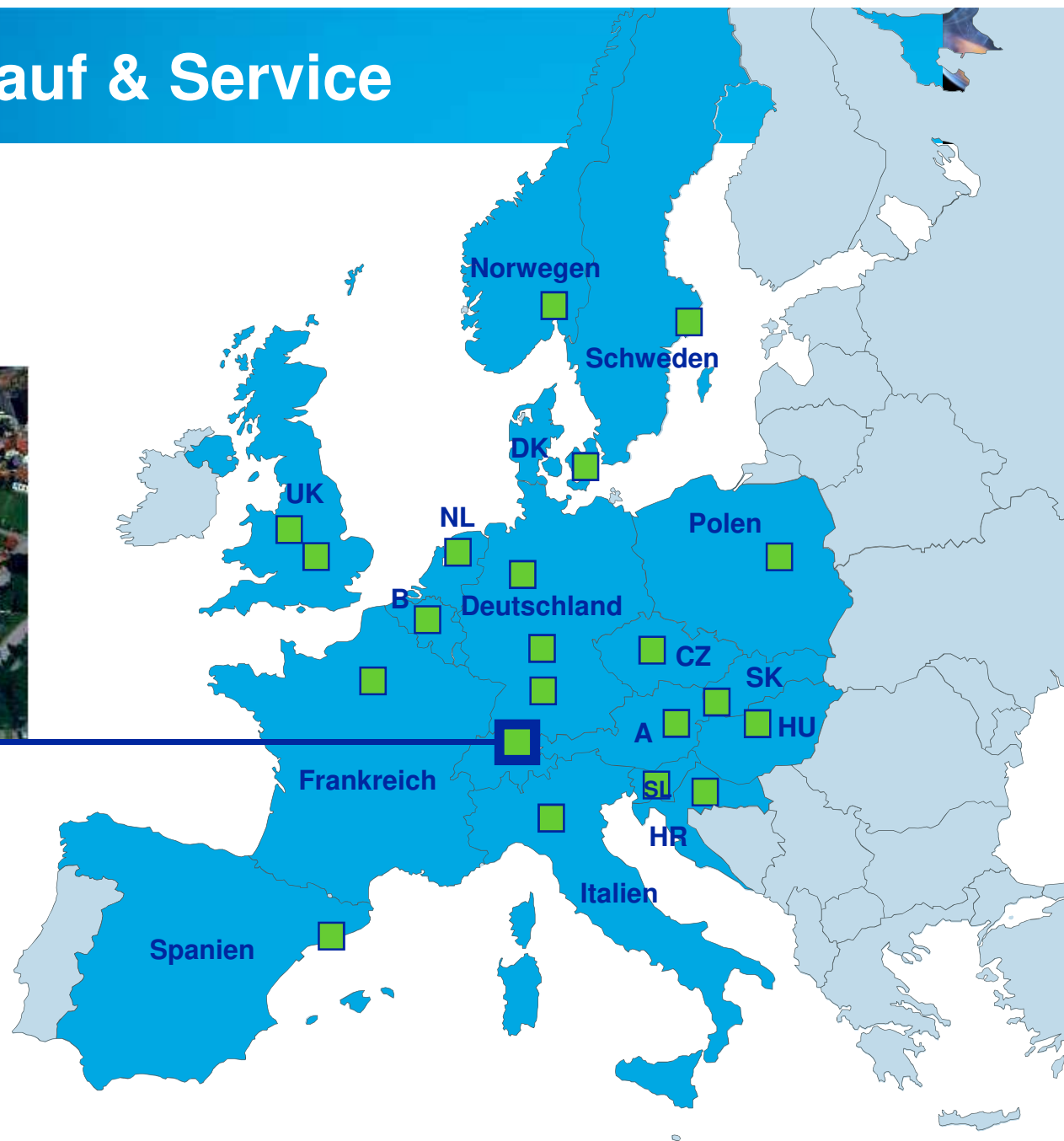
METTLER TOLEDO



Europa – Verkauf & Service



Hauptsitz Greifensee



METTLER TOLEDO

Verkauf & Service – Deutschland



Giesen / Gießen / Albstadt



METTLER TOLEDO

Industrie und Prozessanalyse



Industrie
Lösungen

Anlieferung



Prozessanalyse



Industrielles
Wägen



Endkontrolle



Logistik



METTLER TOLEDO



Retail (Handel)



Handel
Lösungen

Verpackung



Lagerung



Vorverpackung



Theke



Selbst
bedienung



Checkout



METTLER TOLEDO

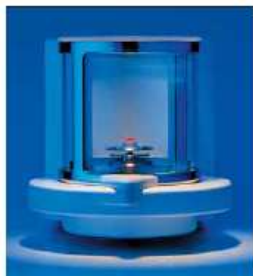


Labor



Labor Lösungen

Wäge lösungen



Labor- waagen



Pipetten



Analytische Chemie



Thermische Analyse



Automated Chemistry



METTLER TOLEDO



Labor



Labor
Lösungen



Hotstage HS 82 / HS 84



TGA/DSC 3+ & TGA 2



TMA 2

Thermische
Analyse



DSC 3 / DSC 3+



Flash DSC 2+



DMA/SDTA 1+

METTLER TOLEDO

Agenda



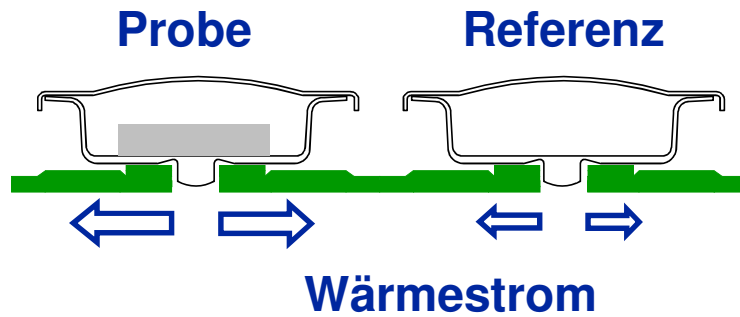
- 1** Einleitung
- 2** Flash DSC Grundlagen
- 3** Neuheit Flash DSC 2+
- 4** Anwendungsbeispiele
- 5** Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes
- 6** Betrachtungen zur Kurzzeitstabilität von Polymeren

METTLER TOLEDO

Konventionelle DSC



DSC Messprinzip



Typische Experimentbedingungen

Probeneinwaage

1 ... 20mg

Probenpräparation:

Tiegel

Heizrate:

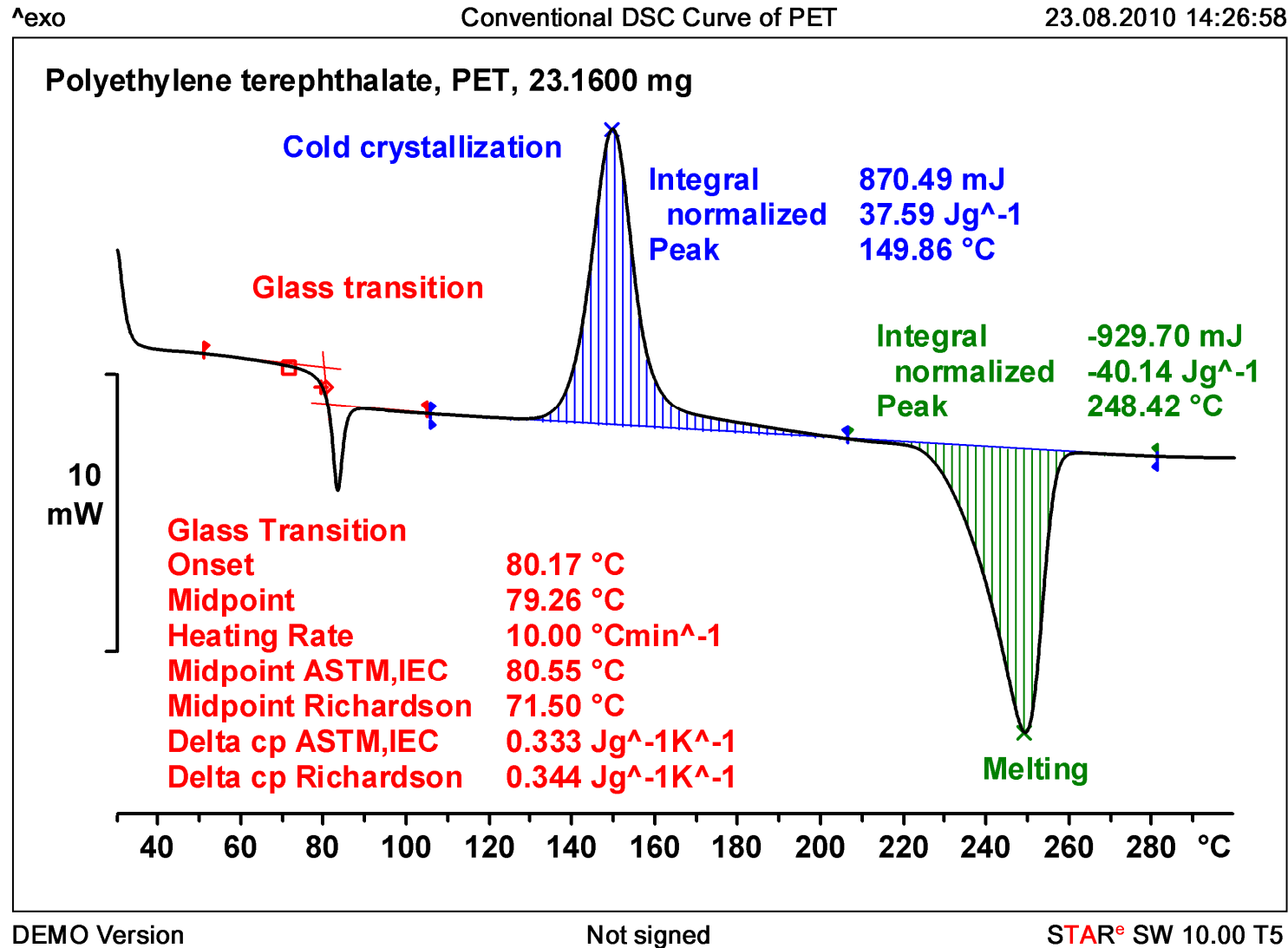
0.1-200 K/min



METTLER TOLEDO

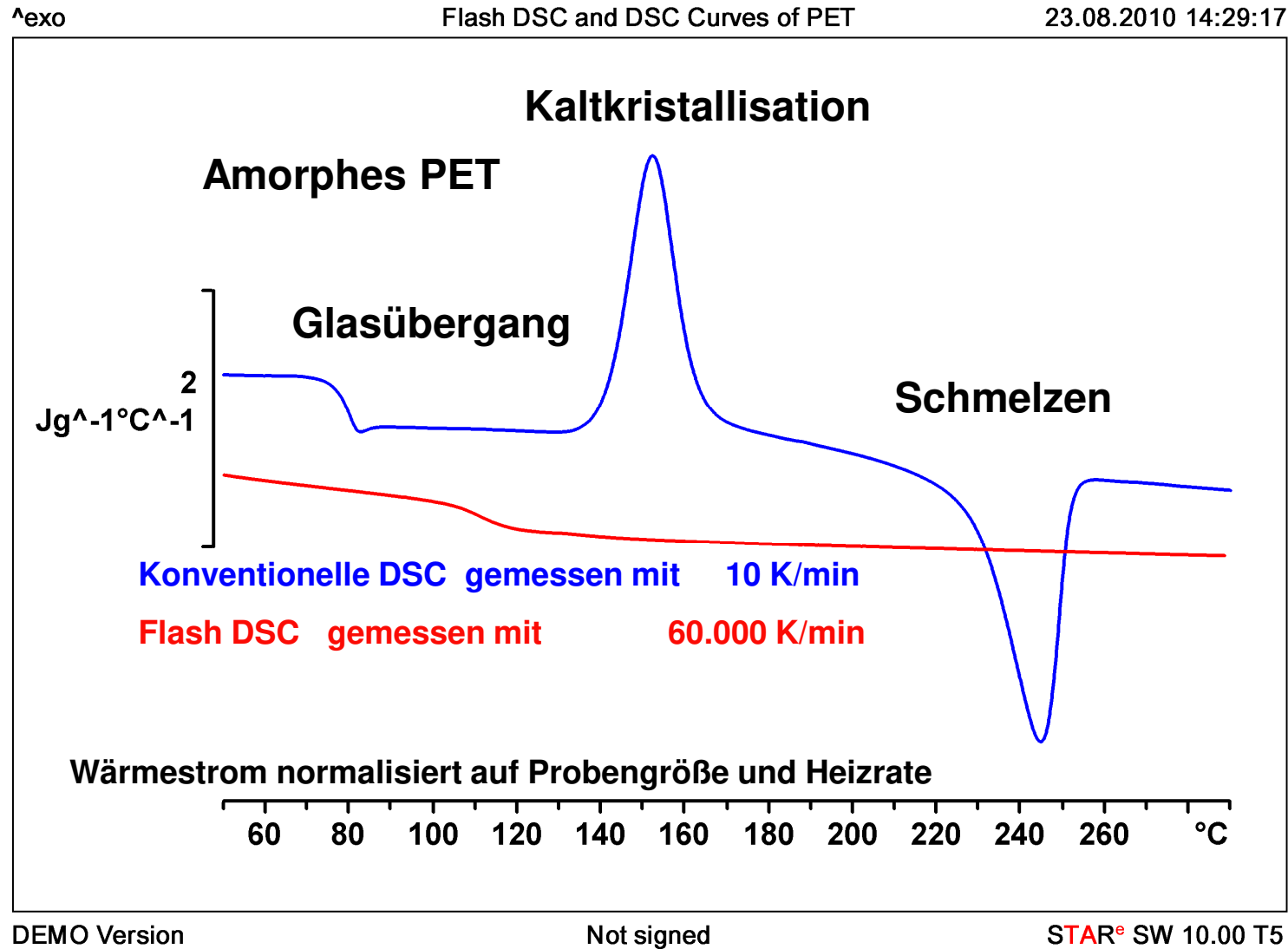


DSC Kurve von PET



METTLER TOLEDO

Reorganisation während der Messung



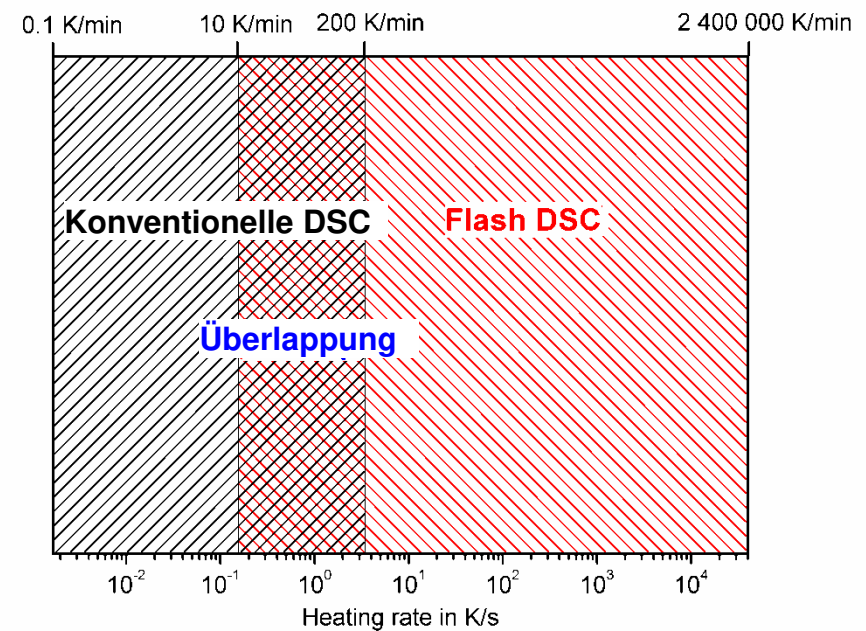
Flash DSC 1



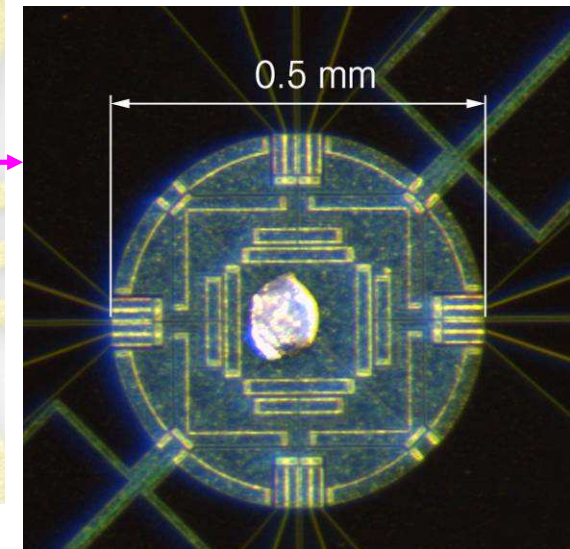
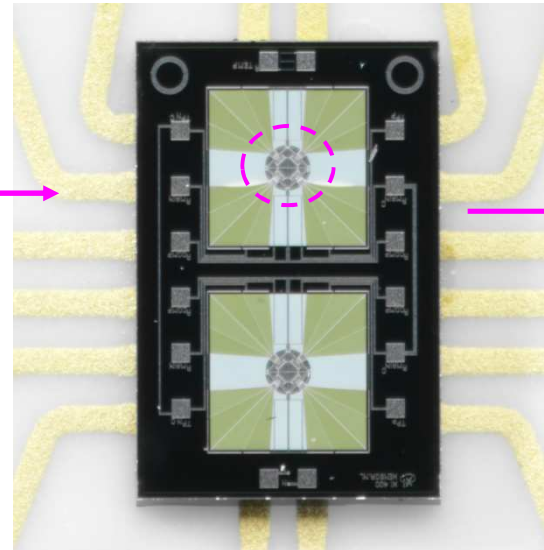
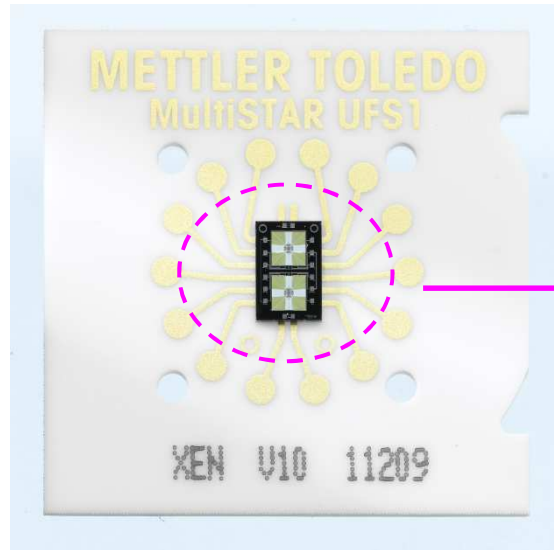
METTLER TOLEDO

Konventionelle DSC und Flash DSC 1 decken einen Heizratenbereich von 7 Dekaden ab.

- Heizraten bis 40.000 K/s
- Kühlraten bis 4.000 K/s
- Heizratenüberlappung mit DSC
- Messbereich -95 °C ... 450 °C



Flash DSC 1: Der Chip Sensor UFS 1



Die Probenmessfläche:

- ➔ Durchmesser: 0,5 mm
- ➔ Aluminium beschichtet um eine homogene Temperaturverteilung zu gewährleisten
- ➔ 8 Thermoelemente messen die Temperatur auf jeder Seite

Agenda



- 1** Einleitung
- 2** Flash DSC Grundlagen
- 3** Neuheit Flash DSC 2+
- 4** Anwendungsbeispiele
- 5** Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes
- 6** Betrachtungen zur Kurzzeitstabilität von Polymeren

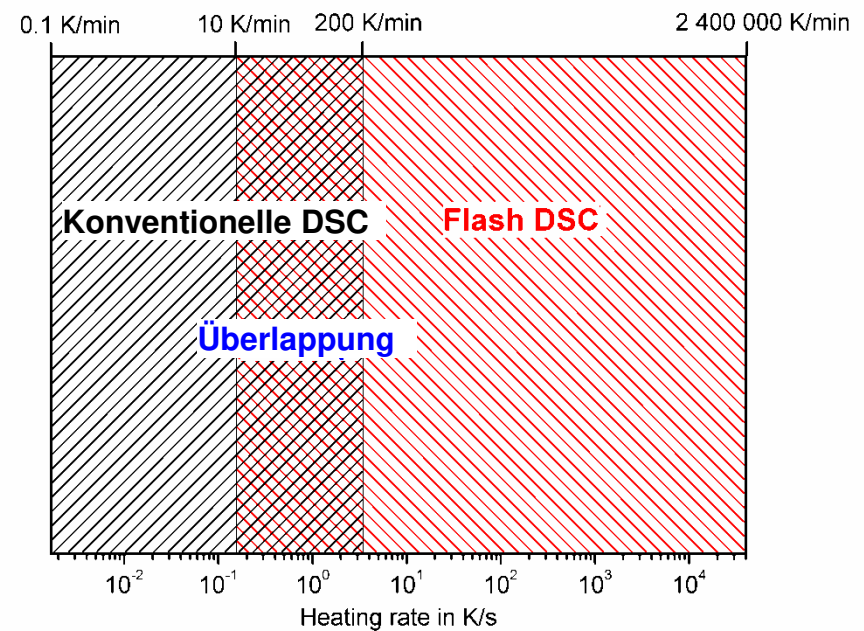
Flash DSC 1



METTLER TOLEDO

Konventionelle DSC und Flash DSC 1 decken einen Heizratenbereich von 7 Dekaden ab.

