

Mittels DSC Polymermischungen quantifizieren – Möglichkeiten und Herausforderungen

Dr. Natalie Rudolph, Division Manager Polymers, Stefan Ofe* und Christian Boss*

*Institut für Polymer- und Produktionstechnologien gGmbH (IPT), Wismar



1 DSC 300 Caliris® Classic mit der neuen Software *Proteus® Now Quantify* für die Analyse der Zusammensetzung

Einleitung

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, siehe Abbildung 1) ist eines der wichtigsten Werkzeuge zur Charakterisierung von Polymeren. Sie liefert quantitative Informationen über Schmelz-/Kristallisationsvorgänge sowie Glasübergänge und eignet sich daher gut zur Untersuchung von Polymerblends und Rezyklaten. Bei Mischungen kann die DSC aufzeigen, wie sich verschiedene Polymere während der Kristallisation oder des Schmelzens gegenseitig beeinflussen, ob sie getrennt bleiben oder komplexere Strukturen bilden.

Mithilfe der NETZSCH *Identify*-Software ist die Identifizierung von Polymeren auf Basis von DSC-Kurven seit langem möglich. Dabei werden unbekannte Proben mit einer großen Referenzdatenbank abgeglichen. Die

Quantifizierung, also die Bestimmung des Anteils der einzelnen Komponenten, ist jedoch wesentlich komplexer. Überlappende Peaks, Keimbildungseffekte oder sogar Co-Kristallisationen können es erschweren, die Komponenten zu trennen oder sie zuverlässig zu quantifizieren.

Diese Application Note geht auf typische Szenarien bei Polymergemischen ein, erläutert die Entstehung dieser Effekte in der DSC und stellt *Proteus® Now Quantify* vor – die erste automatisierte Lösung zur Unterstützung der Quantifizierung von Gemischen.

Kreuzkontamination in Rezyklaten

Selbst bei ausgereifter Sortierung enthalten Polymerrezyklate fast immer Fremdpolymere. Klebstoffe, Mehrschichtfolien und Restbeschichtungen sorgen dafür, dass „reine“ Fraktionen selten sind. Diese geringen Verunreinigungen können das Kristallisationsverhalten verändern, Phasentrennung verursachen oder die mechanische Leistungsfähigkeit beeinträchtigen.

Besonders problematisch sind geringfügige Verunreinigungen bei dünnwandigen Produkten wie Folien, da selbst geringfügige Phasentrennungen zu sichtbaren Defekten, Schwachstellen oder verminderten Barriereigenschaften führen können. Im Gegensatz dazu können dickwandige Teile, wie beispielsweise spritzgegossene Komponenten, manchmal das gleiche Maß an Verunreinigungen tolerieren, ohne dass es zu offensichtlichen Leistungseinbußen kommt.

Für den Analytiker bedeutet dies, dass es für das Verständnis der Recyclatqualität unerlässlich ist, kleine Polymeranteile zu erkennen und zu quantifizieren.

Fallbeispiele bei der Analyse von Mischungen

1. LDPE und PA6 – Der einfache Fall

LDPE und PA6 werden häufig in Mehrschicht-Verpackungsfolien kombiniert. LDPE sorgt dabei für Versiegelbarkeit und Feuchtigkeitsschutz, während PA6 mechanische Festigkeit und Sauerstoffbarriereeigenschaften beisteuert. In Rezyklaten ist diese Kombination jedoch problematisch, da die beiden Polymere aufgrund ihrer unterschiedlichen Polaritäten nicht mischbar sind.

Aus DSC-Sicht sind LDPE und PA6 relativ leicht voneinander zu unterscheiden. Sie kristallisieren und schmelzen in sehr unterschiedlichen Temperaturbereichen und ihre Kristallinitätswerte unterscheiden sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Molekülstrukturen und Polarität erheblich. Daher zeigen DSC-Kurven zwei klar getrennte Effekte, was die Identifizierung einfach macht. Die Quantifizierung ist zuverlässig, solange gute Referenzwerte für die Kristallinität verfügbar sind, um jedem Bestandteil den richtigen Enthalpiebeitrag zuzuordnen.

