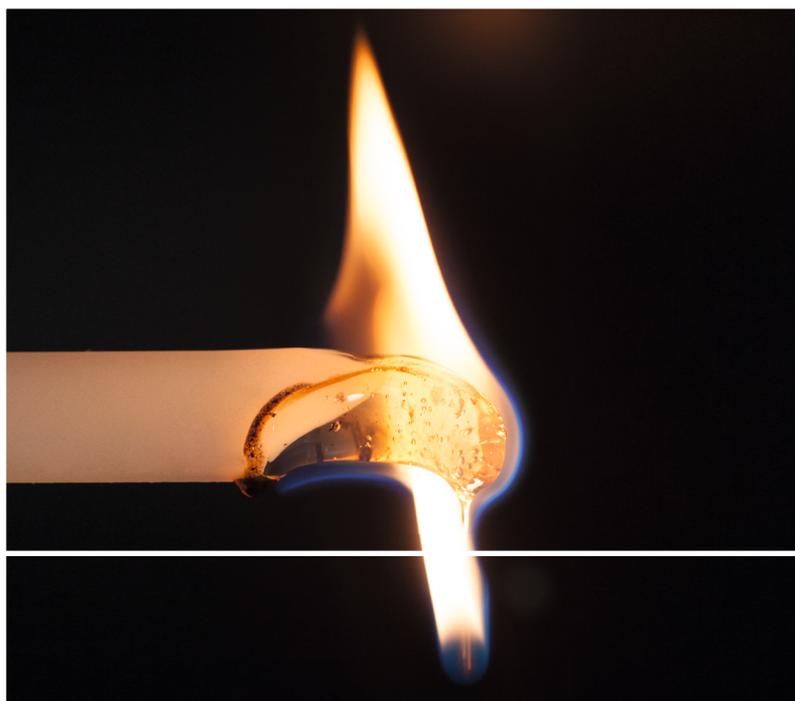


Gottfried W. Ehrenstein



Thermische Analyse

Brandprüfung, Wärme- und Temperaturleitfähigkeit, DSC, DMA, TMA



HANSER



Bleiben Sie auf dem Laufenden!

Hanser Newsletter informieren Sie regelmäßig über neue Bücher und Termine aus den verschiedenen Bereichen der Technik. Profitieren Sie auch von Gewinnspielen und exklusiven Leseproben. Gleich anmelden unter

www.hanser-fachbuch.de/newsletter

Die Internet-Plattform für Entscheider!

Exklusiv: Das Online-Archiv der Zeitschrift Kunststoffe!

Richtungsweisend: Fach- und Brancheninformationen
stets top-aktuell!

Informativ: News, wichtige Termine, Bookshop, neue
Produkte und der Stellenmarkt der Kunststoffindustrie

Kunststoffe.de

Gottfried W. Ehrenstein

Thermische Analyse

Brandprüfung, Wärme- und
Temperaturleitfähigkeit, DSC, DMA, TMA

Erlanger Kunststoff-Schadensanalyse

HANSER

Der Herausgeber:

Prof. em. Dr.-Ing. habil Dr. h. c. Gottfried Wilhelm Ehrenstein, Universität Erlangen-Nürnberg

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Alle in diesem Buch enthaltenen Verfahren bzw. Daten wurden nach bestem Wissen dargestellt. Dennoch sind Fehler nicht ganz auszuschließen. Aus diesem Grund sind die in diesem Buch enthaltenen Darstellungen und Daten mit keiner Verpflichtung oder Garantie irgendeiner Art verbunden. Autoren und Verlag übernehmen infolgedessen keine Verantwortung und werden keine daraus folgende oder sonstige Haftung übernehmen, die auf irgendeine Art aus der Benutzung dieser Darstellungen oder Daten oder Teilen davon entsteht.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdruckes und der Vervielfältigung des Buches oder Teilen daraus, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Verlages in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder einem anderen Verfahren), auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung – mit Ausnahme der in den §§ 53, 54 URG genannten Sonderfälle –, reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

© 2020 Carl Hanser Verlag München

www.hanser-fachbuch.de

Coverconcept: Marc Müller-Bremer, www.rebranding.de, München

Coverrealisierung: Max Kostopoulos

Coverbild: Florian Tomiak, LKT Universität Erlangen

Logo Erlanger Kunststoff-Schadensanalyse: Tobias Mattner, M. Sc.

Satz: Kösel Media GmbH, Krugzell

Druck und Bindung: Druckerei Hubert & Co GmbH und Co KG BuchPartner, Göttingen

Printed in Germany

ISBN: 978-3-446-46258-8

E-Book-ISBN: 978-3-446-46424-7

FIAT IUSTITIA ET PEREAT MUNDUS

von Martin Luther und zuvor von Papst Hadrian

Meiner Frau Ute Threde-Ehrenstein in Dankbarkeit!

Der Herausgeber

Prof. em. Dr.-Ing. habil Dr. h. c. Gottfried Wilhelm Ehrenstein wurde 1937 in Danzig geboren und hat nach einem humanistischen Abitur an der Technischen Hochschule Hannover Allgemeinen Maschinenbau studiert. Nach der Promotion (Prof. Matting) arbeitete er 10 Jahre in der Anwendungstechnischen Abteilung Kunststoffe der BASF AG und war gleichzeitig Lehrbeauftragter und nach der Habilitation 1976 Privatdozent der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH, Prof. Macherauch). Von 1977 bis 1989 war er Inhaber des Lehrstuhls für Werkstoffkunde/Kunststoffe der Universität-Gesamthochschule Kassel. Nach Rufen an die TU Harburg, die Montanuniversität Leoben und die TU Berlin war er ab 1989 Professor für Kunststofftechnik des von ihm neu eingerichteten Lehrstuhls der Universität Erlangen-Nürnberg.



(LKT Erlangen)

Von 1987 bis 1992 war er nebenamtlich Leiter des Süddeutschen Kunststoffzentrums in Würzburg. 1992 wurde er Honorarprofessor des Chemischen Instituts der Universität Qingdao, China, und 1996 Ehrendoktor der Technischen Universität Budapest. Prof. Ehrenstein ist vereidigter Sachverständiger der IHK Nürnberg für Kunststoffe und Sonderwerkstoffe auf Kunststoffbasis und des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt), Berlin.

Danksagung:

Dieses Buch „Thermische Analyse“ war nur möglich dank der vielfältigen Unterstützung und systematischen Analyse durch die Leiterin der Analytik des Lehrstuhls für Kunststofftechnik und ihrer Vertreterin – Frau Dipl.-Ing. (FH) Gabriela Riedel und Pia Trawiel – die nun schon fast 30 Jahre auf diesem Gebiet arbeiten, in der relativ weltweit größten anwendungstechnisch und wissenschaftlich geprägten universitären Laborgruppe der Kunststofftechnik in Erlangen.

Begleitwort zum Buch „Thermische Analyse“

Kunststoffabfälle in der Umwelt schaden dem Ansehen der gesamten Werkstoffklasse. Doch nicht der Werkstoff, sondern der Mensch ist für die Umweltverschmutzung verantwortlich. Abfälle in der Umwelt - egal welchen Werkstoffs - entstehen meist aufgrund von Faulheit und fehlender Disziplin. Umweltschutz fängt bei jedem Einzelnen von uns an!

Unsere derzeitigen Lebensgewohnheiten helfen dabei jedoch wenig: denn wir leben in einer Wegwerfgesellschaft. Wenn wir dies beibehalten möchten, sind Einwegprodukte aus anderen Werkstoffen meist schlechter für die Umwelt als die aus Kunststoff. Zahlreiche Ökobilanzen beweisen, dass Produkte aus Kunststoff, seien es die kurzlebigen oder auch die langlebigen, die Umwelt weniger schädigen als die aus anderen Werkstoffen. Grundsätzlich die beste Ökobilanz zeigen Produkte, die lange im Einsatz sind. So gilt es, nicht Kunststoffe zu verteufeln, sondern die Wegwerfgesellschaft.

Aber auch Einwegprodukte können einen wichtigen Nutzen darstellen, wenn es um Hygiene und Schutz vor Verderben von z. B. Lebensmitteln und in der Medizintechnik geht. Wer wünscht sich ausgekochte Spritzen zurück und möchte in der Notfallmedizin mit gespülten Infusionsschläuchen versorgt werden? Wer möchte wieder die Zeiten zurück, in denen Lebensmittel im Kühlschrank nur wenige Tage genießbar waren und Zahlreiches verdorben in der Mülltonne landete?

Zum Schutz von Lebensmitteln und Arzneimitteln werden eine Diffusionsbarriere und ein gewisses Maß an mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen benötigt. Diese Kombination wird mit Kunststoffen mit einem sehr geringen Energieaufwand erbracht. Zudem sind es meist weitere physikalische Eigenschaften, welche Kunststoffe so besonders machen. Gottfried Ehrenstein widmet sich in diesem Band verschiedenen Analysemöglichkeiten, die unter dem Einsatz von Temperaturänderungen tiefere Erkenntnisse über Polymere sowie Rückschlüsse auf die zugegebenen Zusatzstoffe ermöglichen.



(Quelle: IKT)

Die Thermische Analyse ist eventuell die bedeutendste Gruppe unter den Prüf- und Analyseverfahren für Polymere und Kunststoffe. Sie ermöglicht Interpretationen zu Art und Aufbau der Polymere, aber auch Informationen zu charakteristischen Temperaturen sowie mechanischem Verhalten unter Temperatureinfluss. Konkret gibt sie – je nach Analyseverfahren – Informationen über die Glasübergangstemperatur, Schmelze- und Erstarrungstemperatur, die Kristallisation, das Vernetzungsverhalten, die thermische Stabilität, die thermische Ausdehnung sowie zu den Temperatur- und Wärmeleitfähigkeiten der zu untersuchenden Polymere und Kunststoffe. Auch kann sie durch den Verarbeitungsprozess in die Kristallstruktur eingebrachte Besonderheiten teilkristalliner Polymere aufdecken und erlaubt hierdurch Rückschlüsse, die bei der Schadensanalyse - der Königsdisziplin eines jeden Ingenieurs - von unschätzbarem Wert sind. Als besonderer Teil dieses Buches – weil eigentlich keine physikalischen Größen bestimmt werden – soll die Bestimmung des Brandverhaltens von Kunststoffen hervorgehoben werden.

