

Optimierung der Spritzgussparameter von HDPE mittels DSC und Kinetics Neo

Claire Strasser, Dr. Stefan Schmölzer und Dr. Elena Moukhina

Einleitung

Das Spritzgießen ist der Hauptprozess in der Polymerindustrie, um Teile mit einer definierten Form herzustellen. Das geschmolzene Polymer wird in eine relativ kalte Form gespritzt, in der es schnell abkühlt. Die Temperatur der Form beeinflusst die Kristallisationsgeschwindigkeit und somit die Eigenschaften des Endprodukts. Daher muss diese genau definiert werden. Der Einsatz einer DSC für isotherme Kristallisationsversuche, bei denen das Verhalten des Polymers in der Form simuliert wird, stellt hier eine echte Zeitersparnis dar.

Schnelles Abkühlen und Stabilisieren

Für isotherme Kristallisationsversuche muss eine DSC zwei Anforderungen erfüllen. Zum einen muss die Probe sehr schnell abgekühlt werden, um zu verhindern, dass die Kristallisation während der Abkühlung einsetzt. Zum anderen muss die Temperatur bei der angegebenen Kristallisationstemperatur ohne Unter- oder Überspringen

stabilisiert werden. Insbesondere ein Unterschreiten der Temperatur kann zu einem vorzeitigen Kristallisationsbeginn führen. Einige Polymere, wie beispielsweise Polyolefine, kristallisieren sehr schnell. Bereits wenige Sekunden bei einer Temperatur knapp unterhalb der Zieltemperatur können die Kristallisation ungewollt auslösen. Dank des Ofens mit kleiner thermischer Masse können mit dem P-Modul der DSC 300 *Caliris*® sehr schnelle Aufheiz- und Abkühlraten sowie eine ausgezeichnete Temperaturregelung während der nachfolgenden Isothermsegmente erzielt werden.

In diesem Beispiel wurden isotherme Kristallisationsversuche an HDPE (Polyethylen mit hoher Dichte) mit der DSC 300 *Caliris*® durchgeführt. Nach dem Aufheizen auf 230 °C, d.h. auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur von HDPE, und einem anschließenden 5-minütigen Isothermsegment wurden die Proben mit hoher Abkühlrate auf drei verschiedene Kristallisationstemperaturen abgekühlt. Die Messbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 Bedingungen für die isothermen Kristallisationsuntersuchungen

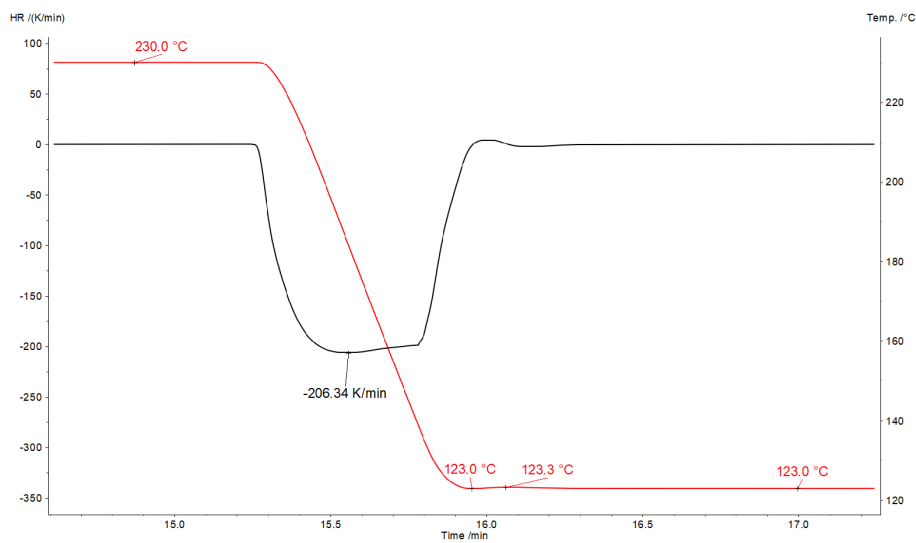
Gerät	DSC 300 <i>Caliris</i> ® mit P-Modul		
Tiegel	<i>Concavus</i> ® (Aluminium), gelochter Deckel		
Probeneinwaage	5,55 mg	5,68 mg	5,58 mg
Temperaturbereich	230 °C bis zur Kristallisationstemperatur		
Kristallisationstemperatur	122,5 °C	123,0 °C	123,5 °C
Nominelle Abkühlrate	200 K/min		
Atmosphäre	Stickstoff (40 ml/min)		