Abbildung 2 zeigt die DSC-Kurven einer Mischung aus 96 % LDPE und 4 % PA6.

Rückrechnung der Zusammensetzung aus der DSC-Enthalpie (Abbildung 1)

Gegeben: Blend mit **LDPE + PA6**.

Referenz-Schmelzwärmen für 100 % kristallinen Polymere:

- LDPE: $\Delta H_m^0 = 293 \text{ J/g}$
- PA6: $\Delta H_m^0 = 190 \text{ J/g}$

Angenommene Kristallinitäten im Blend:

- $X_{c,LDPE} \approx 50\%$
- $X_{c,PA6} \approx 35\%$

Gemessener Enthalpiebeitrag (pro Gramm des Blends):

- LDPE: $\Delta H_{m,LDPE} = 147,1 \text{ J/g}$
- PA6: $\Delta H_{m,PA6} = 3,727 \text{ J/g}$

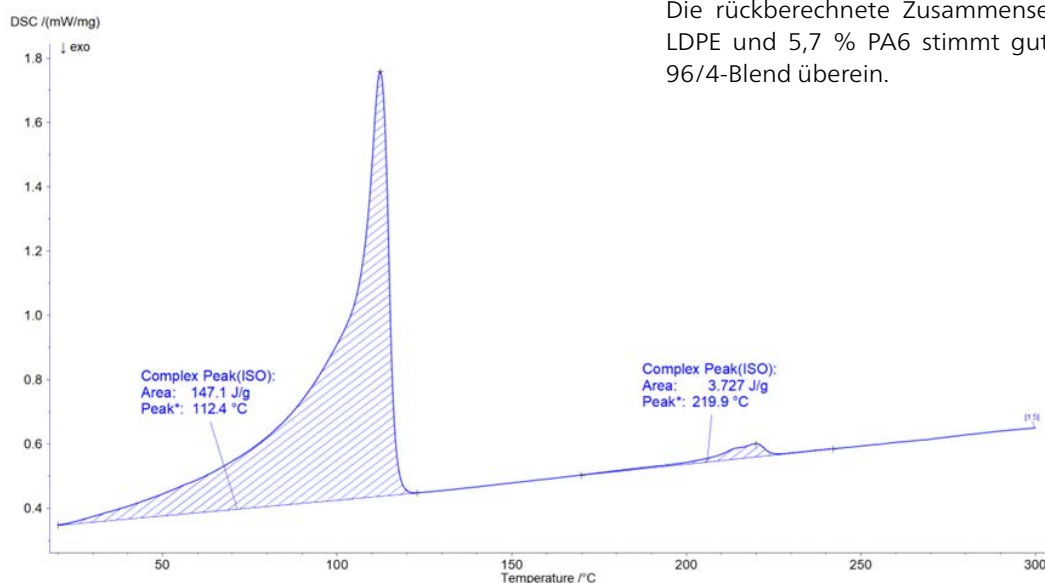
Umrechnung der Enthalpie in Massenanteile (gesamt = 1):

Nach der Prüfung mehrerer Kristallinitätsgrade ergab sich für die Kombination mit einem Gesamtwert nahe 1 ($\omega_{LDPE} + \omega_{PA6} = 1,005$) ein Verhältnis von 53 % für LDPE und 34 % für PA6.

$$\omega_i = \frac{\Delta H_{meas,i}}{\Delta H_{m,i}^0 \times X_{c,i}}$$

$$\omega_{LDPE} = \frac{147,1}{293 \times 0,53} = 0,947, \quad \omega_{PA6} = \frac{3,727}{190 \times 0,34} = 0,0577$$

Die rückberechnete Zusammensetzung von ca. 95 % LDPE und 5,7 % PA6 stimmt gut mit dem nominalen 96/4-Blend überein.



