

Thermoplastische Elastomere · Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) · Nah-Infrarot (NIR)-Spektroskopie · Qualitätssicherung · Werkstoffprüfung

Die vorliegenden Untersuchungen beschäftigen sich mit den Einsatzmöglichkeiten der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) und NIR-Spektroskopie zur werkstofftechnischen Charakterisierung von TPU-Elastomeren. Es werden die Chancen für ein Qualitätsmanagement bei Anwendung dieser Methoden aufgezeigt.

Material Characterization and Quality Control of TPU Elastomers

Thermoplastic elastomers · Differential Scanning Calorimetry (DSC) · Near-Infrared (NIR) Spectroscopy · Quality control · Material testing

The Investigations deal with possible applicability of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Near-Infrared Spectroscopy for characterization of TPU elastomers. Both testing methods are supplementary and the give superior chance for modern quality management in polymer technology.

Werkstoffcharakterisierung und Qualitätssicherung von TPU-Elastomeren

Thermoplastische Polyurethane (TPU) sind leistungsfähige polymere Werkstoffe mit einem weiten, maßschneiderbaren Eigenschaftsspektrum. Entsprechend finden sich zunehmend Anwendungen für diese Materialien und es ergeben sich dadurch wachsende Märkte. Stellvertretend für hochwertige und hochbeanspruchte TPU-Formteile seien Dichtungen der Hydraulik und Pneumatik genannt, für welche beispielsweise eine ausgezeichnete Langlebigkeit verbunden mit Verschleiß- und Medienbeständigkeit gefordert wird. Die Sicherstellung dieser anwendungstechnischen Anforderungen wird, bei gegebenem Werkstoff, durch die Ausbildung einer optimalen Gefügestruktur (Morphologie) im Formteil gewährleistet. Die Morphologie bestimmt die werkstofftechnische Funktionalität. Dementsprechend ist die Verfügbarkeit geeigneter Qualitätssicherungstechniken von hoher produktions- und anwendungstechnischer Relevanz, da bei frühzeitiger Detektion von kritischen werkstofftechnischen Toleranzen präventive Qualitätsregelmäßnahmen ergriffen werden können. Im Folgenden werden die Chancen und Möglichkeiten des Einsatzes der kalorischen Prüfung und NIR-Spektroskopie für ein Qualitätsmanagement bei TPU-Werkstoffen untersucht und diskutiert.

Prüfmethoden

Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ist ein quantitatives Messverfahren zur Ermittlung der spezifischen Wärme c_p einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur T . Bei einem DSC-Versuch wird die Probe mit einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit dT/dt erwärmt bzw. abgekühlt. Dabei wird der zugehörige, notwendige Wärmestrom dQ/dt ermittelt, welcher der spezifischen Wärme proportional ist. Erfolgt eine physikalische oder chemische Umwandlung in einer Probe so ist dies stets mit einer Enthalpieänderung verbunden. Demzufolge können mit Hilfe der DSC en-

dotherme Vorgänge des TPU-Materials beobachtet werden, die auf ein Schmelzen von Kristalliten zurückzuführen sind. Die endothermen Peaks im Thermogramm im niedrigeren Temperaturbereich beziehen sich auf die Kristallite mit relativ kurz-kettiger Anordnung, die beispielsweise durch eine Temperung gebildet werden. Die endothermen Peaks im höheren Temperaturbereich sind im Gegensatz dazu eine Folge des Schmelzens größerer, hochschmelzender Kristallite (HS-Kristallite) mit langkettiger Anordnung. Die HS-Kristallite existieren dabei in zwei verschiedenen Morphologien. Briber und Thomas verwiesen auf die Existenz der beiden Morphologien und bezeichneten diese mit HS-Kristallit Typ I und Typ II [1]. Die Schmelztemperaturen der beiden HS-Kristallitformen unterscheiden sich und bilden mehrfache Schmelzbereiche (Doppelppeakausbildung im DSC-Thermogramm) [2–9].