- Heizraten bis 40.000 K/s
- Kühlraten bis 4.000 K/s
- Heizratenüberlappung mit DSC
- Messbereich -95 °C ... 520 °C



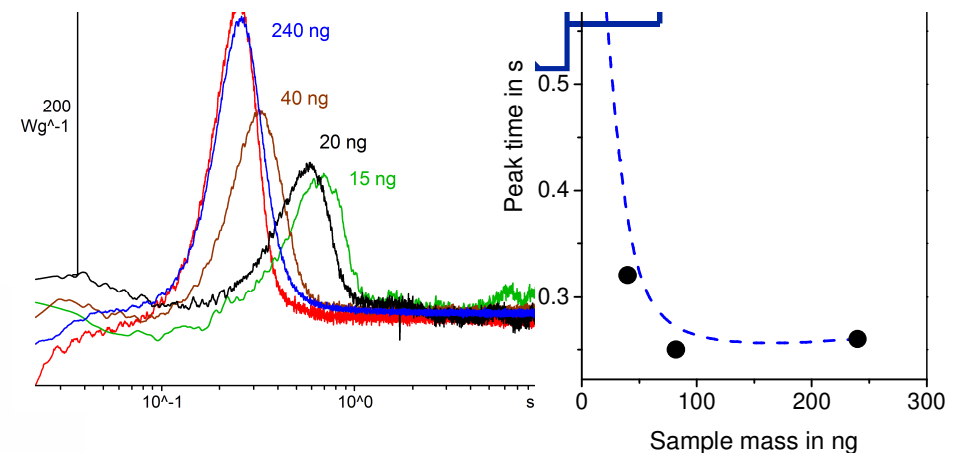
Flash DSC 1



METTLER TOLEDO

Konventionelle DSC und Flash DSC 1 decken einen Heizratenbereich von 7 Dekaden ab.

- Heizraten bis 40.000 K/s
- Kühlraten bis 10.000 K/s (0°C–200°C)
- Heizratenüberlappung mit DSC
- Messbereich -95 °C ... 520 °C
- 200 ppm O₂
- Kritische Probengröße:
5 ng (PP, PE), 100 ng (übrige Polymere),
1 µg (Au-basierte BMG)
- Probendicke: 10 µm (org. Materialien)



Flash DSC 2+



METTLER TO

Flash DSC 2+

Sensor UFS1: -95 °C .. 520 °C

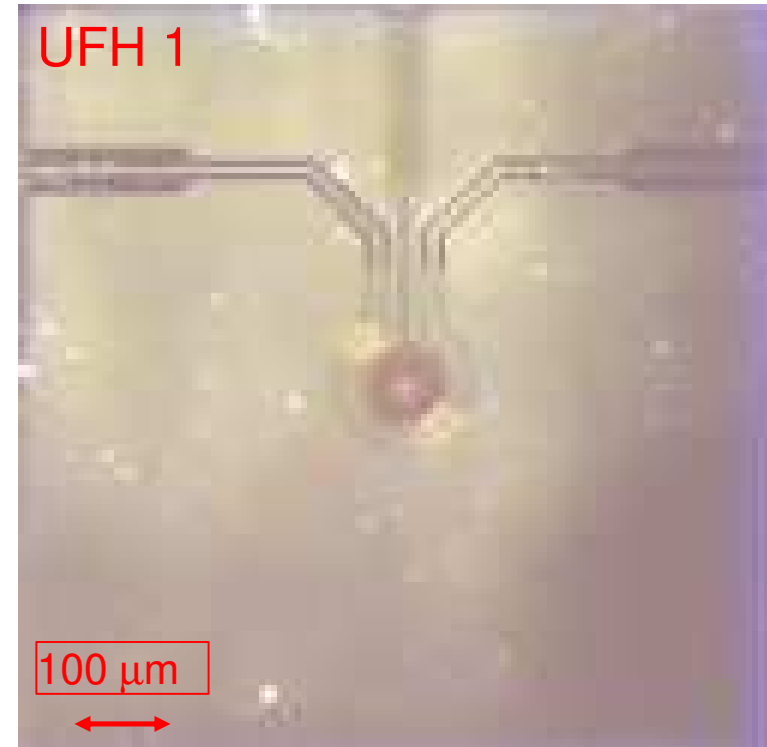
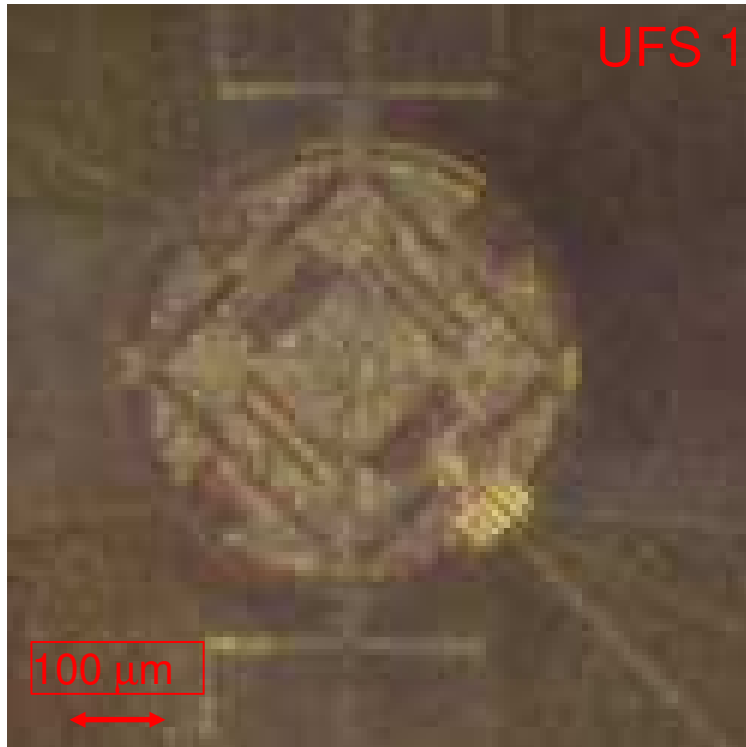
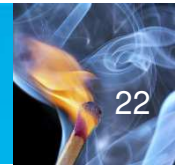
- Typische Heizraten: 0.1 .. 20,000 K/s
- Typische Kühlraten: 0.1 .. 4,000 K/s

Sensor UFH1: -95 °C..1000 °C

- Typische Heizraten: 0.1 .. 60,000 K/s
- Typische Kühlraten: 0.1 .. 40,000 K/s



Flash DSC 2+ - UFH 1 sensor



METTLER TOLEDO

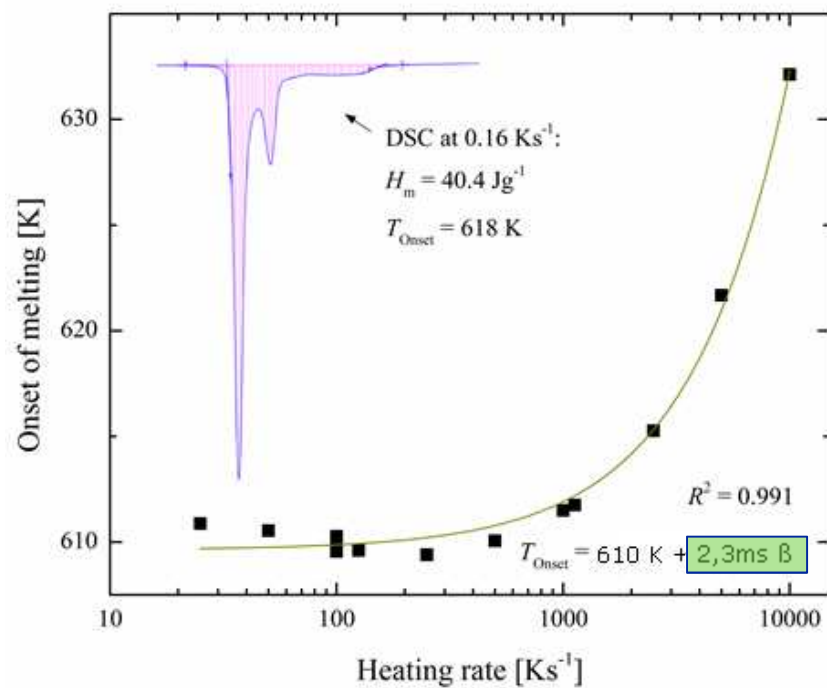
- Kleinerer Probenbereich
- Dünnere Membran
- Membranmaterial:
Gold anstelle von Aluminum

- maximale Temperatur ca. 1000 °C
- Gesteigerte Heiz- und Kühlraten
- Sensor UFH 1 nicht kompatibel mit der Flash DSC1

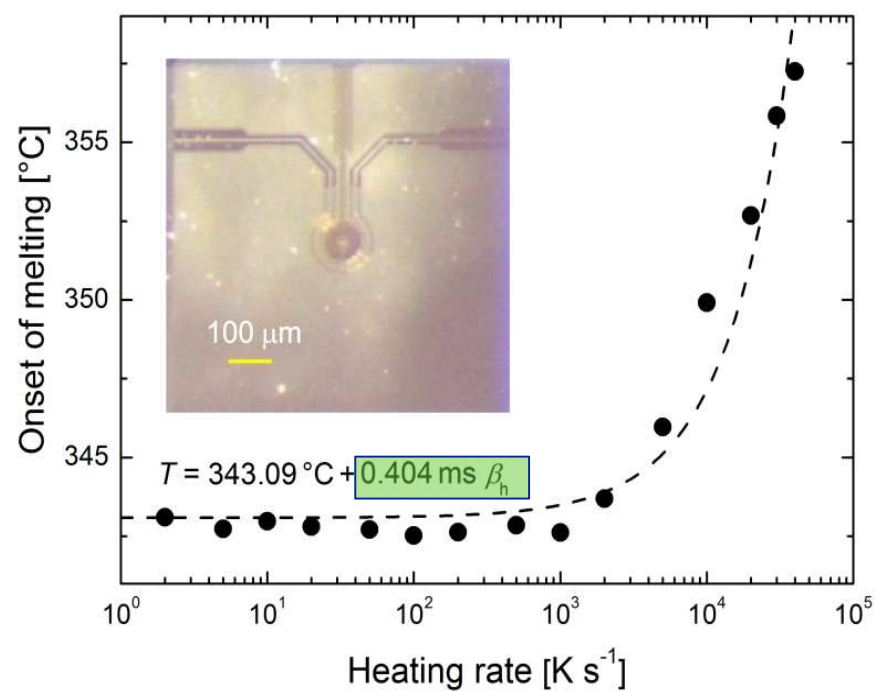
Thermal lag (Au-based BMG)

23

UFS 1



UHF 1



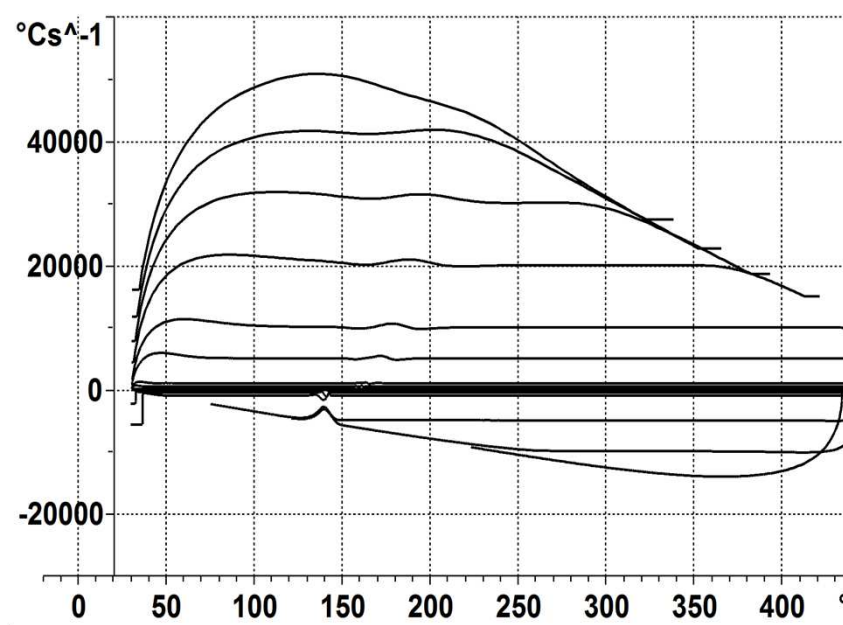
Flash DSC Sensoren für Flash DSC 2+



- Messungen bis 1000 °C möglich
- Anwendbarkeit hoher Heizraten über größeren Temperaturbereich

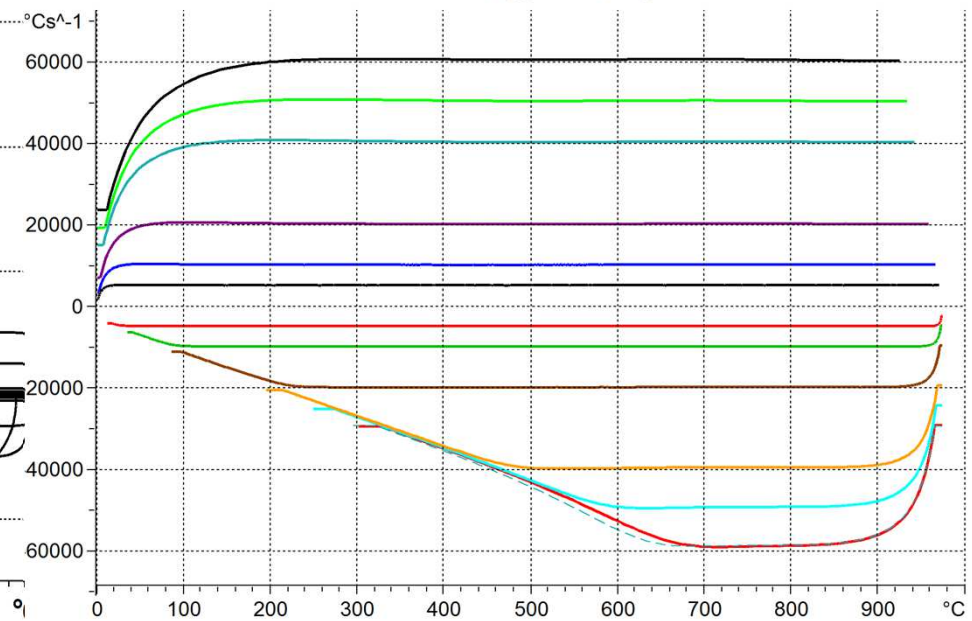
UFS1

$T_{ss}=25^{\circ}\text{C}$



UFH1

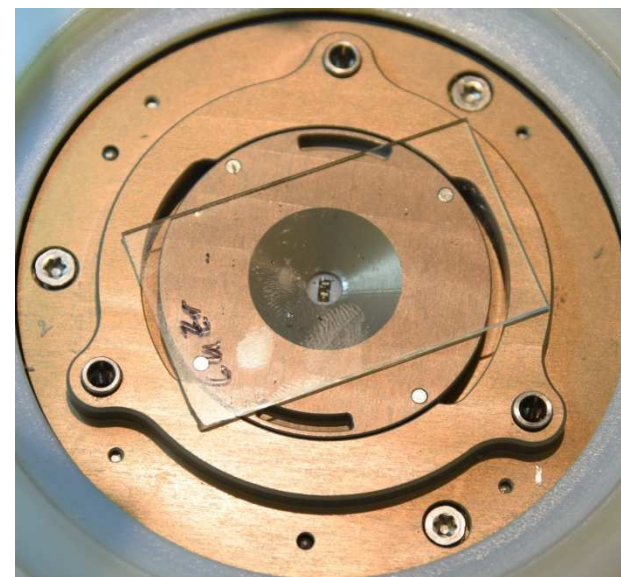
$T_{ss} = -30^{\circ}\text{C}$



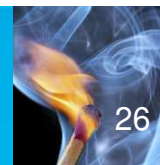
Flash DSC 2+ unter Normalbedingungen



METTLER TOLEDO



Flash DSC 2+ mit geschlossener Messzelle



60 ml/min N₂ or Ar
nach 20 Minuten
< 50 ppm O₂

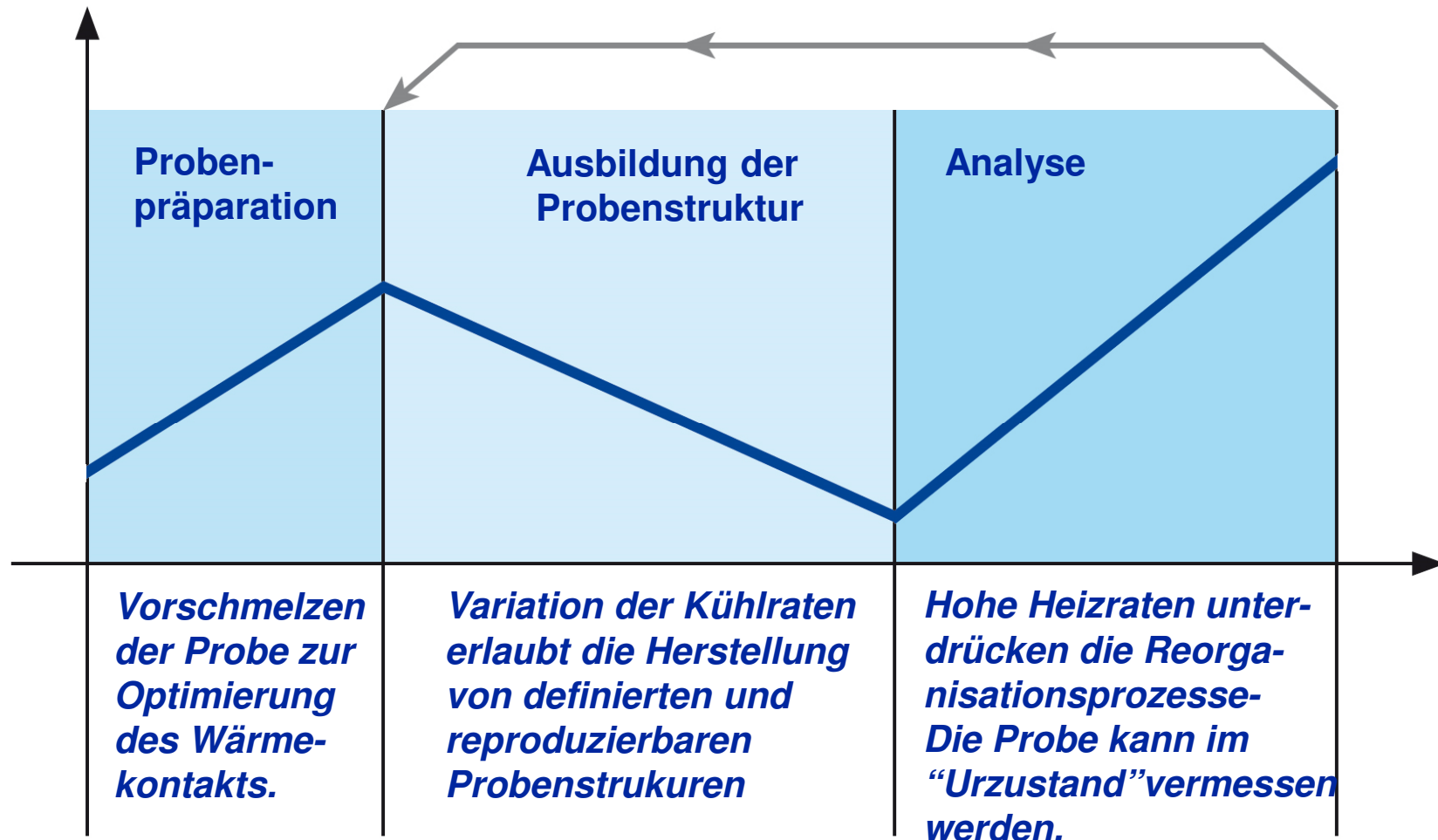
Agenda



- 1** Einleitung
- 2** Flash DSC Grundlagen
- 3** Neuheit Flash DSC 2+
- 4** Anwendungsbeispiele
- 5** Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes
- 6** Betrachtungen zur Kurzzeitstabilität von Polymeren