In diesem Buch werden verschiedene Methoden der Thermischen Analyse von den grundlegenden physikalischen Prinzipien über ihre Besonderheiten bis hin zu Anwendungstipps vorgestellt. Mit Hilfe praktischer Beispiele werden unterschiedliche Vorgehensweisen zur Problemlösung gezeigt und zugleich für Fehlinterpretationen sensibilisiert. Kenntnisse über die Thermische Analyse sind wichtig für jeden Material- und Produktentwickler, Mitarbeiter der Qualitätssicherung und Prozessingenieur eines Unternehmens.

Stuttgart, im Januar 2020

Univ.-Prof. Dr.-Ing. C. Bonten

Prof. Christian Bonten

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christian Bonten leitet das Institut für Kunststofftechnik (IKT) in Stuttgart, eines der führenden deutschen Forschungsinstitute auf dem Gebiet der Kunststofftechnik. Nach Studium des Maschinenbaus in Duisburg und der Kunststoffverarbeitung an der RWTH in Aachen promovierte Prof. Bonten bei Univ.-Prof. Dr.-Ing. Ernst Schmachtenberg im Fachgebiet Kunststofftechnik. Nach mehreren Jahren technischer Verantwortung und später Geschäftsverantwortung bei der BASF sowie dem Biokunststoffhersteller FKUR wurde er 2010 von der Universität Stuttgart zum Direktor und Leiter des IKT berufen. Das Institut arbeitet auf allen Gebieten der Kunststofftechnik: der Werkstofftechnik, der Verarbeitungstechnik und der Produktentwicklung.

2.1.1.2	Messverfahren	22
2.1.1.2.1	Temperatur- und Druckmessung - Spritzguss	23
2.1.1.2.2	Wärme- und Temperaturleitfähigkeits- messung	25
2.1.1.3	Messergebnisse	34
2.1.1.3.1	Kühlkörpergehäuse	40
2.1.1.4	Ausblick	41
2.2	Normen	41
3	Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK, DSC, MDSC)	43
3.1	Grundlagen	43
3.2	Einsatzgebiete	44
3.3	Messprinzip	45
3.4	Ablauf einer Messung	48
3.5	Praktische Vorgehensweise	49
3.6	Kalibrierung	54
3.6.1	Temperaturkalibrierung	55
3.6.2	Wärmekalibrierung (Enthalpiekalibrierung)	55
3.6.3	Wärmestromkalibrierung mittels bekannter Wärmekapazität ..	56
3.7	Auswertungen	56
3.7.1	Glasübergang	57
3.7.2	Schmelztemperatur	59
3.7.3	Kristallisationstemperatur	60
3.7.4	Bestimmung des Kristallisationsgrades	61
3.7.4.1	Unsichere Kristallisationsgrade	66
3.7.4.1.1	Kristallisationsgrad mittels ΔH_m^0	66
3.8	Praktische Anwendungen	68
3.9	Temperaturmodulierte DSC (TDSC)	69
3.10	Oxidative Induktionszeit/-Temperatur (OIT)	71
3.10.1	Grundlagen und Messprinzip	71
3.10.1.1	Auswertung	72
3.10.1.2	Praktische Vorgehensweise	74
3.10.1.3	Praktische Anwendungen	77
3.10.1.4	Prüfbericht	77
3.11	Normen	78

4	Flash-DSC	81
4.1	Messvorgang	82
4.2	Praktische Vorgehensweise	85
4.3	Heizrateneinfluss	86
4.4	Kalibrieren	91
4.4.1	Temperatur- und Heizratenkalibrierung	92
4.4.2	Wärmekalibrierung	94
4.5	Digitaler Aufwand	94
4.6	Normen	95
5	Fehlerquellen der Thermischen Analyse – DSC	97
5.1	Einleitung	97
5.2	Wahl der Messtechnik	97
5.3	Probenvorbereitung	98
5.4	Prüfparameter	101
5.5	Durchführung der Messung	103
5.6	Auswertung von Messungen	106
5.7	Genauigkeit der Glasübergangstemperatur	110
5.8	Zusammenfassung	111
5.9	Normen	112
6	Dynamisch-mechanische Analyse DMA – Thermische Einsatzgrenzen	113
6.1	Grundlagen	115
6.2	Einsatzgebiete der DMA	118
6.2.1	Einsatz in der Kunststoff-Schadensanalyse	118
6.2.2	Praktische Einsatzgebiete	118
6.3	Messmethoden	119
6.4	Messablauf	122
6.4.1	Probenbelastung	122
6.4.2	Probenform	123
6.4.3	Messparameter	123
6.4.4	Praktische Vorgehensweise	124
6.5	Auswertung	126
6.5.1	Kalibrierung	126
6.5.2	Auswertung – Glasübergangstemperatur	126

6.5.2.1	Auswerteverfahren zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur	128
6.5.2.2	Auswertung des stufenförmigen Modulabfalls	128
6.5.2.3	Auswertung von Kurvenmaxima	130
6.6	Thermische Einsatzgrenzen – Vergleich Prüfverfahren	133
6.6.1	Statische Prüfungen	134
6.6.2	Dynamische Prüfungen	136
6.6.3	Temperatur- und Spannungsabhängigkeit	140
6.6.4	Vergleich der Methoden zur Ermittlung thermischer Einsatzgrenzen	141
6.7	Beispiele	142
6.8	Empirische Temperatur-Zeit-Grenzen	145
6.9	Normen	149
7	Thermomechanische Analyse (TMA)	151
7.1	Grundlagen	151
7.2	Einsatzgebiete	153
7.3	Messprinzip	154
7.4	Messablauf	156
7.5	Auswertung	158
7.5.1	Längenausdehnungskoeffizient	158
7.5.2	Glasübergangstemperatur	159
7.6	Kalibrierung	161
7.7	Anwendungen	161
7.8	Beispiele	166
7.8.1	Rissbildung einer Blende	166
7.8.2	Rissbildung im Hardcoating eines Bauteils	167
8	Thermische Analyse – Vergleich Messmethoden	169
8.1	Effekte und Einsatz von DSC, TMDSC, OIT, TMA und DMA	170
8.2	Einsatz von Messmethoden bei verschiedenen Werkstoffen	174
8.2.1	Amorphe Thermoplaste	175
8.2.2	Teilkristalline Kunststoffe	178
8.2.3	Duroplaste	182
8.2.4	Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dichte von Polymeren	187
8.3	Normen	189

9	Messunsicherheit bei der Thermischen Analyse	195
	<i>Prof. Dr. Samuel Affolter, Dr. Bruno Wampfler</i>	
9.1	Einleitung	195
9.2	Begriffe der Messunsicherheit	196
9.3	Erläuterungen zu den präsentierten Ringversuchsdaten	199
9.4	Dynamische Differenzkalorimetrie DDK/DSC	201
9.4.1	Ringversuche zur Enthalpie	201
9.4.1.1	Erläuterung der Ringversuche	201
9.4.1.2	Ringversuchswerte	202
9.4.2	Ringversuche zur Temperatur	203
9.4.2.1	Erläuterung der Ringversuche	203
9.4.2.2	Ringversuchswerte	204
9.4.3	Ringversuche zur spezifischen Wärmekapazität Δc_p	205
9.5	Oxidative Induktionszeit und -temperatur	205
9.6	Dynamisch-Mechanische Analyse DMA	207
9.7	Zusammenfassung	208
9.8	Normen	209
10	Grundlagen der Mikro-Thermischen Analyse – μTA™	213
10.1	Einleitung	213
10.2	Messprinzip	213
10.2.1	Messablauf und Einflussfaktoren	216
10.2.2	Auswertung	217
10.2.3	Kalibrierung	218
10.2.4	Übersicht praktischer Anwendungen	219
10.3	Praktische Vorgehensweise	219
10.3.1	Das Wichtigste in Kürze	219
10.3.2	Einflussfaktoren und Fehler bei der Messung	220
10.3.2.1	Probenvorbereitung	220
10.3.2.2	Erstellen der Oberflächenabbildung	221
10.3.2.3	Wahl der Messpunkte	222
10.3.2.4	Belastung	223
10.3.2.5	Temperaturprogramm	223
10.3.2.6	Auswertung	225
10.3.3	Beispiele aus der Praxis	226
10.3.3.1	Identifizierung von Kunststoffen	226
10.3.3.2	Randschicht einer PP-Probe	227
10.3.3.3	Rohr mit Mehrschichtaufbau	228

10.3.3.4 Anbindungsbereich einer 2-Komponenten-Probe	229
10.3.3.5 PA 6 im Metallverbund	231
10.3.3.6 Nachweis der Alterung an der Oberfläche	232
10.4 Normen	233
Index	235

1

Brandprüfungen brandgeschützter Polymere

Von Dr.-Ing. Bahman Sarabi

■ 1.1 Aussagefähigkeit von Brandprüfungen

In der vorliegenden Arbeit wird mit einem Polymer-Blendsystem – einem PC-ABS mit und ohne FR-Einstellung – die Aussagefähigkeit verschiedener Brandprüfungen bewertet. Betrachtet werden Prüfungen mit Probekörper – nach UL 94 und Cone-Calorimeter (CC) – und Prüfungen ohne den Einsatz der Probekörper – mit Microscale-Cone-Calorimeter (MCC) sowie Thermogravimeter-Analyse (TGA).

Die ermittelten Werte bei UL 94 sind in starkem Maße von der Verarbeitung und Werkzeugkonstruktion abhängig. Eine Kennwertermittlung mit einem Cone-Calorimeter hingegen ist aufgrund der Prüfkörperabmessungen zeitaufwendig und für den Dünnwandbereich mit einer Wandstärke unterhalb von einem mm kaum realisierbar.

Microscale-Cone-Calorimeter (MCC) und Thermogravimetrie-Analyse (TGA) liefern identische Aussagen. Ihr Einsatz ist aufgrund der extrem niedrigen Menge von einigen mg ($\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{4}$ von einem Granulatkörnchen) und der stark variierenden Verteilungsmenge der Brandschutz-Additive in einem Granulatkörnchen mit starker Streuung behaftet. Für die Entwicklung brandgeschützter Polymere sind somit beide Verfahren nur begrenzt einsetzbar und die Menge für eine Partie-Freigabe bestehend aus einigen Tausend Kilogramm nicht repräsentativ.

Das neue Brand-Technologie-Center des Lehrstuhls für Kunststoffe (LKT) hat sich zur Aufgabe gemacht, rationelle Verfahren und aussagefähige Simulationsmethoden für die Übertragung der Ergebnisse vom Prüfkörper auf Bauteile zu entwickeln, sowie Kennwerte für die Konstrukteure und Polymer-Entwickler zu erarbeiten, und dem Polymer-Markt zur Verfügung zu stellen.