Nah-Infrarot Spektroskopie

Mit der Methode der Nah-Infrarot (NIR) Spektroskopie besteht potentiell eine einfache Möglichkeit einer Online-Kontrolle; es lassen sich damit Werkstofftoleranzen bereits während des Syntheseprozesses als auch bei der Formteilefertigung erfassen. Dies erlaubt direkt und regelnd in den gesamten Fertigungsprozess eingreifen zu können.

Bislang findet die NIR-Spektroskopie vorwiegend in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie und auch Petrochemie erfolgreichen Einsatz [10, 11]. In der Kunststofftechnik sind Online-NIR-Applikationen im Bereich des Recyclings zur Kunststoffidentifizierung, sowie bei der Polymersynthese zur Bestimmung der Polymerzusammensetzung und in der Kunststoffextrusion zur Vorhersage der Polymermischungen (Blend) bekannt [12–14].

Das Prinzip der Schwingungsspektroskopie beruht auf der Wechselwirkung von



A. Frick, A. Rochman, C. Stern, (Aalen)

Licht mit Materie. Der Wellenlängenbereich des nahen Infrarot erstreckt sich dabei von 700–2500 nm ($14\,300\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$). In diesem Bereich liegen die, für jedes Molekül, charakteristischen Obertöne und Kombinationsschwingungen. Somit ergeben sich typische Bandenmuster, welche zur Charakterisierung bzw. Interpretation der untersuchten Probe genutzt werden können [15–17].

In der modernen Analyse werden sogenannte chemometrische Auswertemethoden eingesetzt.

Bei der chemometrischen Auswertung kommen hauptsächlich drei Methoden zum Einsatz. Die Multiple Linear Regression (MLR), sowie die Principal Component Regression (PCR) und die Partial Least Squares (PLS) Methode. Die Regressionsmethoden basieren auf einem Vergleich bzw. einer Korrelation der Informationen der Probenspektren mit entsprechenden Zielwerten. Veränderungen die in beiden Datenpunktstrukturen auftreten, werden erkannt und miteinander verknüpft. Zu diesem Zweck werden die Spektren zunächst in Form einer Datenpunktmatrix niedergeschrieben und dann in Ihre Eigenvektoren zerlegt. Diese Eigenvektoren nennt man Faktoren oder Hauptkomponenten. Die gesamte mathematische Operation wird als Hauptkomponenten-Analyse (Principal Component Analysis – PCA) bezeichnet. Die Hauptkomponenten können bei der Vorhersage einer Kennzahl anstelle der ursprünglichen Spektren verwendet werden, da sie sämtliche relevanten spektralen Informationen über das untersuchte System enthalten. Der erste Faktor charakterisiert dabei die Hauptveränderung des betrachteten Spektrums. Mit höherer Faktorenzahl werden immer geringere Veränderungen in der Datenstruktur erklärt. Dies hat eine wichtige Konsequenz für die Auswertung der Probenspektren: Niedrige Faktoren charakterisieren zumeist die für die spätere Auswertung wichtigen Veränderungen der spektralen Strukturen, während höhere Faktoren den störenden Rauschanteil des Spektrums repräsentieren [18, 19].

Experimentelles

Untersuchungswerkstoff

Im Rahmen der vorliegenden Experimente wurden 2 verschiedene TPU-Werkstoffe untersucht. Zum Einen handelt es sich um eine Formmasse aus Butandiol, Glykol und MDI mit einer Shorehärte von 80 Sho-