METTLER TOLEDO

Flash DSC : typisches Messprogramm

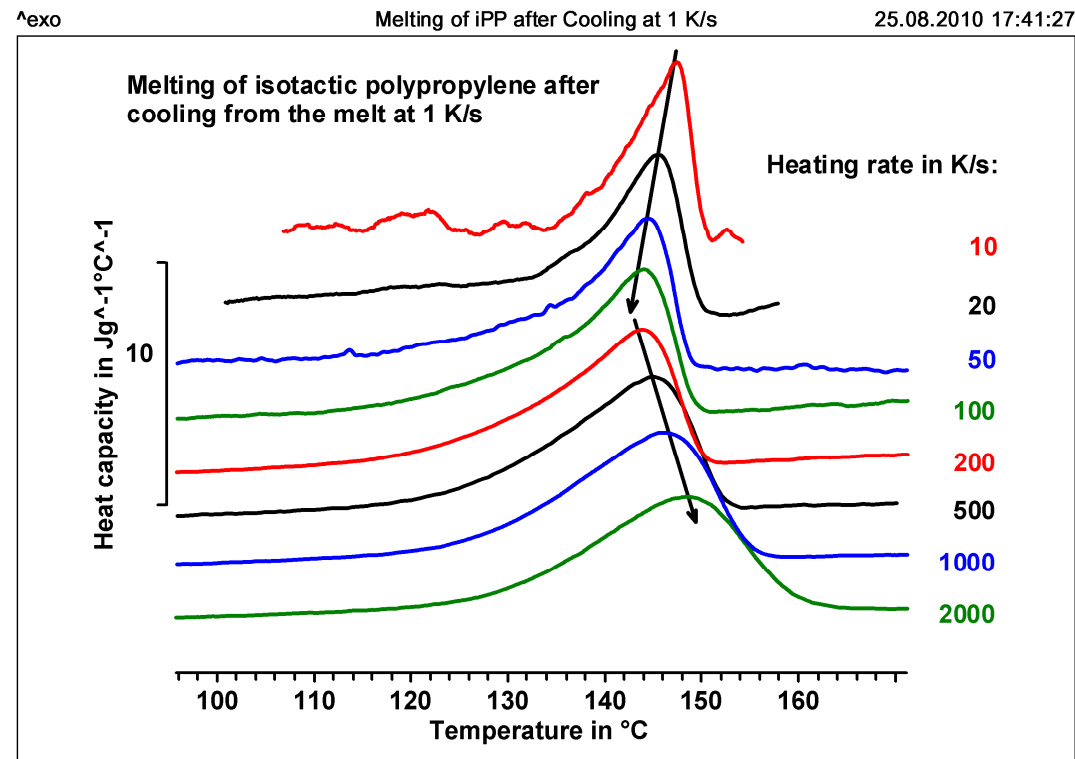


Flash DSC: Einfluss der Heizrate



Reorganisation während des Aufheizens :

- ➔ Schmelzen von metastabilen Kristalliten unter Ausbildung von stabileren Kristallen



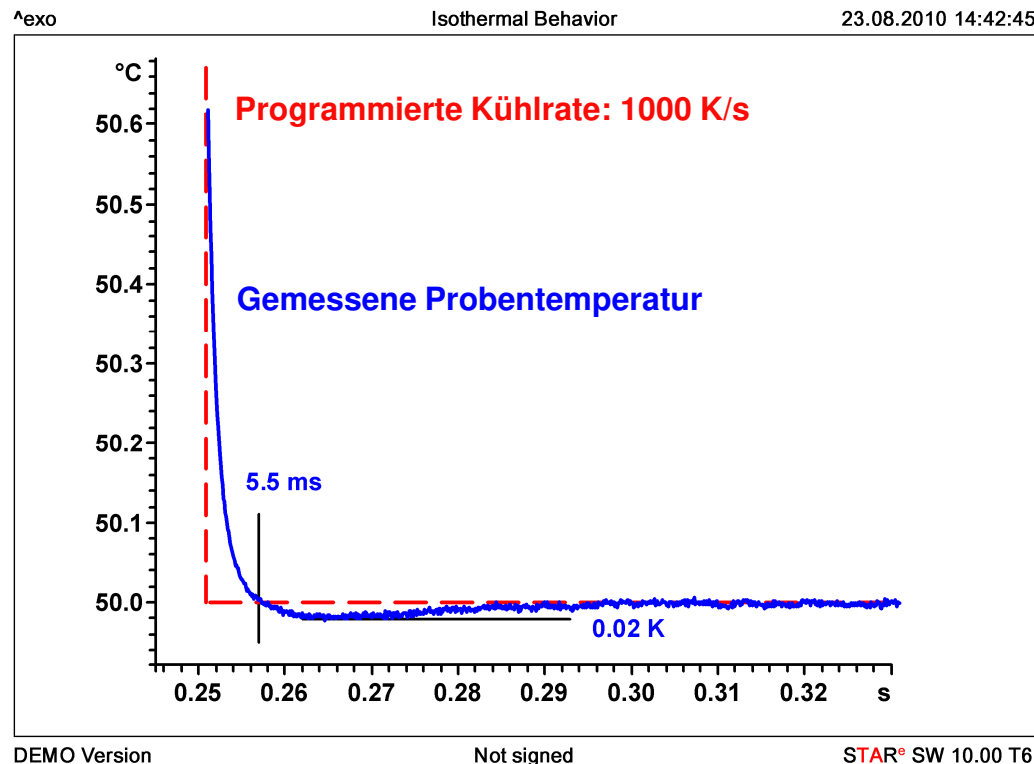
Kinetische Prozesse sind oft der entscheidende Faktor für Reorganisation und sind somit zeitabhängig.

Über einen großen variablen Heizratenbereich der FDSC kann die Reorganisation beeinflusst werden.

Flash DSC: Isotherme Experimente

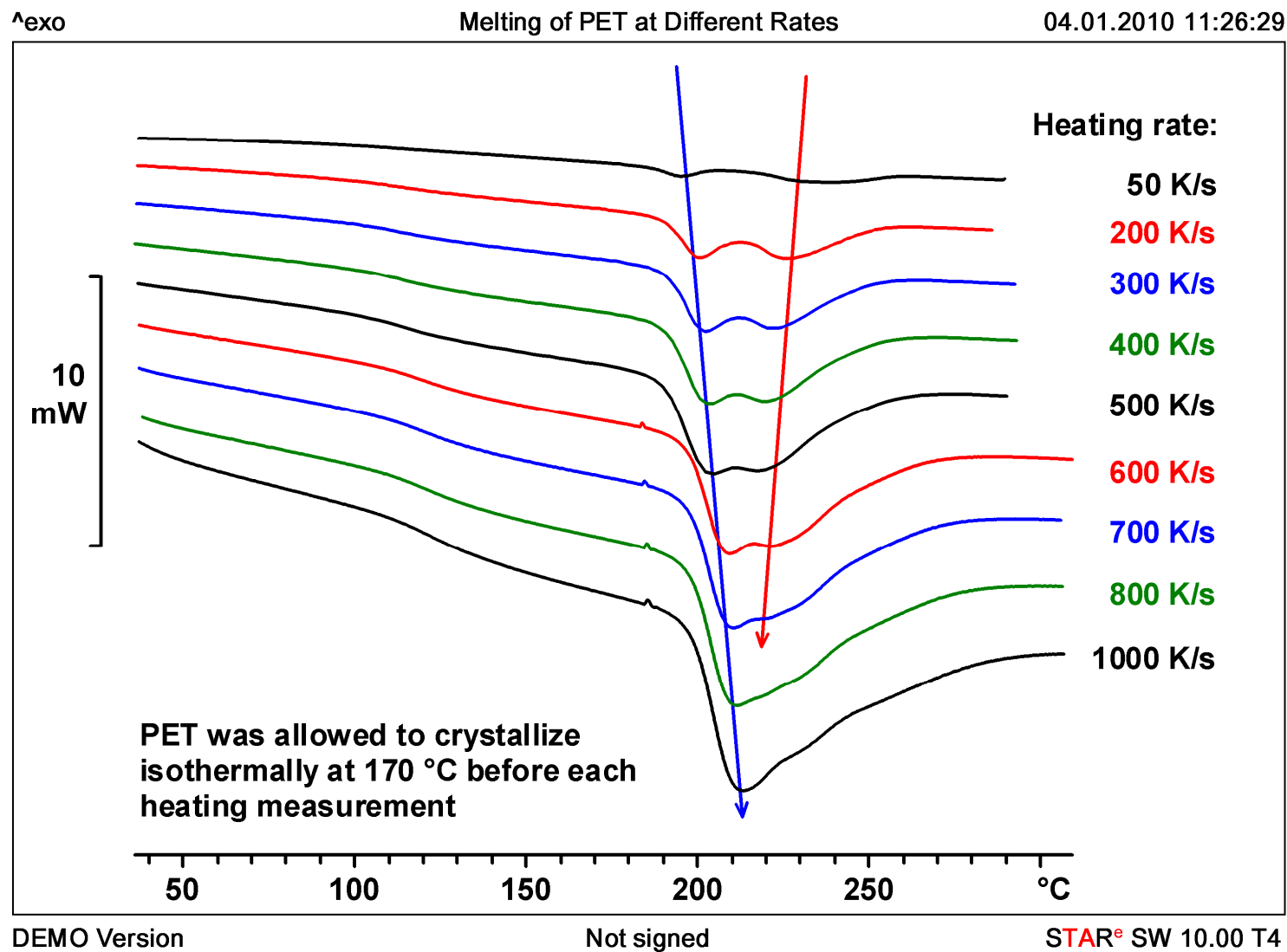


Isotherme Messungen ermöglichen die Gewinnung detaillierter Information zur Kinetik von schnellen Übergängen und Reaktionen innerhalb von wenigen Sekunden.

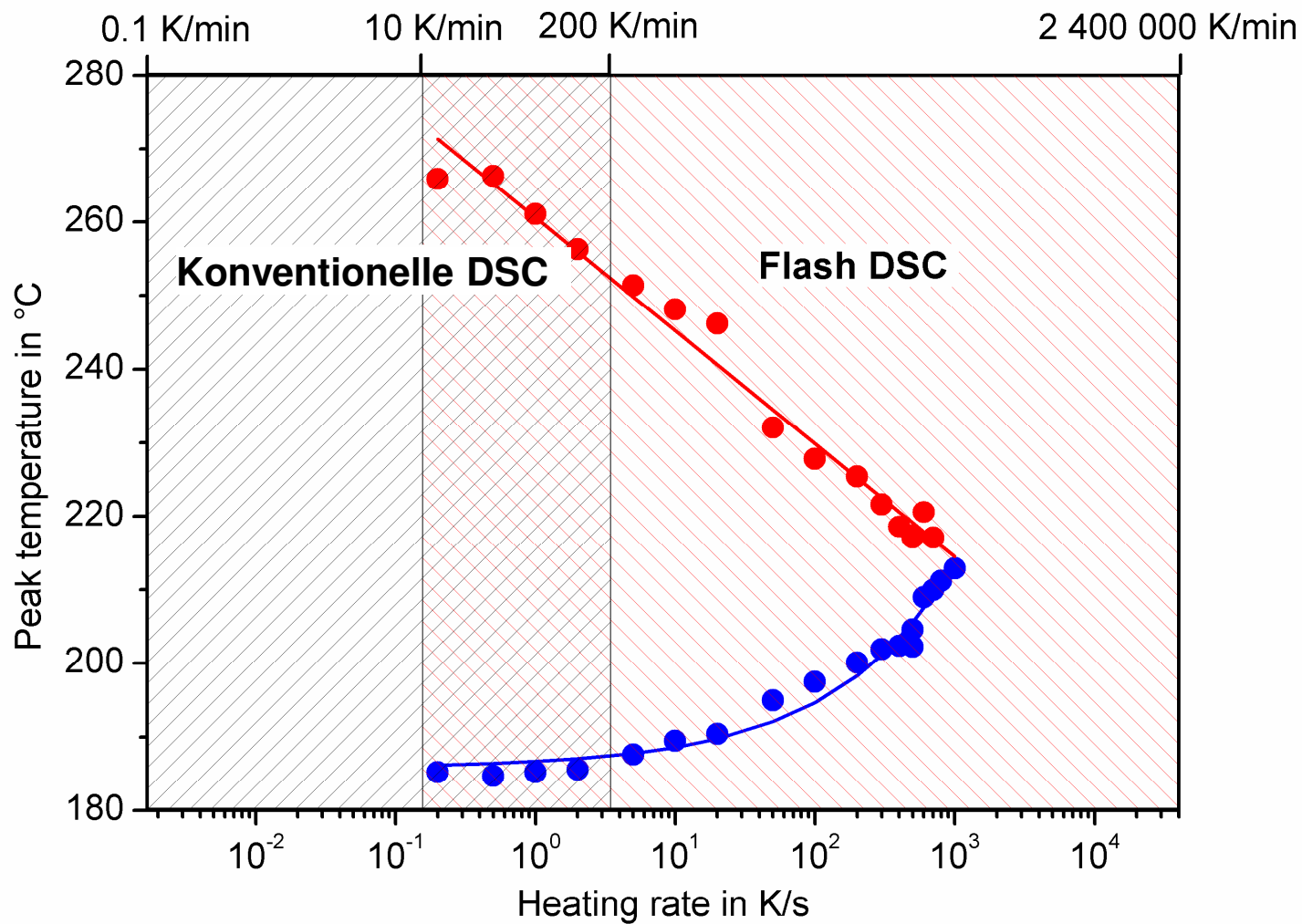


Durch den Einsatz hoher Kühlraten und der excellenten Temperaturgenauigkeit des Systems können Proben ohne unerwünschte Strukturveränderungen aus der Schmelze direkt zur gewählten, isothermen Kristallisationstemperatur geführt werden.