2 Aufheizkurven der PA6/LDPE-Blends mit ausgeprägten, separaten Schmelzpeaks.

2. LDPE und PP – Der schwierige Fall

In HDPE/PP-Blends liegen die Schmelzpeaks so dicht beieinander, dass sie sich teilweise überlappen. Das erschwert die quantitative Analyse. HDPE hat eine höhere Schmelzenthalpie ($\Delta H_m^0 \approx 293 \text{ J/g}$) als PP ($\Delta H_m^0 \approx 209 \text{ J/g}$), so dass der HDPE-Schmelzpeak im Allgemeinen größer erscheint. Mit steigendem PP-Gehalt wächst der relative Beitrag von PP, die Gesamtenthalpie beider Peaks nimmt jedoch ab, was das geringere Kristallinitätspotenzial von PP widerspiegelt (siehe Abbildung 3). Nach dem oben genannten Beispiel von LDPE und PA6 beträgt die Kristallinität für HDPE 68 % und für PP 51 %. Eine halbautomatische Analyse der DSC-Kurve mittels mathematischer Trennung der überlappenden Peaks ist mit der Peak-Separation-Software möglich. In unserer Application Note „NETZSCH Tools zur Identifizierung und Quantifizierung verschiedener Kunststoffzusammensetzungen im Recyclingstrom“ [1] wird diese Software ausführlich erläutert.

Die Kristallisationstemperaturen von PP und HDPE liegen ebenfalls nahe beieinander. Je nach Mischungsverhältnis und Abkühlungsgeschwindigkeit können sich die beiden Signale erheblich überlappen, wie Aumnate et al. gezeigt haben [2].

- Bei höheren PP-Anteilen dominiert der PP-Kristallisationspeak den früheren Temperaturbereich und der HDPE-Peak wird kleiner oder ist teilweise überdeckt.

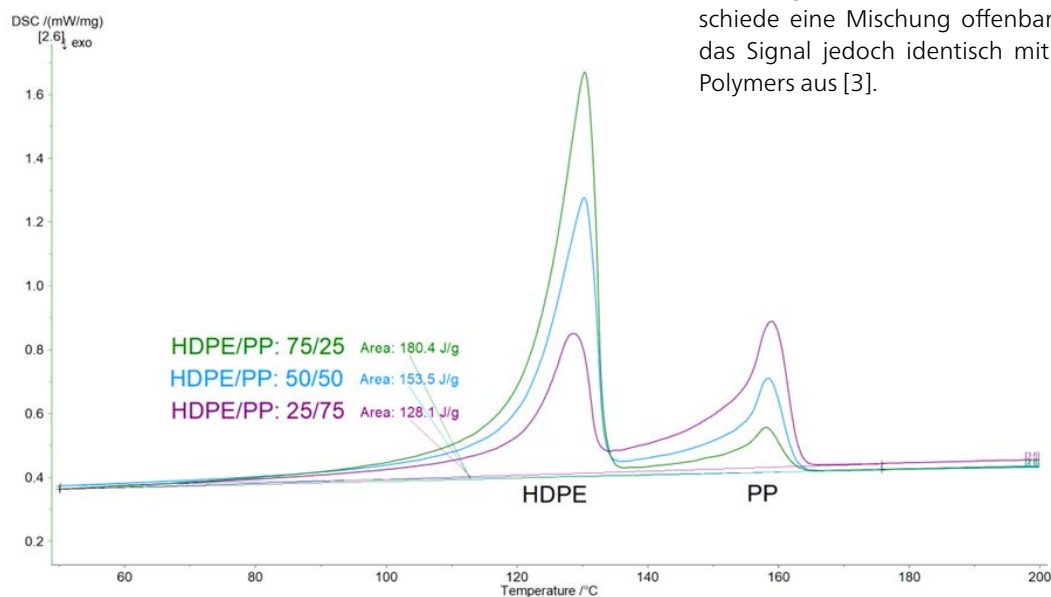
- Bei höheren HDPE-Anteilen ist der HDPE-Kristallisationspeak dagegen ausgeprägter, während PP weiterhin im höheren Temperaturbereich zur Kurve beiträgt.