re A, welche im Weiteren mit TPU 80 bezeichnet wird. Zum Anderen kam eine Formmasse aus Butandiol, Glykol und TODI mit einer Shorehärte von 94 Shore A zur Untersuchung (Bezeichnung: TPU 94). Von diesem Werkstoff standen insgesamt 3 verschiedene Produktionschargen (0, 1 und 2) zur Verfügung. Aus der Charge 0 wurden spritzgießtechnisch Formteile (Schulterstäbe, Typ 5a nach DIN/ISO 527) in einem 2fach-Werkzeug hergestellt. Die Fertigung dieser Teile erfolgte auf einer Spritzgießmaschine der Firma BOY (Typ 22M) mit einem Schneckendurchmesser von 18 mm bei einer Einspritzgeschwindigkeit von 25 ccm/s und verschiedenen Düsentemperaturen (180 °C, 200 °C, 220 °C). Die Werkzeugtemperatur betrug in allen Fällen 40 °C. Einige der Formteile wurden anschließend bei 125 °C für 12 Stunden im Umluftofen getempert. Die TPU 80 Formmasse wurde im Spritzgießverfahren zu Platten verarbeitet und anschließend bei 80 °C und 48 h, sowie bei 110 °C und 24 h getempert. Als Untersuchungswerkstoff standen zudem TPU 94-Formmassen mit einem extremen Überschuss der jeweiligen Rohstoffkomponenten zur Verfügung.

Prüf- und Auswertetechnik

Für die Durchführung der kalorischen Untersuchungen wurde eine DSC 821^e der Firma Mettler-Toledo eingesetzt. Die Prüfung der Proben erfolgte im Temperaturbereich von 30 bis 300 °C, unter Verwendung von Stickstoff als Spülgas, wobei Aluminiumtiegel mit einem Volumen von 40 µl Verwendung fanden.

Die hohe Reproduzierbarkeit der DSC-Ergebnisse wurde durch die Verwendung von DSC-Proben mit etwa einheitlicher Probenmasse und -form sichergestellt

[20]. Im vorliegenden Fall waren die Proben zylindrisch und ihre Masse betrug $3,6 \pm 0,2\text{ mg}$.

Für die Spektrenaufnahme wurde das FT-NIR – Spektrometer VECTOR 22 N mit Integrationskugel zur diffusen Reflektionsmessung der Firma Bruker verwendet. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einer Scanrate von 16 Scans/Spektrum bei einer Auflösung von 8 cm^{-1} .

Die der Messwerterfassung nachgeschaltet multivariate Analyse der Spektren erfolgte mit Hilfe der Auswertesoftware THE UNSCRAMBLER™ der Firma Camo.

Ergebnisse und Diskussion

DSC-Analyse

Wiederholbarkeit und Vergleich von TPU-Chargen

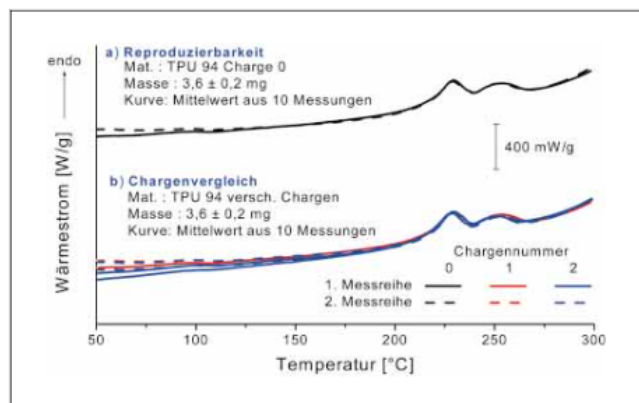
Abb. 1a bestätigt die hohe Wiederholgenauigkeit der durchgeführten DSC-Messungen unter der Voraussetzung einer sorgfältigen und präzisen Probenpräparation.

Die in Abb. 1b dargestellten Messergebnisse der unterschiedlichen Chargen (0 bis 2) belegen deren gleichmäßige Synthese mit minimalen Fertigungstoleranzen. Die später zu diskutierenden, morphologischen Unterschiede rühren demzufolge tatsächlich aus den Verarbeitungsprozessbedingungen oder den Temperbedingungen einer Nachbehandlung her und sind eindeutig mit DSC verifizierbar.