Flash DSC - Schmelzen von PET



Flash DSC - Schmelzen von PET

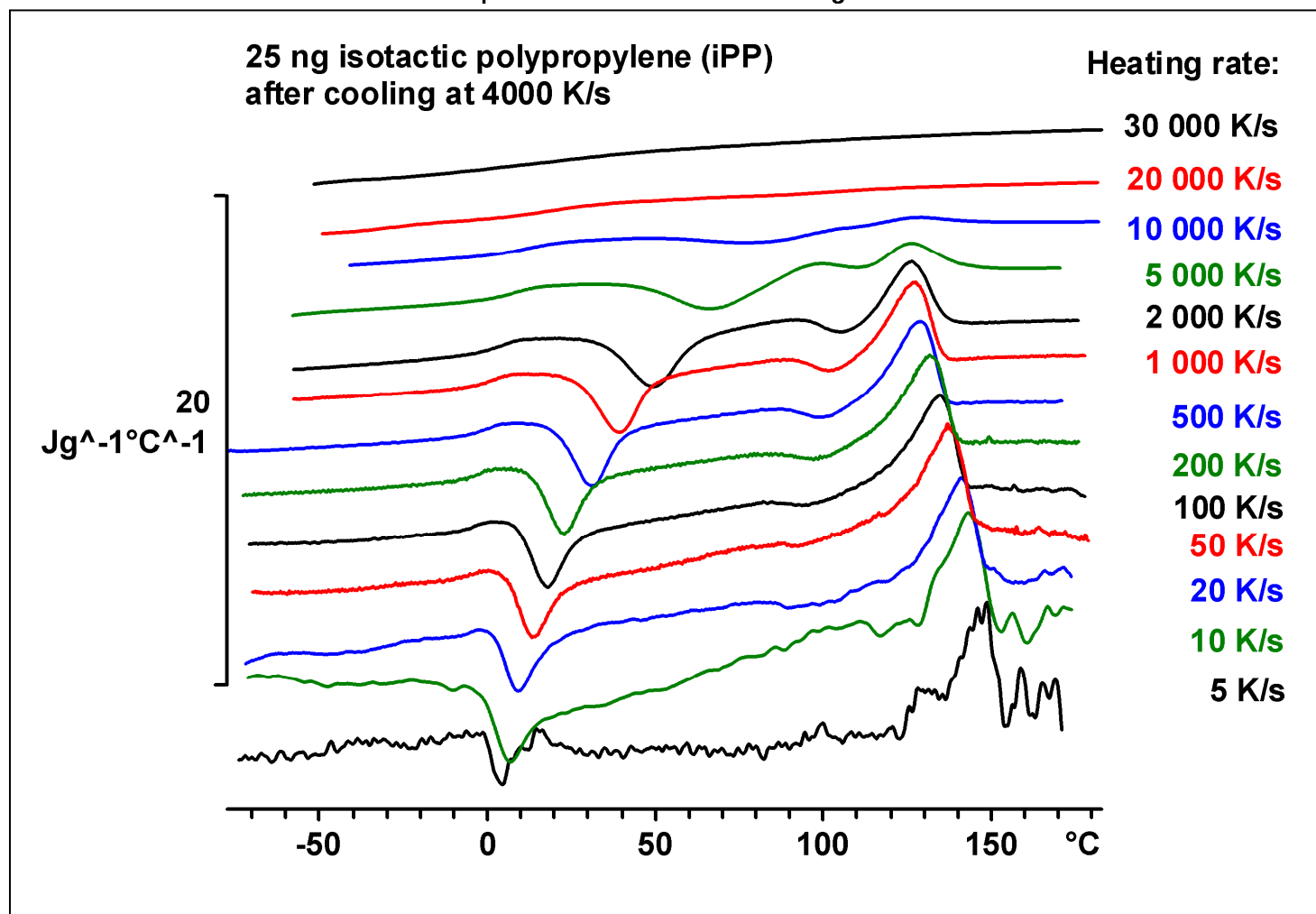


Flash DSC - Reorganisation von iPP



Amorphous iPP at Different Heating Rates

17.08.2010 16:39:10



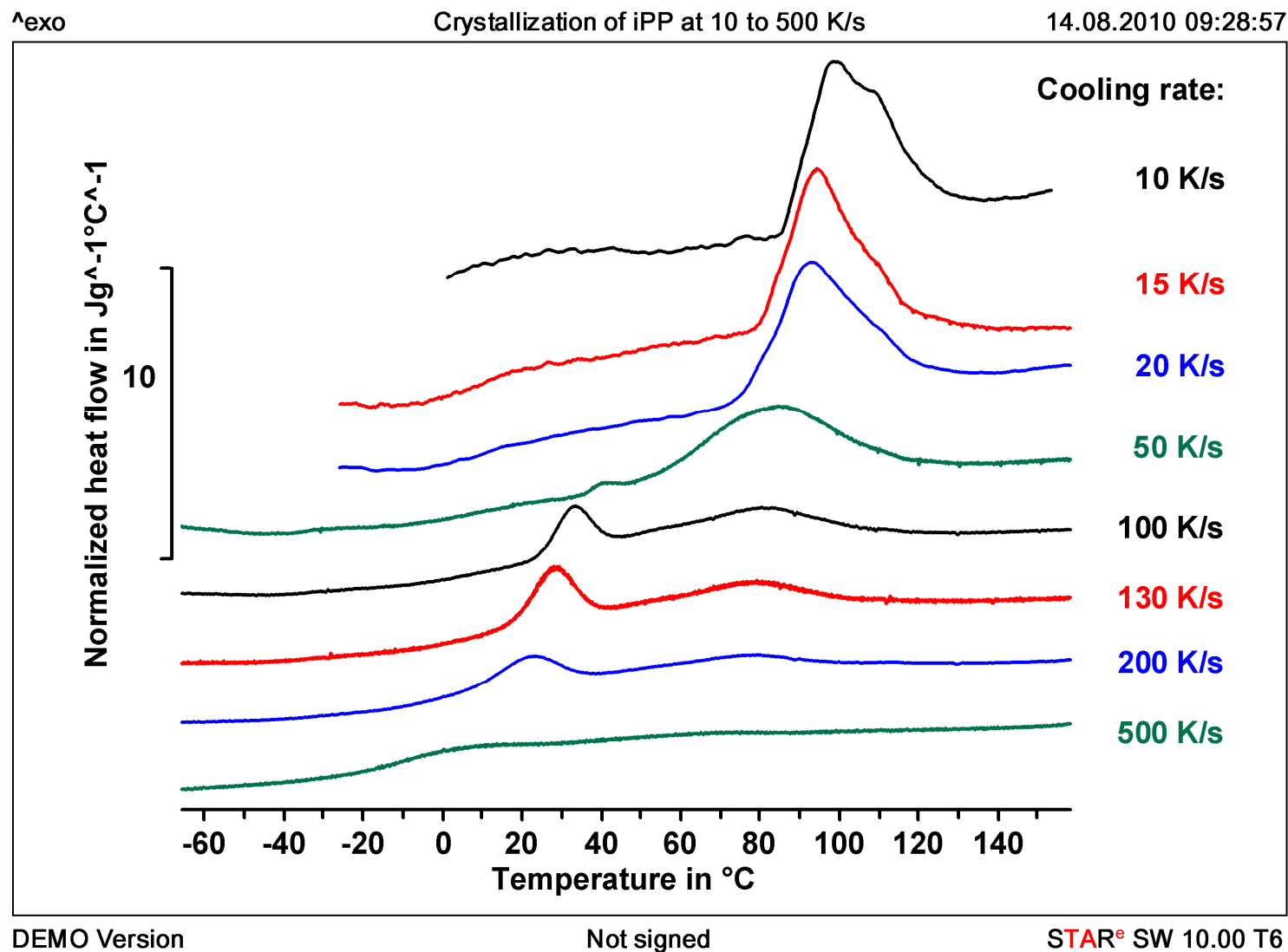
DEMO Version

Not signed

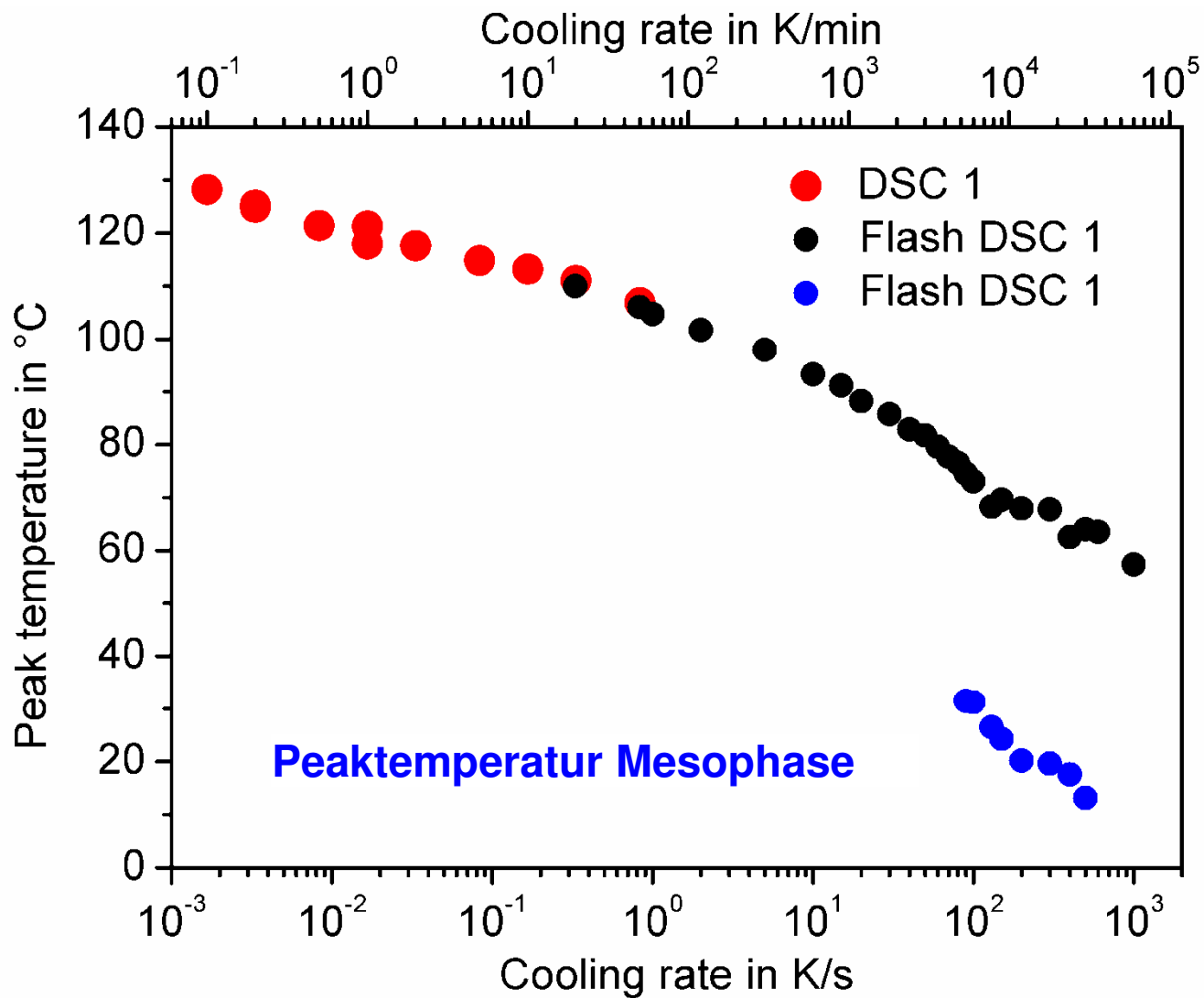
STAR^e SW 10.00 T6

METTLER TOLEDO

Flash DSC - Kristallisation von iPP



Flash DSC - Kristallisation von iPP



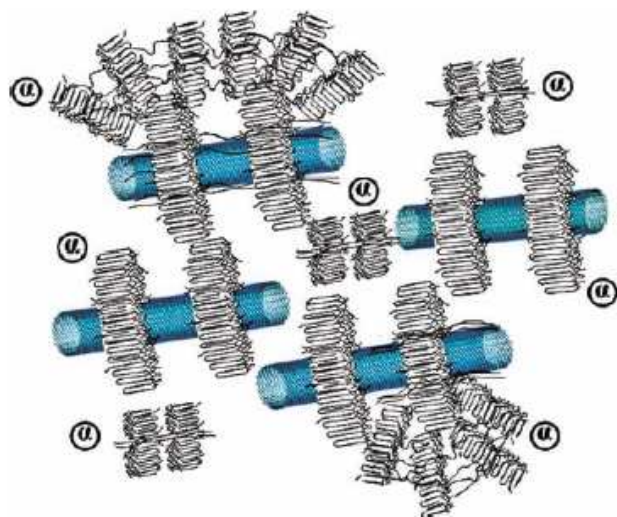
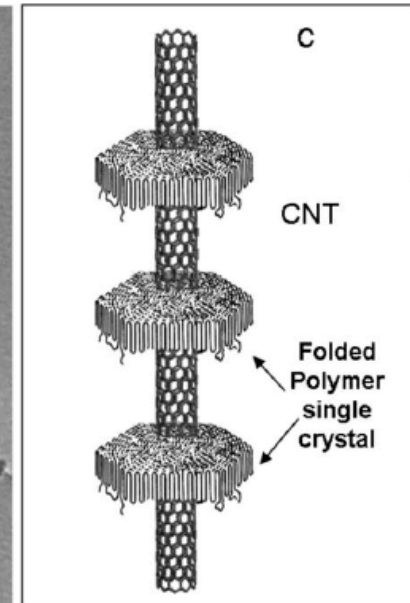
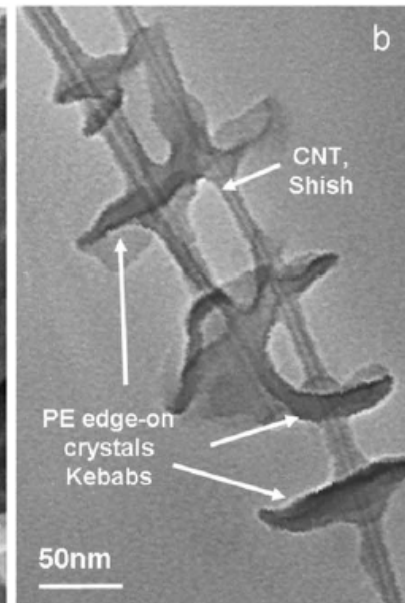
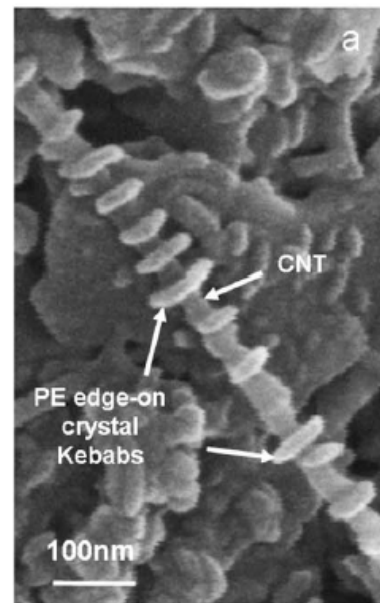
Agenda



- 1** Einleitung
- 2** Flash DSC Grundlagen
- 3** Neuheit Flash DSC 2+
- 4** Anwendungsbeispiele
- 5** Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes
- 6** Betrachtungen zur Kurzzeitstabilität von Polymeren

METTLER TOLEDO

Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes



Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes



Ausgangsmaterialien:

- **Isotaktisches Polypropylen (iPP)** , Typ: Novolen 1106H (Lyondell Basell)
(Granulat gemahlen unter LN_2 auf 0,1- 0,5 mm Teilchengröße)
- **Multi-Walled-Carbon-NanoTubes (MWCNT)**,
Typ: Nanocyl N7000 (Nanocyl SA)
(Durchmesser: 9,5 nm, Länge: 1,5 μm , bei 120°C im Vakuum für 1 h getrocknet)

Mischungen:

- PP pur
- PP + 0,2% MWCNT
- PP + 0,5% MWCNT
- PP + 1,0% MWCNT
- PP + 2% MWCNT
- PP + 5% MWCNT

Probenaufbereitung

- Manuelles Vormischen
- Compoundierung mit DACA MicroCompounder für 15 min bei 200 °C und 150 Umin^{-1}
- Pressen von Prüfplatten (60 mm Durchmesser, 0.5 mm Dicke) bei 200 °C mit 50 kN Presskraft für 2.5 min

Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes

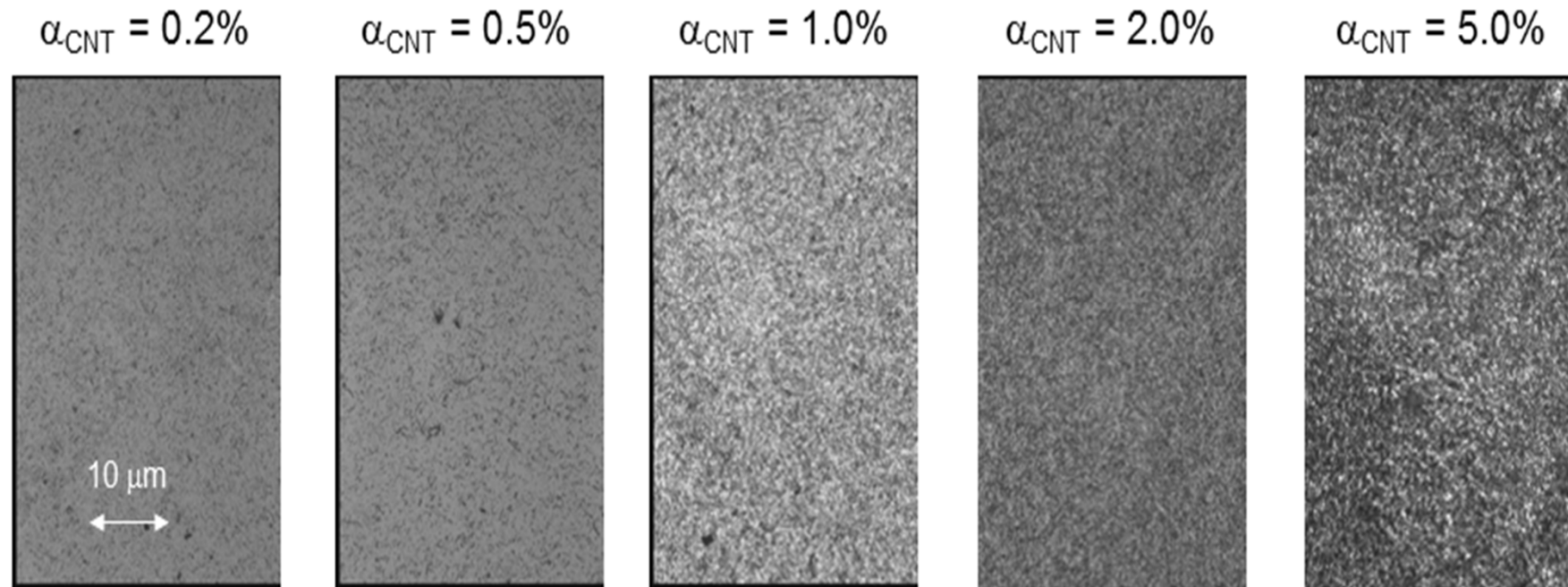


Lichtmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten der Compoundierstränge

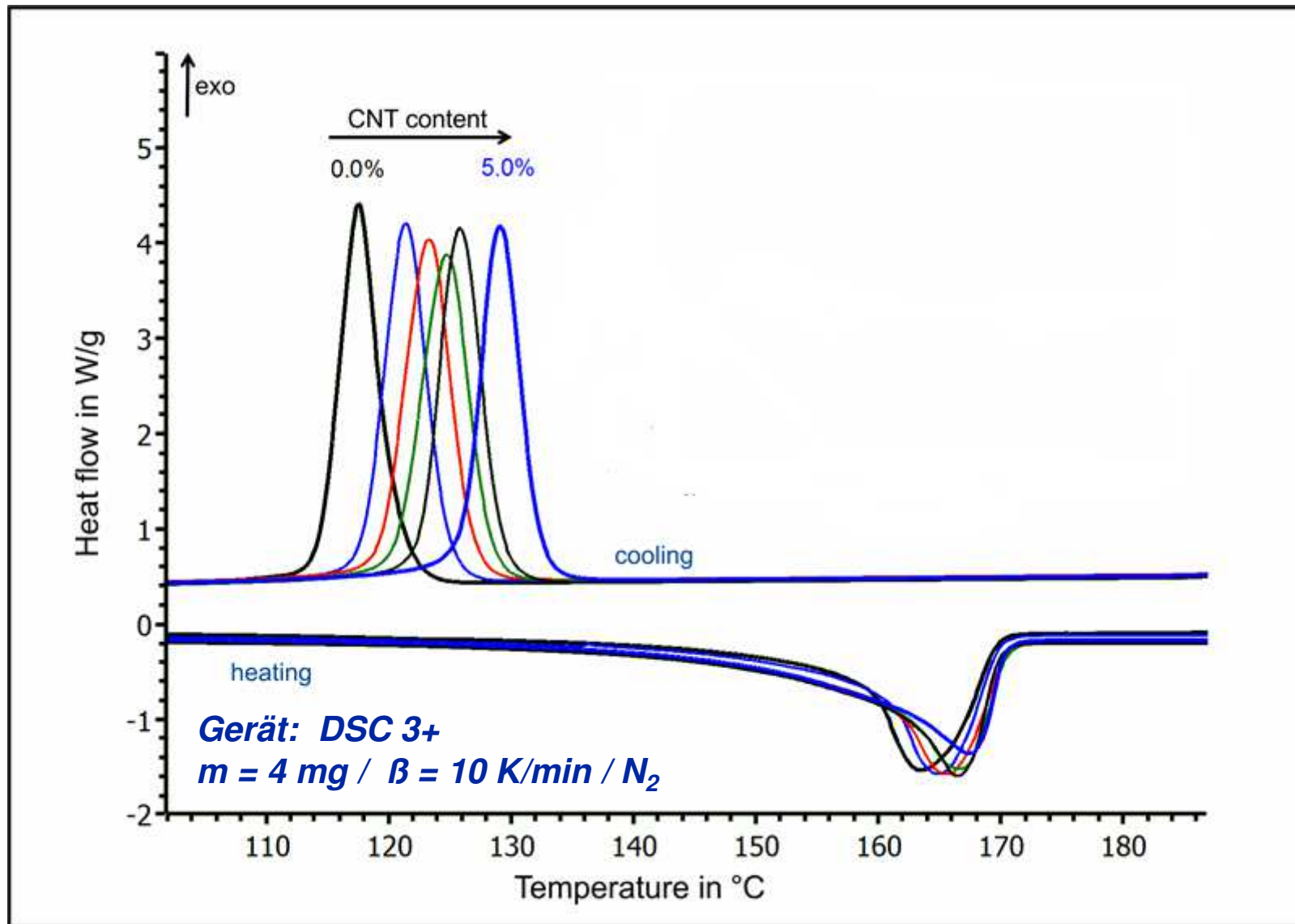
Dicke der Dünnschnitte: 5 μm

α_{CNT} : Gehalt an Nanotubes

METTLER TOLEDO



Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes



METTLER TOLEDO

J.E.K. Schawe, P. Pötschke, I. Alig: *Polymer* 116 (2017), Seite 160-172

Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes



Charakterisierung der Nukleierungsaktivität

Kühlratenabhängigkeit der Peaktemperatur nach Dobrev-Gutzow (1991):

$$\log \beta = A - \frac{B}{(T_f^0 - T_c)^2}$$

Nucleation activity parameter: $\varphi = \frac{B}{B_0}$

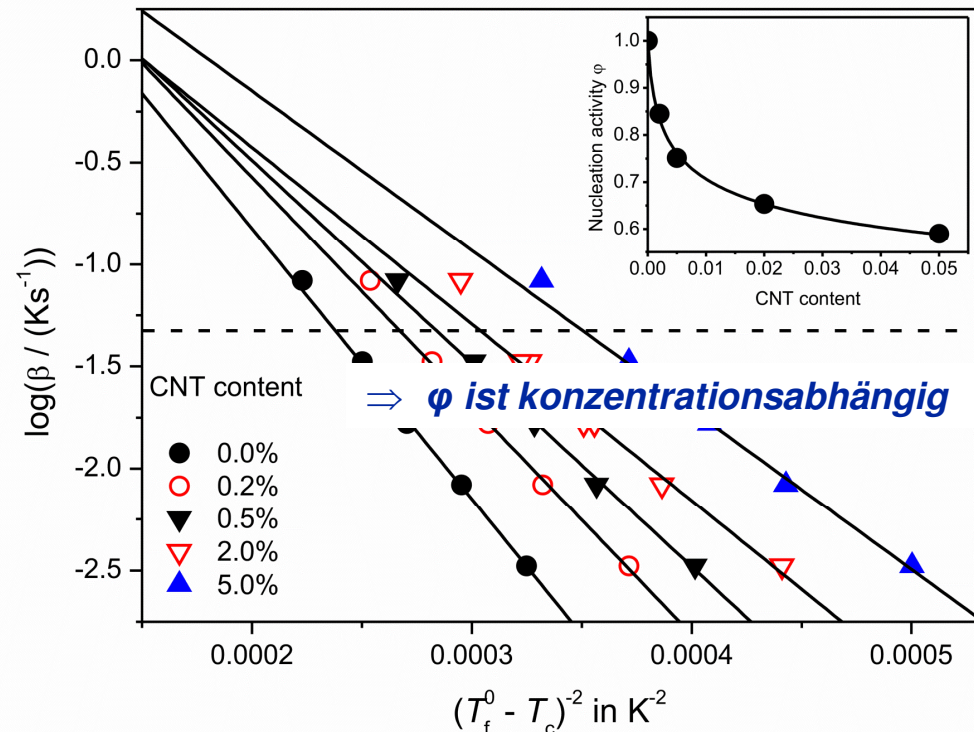
T_f : Gleichgewichtsschmelztemperatur
 T_c : Peaktemperatur Kristallisationspeak

Bei einer heterogenen Nukleierung ist

$$1 > \varphi > 0$$

Je größer die Nukleierungsfähigkeit einer Fremdoberfläche oder eines Partikels, umso kleiner wird der Wert von φ

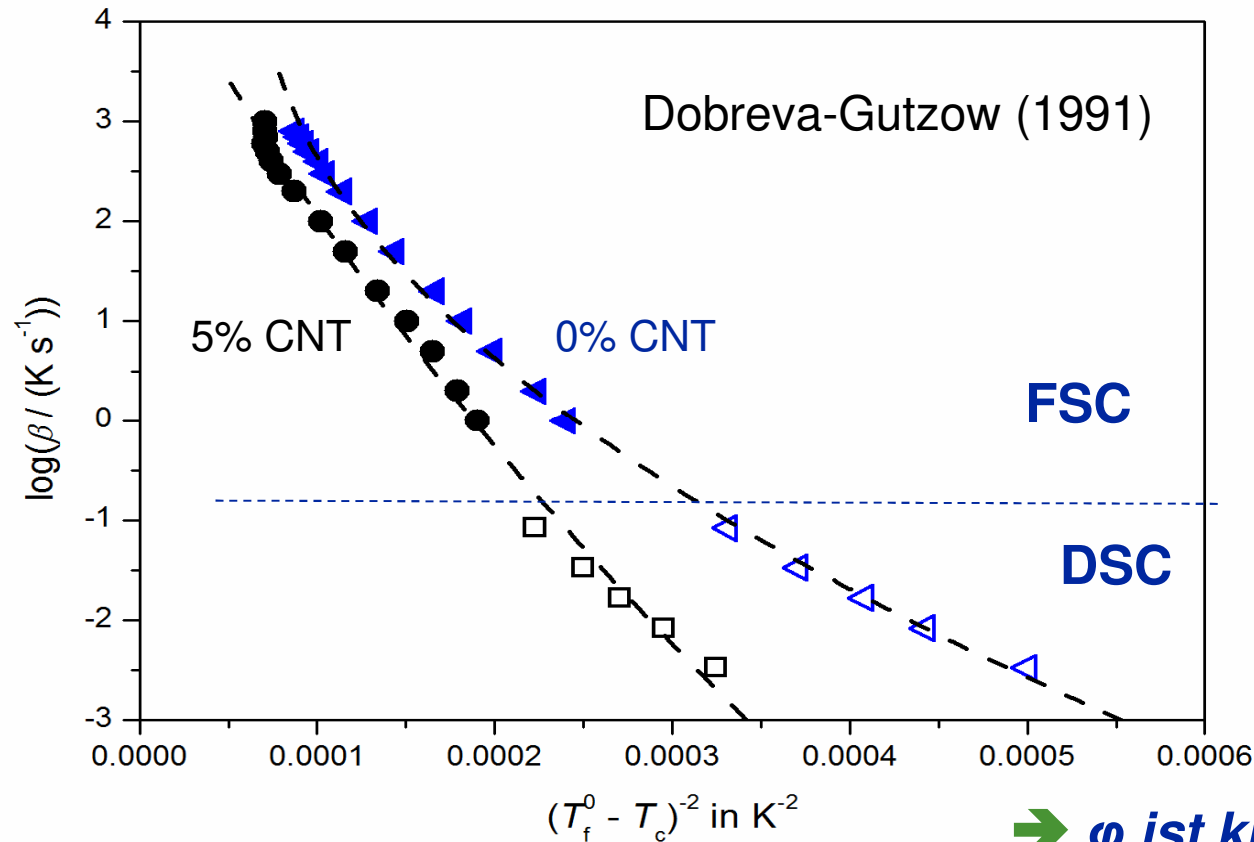
DSC-Messungen mit Kühlraten zwischen 0,2 und 10 K/min können verwendet werden.



Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes



Kombination von DSC und FSC Messungen



Kühlraten:

0,2 K/min (DSC) bis
60.000 K/min (FSC)

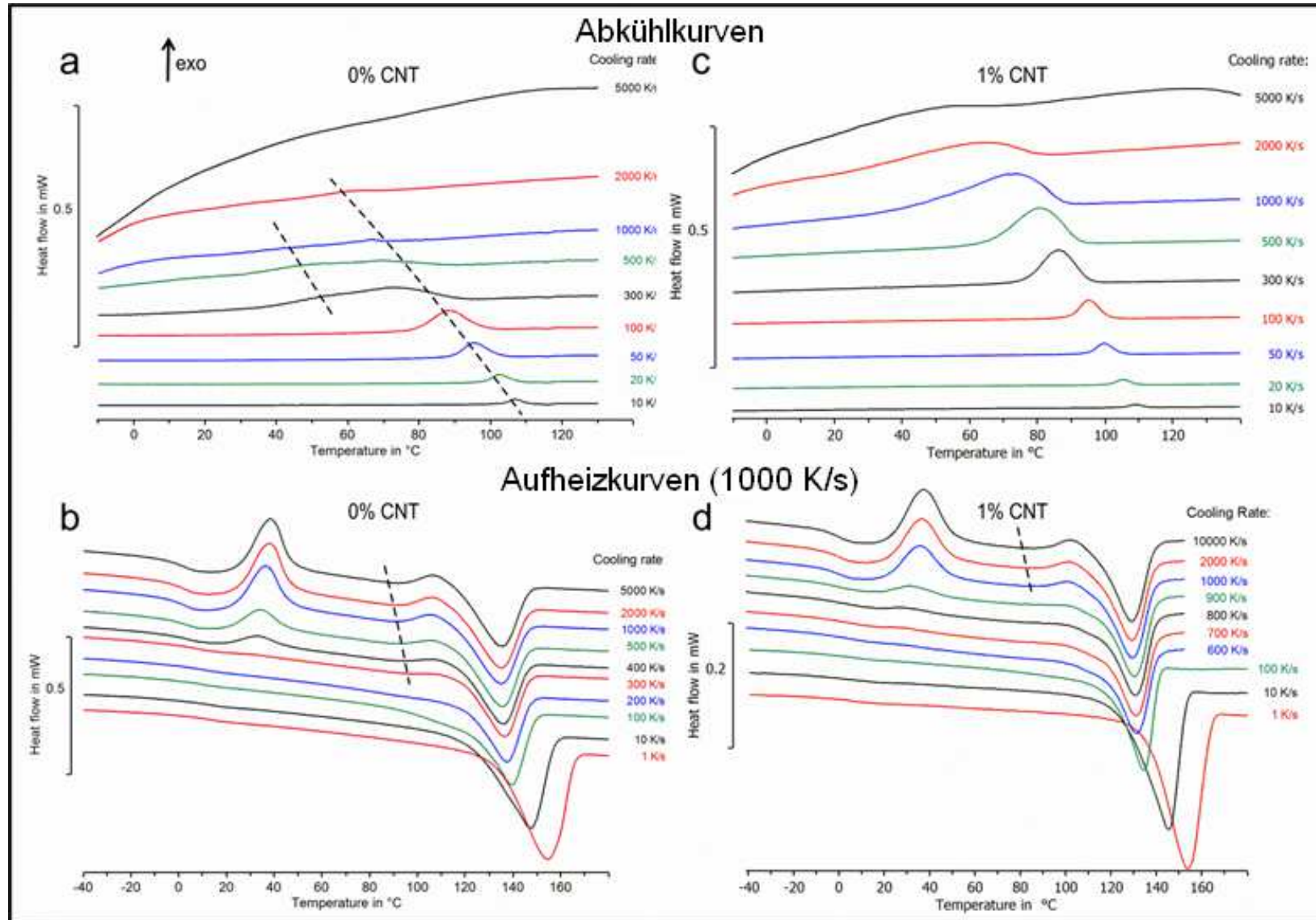
→ ϕ ist kühlratenabhängig

- Plotverlauf nicht linear
- Unterschied in der Kurvensteigung zwischen den beiden Proben nimmt im hohen Kühlratenbereich signifikant ab.

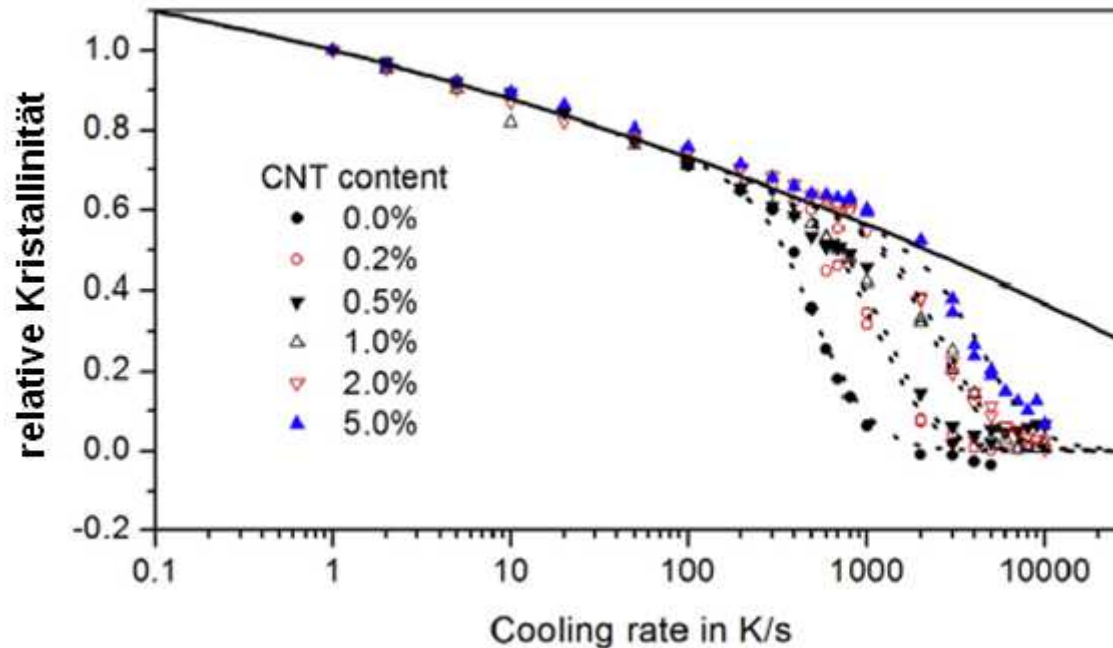
Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes



nicht-isotherme Kristallisation mittels FSC



Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes



$a_1 a_2, k$: Polymerparameter

β_0 : charakteristische Kühlrate

(= Mittelpunkt der Abnahme der relativen Kristallinität bzw. normalisierten Enthalpie)

α_r : relative Kristallinität

α_{ref} : Kristallinität bei Kühlrate 1 K/s

Ein kombinierter Fit der $\alpha(\beta)$ -Kurven aller CNT-Konzentrationen liefert folgendes, für alle Proben passendes Parameter-Set:

a_1 : 0,11 a_2 : 0,012 k : 6,36

METTLER TOLEDO

$$\alpha_r = \frac{\alpha}{\alpha_{ref}} = \frac{1 - a_1 \log \beta - a_2 (\log \beta)^2}{1 + \exp(k \log (\beta / \beta_0))}$$

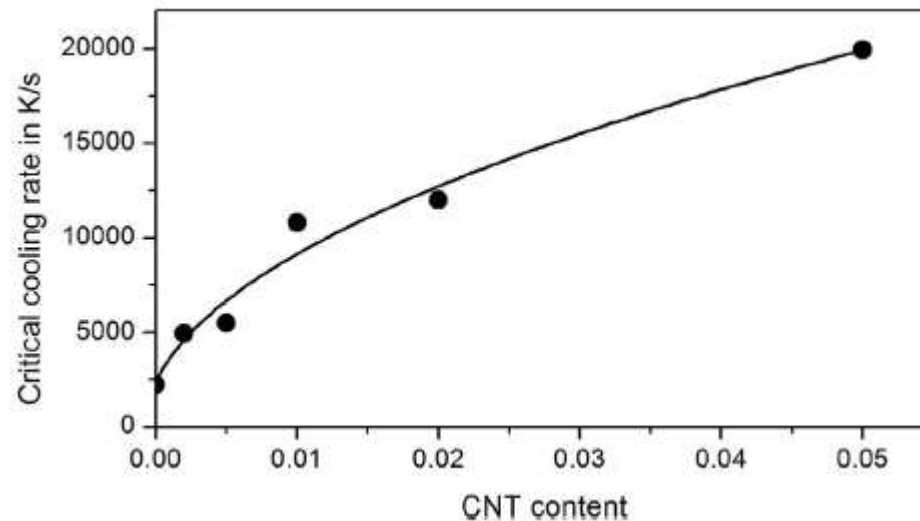
← allgemeine Kristallisationsfunktion

← Retardationsfunktion für die nicht vollständige, primäre Kristallisation infolge zu hoher Kühlgeschwindigkeit

Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes



Kritische Kühlrate:



$$\log \beta_c \cong \frac{3.9}{k} + \log(\beta_0)$$

α_{CNT} in wt%	β_0 in K/s	β_c in K/s	$\alpha_{c,10000}$ in %
0	550	2200	0.0
0.2	1200	4900	0.0
0.5	1350	6000	0.0
1	2630	10200	0.3
2	2950	12000	0.5
5	4900	20000	2.2

Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes

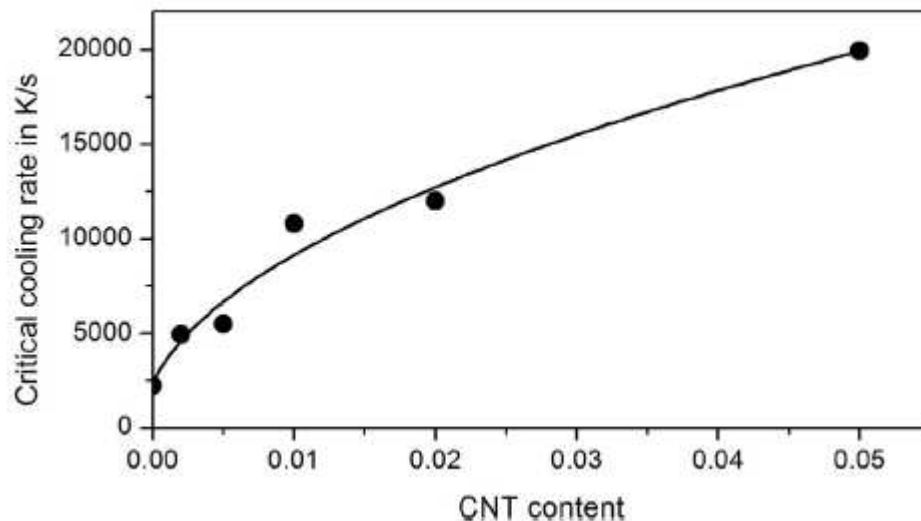


Der Logarithmus der kritischen Kühlrate als Funktion des CNT-Gehaltes im Material lässt sich über die folgende, empirische Potenzfunktion beschreiben:

$$\beta_c = b_\beta (a_0 + \alpha_{CNT})^\lambda$$

b_β : charakterisiert den Einfluss der CNT auf die kritische Kühlrate

α_0 : Äquivalent Konzentration an heterogenen Nuklei im ungefüllten PP bezogen auf die Aktivität des Nukleierungsmittels



Mit der Methode der kleinsten Quadrate ergibt sich $\lambda = 0,495$.

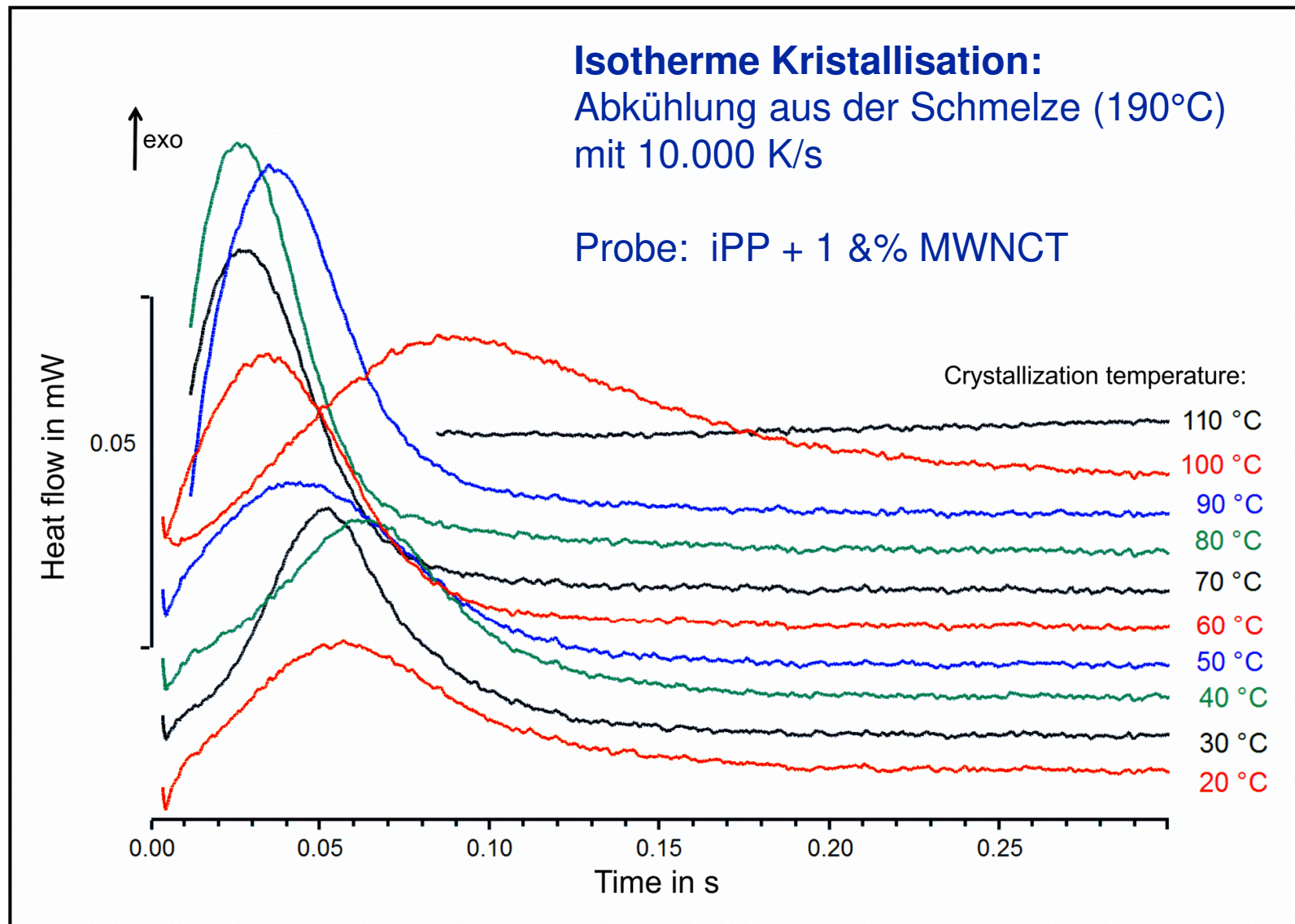
Mit $\lambda = 0,5$ ergeben sich folgende Werte:

b_β : 88500 K/s

α_0 : $0,0618 \times 10^{-4}$

($\Rightarrow$ das ungefüllte PP enthält heterogene Nuklei äquivalent zu 0,06% CNT)

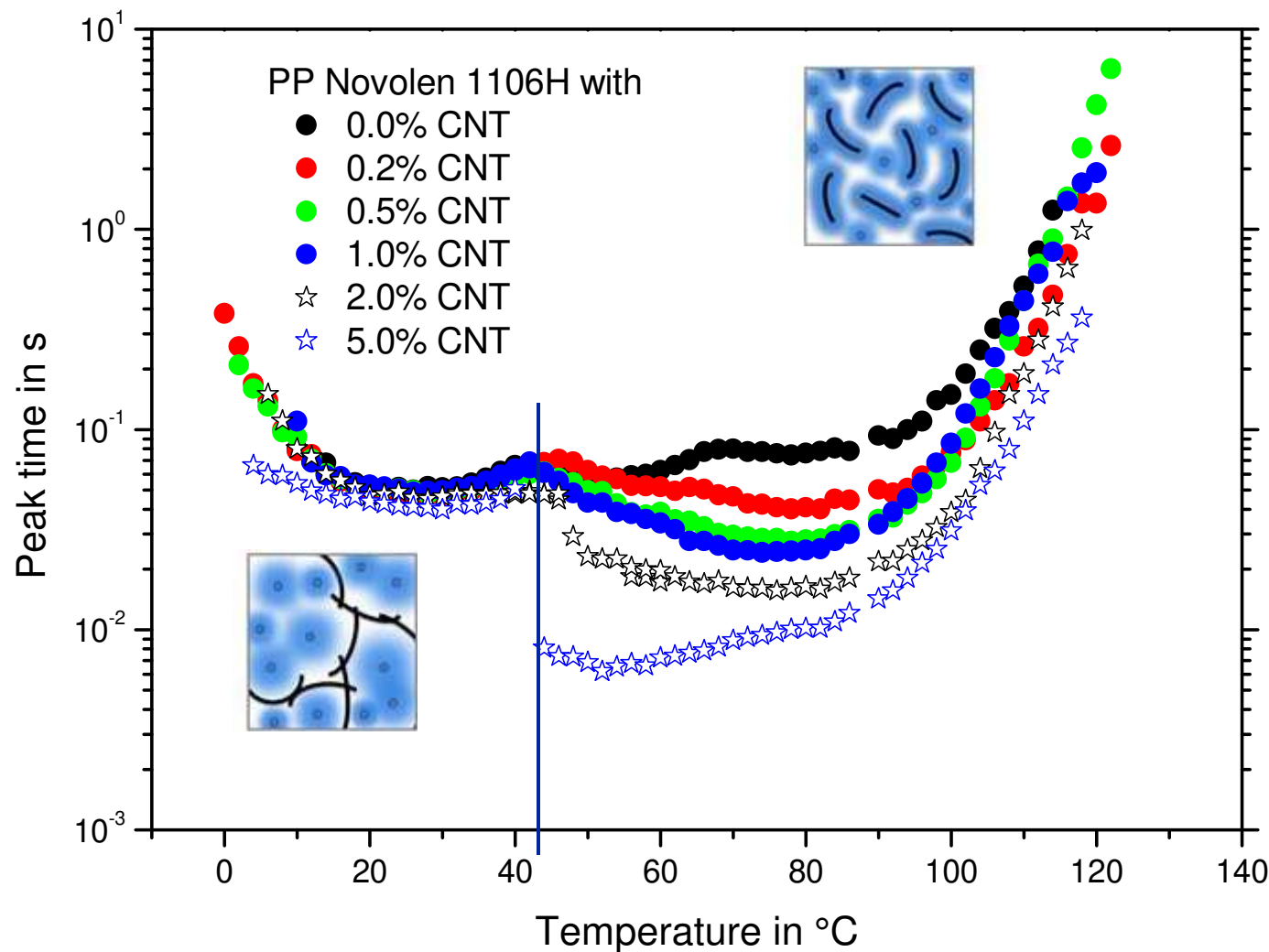
Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes



Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes



Isotherme Kristallisation von PP-MWCNT Compounds



Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes

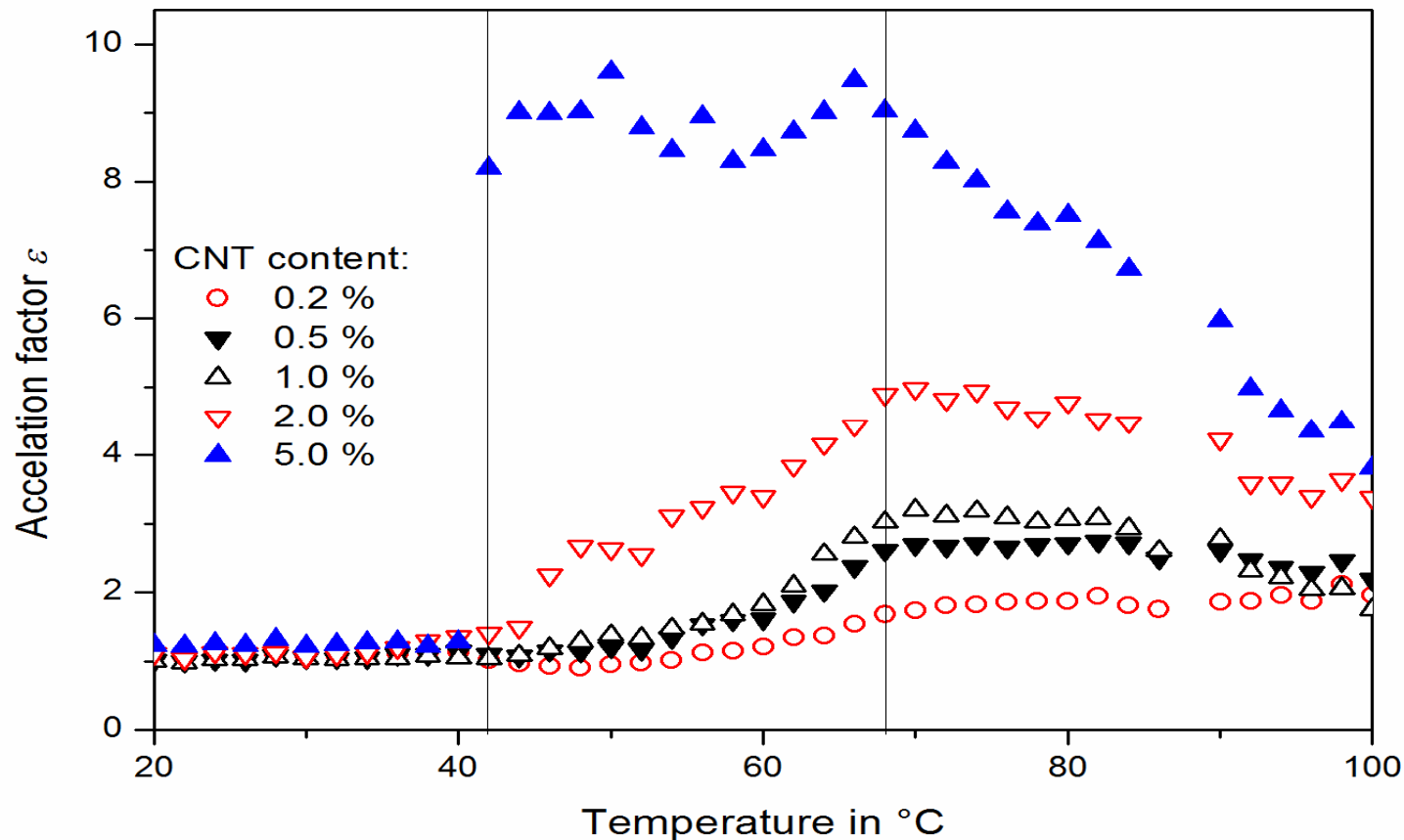


Beschleunigungsfaktor ε

r_c : Kristallisationsgeschwindigkeit

t_p : Peakzeit der isothermen Kristallisation

$$\varepsilon = \frac{r_c(\alpha_{CNT})}{r_c(\alpha_{CNT} = 0)} \cong \frac{t_p(\alpha_{CNT} = 0)}{t_p(\alpha_{CNT})}$$



Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes



Kolmogorov- Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) Gleichung

$$\alpha_r(t) = 1 - \exp(-k t^n)$$

$$\alpha_r = \alpha / \alpha_{\max}$$

k : Geschwindigkeitskonstante
der Kristallisation

n : Avrami-Exponent

Annahmen bezüglich der PP-MWCNT-Composites:

- Heterogene Nukleierung tritt sowohl im CNT-Compound, wie auch im ungefüllten Polymer auf.
- Die Anzahl der Nuklei, die von den Nanotubes stamen ($= N_{\text{CNT}}$), ist proportional zu deren Anzahl
- Die Gesamtzahl an Nuklei ist die Summe der initialen Nuklei der Polymermatrix und N_{CNT}
- Die Wachstumsdimension (=Avrami exponent n) wird von den MWCNT nicht beeinflusst.

$$\varepsilon = (1 + b_r \alpha_{\text{CNT}}) (1 + b_{\text{CNT}} \alpha_{\text{CNT}})^{1/n}$$

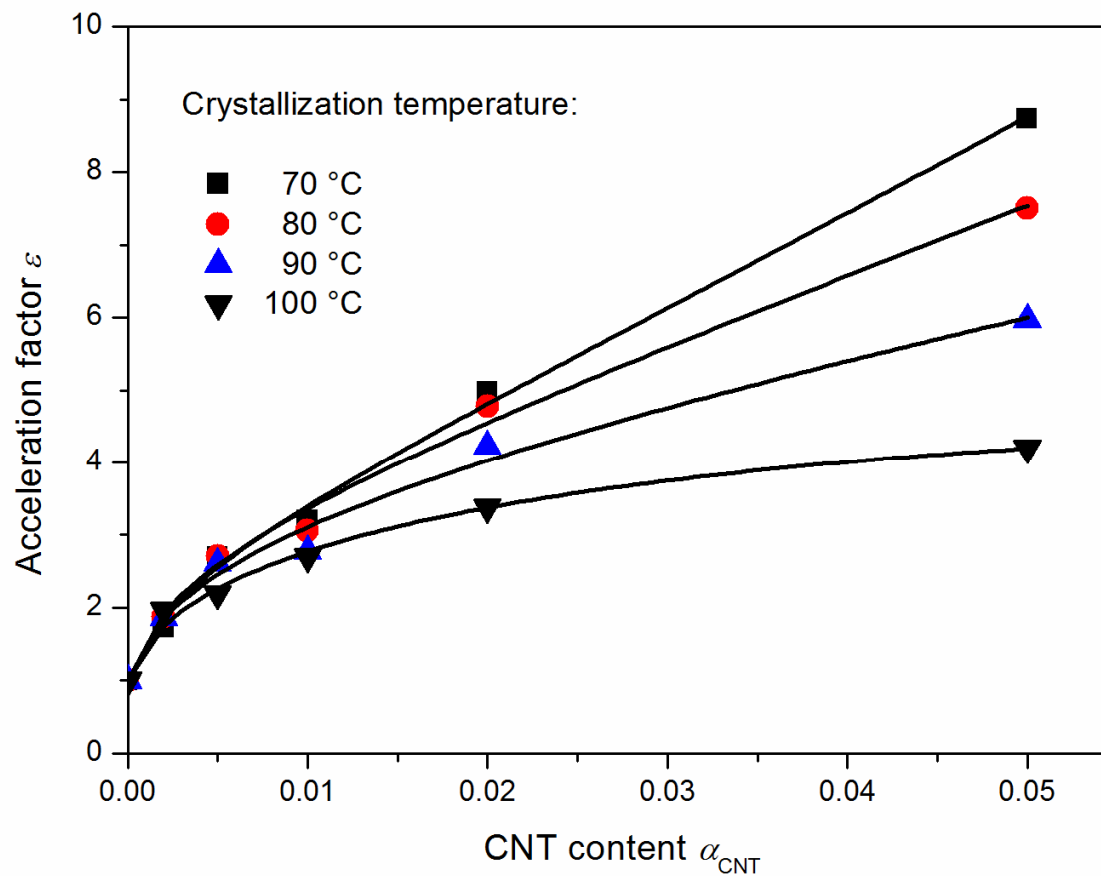
Abhängigkeit der
Wachstumsrate von α_{CNT}

Einfluss der Nuclei Anzahl auf die
Beschleunigung der Kristallisation

Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes



$$\varepsilon = \left(1 + b_r \alpha_{CNT}\right) \left(1 + b_{CNT} \alpha_{CNT}\right)^{1/n}$$



b_r : beschreibt den Einfluss von Additiven bzw. Nukleierungsmitteln auf die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallite

b_{CNT} : Nukleierungseffizienz (Anzahl der Nuklei pro Nanotube)

Zusammenfassung



Das Kristallisationsverhalten von PP/MWCNT Composites mit verschiedenen Nanotube-Gehalten wurde mit FSC untersucht

Nicht-isotherme Kristallisation (1 K/s to 10000 K/s):

- MWCNT wirkt als Nukleierungsmittel
- β_c steigt mit wachsendem α_{CNT} (2200 K/s für ungefülltes PP, 20.000 K/s for Composites mit 5% MWCNT).
- Das Verhältnis zwischen $\log \beta_c$ und α_{CNT} lässt sich über einen einzelnen, anpassbaren Parameter b_β (Nukleierungsaktivität des Füllstoffs) beschreiben

Isotherme Kristallisation:

- Mesophase unterhalb von 44 °C und α -Phase.
- MWCNT ist ein effektives Nukleierungsmittel für die α -Phase.
- Weder MWCNT noch kleine, während des Abkühlens gebildete α -Kristalle beeinflussen die Bildung der Mesophase
- Der Beschleunigungsfaktor ε beschreibt die Wirksamkeit eines Nukleierungsmittels
- Der Beschleunigungsfaktor ε hängt von 2 Parametern ab, die folgendes beschreiben:
 - Einfluss des Nukleierungsmittels auf die Wachstumsrate der Kristallite
 - Anzahl der Nuklei pro MWCNT.

Agenda



- 1** Einleitung
- 2** Flash DSC Grundlagen
- 3** Neuheit Flash DSC 2+
- 4** Anwendungsbeispiele
- 5** Nukleierung von PP mit Carbon Nano Tubes
- 6** Betrachtungen zur Kurzzeitstabilität von Polymeren

Kurzzeitstabilität von Polymeren



METTLER TOLEDO



Bildquelle: BASF

Kurzzeitstabilität von Polymeren

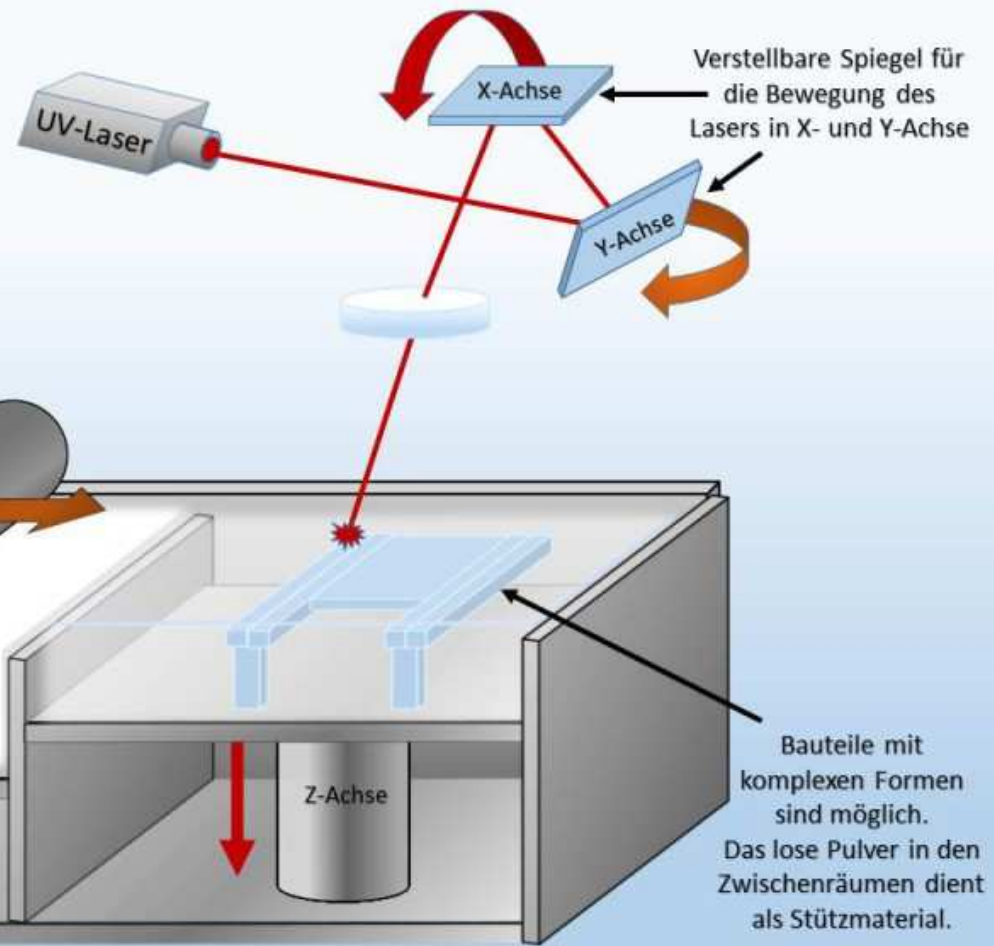


SLS Lasersintern

Pulver wird durch einen Laser verfestigt

Die Pulverrolle legt bei jedem Bauschritt eine neue dünne Pulverschicht von der Versorgungsplattform auf dem Bauraum auf

Versorgungsplattform mit Pulver befüllt



Kurzzeitstabilität von Polymeren



Messung der Sinter-Temperatur

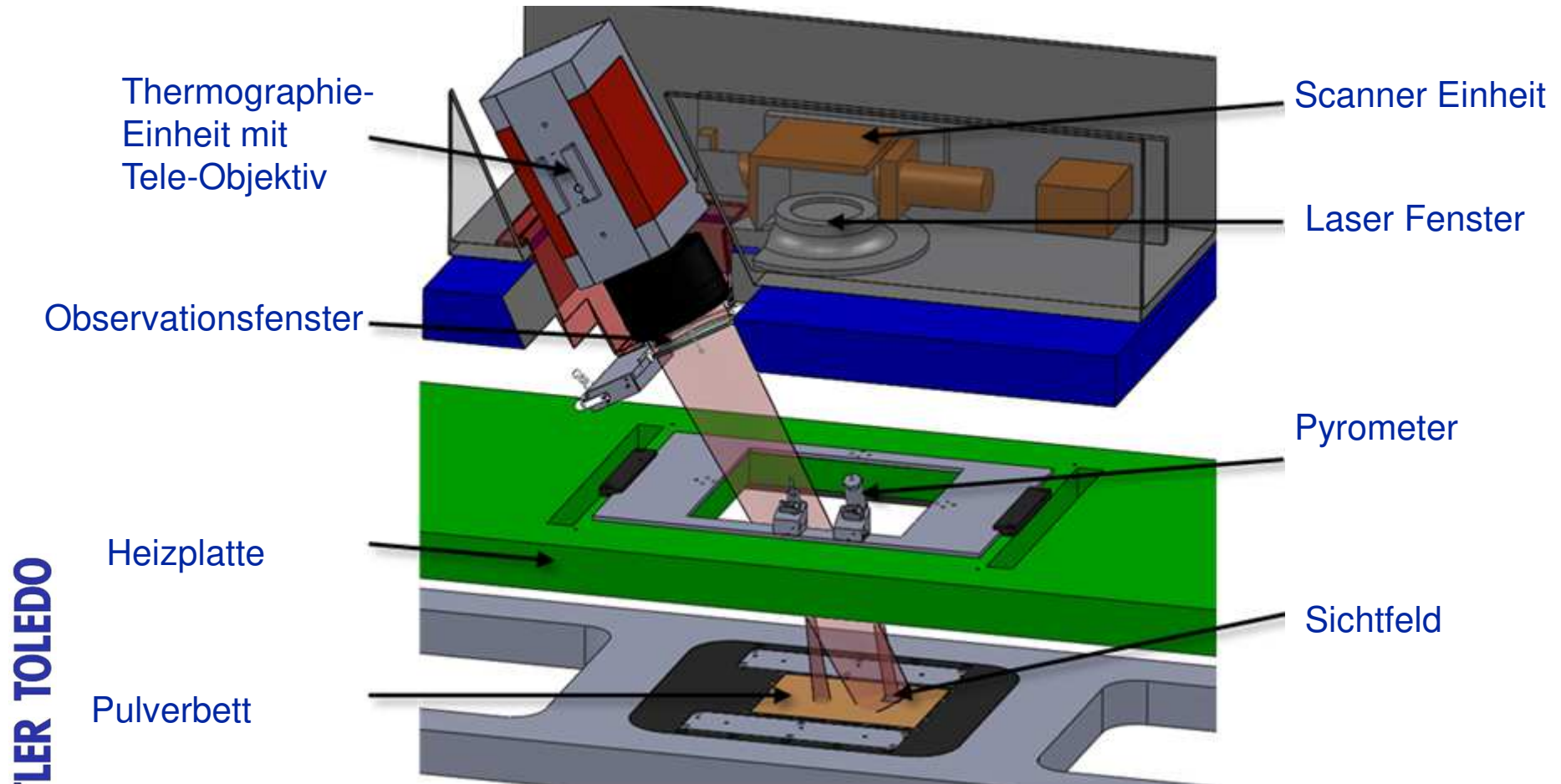
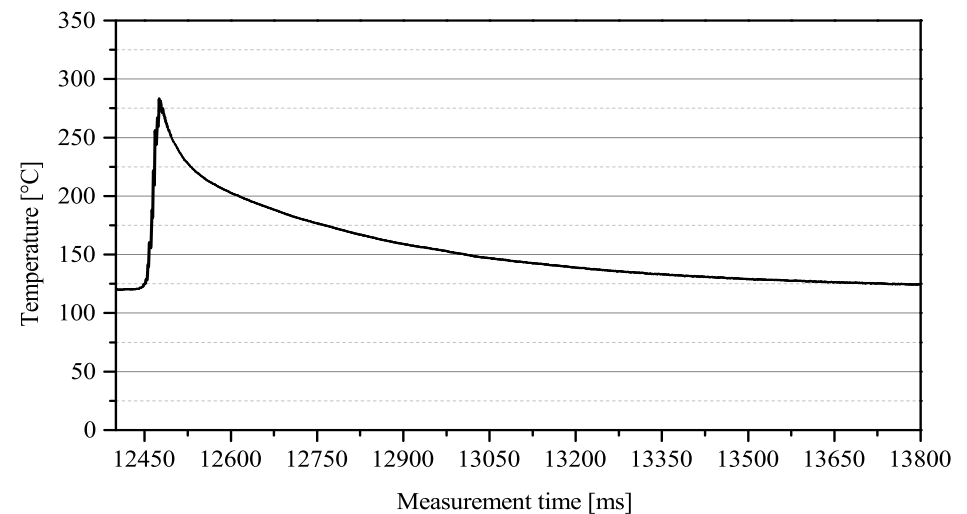
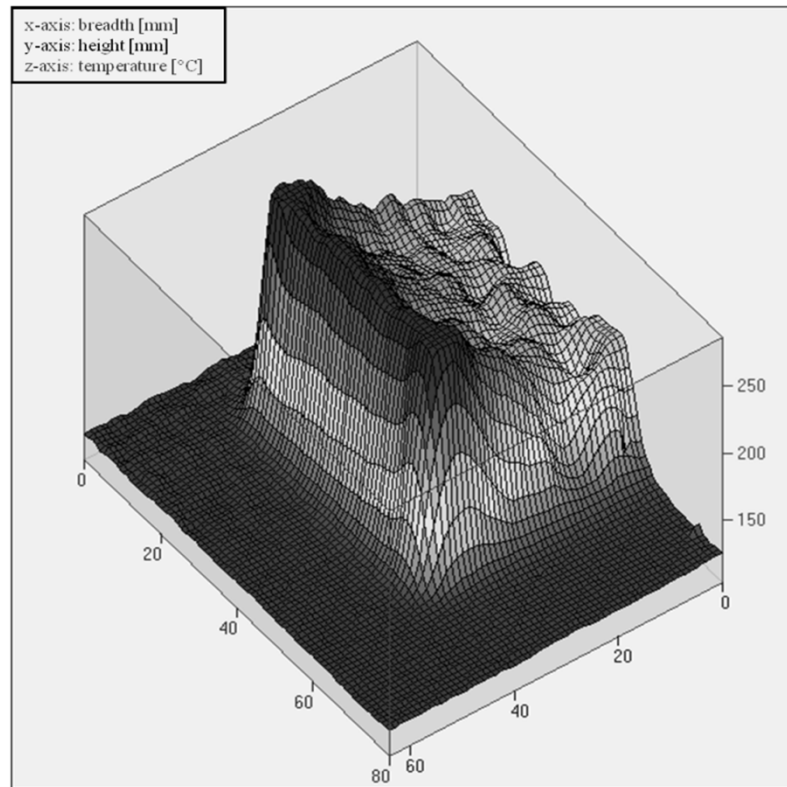