Wichtige Erkenntnis: In HDPE/PP-Blends überlappen sich die Schmelzpeaks und die Herausforderung bei der Quantifizierung besteht darin, die Enthalpiebeiträge der beiden Polymere korrekt zu trennen. Mit steigendem PP-Gehalt nimmt die Gesamtenthalpie aufgrund der geringeren Kristallinität von PP im Vergleich zu HDPE und aufgrund der geringeren Referenz-Schmelzwärme von PP ab – selbst bei gleichem Kristallinitätsgrad.

3. HDPE-LLDPE und PA6-PA66 – Der Extremfall

Einige Mischungen sind noch komplizierter, da sie gemeinsam kristallisieren oder nahezu identische Umwandlungstemperaturen aufweisen.

- HDPE-LLDPE-Blends: Diese bilden oftmals gemischt-kristalline Regionen, was zu DSC-Kurven mit ineinander übergehenden Peaks führt. Eine Quantifizierung mittels Peakseparation allein ist nahezu unmöglich; nur Unterschiede in der Kristallinität können indirekt auf beide Komponenten schließen lassen, siehe Abbildung 4.
- PA6-PA66-Blends: Je nach Mischungsverhältnis können diese beiden Polyamide gemeinsam kristallisieren (bei niedrigeren Konzentrationen). In diesem Fall zeigt die DSC nur einen Schmelz- oder Kristallisationspeak, obwohl zwei Polymere vorhanden sind. Bei bestimmten Mischungsverhältnissen können Kristallinitätsunterschiede eine Mischung offenbaren, bei anderen sieht das Signal jedoch identisch mit dem eines einzelnen Polymers aus [3].



- 3** DSC-Schmelzkurven von HDPE/PP-Blends in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen, dargestellt sind die überlappenden Effekte mit Angabe der dazugehörigen Gesamtenthalpien

APPLICATIONNOTE Mittels DSC Polymermischungen quantifizieren – Möglichkeiten und Herausforderungen

In beiden Systemen können selbst erfahrene Anwender unsicher sein. Die Kristallinität liefert den einzigen möglichen Hinweis, aber ist die Co-Kristallisation stark, kann selbst dieser nicht eindeutig sein.

Abbildung 4 zeigt die DSC-Kurven von reinem LLDPE (135,6 J/g) und HDPE (233,3 J/g) sowie Mischungen im Verhältnis 50/50 und 90/10. Unter Verwendung von $\Delta H_m^0 = 293 \text{ J/g}$ für HDPE wird die Kristallinität für LLDPE und HDPE mit 46 % bzw. 80 % berechnet.

Mit diesen Kristallinitäten können die Mischungsverhältnisse direkt aus den gemessenen Enthalpien rückgerechnet werden, indem folgende Formel verwendet wird:

$$\Delta H_{\text{mix}} = \omega_{\text{LLDPE}} \cdot \Delta H_{\text{LLDPE,eff}} + (1 - \omega_{\text{LLDPE}}) \cdot \Delta H_{\text{HDPE,eff}}$$

$$\omega_{\text{LLDPE}} = \frac{\Delta H_{\text{mix}} - \Delta H_{\text{HDPE,eff}}}{\Delta H_{\text{LLDPE,eff}} - \Delta H_{\text{HDPE,eff}}}$$

■ Mischung 50/50 ($\Delta H_{\text{mix}} = 183,8 \text{ J/g}$)

$$\omega_{\text{LLDPE}} = \frac{183,8 - 233}{136 - 233} = 0,507$$

Dies entspricht nahezu der nominalen Zusammensetzung von 50/50.