Werkstoffidentifikation

Die DSC-Analyse ist in der Lage, verschiedene TPU-Formmassen mit unterschiedlichen Werkstoffrezepturen zu unterscheiden. Durch die TPU-Rezeptur wird eine spezifische molekulare Anordnung bedingt, welche kalorisch entsprechend de-

Abbildung 1. DSC-Messergebnisse zur Reproduzierbarkeit und Chargenkonstanz (1. Aufheizung)



tektiert werden kann, *Abb. 2*. Die Peaks in den DSC-Kurven beider Materialien bei etwa 80–100 °C beziehen sich auf die vorliegende Additivierung der Werkstoffe.

Das auf MDI basierende Material TPU 80 lässt nur einen kleinen Peak bei etwa 175 °C beobachten, der mit dem Auflösen der Kristallite mit kurzketziger Anordnung verbunden ist. Das zeigt, dass der Kristallisationsgrad dieses Materials sehr gering ist. Daher ist dieses Material relativ weich und entspricht weitgehend einem amorphen Thermoplasten.

Das Material TPU 94 ist vergleichsweise härter, was sich auch aus dem höheren Kristallisationsgrad ergibt. Sein Doppelpack, der bei etwa 230 und 250 °C auftritt und auch als Mehrfachschmelzbereich bezeichnet wird, verweist auf das Auflösen der beiden hier vorliegenden HS-Kristallitmodifikationen (Typ I und II), die eine langkettige Anordnung besitzen.

Einfluss von Rezepturkomponenten

Die Homogenität der synthetisierten Formmasse ist wesentlich von einer konstanten Rezepturzusammenstellung der Rohstoffkomponenten bestimmt. *Abb. 3* zeigt die DSC-Ergebnisse unterschiedlich rezeptierter TPU-Proben. In Abhängigkeit der Menge der Rezepturkomponenten ergeben sich unterschiedliche DSC-Thermogramme.

Wie bereits oben erwähnt, bezieht sich der erste kleine Peak, im niedrigen Temperaturbereich bei etwa 105 °C, auf die Additivierung des TPU-Materials. Die Peakfläche vergrößert sich mit zunehmender Menge Additiv (3fach überdosiert) und

verschwindet beim Verlust der Additivierung.

Die Peaks im höheren Temperaturbereich (220 °C und höher) beziehen sich auf die Bildung von HS-Kristalliten, die morphologisch sowohl durch das Phänomen der Phasenseparation als auch das der Phasenmischung bestimmt werden. Die Bildung der HS-Kristallite des Typs I wird stark vom Grad der Phasenmischung beeinflusst, während die HS-Kristallite des Typs II durch das Maß der Phasenseparation festgelegt sind. Wir nehmen an, dass diese beiden Phänomene der Phasenseparation und Phasenmischung ihrerseits von der Menge der Rezepturkomponenten beeinflusst wird, worauf die Ergebnisse in *Abb. 3* hinweisen.

Die TPU-Originalformmasse mit normaler Rezepturkomposition besitzt beide Typen von HS-Kristalliten. Ein Überschuss an Isocyanat während der Polymersynthese beeinflusst die Bildung der HS-Kristallite. Durch einen sehr hohen Überschuss an Isocyanat ist die Anzahl der freien HS in den WS-Domänen höher. Damit nimmt der Grad der Phasenmischung zu, was wiederum die Kristallisation von den HS-Kristalliten des Typs I begünstigt. Die DSC-Ergebnisse in *Abb. 3* bestätigen diesen Sachverhalt. Der Schmelzpeak der HS-Kristallite des Typs I existiert noch, während der Peak der HS-Kristallite des Typs II verschwindet.

Im Falle eines nur geringen Überschusses an Isocyanat wird angenommen, dass die zusätzlich gebildeten Hartsegmente mit in WS-Domänen bereits existierenden Hartsegmenten neue Anordnungsbereiche bilden. Dadurch ist der Grad der Phasenseparation höher, welcher die Bildung der HS-Kristallite des Typs II begünstigt.