■ 1.2 Brandentstehung bei polymeren Werkstoffen

Für die Entstehung eines Polymerbrandes ist die gegenseitige Einwirkung von drei Komponenten notwendig:

- Polymer als Brennmaterial,
- Sauerstoff aus der Luft,
- Brandentstehung erfolgt zunächst ohne Luftsauerstoff durch die Zuführung der Wärme.

Die Wärmeenergie aus der Zündquelle leitet erst die Erweichung und anschließend die Zersetzung der Polymere ein. In dieser endothermen Zersetzungsphase „Pyrolyse“ entstehen:

- brennbare Gase,
- nichtbrennbare Gase,
- feste verkohlte Rückstände.

Durch die Mischung der brennbaren Gase mit dem Luftsauerstoff entsteht eine zündfähige Mixtur, die zur Bildung einer Flamme, Wärme und Verbrennungsprodukten führt. Die verkohlten Rückstände, Luftsauerstoff und das vorhandene Feuer setzen eine große Menge Energie frei und führen zu einer wärmegebenden exothermen, thermischen Rückkopplung (thermisches Feedback), die ständig erneuert wird und der Flamme neue Nahrung gibt, Bild 1.1.

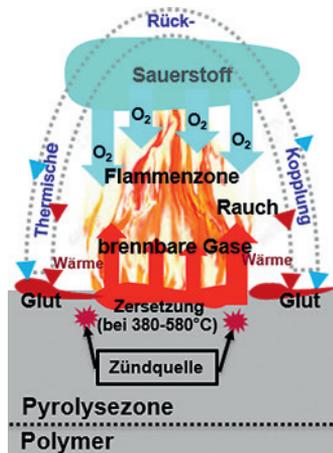


Bild 1.1 Schematische Darstellung des Verbrennungsprozesses von Polymeren

■ 1.3 Einflussgrößen der Brennbarkeit

Das reale Brandverhalten der Polymere wird durch eine Reihe von Einflussgrößen – wie die Entzündlichkeit, Wärmeentwicklung, Rauchgasdichte und die Zusammensetzung der Brandgase – geprägt. Diese Größen werden durch eine Vielzahl anderer Faktoren beeinflusst:

- thermische Vorbehandlung,
- thermische Alterungstemperatur und -dauer,
- Wärmeleitfähigkeit,
- Zündquellenart und -intensität,
- Dauer der Zündquelleneinwirkung,
- Lage des Bauteils (horizontal oder vertikal),
- Ventilation der Räumlichkeiten.



Das Brandverhalten der Polymere ist somit keine reine Stoffeigenschaft.

Hinzu kommt die Polymerzusammensetzung. Während die aliphatischen Polymere (wie z. B. PE, PP, ABS und PA) mit ihrer linearen kettenförmigen Anordnung der Kohlenstoffatome eine niedrige Aktivierungsenergie besitzen und somit sehr leicht und fast rückstandsfrei brennen, weisen aromatische Polymere (wie PC, PAR und PPS) mit ihren ringförmigen Kohlenstoffatomen und hohem Carbonisierungsanteil eine sehr geringe Neigung zum Verbrennen auf. Die carbonisierte bzw. verkohlte Schicht bildet sich bei diesen Polymeren an der Brandoberfläche. Diese isoliert die darunterliegende Polymermasse und stört damit den Wärmetransfer an die Oberfläche und damit den Kontakt zu Sauerstoff.

Die Selbstentzündungstemperatur von PA 6 liegt bei 450 °C, die von PPS bei 540 °C [1]. Die Auswirkung ringförmiger Strukturen auf den Flammenschutz spiegelt sich bei rein aromatischen Hauptkettenpolymeren in einer viel höheren Brandklassifizierung wider, die häufig bereits ohne den Zusatz von Flammenschutzmitteln erreicht wird. Für das Erreichen einer hohen Brandklassifizierung wie z. B. UL 94 V-0 benötigen Polymere wie PA 6 und PE Flammenschutzmittelzusätze zwischen 6 % bis 20 %. Diese Klassifizierung erreicht z. B. PPS bei gleicher Wandstärke bereits ohne Flammenschutzmittel.

■ 1.4 Ziel der Entwicklung flammhemmender Polymere

Davon ausgehend, dass eine Vielzahl der Polymere die normativen brandtechnologischen Anforderungen nicht erfüllt, werden für spezielle Einsatzgebiete flammhemmende Polymere entwickelt:

- Elektro/Elektronik: E-Haushaltsgeräte, Elektro-Komponenten, Kabel
- Bauwesen: Baustoffe, Bauteile
- Konsumgüterindustrie: Möbel, Haushaltswaren, Textilien
- Verkehrssektor: Automotive, Kabinenbereich von Schienen- und Luftfahrzeugen

Der Einsatz der flammhemmenden Substanzen kann die Eigenschaften der Polymere negativ beeinflussen. Es ist deshalb die essenzielle Aufgabe in der Polymerforschung, eine akzeptable Balance zwischen dem geforderten Eigenschaftsniveau und dem gewünschten Brandverhalten zu finden. In diesem Zusammenhang sind die wichtigsten Anforderungen:

- Verarbeitbarkeit (Viskosität des Compounds, Temperaturstabilität und geringe Ablagerung an der Werkzeuoberfläche),
- kein Herausdiffundieren der flüssigen FR-Substanzen an der Oberfläche der Bauteile (engl.: „Juicing“),
- Farblosigkeit,
- Erhalt der elektrischen Eigenschaften,
- Alterungsbeständigkeit,
- Geruchlosigkeit,
- geringe Erzeugung aggressiver Gase während der Verbrennung,
- geringe Toxizität oder toxische Verbrennungsprodukte.

Das Hauptproblem bei der Beurteilung des Brandverhaltens polymerer Werkstoffe sind die weit über 400 verschiedenen Normen und Vorschriften für brandschutztechnische Prüfungen, die länder-, bauteil- und firmenspezifisch entwickelt worden sind [3]. Einzelne Verfahren wurden oftmals entwickelt, um ein spezifisches Brandszenario abzubilden, ohne einen Bezug zu anderen Prüfungen herzustellen. Eine systematische Auswertung, ein Vergleich und eine Überprüfung der Aussagefähigkeit dieser Prüfungsmethoden sind nur in einem äußerst begrenzten Maße möglich. Daher wäre es für die Praxis sehr wünschenswert, wenn die Anzahl der Prüfmethode und der Einfluss von Interessenverbänden auf diese reduziert werden und die Methoden internationale Akzeptanz finden.

Für die Entwicklung der flammgeschützten Polymere haben sich die folgenden Prüfungen etabliert:

1. Brandprüfung mit offener Flamme UL 94 V (Vertikal-Prüfung) [2]
2. Cone-Calorimeter [3]
3. Micro-Cone-Calorimeter [4]
4. Thermogravimetrie TG und Thermogravimetrie-Analyse TGA [5]
5. Glühdrahtprüfung [6] in Verbindung mit Nadelflammprüfung [7]
6. Sauerstoffindex bzw. engl. LOI (Limiting-Oxygen-Index) [8]
7. Brandprüfung mit offener Flamme UL 94 H (Horizontale Prüfung) [9]
8. Brandprüfungen für Automobilsektor [10] - [17]

In dieser Arbeit werden nur die Verfahren 1 bis 4 untersucht. Diese kommen bei der Entwicklung brandgeschützter Polymere zum Einsatz, und zwar durchgehend mit einem Polymersystem PC-ABS mit und ohne FR-Einstellung. Die Verfahren 5 bis 8 werden im Allgemeinen nicht direkt für die brandgeschützten Polymere eingesetzt; sie werden nur auf ausdrücklichen Kundenwunsch hin bereitgestellt und abgeprüft.

Ein relativ neues Verfahren ist das Pyrolysis-Combustion-Flow-Calorimetry, zur Bestimmung der Wärmefreisetzungsrate (engl.: heat release rate) von mg-Proben. Liefert schnelle Ergebnisse, welche für Kunststoffe ohne FR gut mit den CC-Messungen übereinstimmen.)

■ 1.5 Brandprüfungen

1.5.1 UL 94 V

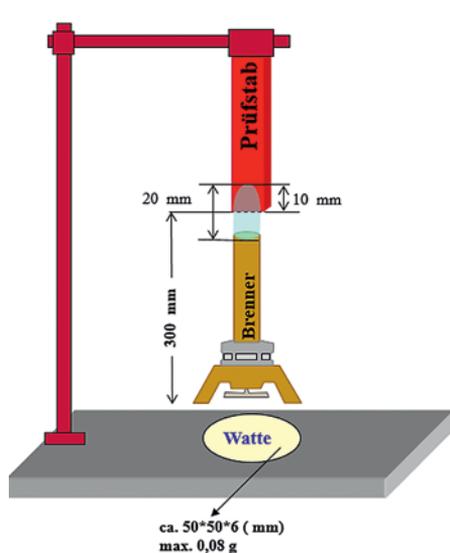
Für die Entwicklung flammgeschützter Polymere in der chemischen Industrie und bei den Compound- Herstellern werden ausschließlich die Vorschriften nach UL 94 der amerikanischen Underwriters Laboratories™ als Benchmark zugrunde gelegt, bzw. die Entwicklung wird auf das Bestehen dieser Prüfung hin gesteuert. Die Brandprüfung nach UL 94-V wurde zunächst individuell bei UL für den amerikanischen Markt für die Zulassung der Kunststoffe im E/E-Sektor verwendet. Mit fortschreitender Globalisierung hat sich diese Prüfung jedoch weltweit für die Einstufung der Flammwidrigkeit zur Zertifizierung der Polymere in sämtlichen Anwendungen durchgesetzt.

Die Vorschriften wurden in die kanadische CSA C22.2 und in die DIN IEC 60695-11 - 10 übernommen. Die Versuchsdurchführung erfolgt an einem Probestab ($125 \times 12,5 \times d$ mm) mit einer Methangasflamme von 50 Watt und einer Flammlänge von 20 mm. Bei der vertikalen Brandprüfung „V-Prüfung“ wird der Probekörper zweimal für je 10 sec. beflammt. Dabei werden nach jeder Beflammung die

Nachbrennzeiten und das Abtropfen brennenden Materials mit Hilfe eines Wattedausches bewertet. Die Vorbehandlung der Proben, die Versuchsdurchführung und die Bewertungskriterien zur Brandklassifizierung polymerer Werkstoffe sind in Bild 1.2 dargestellt.