■ Mischung 90/10 ($\Delta H_{\text{mix}} = 141,6 \text{ J/g}$)

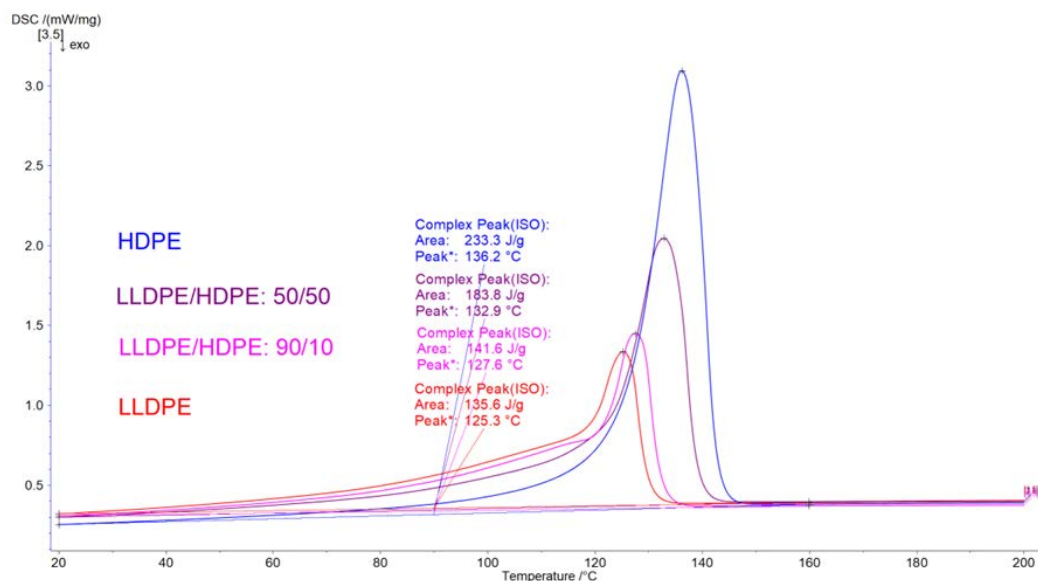
$$\omega_{\text{LLDPE}} = \frac{141,6 - 233}{136 - 233} = 0,942$$

■ Auch hier entspricht das berechnete Verhältnis nahezu der nominalen Mischung von 90/10.

Bei Rezyklaten sind die Kristallinitätswerte jedoch nicht genau bekannt und können innerhalb der in der Literatur angegebenen Bereiche variieren (LLDPE: 35 – 55 %, HDPE: 60 – 80 %). Die Annahme einer durchschnittlichen Kristallinität von 45 % für LLDPE und 75 % für HDPE führt bereits zu deutlich größeren Abweichungen.

Mischung	ΔH_{mix} [J/g]	Berechneter LLDP [%]	Berechneter HDPE [%]	Fehler LLDPE [%]	Fehler HDPE [%]
50/50	183,8	40,9	59,1	9,1	9,1
90/10	141,6	88,9	11,1	1,1	1,1

Wichtige Erkenntnis: Co-kristallisierende Systeme wie HDPE/LLDPE und PA6/PA66 repräsentieren Extremfälle, in denen sogar die Analyse der Kristallinität mitunter keine eindeutige Antwort liefern kann.



4 Sowohl die DSC-Aufheizkurven von LLDPE/HDPE-Blends als auch von den Einzelkomponenten zeigen jeweils nur einen sichtbaren Peak

APPLICATIONNOTE Mittels DSC Polymermischungen quantifizieren – Möglichkeiten und Herausforderungen

Proteus® Now Quantify – Automatisierte Analyse der Mischung

NETZSCH hat mit *Proteus® Now Quantify* die erste automatisierte DSC-Analysesoftware für Polymergemische entwickelt. Die Software basiert auf maschinellen Lernmodellen, die mit sorgfältig ausgewählten, gut dokumentierten Datensätzen trainiert wurden. Sie kann selbst dann versteckte Muster erkennen und Komponenten trennen, wenn die DSC-Kurve nur einen einzigen breiten Peak zu zeigen scheint.