Messergebnisse

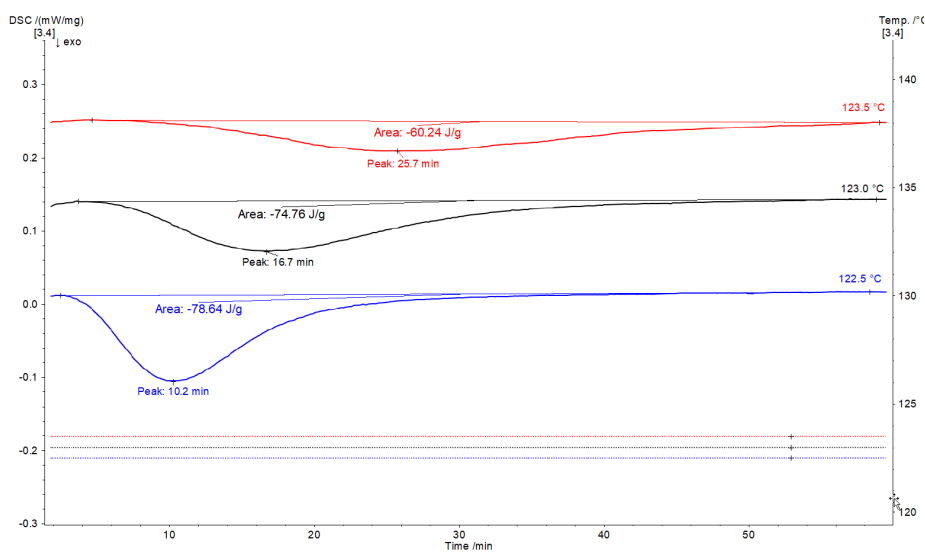
Das Temperaturprofil der Abkühlung auf 123,0 °C spiegelt die ausgezeichnete Temperaturstabilität während des Isothermsegments nach Erreichen der angestrebten Kristallisationstemperatur (Abbildung 1) wider.

In Abbildung 2 sind die DSC-Kurven für die Isotherm-Segmente bei 122,5 °C, 123,0 °C und 123,5 °C dargestellt. Aufgrund der schnellen Stabilisierung der Temperatur bei dem angegebenen Wert ist der "Anfangseffekt" der DSC-Kurve, der durch den Segmentwechsel von der Abkühlung zu Isothermie verursacht wird,

gering genug, um eine Trennung von den thermischen Effekten, die zu Beginn des Segments auftreten, zu ermöglichen. Der exotherme Peak, der während des Isothermsegments der drei Messungen detektiert wurde, kann auf die Kristallisation von Polyethylen zurückgeführt werden. Erwartungsgemäß nimmt die Kristallisationsenthalpie (Peakfläche) mit abnehmender Temperatur des Isothermsegments zu, was auf einen höheren Kristallinitätsgrad des Endproduktes hinweist. Auch ist die Steigung des Peaks mit abnehmender isothermer Temperatur steiler, so dass das Peakminimum schneller erreicht wird, was ein Hinweis auf eine schnellere Kristallisation ist.



1 Temperaturprofil der Abkühlung bis 123 °C



2 Isotherme Kristallisation von HDPE bei drei unterschiedlichen Temperaturen

Von DSC-Messungen bis zur Kinetik der Kristallisation: Kinetics Neo

Die Abhängigkeit des Kristallisationspeaks von der Temperatur ermöglicht es, DSC-Kurven für eine kinetische Analyse des Kristallisationsprozesses heranzuziehen. Zu diesem Zweck wurde die Software Kinetics Neo eingesetzt. Sie kann jedem einzelnen Schritt verschiedene Reaktionstypen mit eigenen kinetischen Parametern wie Aktivierungsenergie, Reaktionsordnung und Präexponentialfaktor zuordnen.