Die Klassifizierung erfolgt dickenabhängig in den Brennbarkeitsklassen V-0, V-1, V-2:

UL 94V-0:	Selbstverlöschend innerhalb von 10 s; kein brennendes Abtropfen; Nachglühzeit von maximal 30 sec.
UL 94V-1:	Selbstverlöschend innerhalb von 30 s; kein brennendes Abtropfen; Nachglühzeit von maximal 60 sec.
UL 94V-2:	Selbstverlöschend innerhalb von 30 sec; brennendes Abtropfen ist erlaubt.



Vorbehandlung

- 5 Probekörper
- 2 Tage / 23°C / 50% rel. Feuchte
- Weitere 5 Probekörper
- 7 Tage / 70°C / Warmluftofen

Beflammung

zweimal 10 s

Die zweite Beflammung beginnt:

- sobald die entzündete Probe verloschen ist
- bei nicht entzündeten Proben sofort danach

Prüfkriterien

Nachbrennzeit nach der 1. Beflammung Sec.

Nachbrennen der Proben nach der 2. Beflammung in Sec.

Summe aller Nachbrennzeiten in Sec. (10 Beflammungen)

Brennendes Abtropfen (Zündung der Watte)

Völliges Abbrennen der Proben

Brennbarkeitsklasse UL 94

	<u>V-0</u>	<u>V-1</u>	<u>V-2</u>
Nachbrennzeit nach der 1. Beflammung Sec.	≤ 10	≤ 30	≤ 30
Nachbrennen der Proben nach der 2. Beflammung in Sec.	≤ 30	≤ 60	≤ 60
Summe aller Nachbrennzeiten in Sec. (10 Beflammungen)	≤ 50	≤ 250	≤ 250
Brennendes Abtropfen (Zündung der Watte)	nein	nein	ja
Völliges Abbrennen der Proben	nein	nein	nein

Bild 1.2 Versuchsaufbau und Brennbarkeitsklasse UL 94 V-0, V-1, V-2 nach UL-Vorschriften

In Bild 1.3 sind die typischen Erscheinungsbilder sämtlicher Kunststoffproben nach der UL 94 V-Klassifizierung für V-0, V-1, V-2 und Nicht-Bestanden (NB) zusammengestellt.

Nach UL 94 V-0 bleibt die Gestalt der Kunststoffproben von sämtlichen Kunststoffen während der Beflammung und nach Entfernen der Flamme erhalten.

Das Aussehen der Kunststoffproben nach der Klassifizierung UL 94 V-1 zeigt eine Teilverbrennung der Kunststoffprobe ohne Abtropfen der Schmelze nach Entfernen der Flamme.

Das charakteristische Bild nach UL 94 V-2 ist durch Selbstverlöschen der Kunststoffprobe nach brennendem Abtropfen und die Entzündung der darunterliegenden Watte gekennzeichnet.

Nicht-Bestanden(NB)-Kunststoffproben sind charakterisiert durch eine vollständige Verbrennung der Proben bis zur Klammer hoch und erhalten keine Bewertung nach UL 94 V-Test.

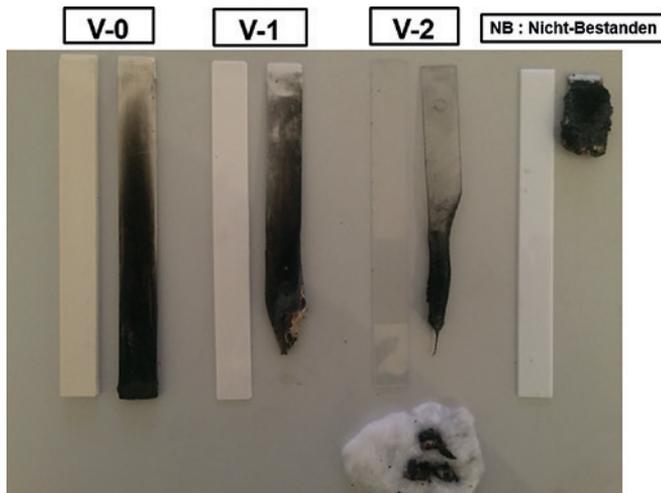


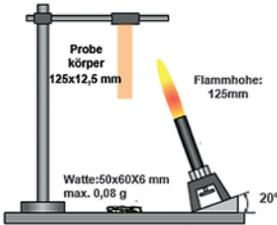
Bild 1.3 Typisches Erscheinungsbild der Probekörper (1,5 mm) nach UL 94 V-Test

Verschärfte Brandklassifizierung nach UL-Vorschriften für Polymere ergeben die Prüfungen nach UL 5V, 5VA und 5VB. Es werden Brandprüfungen mit Methangas mit einer 500-Watt-Flamme und einer Flammlänge von 125 mm für die Prüfung am Probekörper (125 × 12,5 × d mm) definiert. Kunststoffe, die mindestens die Klassifizierung V-2 erfüllen, dürfen zusätzlich nach UL 5V-Prüfung für dickere Wandstärken beurteilt werden, Bild 1.4. Die Kriterien für Brandklassifizierung nach dieser Norm sind:

5V:	5VA; 5VB
<p>Fünf Beflammungen von jeweils 5 s Dauer mit anschließender 5 s-Pause. Nach der fünften Beflammung kein Nachbrennen und Nachglühen mehr für maximal 60 s. Kein brennendes Abtropfen inkl. Wattenentzündung</p>	<p>Beflammungsprozess erfolgt (wie 5V) unterhalb einer horizontalen Platte. 5VA = keine Lochbildung an Platte zulässig 5VB = sichtbare Lochbildung</p>

Durchführung: (Flamme : 500W)
 5-mal Beflammung von :
 > jeweils 5s Beflammung mit
 > anschließend 5s Pause

Kriterien:
 Keine Nachbrennzeit > 60s
 Kein brennendes Abtropfen



Durchführung:
 5-mal Beflammung von:
 > jeweils 5s Beflammung mit
 > anschließend 5s Pause

Kriterien:
 Lochbildung

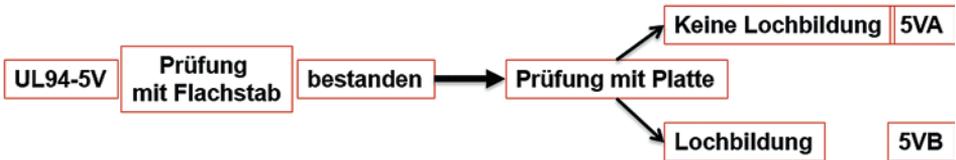
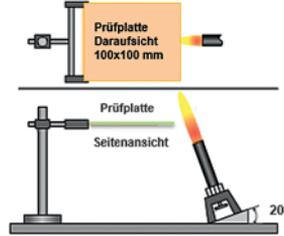


Bild 1.4 Versuchsaufbau und Definition der Brennbarkeitsklassen UL 94 5V, 5VA und 5VB nach UL-Vorschriften

Der unbestrittene Vorteil der UI 94 V-Prüfungen liegt im Gegensatz zu allen anderen Brandprüfungen in der eindeutigen Definition der Klassifizierungskriterien für Polymere in Abhängigkeit von der Wandstärke. Das Ergebnis der Brandklassifizierung für das Blendsystem PC-ABS mit und ohne FR-Einstellung wurde in Abhängigkeit von der Wandstärke in Tabelle 1.1 zusammengestellt. Diese Klassifizierung ist weltweit ein Maßstab für die Vermarktung der Polymere, die u. a. hinsichtlich ihrer Flammbarkeit auszuwählen sind. Aus diesem Grund dienen diese Vorschriften auch als Grundlage bei der Entwicklung flammgeschützter Polymere.

Tabelle 1.1 Dickenabhängige Brandklassifizierung von PC-ABS mit FR- und ohne FR-Einstellung

PC-ABS-FR		PC-ABS	
Dicke in mm	UL 94 V Brandklasse	Dicke in mm	UL 94 V Brandklasse
1,2	V-1	1,2	nicht bestanden
1,5	V-0	1,5	nicht bestanden
2,0	V-0, 5VB	2,0	nicht bestanden
3,0	V-0, 5VA	3,0	nicht bestanden

Der Versuchsaufbau, die Durchführung und die Auswertung der UL 94 V-Prüfung sind rein empirischer Natur und haben keine wissenschaftlichen Grundlagen. UL besitzt in diesem Bereich ein Alleinstellungsmerkmal für die Zulassung und somit für den Einsatz der Polymere in zahlreichen Anwendungen.

Das Ergebnis einer systematischen Auswertung der Brennbarkeit von 53000 zugelassenen Polymeren zeigt, dass der Schwerpunkt der brandgeschützten Polymerentwicklung bei der Erfüllung der Brandkriterien nach UL 94 V-0 liegt, Bild 1.5.

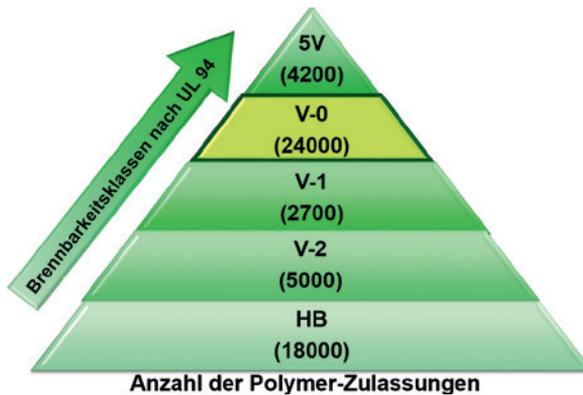


Bild 1.5 Auswertung der Brennbarkeit gemäß UL 94 V von 53000 gelisteten Polymere aus der UL-Datenbank

Das größte Problem der Brandklassifizierung nach UL-Vorschriften ist, dass sich die Brennbarkeits-Klassifizierung auf das Polymermaterial als „Rohmaterial“ bezieht, geprüft wird allerdings an einem Bauteil, dem „Prüfkörper“.

Die Prüfergebnisse sind daher in starkem Maße abhängig von:

- Verarbeitungsbedingungen (Verschiebung um zwei Brandklassen möglich),
- Werkzeugkonstruktion (Verschiebung um eine Brandklasse möglich),
- Lage des Angusses zur Kavität (angussfern, angussnah),
- Subjektive Beurteilung innerhalb eines Labors und weltweit bzgl. der Labore untereinander,
- Versuchsauswertung ohne statistische Bewertung.