Bild: A. Wegner, Thesis (University Duisburg-Essen) 2015

Kurzzeitstabilität von Polymeren



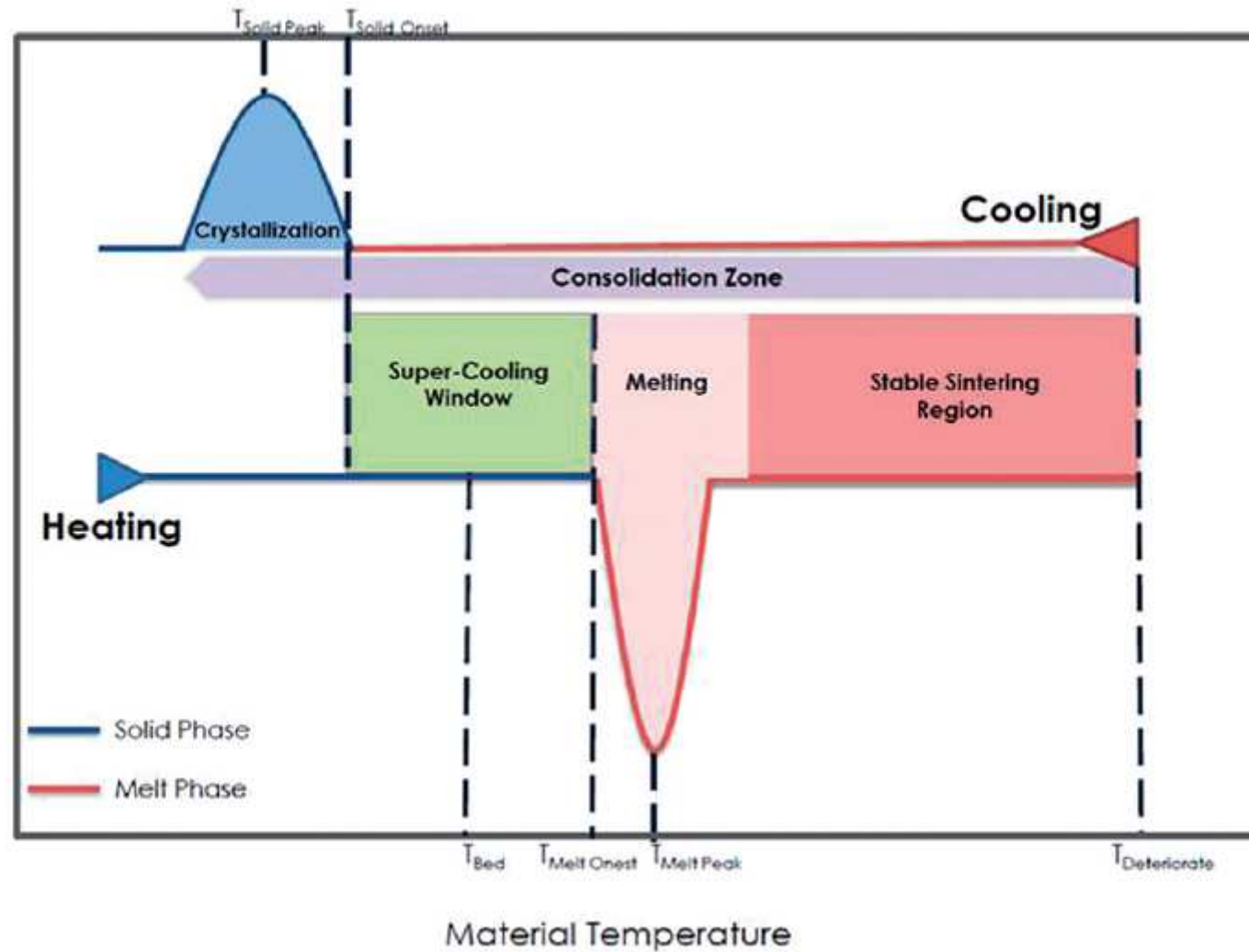
Temperaturprofil



Heizen: 100 K in 14 ms => 7000 K/s

Kühlen: 100 K in 500ms => 200 K/s

Kurzzeitstabilität von Polymeren



Optimum sintering region for laser sintered nylon-12

M Vasquez, B Haworth and N Hopkinson

Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture 2011 225: 2240

Kurzzeitstabilität von Polymeren

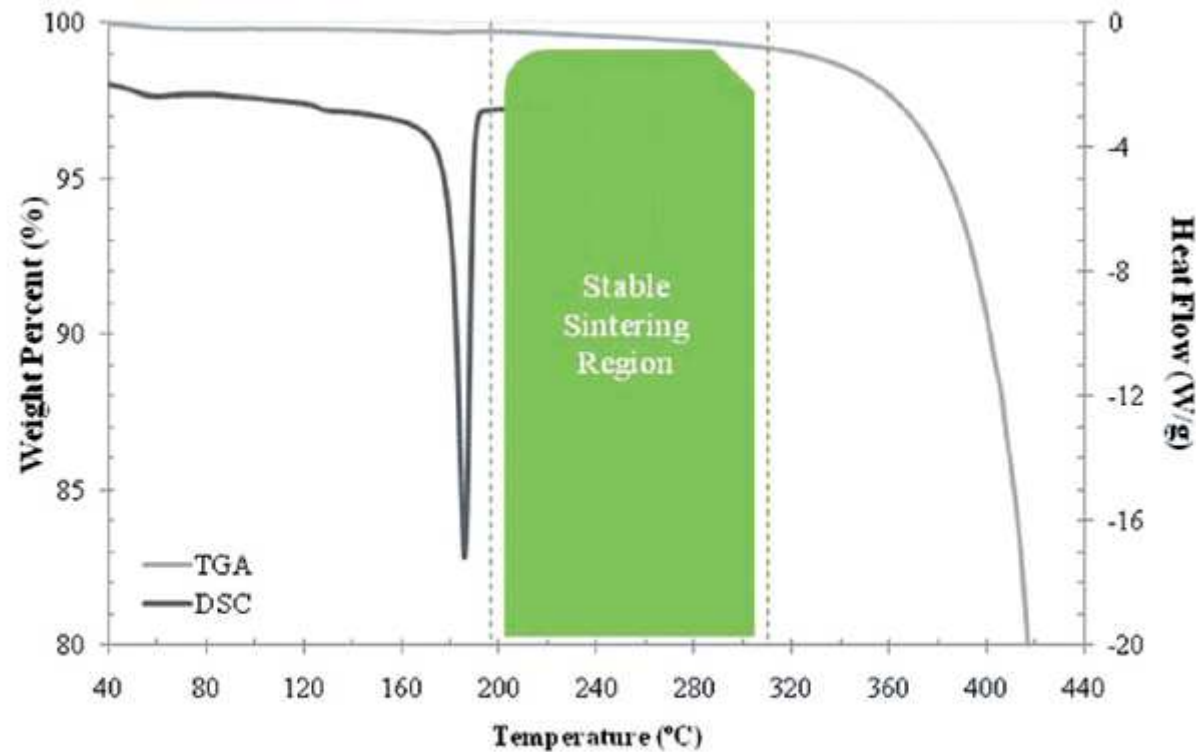


Fig. 7 'Stable sintering region' proposed for semi-crystalline polymers

Optimum sintering region for laser sintered nylon-12

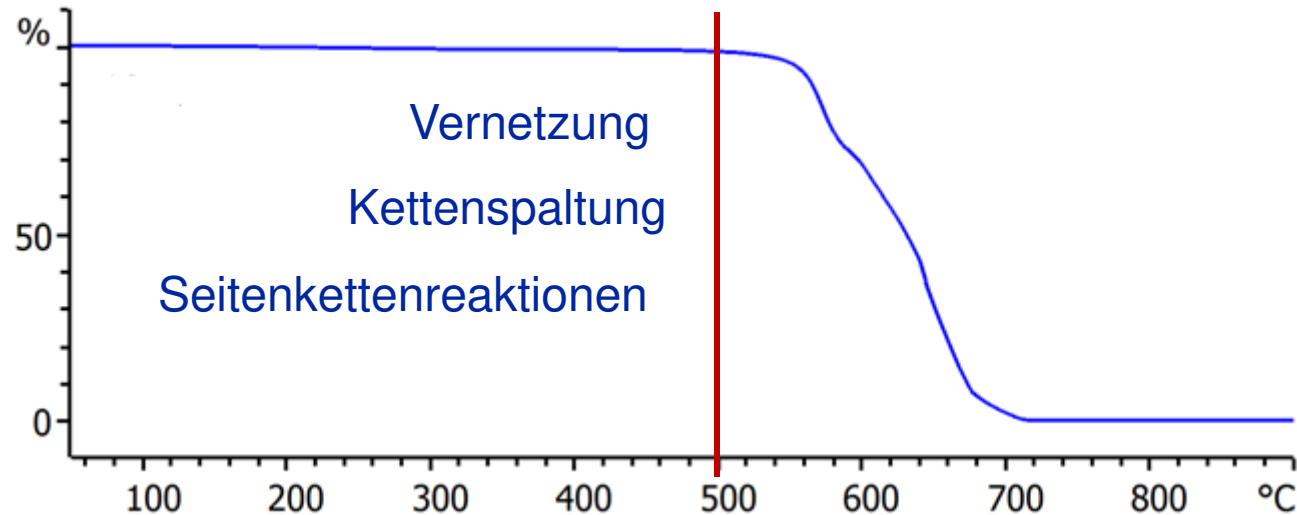
M Vasquez, B Haworth and N Hopkinson

Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture 2011 225: 2240

Kurzzeitstabilität von Polymeren



TGA-Messung



Hauptkettenreaktionen:

- Kettenspaltung
- Vernetzung

Seitenkettenreaktionen:

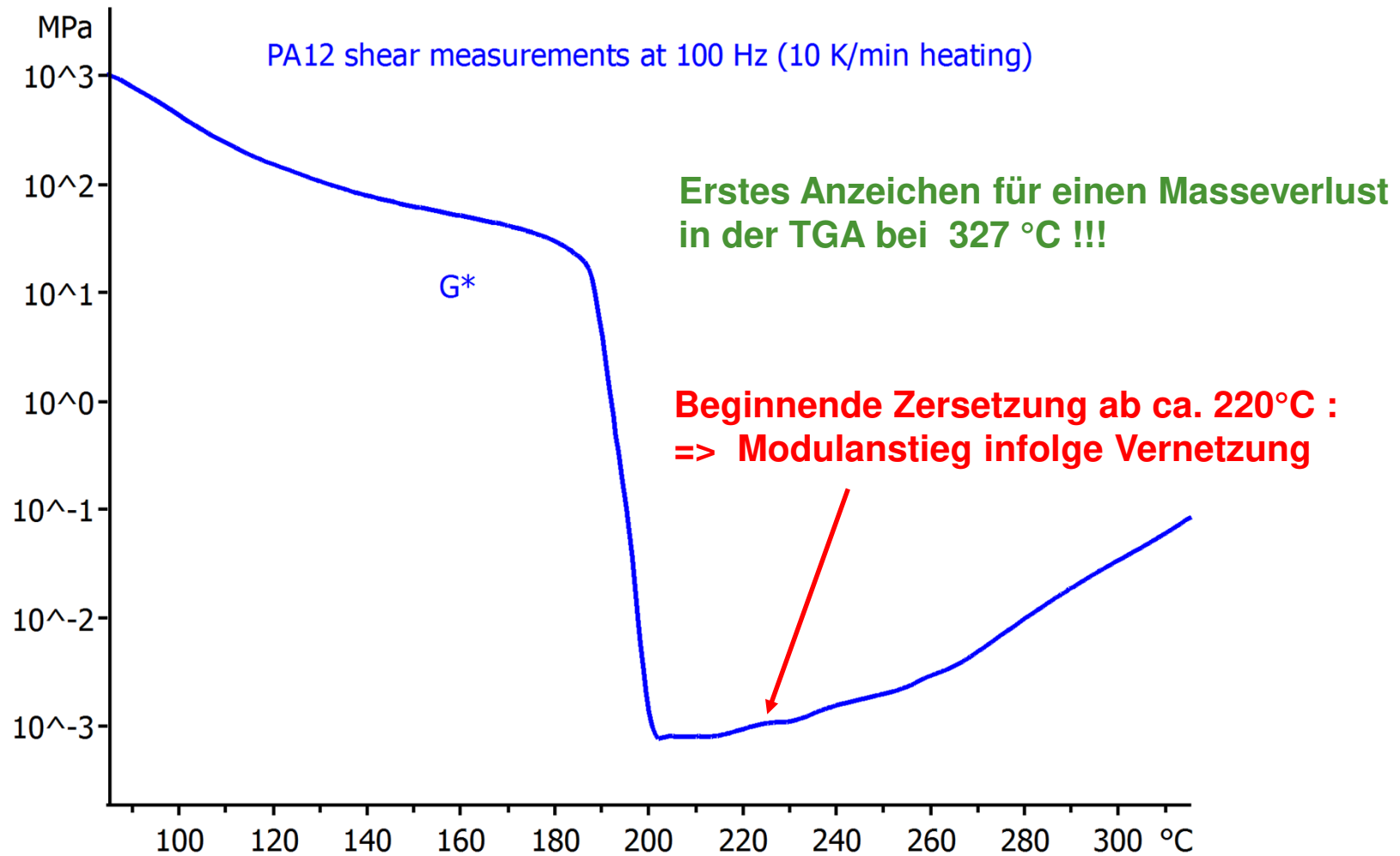
- Seitenketten-Eleminierung
- Seitenketten-Zyklisierung

Die TGA ist unempfindlich gegenüber Reaktionen, die nicht mit einem Masseverlust verbunden sind

Kurzzeitstabilität von Polymeren



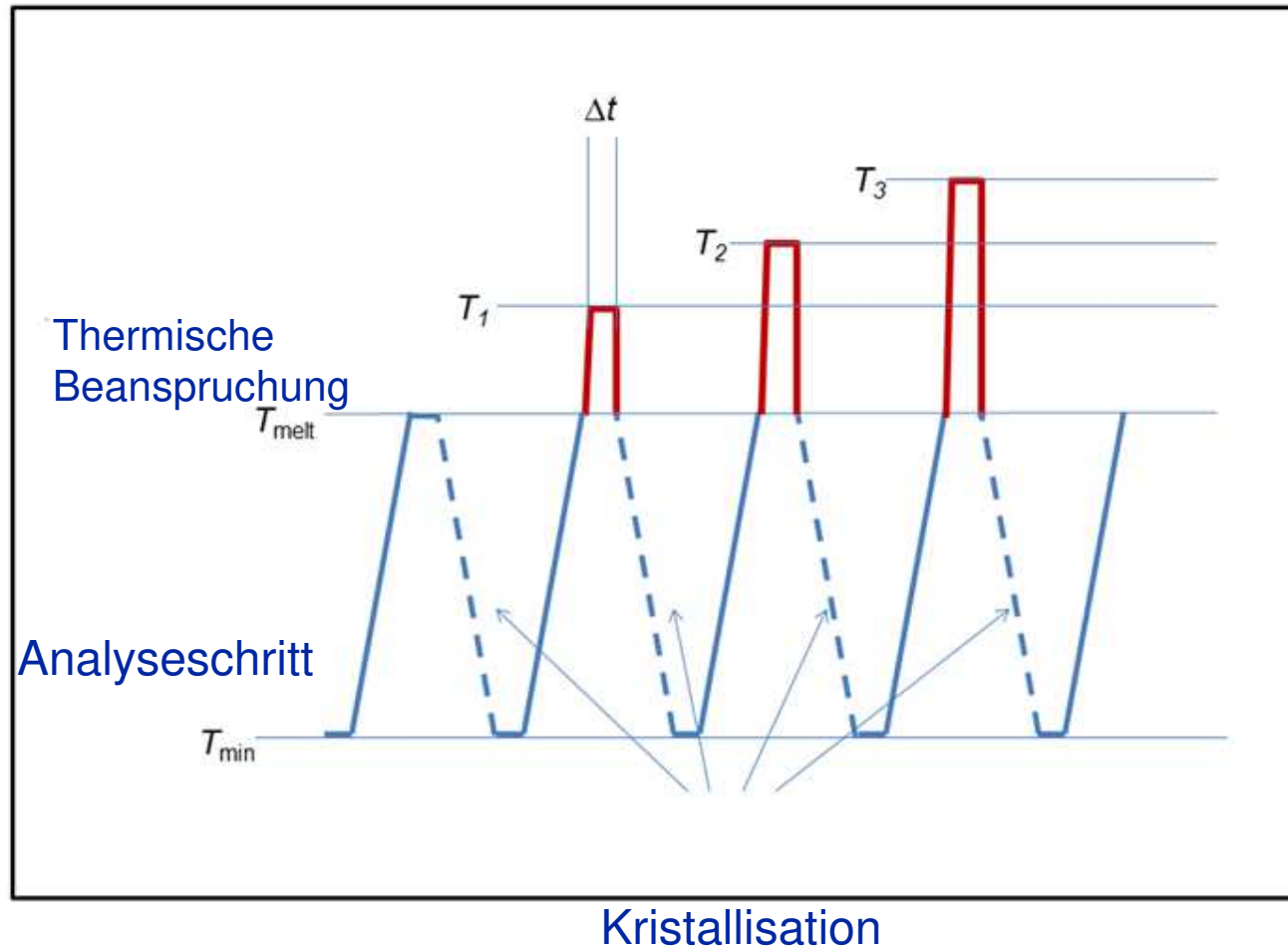
DMA-Messung PA12 (Typ "PA2200", EOS GmbH)



Kurzzeitstabilität von Polymeren



SECA: Stability Estimation by Crystallization Analys



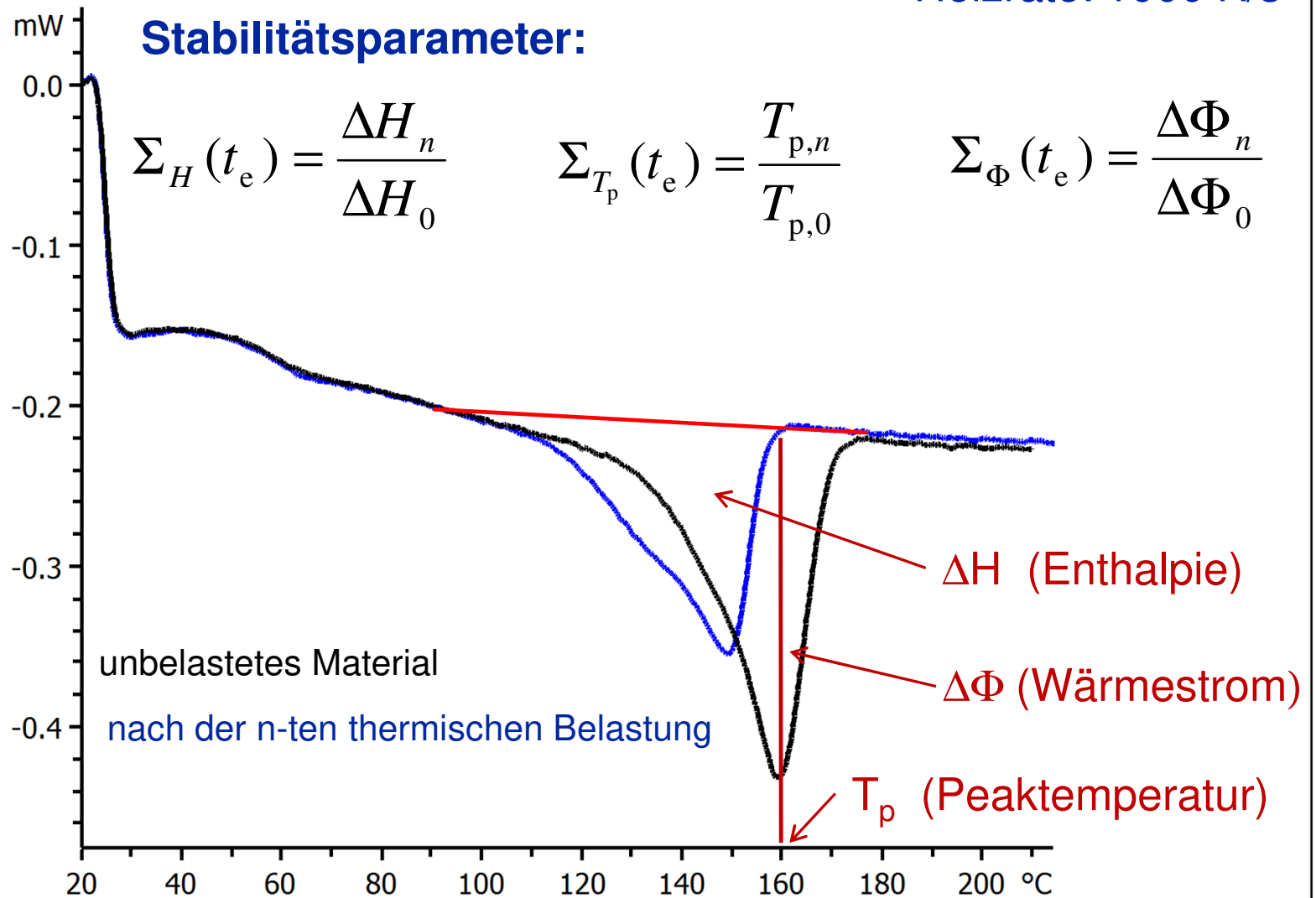
METTLER TOLEDO

J.E.K. Schawe, S. Ziegelmeier, Determination of the thermal short time stability of polymers by fast scanning calorimetry, *Thermochimica Acta* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2015.11.020>