Die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion für jede Kristallisationsstufe j kann als Produkt zweier Funktionen beschrieben werden, wobei die erste Funktion, $f_j(e_j, p_j)$, von den Konzentrationen der Reaktanten (e_j) und des Produkts (p_j) abhängt. Die zweite Funktion, $K_j(T)$, ist abhängig von der Temperatur [1].

$$\text{Kristallisationsrate} = f_j(e_j, p_j) \cdot K_j(T)$$

e_j – Konzentration des nicht kristallisierten Materials

p_j – Konzentration des Produkts (des kristallisierten Material)

Für die Kristallisationskinetik wurde eine einstufige Reaktion gewählt. Das Kristallisationsmodell von Sbirrazzuoli [2] verwendet die Abhängigkeit von Nakamura $K(T)$ und Sestak-Berggren auf die Konzentrationen $f(e, p)$:

$$f(e, p) = e^n \cdot p^m \cdot [-\ln(e)]^q$$

n : Reaktionsordnung

m : Ordnung der Autokatalyse

q : Ordnung des logarithmischen Begriffs

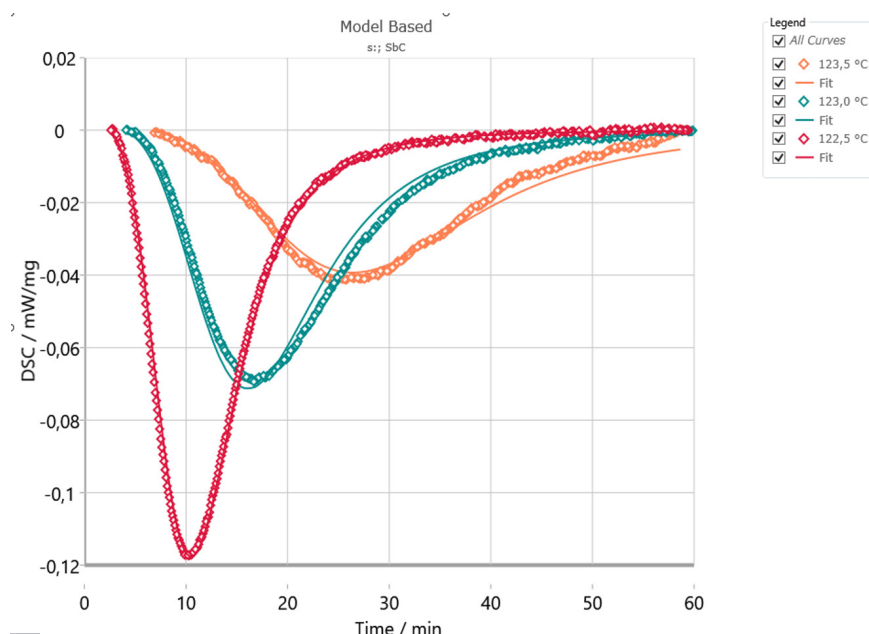
Zur Anwendung dieses Kinetikmodells müssen Glasumwandlungs- und Schmelztemperatur der Probe bekannt sein, selbst wenn die Software den Wert der Schmelztemperatur optimiert. Die Kinetikauswertung gilt dann für den gesamten Temperaturbereich zwischen diesen beiden Temperaturen.

Zusätzlich enthält die $K(T)$ -Funktion die Parameter U und KG , die von der Kinetics Neo Software optimiert werden.