Damit ist die Übertragung der Ergebnisse aus dieser Prüfung auf ein Bauteil kaum möglich, da nicht in jedem Bauteil die gleichen Verarbeitungsbedingungen wie bei der Herstellung der Prüfkörper gegeben sind. Ein sinnvoller Ausweg aus dieser Situation kann durch die Kennzeichnung der Brandklassifizierung in Abhängigkeit von den Verarbeitungsbedingungen erfolgen.

Das Ziel der wissenschaftlichen Betrachtung muss sich daher an Untersuchungen orientieren, die:

- das Brandverhalten wissenschaftlich charakterisieren,
- schnell und rationell durchführbar sind,
- unabhängig von Verarbeitungsbedingungen sind,
- eine Rauchgasanalyse ermöglichen,
- die Herstellung von Probekörpern mittels des CAMPUS-Werkzeugsystems und Spritzgießmaschinen mit 25 – 30 mm Schneckendurchmesser in allen Wandstärken ermöglichen,
- die Übertragung der Prüfergebnisse mit Hilfe neuronaler Netzwerke auf Bauteile gestatten.

Diese Voraussetzungen ermöglichen die Beurteilung des Brandverhaltens unter Berücksichtigung aller anderen Polymereigenschaften innerhalb der internationalen Datenbanken; so können die Brandeigenschaften für beliebige Wandstärken und bauteilabhängige Verarbeitungsbedingungen vorhergesagt werden.

1.5.2 Cone-Calorimetry

Die Durchführung der Brandversuche mit dem Cone-Calorimeter ist in den Normvorschriften [3] ausführlich beschrieben.

Durch die konusförmige Heizspirale (auf die der Name der Prüfapparatur zurückgeht) wird die Oberfläche der Probekörper mit den Abmessungen $100 \times 100 \times d$ [mm³] (bevorzugte Dicke $d = 3$ mm) mit einer variablen Wärmestrahlung von 0 kW/m² bis 100 kW/m² gleichmäßig bestrahlt und zur Verbrennung in der Dickenrichtung gezwungen. Die Zündung der Pyrolysegase erfolgt mittels eines externen Funkengebers. Für die Versuchsdurchführung werden üblicherweise drei Bestrahlungsstärken von 35, 50 und 70 kW/mm² eingesetzt. Es ist allerdings zu beachten, dass die Versuchsergebnisse mit diesen Einstellungen untereinander keine vergleichbaren Ergebnisse zeigen.

Die erzwungene Verbrennung der Polymere wird bezüglich der Wärme-, Masse- und Stofffreisetzung untersucht. Dabei werden die Rauchgasdichte und die Anteile an Sauerstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid in der Abluft sowie die Masse der Probe während der Versuchszeit gemessen, Bild 1.6. Die Wärmefreisetzung ergibt sich nach der Sauerstoffverbrauchsmethode, wonach pro Kilogramm verbrauchtem Sauerstoff 13,1 MJ Wärme freigesetzt werden [Huggett 1980 – Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements].

Während des Versuchsablaufs wird die freigesetzte Wärme im Verhältnis zur Fläche ermittelt und in Abhängigkeit von den entsprechenden Verbrennungszeiten aufgetragen. Die Versuchsergebnisse eines Cone-Calorimeters werden durch die folgenden Prüfparameter gekennzeichnet:

- Entzündungszeit der freigesetzten Stoffe „TI = Temperature Ignition Time“
- Wärmefreisetzungsrate bzw. Wärmeabgabe „HRR = Heat Release Rate“

- Höchstwert der Wärmefreisetzung „PHRR = Peak @ Heat Release Rate“
- Gesamtwärmefreisetzung „THR = Total Heat Release“
- Gesamtmenge von CO und CO₂
- Rauchgasdichte

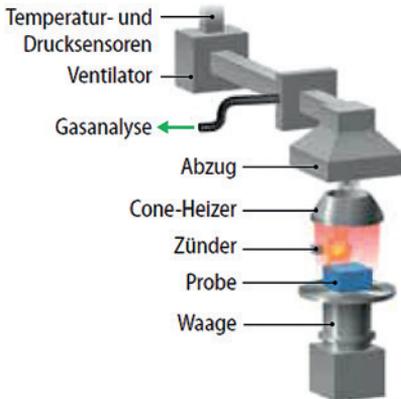


Bild 1.6
Versuchsaufbau des Cone-Calorimeters

Diese charakteristischen Kennwerte sind anhand eines Blendsystems PC-ABS mit und ohne FR-Einstellung in Bild 1.7 dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass die Entzündungszeit durch die FR-Einstellung um 50% länger und die maximale Wärmefreisetzung um 50% niedriger ist. Deshalb erhält die FR-Einstellung die UL 94 V-0 Klassifizierung, im Gegensatz zu dem reinen PC-ABS-Blend (ein Zusammenhang ist hier nicht zwingend gegeben).

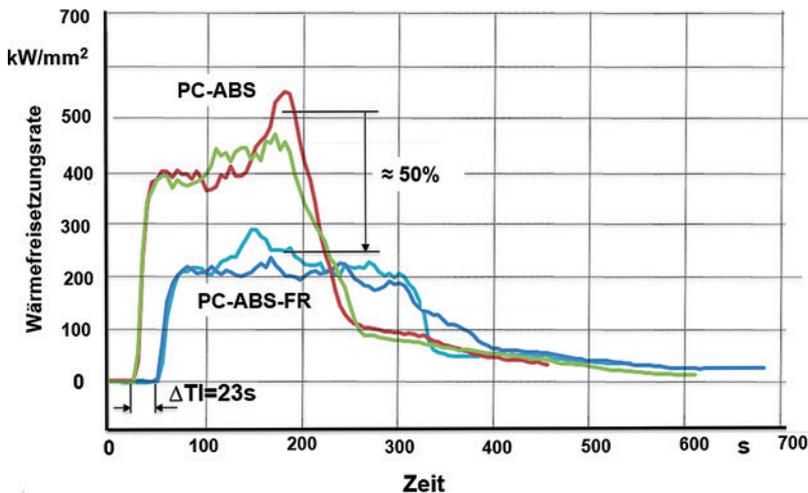


Bild 1.7 Vergleich und charakteristische Kurvenverläufe von PC-ABS mit und ohne FR-Einstellung, ermittelt in einem Cone-Calorimeter bei einem Wärmestrom von 50 W/mm²

Im Vergleich zur Prüfung nach UL 94 V ist für diese umfassende Charakterisierung des Brandverhaltens eines Polymers jedoch ein erheblich höherer Zeit-, Kosten- und Versuchsaufwand erforderlich. Der ist vor allem bedingt durch die Prüfkörperherstellung mit Dickenvariation von $100 \times 100 \times d \text{ mm}^3$ und die Versuchsdauer inkl. Versuchsvorbereitung. Diese dürfte ein wesentlicher Grund für die geringe Verbreitung der Cone-Calorimeter-Prüfung bei der Entwicklung brandgeschützter Polymere sein. Eine Automatisierung des Verfahrens zur Kostensenkung bei gleichzeitiger Erhöhung des Durchsatzes wird auch durch die verwendete Probengröße von $100 \times 100 \text{ mm}^2$ erschwert. Hinzu kommt, dass die Herstellung der Platten von $100 \times 100 \text{ mm}^2$ aus technischen Gründen mit Standardspritzgießmaschinen extrem aufwendig und im Dünnwandbereich nicht möglich ist.

Rabe und Schartel (2017) haben das Rapid-Mass-Calorimeter entwickelt. Versuchsaufbau ist ähnlich zum Cone-Calorimeter, hier werden jedoch Proben mit einer Kantenlänge von 20 mm geprüft.

1.5.3 Vergleich UL 94 und Cone-Calorimeter

Die nachfolgende Tabelle zeigt einen Vergleich und somit die Vor- und Nachteile der beiden Verfahren, die das Brandverhalten anhand der Probekörper beschreiben.

Dadurch, dass die Untersuchung des Brandverhaltens nach UL 94 an Standard-Probekörpern ohne Einbeziehung der Verarbeitungsfenster erfolgt, besteht ein enormes Risiko bei der Übertragung der Ergebnisse auf die Brandsicherheit der Bauteile. Das Cone-Calorimeter verwendet ein erzwungenes Verbrennungsszenario, in dem Strahlungswärme vor der Zündung und während des Brennens auf die horizontal liegende Probe projiziert wird. Dadurch ist das Abtropfverhalten des Polymers von der Flamme, welches bei der UL 94-Prüfung als Maßstab zur Einstufung der Brandklassifizierung genutzt wird, bei Cone-Calorimetrie nicht vorhanden.

Die Versuchsstrategie beim Cone-Calorimeter bezieht sich auf eine kontinuierliche Hitzebeanspruchung der Probekörper. Diese kontinuierliche Hitzebeanspruchung ist während des UL 94-Tests nicht gegeben. Aus diesem Grund wird bei der Cone-Calorimeter-Messung das Brandverhalten bei einer konstanten Beflammung beurteilt, während bei der UL-Prüfung der Probekörper die Möglichkeit hat, sich durch Kontraktion zwischen zwei Beflammungen von der Flamme zu entfernen. Für eine bessere Klassifizierung werden gezielt geringe Mengen eines zweiten Polymers, wie z. B. PTFE, zugegeben. Eine ausführliche Beschreibung der Wirkungsmechanismen von FR-Substanzen in PC-ABS-FR ist in [4] beschrieben.