Einfluss der Verarbeitungsbedingungen

Die DSC-Ergebnisse von spritzgegossenen Platten aus dem Material TPU 80 zeigen, dass sich der Peak bei etwa 175 °C im Vergleich zur unverarbeiteten Formmasse vergrößert. In diesem Fall wird angenommen, dass die Verarbeitung des TPU-Materials zu einem höheren Ordnungsgrad der Struktur senkrecht zur Hauptkette des Moleküls führt.

In Gegensatz dazu bewirkt die Temperung eine günstigere, molekulare Anordnung in Hauptkettenrichtung. Daher bestimmen die Temperkonditionen die Dicke der Kristallite. Die Dicke der Kristallite nimmt mit zunehmender Tempertemperatur zu. Dieser Effekt lässt sich in der DSC-Kurve durch die Verschiebung des Peaks zu einem höheren Temperaturbereich erkennen. Es lässt sich zudem die Tempertemperatur aus der DSC-Kurve erkennen, der Temperpeak liegt für das TPU 80 etwa 30 °C höher als die Temperatur der Behandlung, *Abb. 4*.

Für das Material TPU 94 wurde der Einfluss der Verarbeitungsparameter und der Formteilgeometrie auf die Endeigenschaften untersucht. Eine komplexe Geometrie eines herzustellenden Formteils kann infolge Dissipationseffekten zusätzliche Reibungswärme in der Polymerschmelze verursachen. Dadurch können sich unterschiedliche Morphologien (Kristallitgefüge) ausbilden, was zu abweichenden Endeigenschaften der Formteile führen kann. Die Verarbeitungsprozessbedingungen üben folglich wesentlichen Einfluss auf die Gebrauchseigenschaften der hergestellten TPU-Teile aus.

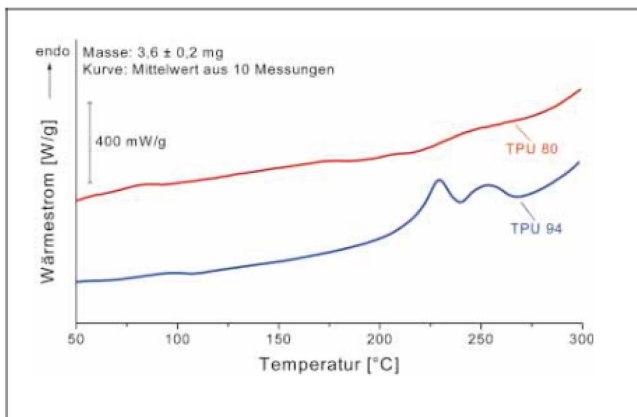


Abbildung 2. TPU-Werkstoffidentifikation mit DSC (1. Aufheizung)

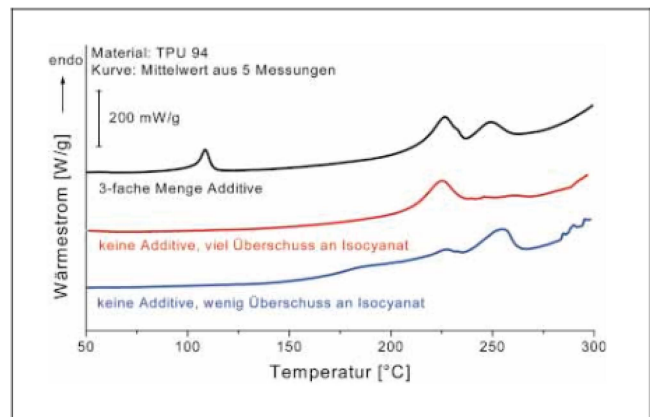


Abbildung 3. Einfluss der TPU-Rezeptur auf das DSC-Ergebnis (1. Aufheizung)