Kurzzeitstabilität von Polymeren



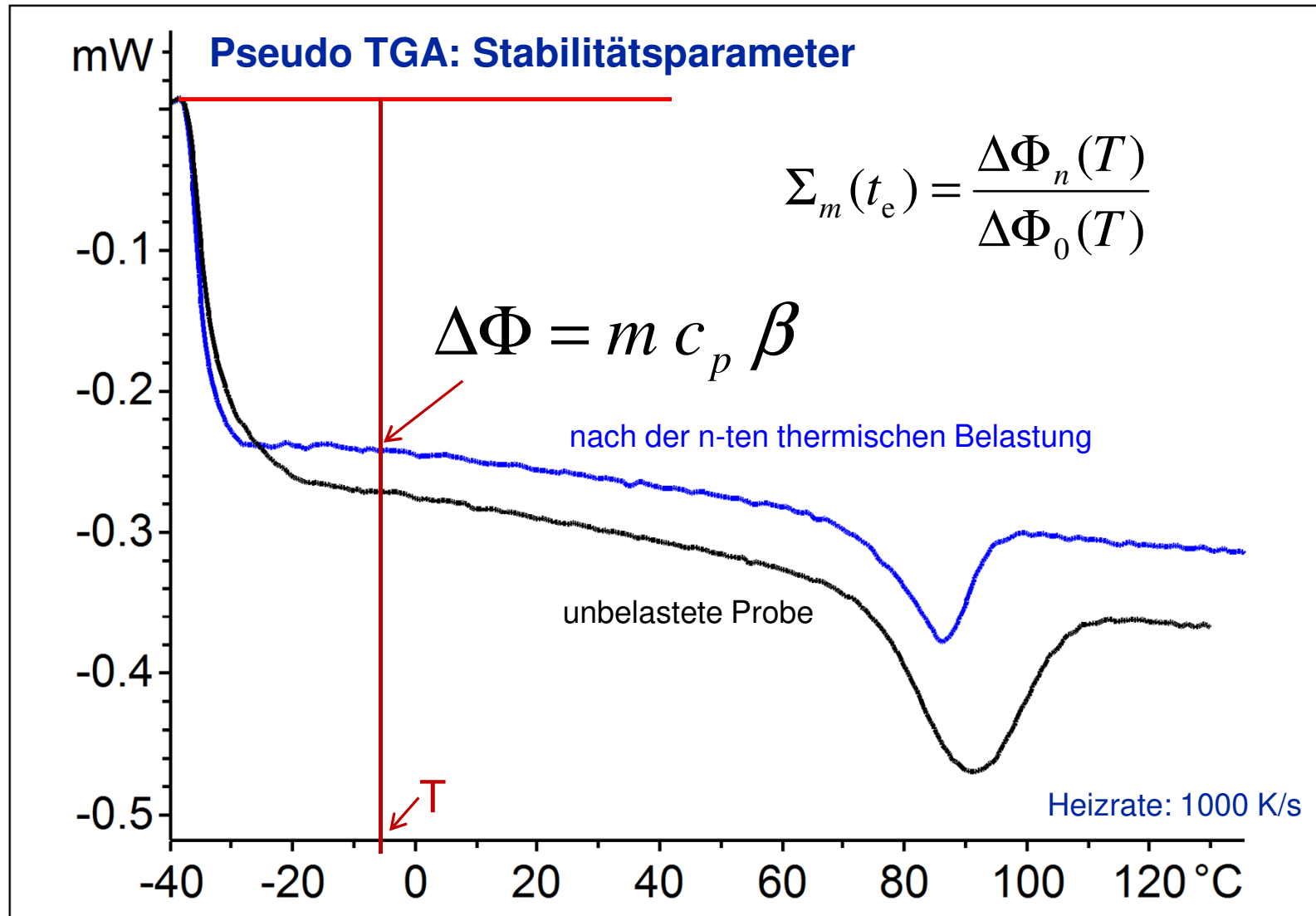
Heizrate: 1000 K/s



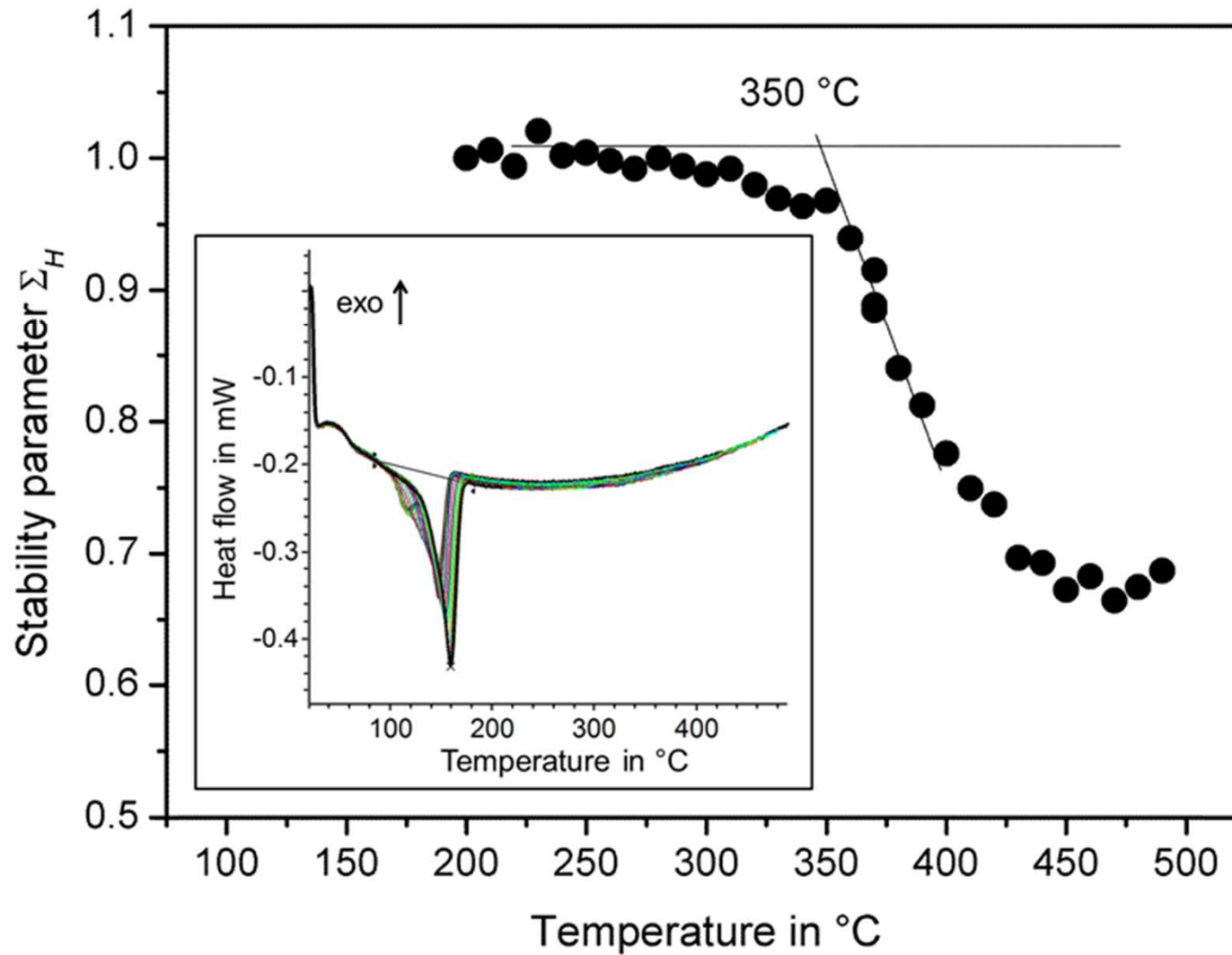
Kurzzeitstabilität von Polymeren



METTLER TOLEDO



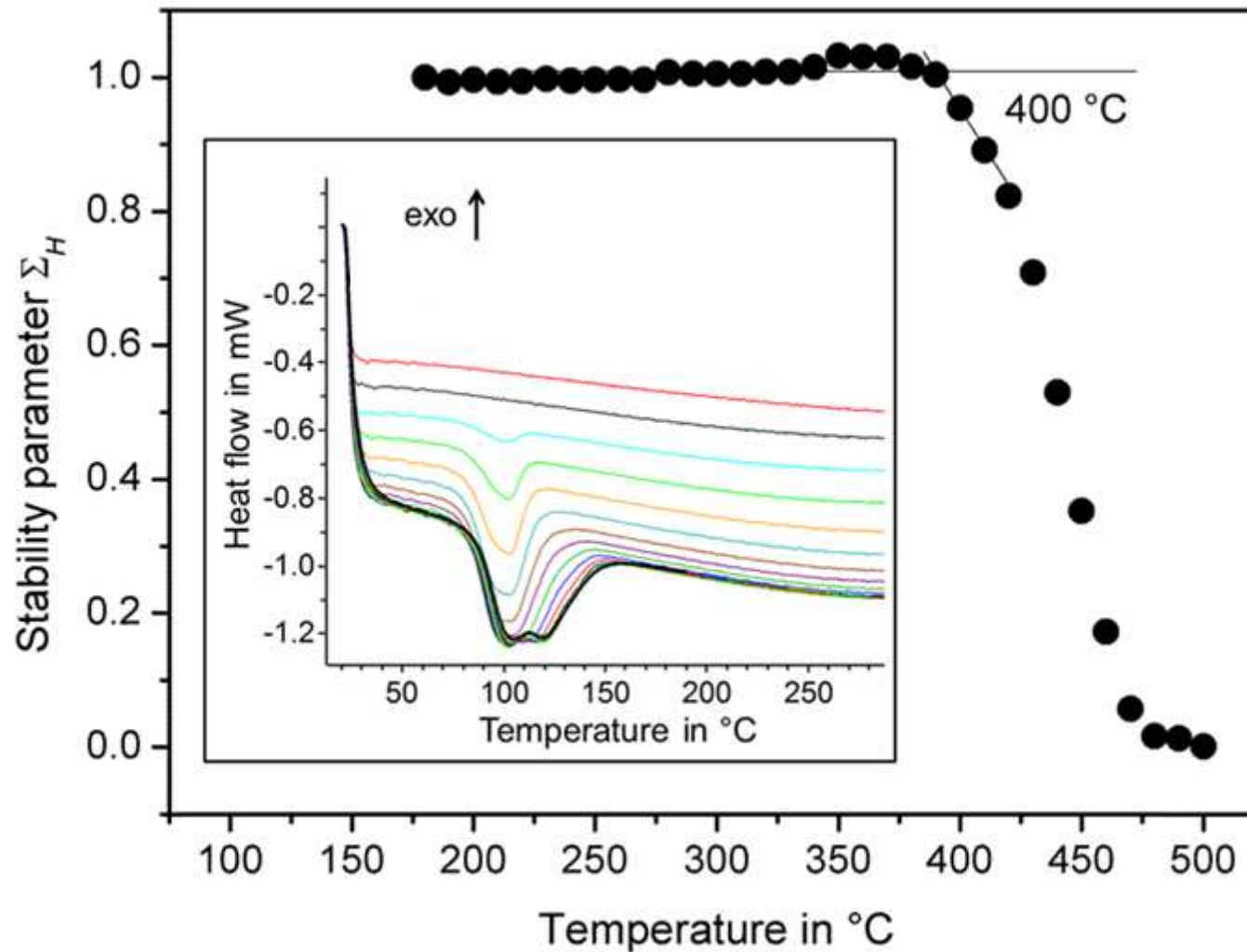
Kurzzeitstabilität von Polymeren



METTLER TOLEDO

PA12 = Polyamid 12

Kurzzeitstabilität von Polymeren



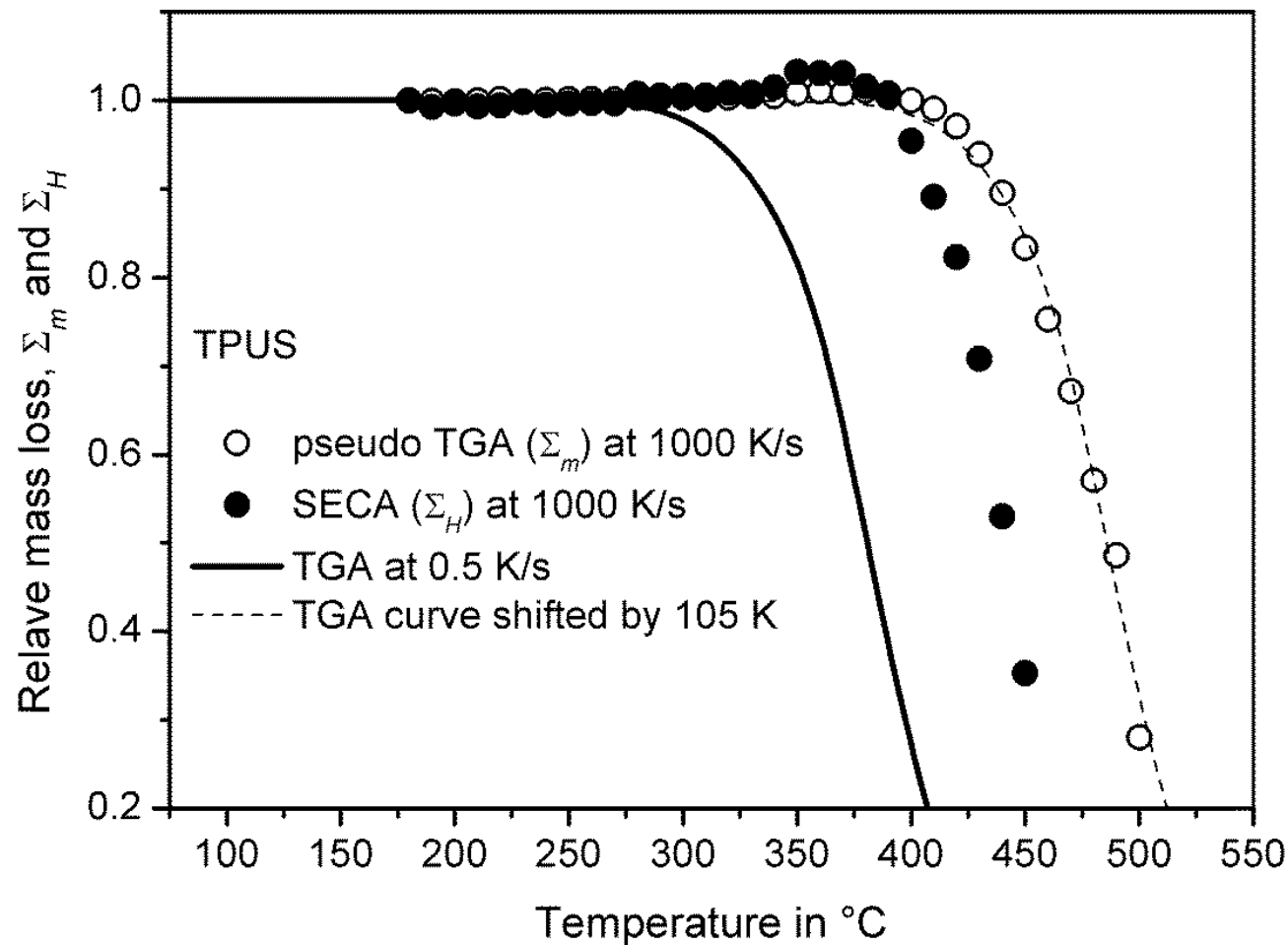
METTLER TOLEDO

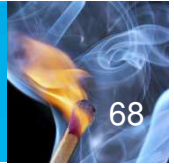
TPUS = Thermoplastisches Polyurethan (aliphatisch, Ester-basierendes Copolymer, ohne Ether-Bindungen)

Kurzzeitstabilität von Polymeren



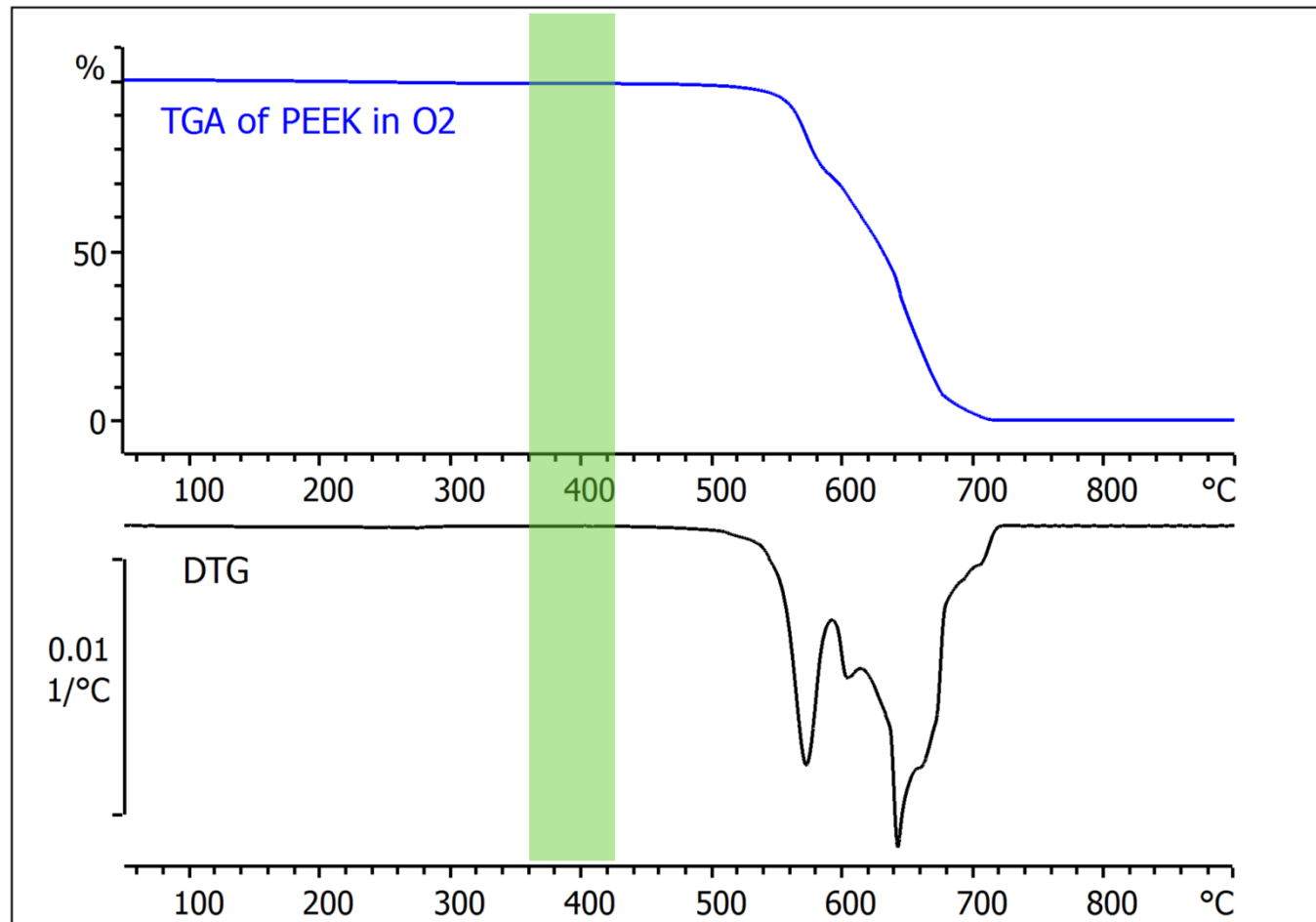
Vergleich der Verfahren am Beispiel TPUS



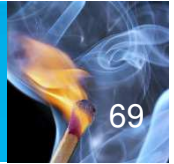


Thermische Stabilität von PEEK

Verarbeitungsfenster



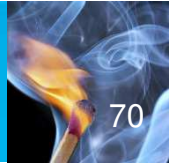
Kurzzeitstabilität von Polymeren



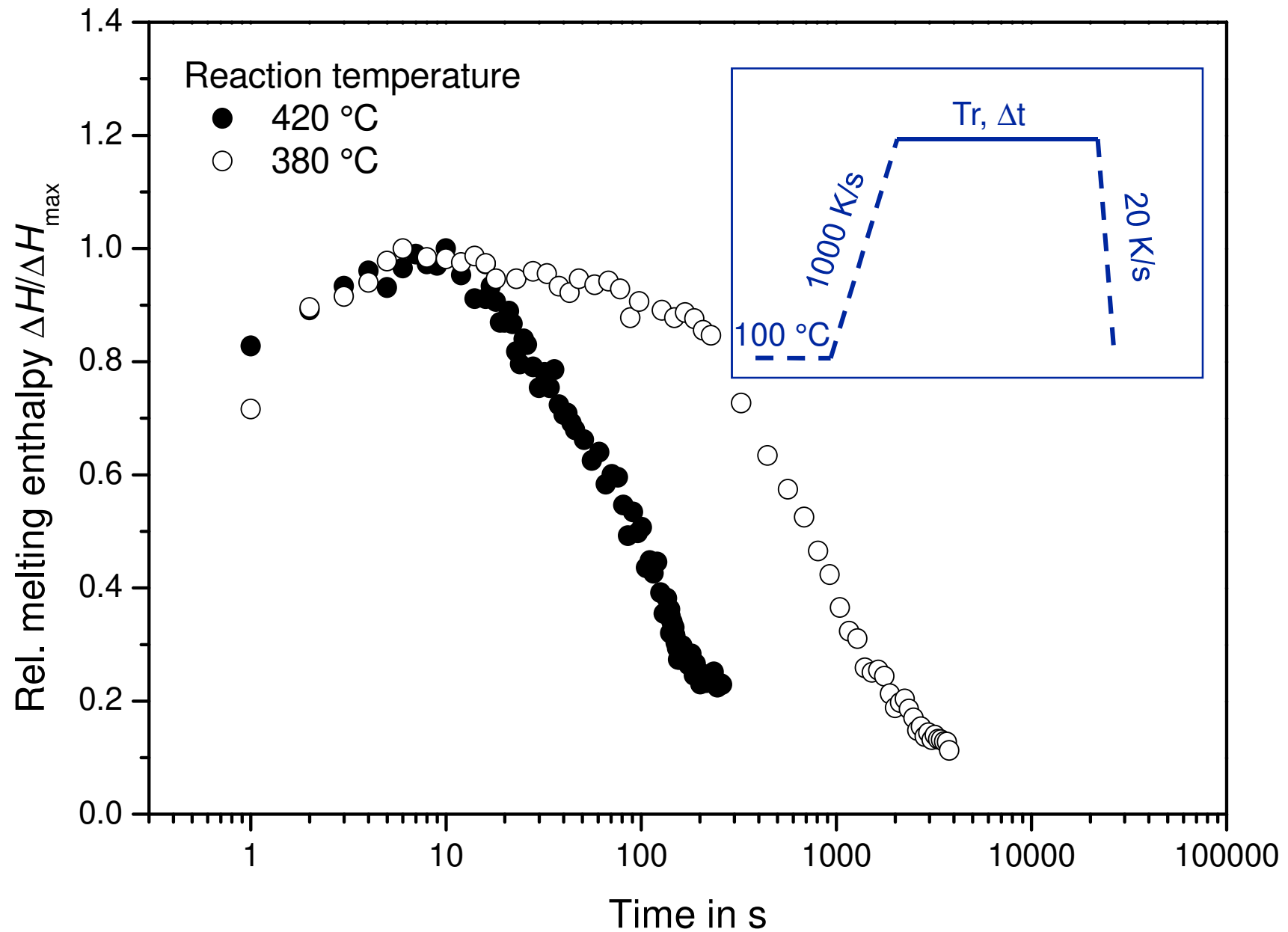
METTLER TOLEDO

K. Ensinger, 10. Duisburger Extrusionstagung 2013

Kurzzeitstabilität von Polymeren



METTLER TOLEDO



Danksagung



Jürgen Schawe
Greifensee, Schweiz



Ingo Alig
Felix Budde
Darmstadt, Deutschland



Petra Pötschke
Dresden, Deutschland



Stefan Ziegelmeier
Landshut, Deutschland



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit



METTLER TOLEDO