Tabelle 1.2 Vergleich der Brennbarkeitsklassifizierung nach UL 94 V mit Cone-Calorimeter

Kriterien	UL 94V	Cone-Calorimeter
Beflammung	mit Unterbrechung	kontinuierlich
Verbrennung der Prüfkörper	vertikal	in Dickenrichtung
Abtropfen der Schmelze von der Probe	wird erfasst	wird verhindert
Versuchsdauer inkl. Proben- vorbereitung	5 – 10 min	30 – 45 min
Statistik	keine	vorhanden
Probekörperherstellung mit Campustechnik	möglich	nicht möglich
Prüfkörper mit Dünnwand- technik	möglich	extrem schwierig
Prüfung geschäumter Materialien	bedingt möglich	möglich
Prüfkörperherstellung durch das additive Verfahren	bedingt	möglich
Aussagefähigkeit	gering, da eine starke Ab- hängigkeit des Brandver- haltens von der Verarbei- tung vorhanden ist	hoch, falls die Verarbei- tungsabhängigkeit und der Einfluss der Wandstärke nachgewiesen werden

1.5.4 Microscale-Combustion-Calorimeter „MCC“

Der Vorteil des MCC ist seine Unabhängigkeit von den Verarbeitungseinflüssen. Eine geringe Menge eines Polymers (2 – 3 mg) wird mittels einer die Versuchskammer umschließenden Heizspirale unter der Einwirkung von Luft oder eines inerten Gases (z. B. Stickstoff) erhitzt, Bild 1.8. Nach dem Aufheizvorgang wird der Stickstoff- bzw. Luftzufluss unterbrochen und die freigesetzten, brennbaren Gase werden mittels eines Fremdzünders bei gleichzeitiger Sauerstoffzufuhr zur Verbrennung gebracht [3]. Während des Versuchsablaufs wird die freigesetzte Wärme im Verhältnis zur Stoffmenge ermittelt und in Abhängigkeit von den entsprechenden Temperaturen aufgetragen, Bild 1.9.

Die charakteristischen Kennwerte einer MCC-Messung sind:

- maximale Wärmefreisetzung „Peak of Heat Release Rate; HRR (in W/g)“,
- Temperatur bei maximaler Wärmefreisetzung „ T_{\max} HRR (in °C)“,
- Gesamte Wärmefreisetzung „Heat Of Combustion; HOC (in kJ/g)“,
- Heat Release Rate (HR[R] oder Peak Heat Release Rate (PHRR)).

Diese charakteristischen Kennwerte sind anhand des untersuchten PC-ABS-Blends mit und ohne FR-Einstellung in Bild 1.11 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die FR-Einstellung eine Verschiebung der Temperatur der maximalen Massenänderung um ca. 100 °C (445 auf 540 °C) bewirkt. Die Wärmefreisetzung reduziert sich mit dieser FR-Einstellung um 120 W/g. Die ungleichmäßige Verteilung der Additive in jedem Granulatkörnerchen ist naturgemäß Ursache für die große Streuung der Ergebnisse. Ein weiterer Grund für die große Streuung ist der unterschiedliche Zeitpunkt der Zündung während des Prüfablaufs. Es erfolgen einige Fehlzündungen (Kaltzündungen) unmittelbar vor der Entstehung der Brandgase, die ohne Verbrennung bereits die Kammer verlassen haben (Bild 1.11).

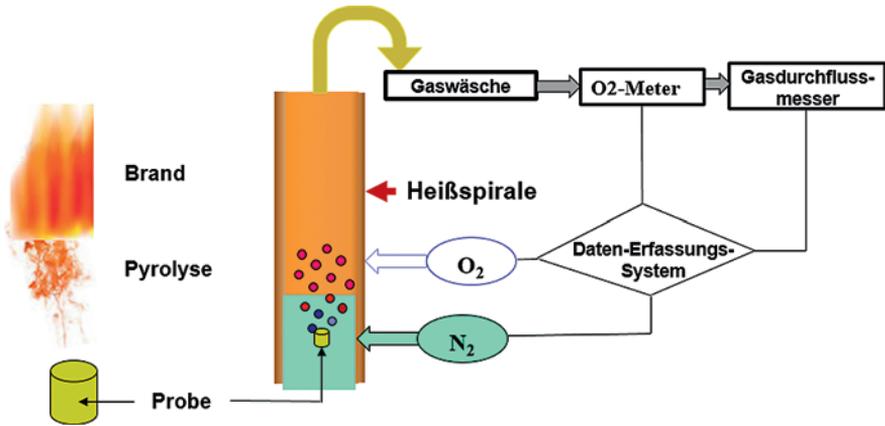


Bild 1.8 Schematische Darstellung einer MCC-Versuchsanlage

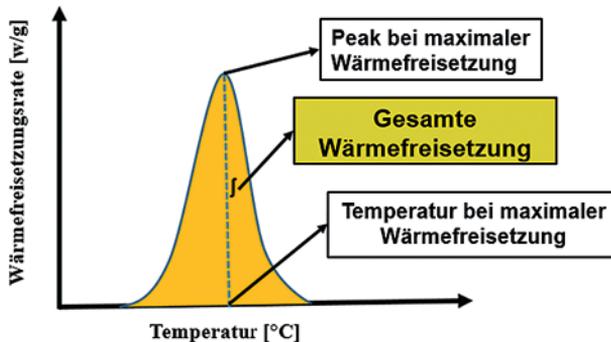


Bild 1.9

Schematischer Versuchsablauf einer MCC-Messung

Die sehr geringen Mengen der eingesetzten Polymere und die damit verbundenen Streuungen der FR-Mittel in einem Granulat sind für ein Lot keine repräsentative Größe. Diese und die Fehlzündungen sind der Grund, weshalb diese verarbeitungsunabhängige Brandprüfung keinen Zugang für die Partiefreigabe und Qualitätskontrolle in der Produktion gefunden hat.

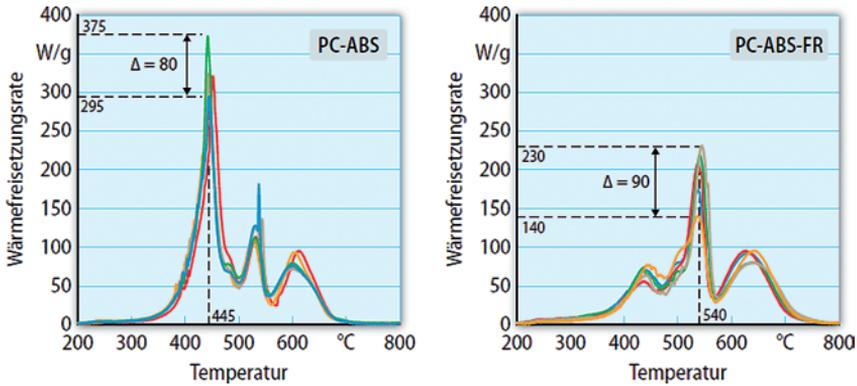


Bild 1.10 Streuung der MCC-Versuche aufgrund der ungleich verteilten FR-Mengen in den einzelnen Granulatkörnern

■ 1.6 Thermogravimetrie

Der Versuchsaufbau, Versuchsdurchführung und der Prozess der Thermogravimetrie „TG“ und Thermogravimetrie-Analyse „TGA“ sind in ISO 11385 und DIN 51006 genormt. Danach wird die Massenänderung eines Polymers von ca. 5-10 mg in Abhängigkeit von der Temperatur und/oder Zeit mit einer Aufheizrate von 0-50 K/min (üblich 20 K/min) bis zu 1000 °C ermittelt. Durch die Einstellung der gleichen Versuchsdauer – ähnlich wie beim MCC (Microscale Combustion Calorimeter) – kann durch die Verwendung von Luft als Spülgas das Verfahren der TGA ebenfalls zur Untersuchung bzw. zur Beurteilung des Zersetzungsverhaltens und der Thermostabilität brandzuschützender Polymere sowie Blendsysteme herangezogen werden. Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen mit gleichem PC-ABS und PC-ABS-FR wurden zum besseren Vergleich und Verständnis durch die Darstellung mit Hilfe des differentiellen Messsignals dm/dt , d. h. die DTG (derivative Thermogravimetrie; Ableitung der Masse-Temperatur-Kurve in %) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt (Bild 1.11).

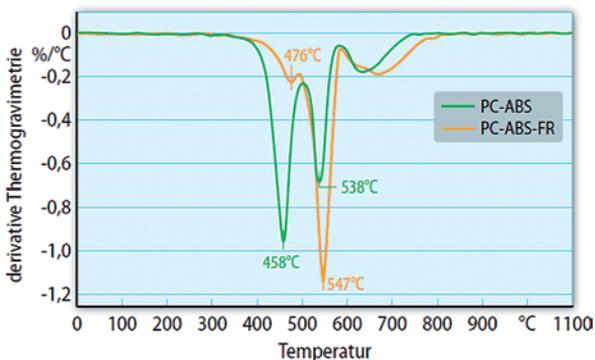


Bild 1.11

Vergleich der DTG-Kurvenverläufe von PC-ABS mit und ohne FR-Einstellung

Dabei kann festgestellt werden, dass PC-ABS durch zwei getrennte Peaks gekennzeichnet ist – für ABS bei $T = 458\text{ °C}$ und für PC bei $T = 538\text{ °C}$. Durch die FR-Einstellung erfolgt eine Verschiebung der maximalen Peak-Temperatur bezogen auf maximale Massenänderung um 90 °C . Eine Rauchgas-Analyse kann durch eine nachgeschaltete FT-IR (Fourier Transform Infrarot-Spektrometer) erfolgen.

■ 1.7 Schlussfolgerung

Mit diesen Ausführungen konnte die Bewertung des Brandverhaltens der Polymere nicht zufriedenstellend behandelt werden, was auch nicht das Ziel war. Vielmehr sollten die praktizierten Verfahren mit ihren Grenzen aufgezeigt werden. Die diskutierten Methoden besitzen entweder keine fundierte wissenschaftliche Aussage – wie die UL 94-Vorschriften – oder es fehlen eindeutige und vereinbarte Bewertungskriterien zum Beurteilen und Vergleichen der Wirksamkeit der getroffenen Maßnahmen für mit Brandschutz ausgerüstete Polymere in der Praxis.

Es muss die Aufgabe der Forschung sein, das vorhandene Wissen rationell und aussagefähig für die Konstrukteure und Polymerentwickler bereitzustellen sowie die Kenntnisse, die an speziellen Prüfkörpern gewonnenen wurden, auf die Bewertung realer Bauteile übertragbar zu machen. Deshalb werden in Kürze im Brand-Technologie-Center des Lehrstuhls für Kunststofftechnik „LKT“ auf Basis der Cone-Calorimeter-Technologie die folgenden Ziele angestrebt:

- Rationelles Verfahren zur Erhöhung des Prüfdurchsatzes.
- Untersuchung zur Dickenabhängigkeit (vor allem für den Bereich der Dünnwandtechnik) mit neuer Plattenkonstruktion im Spritzgießverfahren und 3D-MID-Technologie für den internationalen Vergleich aller Eigenschaften.
- Aussagen über die Art und Menge der entstehenden Gase bei der Verbrennung der Polymere.

Methodenentwicklung auf Basis „neuronaler Netzwerke“ zur Übertragung der an Prüfkörpern ermittelten Prüfergebnisse auf reale Bauteile. Aufbereitung des erworbenen Wissens für die direkte Nutzung im alltäglichen Konstruktionsbetrieb brandgeschützter Polymere.