Was diese Lösung einzigartig macht:

- Sie ist das einzige automatisierte DSC-Tool auf dem Markt, das Gemische quantifiziert.
- Sie reduziert die Abhängigkeit von der Interpretation durch Experten bei der routinemäßigen Analyse von Gemischen.
- Der quadratische Mittelwertfehler (Root Mean Square Error, RMSE) liegt zwischen 1 % (einfache Fälle) und ~5 % (Extremfälle). Das heißt, die vorhergesagten Zusammensetzungen liegen in der Regel innerhalb einer Toleranz von ± 5 % des tatsächlichen Wertes.

Für Einsteiger bedeutet dies: *Now Quantify* liefert zuverlässige Ergebnisse, ohne dass jahrelange Erfahrung in der Interpretation von Gemischen erforderlich ist. Fortgeschrittenen Anwendern bietet *Now Quantify* eine schnelle, reproduzierbare Überprüfungsmöglichkeit, die ihre Interpretation bestätigt oder subtile Beiträge aufzeigt, die ihnen ansonsten möglicherweise entgangen worden wären.

Zusammenfassung

Die DSC ist ein vielseitiges Werkzeug zur Untersuchung von Polymermischungen und Rezyklaten. Einige Mischungen, wie PET/HDPE, sind leicht zu quantifizieren, während komplexere Systeme, wie HDPE/LLDPE, eine detaillierte Kristallinitätsbewertung erfordern. In den extremsten Fällen, wie der Co-Kristallisation von PA6/PA66, können selbst Kristallinitätsdaten zu mehrdeutigen Ergebnissen führen.

Identify ermöglicht seit langem eine zuverlässige Identifizierung von Polymeren mittels DSC, doch die Quantifizierung stellte bislang eine viel größere Herausforderung dar.

Mit *Proteus® Now Quantify* führt NETZSCH die erste automatisierte DSC-Lösung zur Quantifizierung von Polymermischungen ein. Mit einer Genauigkeit von etwa 5 % ermöglicht *Proteus® Now Quantify* selbst Einsteigern die zuverlässige Analyse unbekannter Gemische und unterstützt gleichzeitig erfahrene Analysten mit schnellen, reproduzierbaren Ergebnissen.

Durch die Kombination bewährter DSC-Technologie mit intelligentem maschinellen Lernen erreicht NETZSCH ein neues Maß an Effizienz, Zuverlässigkeit und Zugänglichkeit bei der Analyse von Polymermischungen.

Referenzen

- [1] AN 266_NETZSCH Tools to Identify and Quantify Different Plastic Components.pdf [→LINK](#)
- [2] Aumnate, C.; Rudolph, N.; Sarmadi, M. Recycling of Polypropylene/Polyethylene Blends: Effect of Chain Structure on the Crystallization Behaviors. *Polymers* 2019, 11, 1456. <https://doi.org/10.3390/polym11091456>
- [3] Krause, B.; Kroschwald, L.; Pötschke, P. The Influence of the Blend Ratio in PA6/PA66/MWCNT Blend Composites on the Electrical and Thermal Properties. *Polymers* 2019, 11, 122. <https://doi.org/10.3390/polym11010122>

Über das IPT:

Seit 1995 ist das Institut für Polymer- und Produktionstechnologien gGmbH (IPT) in Wismar ein unabhängiger Partner für Forschung und Entwicklung in der Kunststoffindustrie. Das IPT verfügt über umfassende Expertise in den Bereichen Polymeranalyse, Recycling und Materialprüfung und bietet praktische Lösungen für industrielle Herausforderungen – von der Verarbeitung bis hin zur Produktentwicklung. Im Bereich der Rezyklate liefert das Institut wertvolle Erkenntnisse über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und unterstützt die Entwicklung innovativer Anwendungen.

Stefan Ofе ist Vertriebsleiter mit Schwerpunkt Materialentwicklung und Prozessoptimierung.

Christian Boss ist wissenschaftlicher Mitarbeiter mit Schwerpunkt rheologische und thermische Materialanalyse sowie Softwareentwicklung.