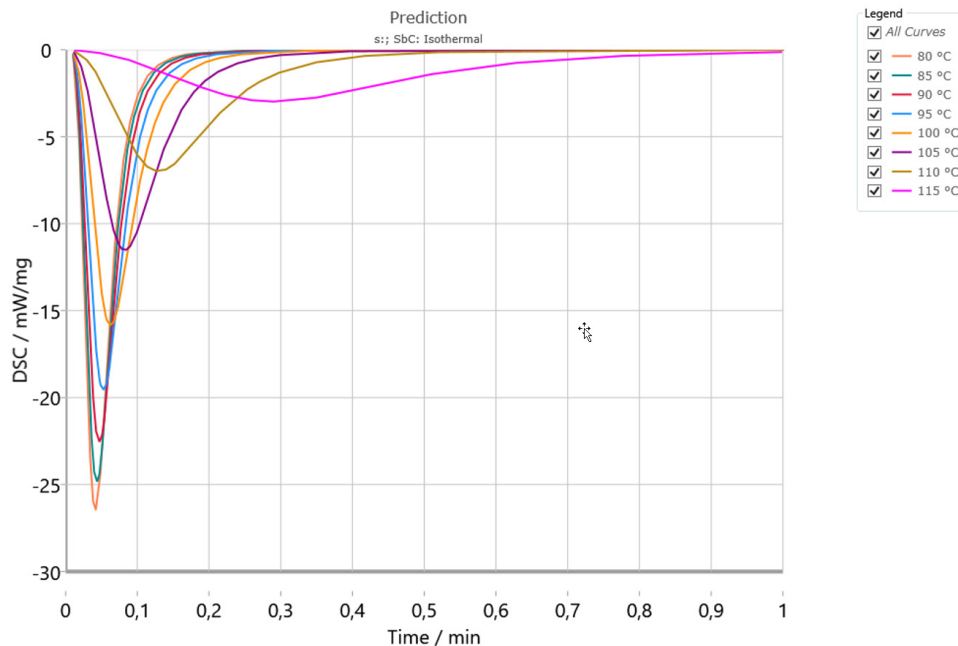
Abbildung 3 zeigt die gemessenen sowie die mit Kinetics Neo unter Verwendung des oben beschriebenen kinetischen Modells berechneten Kurven. In Tabelle 2 sind die Kinetikparameter zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen die gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Ergebnissen. Der Korrelationskoeffizient beläuft sich auf 0,996.

Tabelle 2 Parameter der Kristallisationskinetik

Reaktionstyp	Sbirrazzuoli-Kristallisation
Nakamura KG	24,384
Log(PreExp) [Log(1/2)]	2,072
Reaktionsordnung n	1,286
Autokatalyse-Ordnung m	0,695
Ordnung des logarithmischen Begriffs q	0
Schmelztemperatur [°C]	130
Glasumwandlungstemperatur [°C]	-130
U^* [kJ/mol]	6,30



3 Vergleich der Messkurven (Symbole) mit den berechneten Kurven (durchgezogene Linien)



4 Vorhersage des Kristallisationsprozesses für unterschiedliche isotherme Temperaturen

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse kann mit Kinetics Neo die Reaktion für benutzerdefinierte Temperaturprogramme simuliert werden. Abbildung 4 zeigt als Beispiel die DSC-Kurven, die für Kristallisationstemperaturen zwischen 80 °C und 115 °C erhalten wurden. Erwartungsgemäß verläuft die Reaktion umso schneller, je niedriger die Temperatur ist. Wird das Material bei einer Temperatur von 80 °C in eine kleine Form gespritzt, kristallisiert es innerhalb weniger Sekunden. Liegt die Formtemperatur bei 115 °C, benötigt das Polymer eine Minute, um vollständig zu kristallisieren.

Produktionsbegleitende DSC-Tests sparen Zeit und Geld

Mit der NETZSCH-DSC 300 *Caliris*® können isotherme Kristallisationsversuche an Polyethylen durchgeführt werden – einem Polyolefin, das für seine schnelle Kristallisation bekannt ist. DSC-Versuche sind einfach durchzuführen und erfordern nur geringe Probeneinwaagen. Insbesondere isotherme Kristallisationsmessungen

tragen zur Bestimmung der geeigneten Verarbeitungsbedingungen wie Werkzeugtemperatur und Kühlzeit bei, damit die resultierenden Teile alle gewünschten Eigenschaften aufweisen.

Literaturverzeichnis

- [1] NAKAMURA, K., WATANABE, T., KATAYAMA, K., AMANO, T., Some aspects of non-isothermal crystallization of polymers — Part I: Relationship between crystallization temperature, crystallinity and cooling conditions, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 16, pp. 1077-1091, 1972
- [2] Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N. 2004 Isoconversional Approach to Evaluation with the Hoffman-Lauritzen Parameters (U^* and K_g) from the Overall Rates of nonisothermal Crystallization, Macromolecular Rapid Communications, 2004, 25. 733-738.