■ 1.8 Normen

[1] ASTM D1929 – 16

Standard Test Method for Determining Ignition Temperature of Plastics

[2] UL 94 V

UL 94 V- Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, Underwriters Laboratories Inc., 2009

[3] ISO 5660-1: 2015-03

Prüfungen zur Beurteilung der Brandgefahr Teil 2-13: Prüfungen mit dem Glühdraht zur Entzündbarkeit von Werkstoffen (GWIT)

[4] ASTM 7309

Determining Flammability Characteristics of Plastics and Other Solid Materials Using Microscale Combustion

[5] DIN EN ISO 11358

Thermogravimetrie (TG) von Polymeren/Kunststoffen

[6] DIN EN 60695-2-13

Prüfverfahren mit dem Glühdraht – Prüfung zur Entzündbarkeit (GWIT) von Werkstoffen Deutsche Fassung EN 60695-2-13:2010

[7] IEC 60695-2-2

Fire hazard testing – Part 2: Test methods – Section 2: Needle-flame test, International Electrotechnical Commission, 1991

[8] ASTM D2863 – 13

Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index)

[9] UL 94

STANDARD FOR SAFETY Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances Part 7: Horizontal burning test for HB

[10] US-FMVSS 302

CMVSS 302

Flammability of Interior Materials

[11] SAE J369

Flammability of Polymeric Interior Materials – Horizontal Test Method

[12] DIN 75200

Bestimmung des Brennverhaltens von Werkstoffen der Kraftfahrzeug-Innenausstattung

[13] ISO 3795 ISO 3795:1989-10

Titel (Deutsch)

Straßenfahrzeuge sowie Traktoren und Maschinen für die Land- und Forstwirtschaft – Bestimmung des Brennverhaltens von Werkstoffen der Innenausstattung

[14] DBL 5307

Schwerentflammbarkeit, Innenausstattungsteile – Forderungen und Prüfvorschriften

[15] VW TL 1010 / TL 1011

Entflammbarkeit von Kunststoffen

[16] VOLVO STD 104-0001

Flammability (burning behavior) of interior and exterior materials

[17] Ford WSS-M99P32-A

Akustische und thermische Baugruppen für den Kofferraum und Motorraum

Verwendete Literatur

- Klinkowski, C.; Burk, B.; Bärmann, F.; Döring, Prof. Dr. M.; Moderne Flammenschutzmittel für Kunststoffe; Chemie Verlag 2015
- Troitzsch, J.; Plastics Flammability Handbook; Carl Hanser Verlag; 2004
- E-KSF, Liste Brandschutztechnischer Prüfungen E-KSF/DN, 19.11.02
- Pawlowski, K. H.; Wirkungsmechanismen von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) als Flammenschutzmittel in Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat; BAM-Dissertationsreihe Band33, Berlin 2008

2

Wärme- und Temperaturleitfähigkeit

Mit Dr.-Ing. Christoph Heinle

■ 2.1 Messverfahren Wärme- und Temperaturleitfähigkeit

Messgeräte für die Wärmeleitfähigkeit bestehen grundsätzlich aus vier verschiedenen Bauelementen: Wärmequelle, Wärmesenke, Thermometer und Probe. Neben den traditionellen Verfahren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit (Plattenverfahren) haben sich im Kunststoffbereich transiente Verfahren etabliert.

Bei stationär arbeitenden Geräten sind die verschiedenen Bauelemente, in zum Teil unterschiedlicher Anzahl, jeweils gesondert angeordnet. Die Mehrzahl transienter Gerätetypen hingegen nutzt die Probe gleichzeitig als Wärmesenke und kombiniert Wärmequelle und Temperatursensor in einem Element. So benötigt diese Geräteklasse nur zwei statt vier Bauelementtypen. Ferner entfallen die bei stationären Geräten zwingend erforderlichen Schutzheizungen zur Herstellung adiabatischer Randbedingungen. Transiente Geräte beenden den Messvorgang, bevor äußere Randbedingungen verletzt werden.

Transiente Verfahren lassen sich hinsichtlich ihrer jeweiligen Wärmequelle klassifizieren:

- entsprechend der Form der zugeführten Energie (optisch, elektrisch),
- nach ihrem Ort (eingebettet, aufgesetzt, berührungslos),
- ihrer Geometrie (linien-, streifen-, flächenförmig),
- dem zeitlichen Verlauf der Anregung (pulse/flash, periodic, stepwise).

Die besonderen Vorteile der transienten Verfahren sind:

- wesentlich schnellere Messzeiten als bei stationären Verfahren,
- kleinere Proben und damit großer Anwendungsbereich,
- geringer technischer Aufwand.

2.1.1 Einleitung

Die Temperatur ist für die Funktionalität und Gebrauchstauglichkeit eine wichtige Kenngröße. Ungefüllte Kunststoffe sind hervorragende Isolatoren gegenüber Wärme und elektrischem Strom. Mit Wärmeleitfähigkeiten von ca. 0,2 bis 0,45 W/m°C und elektrischen Durchgangswiderständen von ca. 10^{10} bis 10^{15} Ω·cm.

Die Beschreibung der Wärmeübertragung in technischen Vorgängen und Prozessen erfolgt in der Thermodynamik über die Definition der Wärme als Energieform, die nur aufgrund eines Temperaturunterschiedes über Systemgrenzen hinweg transportiert wird.

Wärmeübertragung ist über drei unterschiedliche Mechanismen möglich. Man unterscheidet:

- die konvektive Wärmeübertragung (frei und erzwungen),
- die Wärmeübertragung durch Strahlung und
- die Wärmeleitung.

Ein häufiger Vorgang ist der Wärmedurchgang durch Wände. Bei diesem sind alle drei Mechanismen beteiligt.

2.1.1.1 Wärmeübertragung

2.1.1.1.1 Wärmeübergang und Wärmeübergangskoeffizient

Der Wärmeübergang (Wärmeübertragung durch Konvektion) beschreibt den Wärmetransport von einem fluiden Medium (Gas oder Flüssigkeit) auf eine Wand bzw. von einer Wand auf ein fluides Medium. Beim Wärmeübergang unterscheidet man prinzipiell zwischen freier und erzwungener Konvektion. Von freier oder natürlicher Konvektion spricht man bei Strömungen, die sich auf Grund von temperaturbedingten Dichteunterschieden einstellen. Erzwungene Konvektion wird beispielsweise durch Pumpen bzw. Ventilatoren erzeugt. Der betragsmäßige Wärmestrom an der Wand kann wie folgt beschrieben werden:

$$\dot{Q} = \alpha \times A \times |T_{\text{Fluid}} - T_{\text{Wand}}| \quad (2.1)$$

Dabei ist \dot{Q} der Wärmestrom, α der Wärmeübertragungskoeffizient, A die Übertragungsfläche, T_{Fluid} die Fluidtemperatur in hinreichend großem Abstand von der Wand und T_{Wand} die Wandtemperatur.

Die beschreibende Größe für den Wärmeübergang ist der Wärmeübergangskoeffizient α . Er wird in der Einheit W/(m² K) angegeben. Der Wert von α ist neben der Wärmeleitfähigkeit des fluiden Wärmeträgermediums in hohem Grad von den Strömungsbedingungen an der Wand und somit von der Oberflächenstruktur abhängig. Für erzwungene Konvektion ergeben sich deutlich höhere α -Werte als für freie Konvektion. Die Wärmeübertragungskoeffizienten werden oft experimen-

tell bestimmt und liegen zwischen $2 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ und $1200 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$. Treten zusätzlich Verdampfungs- und Kondensationsvorgänge an den Oberflächen auf, so kann der Wärmeübergangskoeffizient Werte von bis zu $10^5 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ annehmen, Tabelle 2.1.

Tabelle 2.1 Größenordnung des konvektiven Wärmeübergangskoeffizienten α

Vorgang	$\alpha \text{ [W}/(\text{m}^2 \text{ K})]$
Luft, freie Konvektion	2..15
Luft, erzwungene Konvektion	30..200
Wasser, freie Konvektion	200..1000
Wasser, erzwungene Konvektion	2000..12000
Verdampfung	2000..60000
Kondensation	5000..100000

2.1.1.1.2 Strahlungswärmeübertragung

Der Strahlungswärmetransport beruht auf elektromagnetischen Wellen. Er ist nicht an Materie gekoppelt und findet auch im Vakuum statt. Der durch einen allgemeinen grauen Körper abgegebene Wärmestrom kann wie folgt beschrieben werden:

$$\dot{Q} = A \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \quad (2.2)$$

Es ist der Emissionskoeffizient, $= 5,6703 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K}^4)$ die Strahlungskonstante und T die Oberflächentemperatur der abstrahlenden Oberfläche A .

Für die Wärmeübertragung durch Strahlung zwischen zwei Festkörpern ($T_1 > T_2$) ergibt sich:

$$\dot{Q}_{12} = A_1 \cdot C_{12} \cdot \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad (2.3)$$

C_{12} heißt die Einstrahlzahl oder der Strahlungsaustauschkoeffizient und ergibt sich aus der relativen räumlichen Lage der beiden Oberflächen zueinander und den Emissionskoeffizienten.

2.1.1.1.3 Wärmeleitung und spez. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitung beschreibt den Wärmetransport innerhalb von Festkörpern. In Flüssigkeiten und Gasen findet auch Wärmeleitung statt; sie ist jedoch in der Regel mit konvektiven Vorgängen überlagert und spielt gegenüber diesen außerhalb einer dünnen Grenzschicht an der Wand eine untergeordnete Rolle. Die stationäre Wärmeleitung innerhalb isotroper Körper wird allgemein mit dem **Fourier'schen Ansatz** beschrieben:

$$\dot{Q}_{12} = -\lambda \cdot A \cdot \partial T \quad (2.4)$$

Das Minuszeichen besagt, dass der Wärmestrom von der hohen zur niedrigen Temperatur erfolgt.

Für den eindimensionalen Fall vereinfacht sich der Zusammenhang zu:

$$\dot{Q}_{12} = -\lambda \cdot A \cdot \frac{\partial T}{\partial X} \quad (2.5)$$

Dabei ist \dot{Q} der Wärmestrom, λ die spezifische Wärmeleitfähigkeit, A die Übertragungsfläche, T die Temperatur und x die Wegkoordinate in der betrachteten Richtung.

Die spezifische Wärmeleitfähigkeit ist das Vermögen eines Feststoffes, einer Flüssigkeit oder eines Gases, thermische Energie in Form von Wärme zu leiten. Sie ist eine Materialkenngröße, die im Allgemeinen mit dem griechischen Buchstaben bezeichnet wird. Die Einheit der Wärmeleitfähigkeit wird in W/mK angegeben.

Die Wärmeleitfähigkeit $\lambda[T] = \rho[T] \cdot c_p [T] \cdot a [T]$ ist von drei Größen abhängig, die selbst unterschiedlich von der Temperatur abhängen. Somit ist die Wärmeleitfähigkeit λ vielfältig von der Temperatur abhängig.

Die **Temperaturleitfähigkeit**, auch Temperaturleitzahl und Wärmediffusität genannt, ist eine Materialeigenschaft, die zur Beschreibung der zeitlichen Veränderung der räumlichen Verteilung der Temperatur durch Wärmeleitung als Folge eines Temperaturgefälles dient.

Die Temperaturleitfähigkeit ist $a = \lambda/\rho \cdot c_p$ [m²/s]

Für adiabatische Bedingungen gilt die **Parker-Formel**:

$$a = 0,1388 \cdot s^2 / t_{1/2} \quad (2.6)$$

a = Temperaturleitfähigkeit in mm²/s

s = Probendicke in mm

$t_{1/2}$ = Zeit bei 50% des Temperaturanstiegs gemessen an der Rückseite der Probe

Die Temperaturleitfähigkeit ist eine temperaturabhängige Stoffeigenschaft, da alle zugrundeliegenden Größen temperaturabhängig sind. Sie nimmt mit zunehmender Temperatur ab.

2.1.1.2 Messverfahren

Aus Sicht der Kunststofftechnik ergeben sich Vor- und Nachteile bei den verschiedenen Messprinzipien.

Bei den Messverfahren unterscheidet man bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit zwischen stationären Verfahren, bei denen der Wärmestrom durch die Probe

zeitlich konstant ist, und den instationären Verfahren, bei denen die Wärmeleitfähigkeit aus einem sich zeitlich ändernden Wärmestrom berechnet wird.

Die **stationäre Messung** der Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen erfolgt u. a. mittels Plattenverfahren, die sich besonders für dickere Isolationsmaterialien eignen. Die Probe wird mit einem konstanten Wärmestrom beaufschlagt. Die Messung erfolgt nach Einstellung eines thermischen Gleichgewichts. Das übliche Plattengeräte-Verfahren nach ISO 8302 ist ein Referenzverfahren, da keine Kalibrierung gegen einen Werkstoff mit bekannter Wärmeleitfähigkeit erforderlich ist.

Bei dünnen Kunststoffplatten besteht die Gefahr, dass wegen der thermischen Kontaktwiderstände zwischen den Platten des Messgerätes und des Kunststoffs Wärmeleitfähigkeiten gemessen werden, die unter den realen Werten liegen. Weitere Probleme können dadurch auftreten, dass große Probengeometrien, z. B. Materialdicken 2×4 mm, gebraucht werden, die deutlich höher sind als übliche Materialdicken im Spritzguss. Zudem werden die Messzeiten relativ lang.

Während die Kennwerte aus dem NanoFlash-Verfahren die Orientierungseffekte differenziert auflösen, werden mit dem Hot-Disk-Verfahren unabhängig von der Ausrichtung der Prüfkörper vergleichbare Wärmeleitfähigkeitswerte gemessen.

Die **instationären oder transienten Verfahren** beruhen auf der Einbringung einer an die Wärmeleitfähigkeit angepassten Wärmemenge. Diese erfolgt bei den instationären Verfahren normalerweise durch elektrisch beheizte Elemente, einen Draht (engl.: hot wire), einen Streifen (engl.: hot strip) oder eine kreisförmige Folie (engl.: hot disk). Die in der Probe resultierende Temperatur wird parallel zur Wärmeeinbringung gemessen und über der Zeit aufgetragen. Abhängig von der Wärmeleitfähigkeit ergibt sich ein typischer Kurvenverlauf, aus welchem sich die Wärmeleitfähigkeit berechnen lässt.

2.1.1.2.1 Temperatur- und Druckmessung – Spritzguss

2.1.1.2.1.1 Temperaturmessung

Die Messung der Temperaturen eines Spritzprozesses erstreckt sich auf die Zylinderwandtemperatur, die Düsen- und Werkzeugwandtemperatur, sowie die Masstemperatur in den verschiedenen Stationen. Temperaturen der Zylinder- und der Werkzeugwand können mit Widerstandsthermometern und Thermoelementen gemessen werden. Bei einem Widerstandsthermometer macht man sich den temperaturabhängigen Widerstand von Platin-, Kupfer- oder Nickeldrähten zunutze. Es kann bis 400 °C gemessen werden mit einer Messgenauigkeit von $2,5\text{ °C}$. Thermoelemente haben dagegen eine punktförmige Messstelle. Bei größerer Wärmekapazität messen die aus FeCo, Fe-CuNi oder NiCr-Ni bestehenden Thermoelemente bis ca. 400 °C auf 3 °C ($0,0075 \times \text{°C}$) genau. Thermoelemente messen innerhalb eines Wärmeprofiles nur einen Wert. Je nach Einbautiefe/Restwanddicke kann der Fühler Messfehler bis 10 °C aufweisen. Damit sind Aussagen über die Masstemperatur an der Messstelle entsprechend unsicher.

Im Spritzguss wird die Massetemperatur nur selten direkt gemessen. Praktikabel erscheint die Messung von mehreren Schussvolumen, die nach dem Ausspritzen in einem Behälter gesammelt werden. Mit einem Thermofühler können Temperaturen mit Abweichungen bis zu 5 °C gemessen werden.

In Schmelzekanäle hereinragende Fühler müssen sehr stabil sein, deswegen werden sie auch vereinzelt wandbündig eingebaut. Sie messen dann aber nur einen irgendwie gemittelten Wert aus Schmelzekanalwandtemperatur und Massetemperatur. Im Wesentlichen ist so eine Kontrolle der Konsistenz möglich. Ein Problem bei der Messung der Massetemperatur mit in den Strömungskanal hereinragenden Fühlern liegt darin, dass die Temperatur nicht gleichmäßig ist, sondern z.B. in gescherten Strömungsbereichen durchaus einige °C höher und in wandnahen Bereichen niedriger sein kann. Diese Problematik gilt auch für Temperaturmessungen in Spritzguss-Werkzeugen. Da die Werkzeuge auf schnelle Wärmeableitung ausgelegt sind, ergibt sich bei meist wandbündigen Thermofühlern eine sich zeitabhängig ändernde Mischtemperatur aus Masse- und Wandtemperatur.

Eine einigermaßen zuverlässige Temperaturmessung der Schmelze im Werkzeug erfolgt über hereinragende Thermolemente, die dann allerdings eine Störstelle im Formteil bedeuten, nur an einer Stelle des Formteils messen und vermutlich nur eine begrenzte Lebensdauer haben.

Eine andere Methode ist das Messen der temperaturabhängigen Eigenstrahlung der Schmelze, IR-Verfahren. Herstellerseitig kalibrierte Sensoren messen außerordentlich schnell in Zeiträumen von 10 ms, wobei allerdings nicht immer klar ist, welchen Bereich diese Messungen umfassen.

2.1.1.2.1.2 Druckmessung

Während die Massetemperatur beim Füllen der Kavität nur bedingt vielleicht einigermaßen stetigen Temperaturschwankungen unterliegt, ergeben sich für den Druck große Unterschiede. Beim Füllen der Kavität ist zunächst der Fließwiderstand im Düse-Anguss-System und dann in der Kavität selbst zu überwinden. Erst beim vollständigen Füllen wird der maximale Druck erreicht und dann einige Zeit in etwa aufrechterhalten. Mit zunehmender thermischer und struktureller Schwindung sinkt der Druck, bis der Anguss fest und die Formstabilität erreicht ist.

Sinnvoll können Druckmessungen des Hydraulikdrucks, des Massedrucks im Schneckenorraum und der Kavität durchgeführt werden. Dazu stehen Drucksensoren und kombinierte Temperatur-/Drucksensoren zur Verfügung. Beim Füllen der Kavität geben der Hydraulikdruck und der Druck im Schneckenorraum qualitativ vergleichbare Ergebnisse. In der Nachdruckphase sind allerdings die auftretenden Stofftransporte zwischen Düse und Werkzeug mit der Druckmessung im Schneckenorraum besser zu erfassen. Ein Druckaufnehmer kann den Druck erst messen, wenn er mit der eindringenden Schmelze in Kontakt kommt. Dieses ist angussnah am ehesten. Hier ist der Druck am höchsten und kann so lange gemes-

sen werden, bis die Masse erstarrt und von der Drucksensoroberfläche abschwimmt. Angussnah ist die Formteilbildung am besten zu kontrollieren. Angussfern lässt sich das Ende des Füllvorgangs besser erkennen und Überspritzungen vermeiden. Zu berücksichtigen ist, dass innerhalb eines Bauteils ein deutlicher Druckabfall stattfinden kann. Druckmesssensoren hinterlassen Markierungen. Gelegentlich können sie mit den Auswerfern verbunden werden.

Zur Beschreibung des Verhaltens der Schmelze in flüssiger und fester Phase wird normalerweise das pVT -Diagramm herangezogen, bei dem das Verhalten des Kunststoffes isobar, also mit etwa gleichbleibendem Druck dargestellt wird. Da es aber durchaus Prozesse gibt, bei denen die Schmelze zunächst eine gleichbleibende Temperatur aufweist, müssten die pVT -Diagramme unter jeweils isothermen Bedingungen aufgestellt werden, oder wenn die Gestalt des Formteils gleichbleibt, isochor. Hier ist noch ein weites Feld, das noch wenig erforscht und beachtet ist.

Zu beachten ist, dass das Festwerden der Schmelze dann erfolgt, wenn die Glasübergangstemperatur erreicht ist. Die Glasübergangstemperatur ist deutlich druckabhängig mit ca. 20 bis 30 °C pro 1000 bar, gleichzeitig aber auch temperaturabhängig. Da die Massetemperatur zum Zeitpunkt des Aufbaus des höchsten Drucks an verschiedenen Stellen durchaus unterschiedlich sein kann, der Druck aber sehr viel größere Unterschiede aufweist, kann es durchaus sein, dass partiell die Glasübergangstemperatur unterschritten und die Schmelze fest wird oder an anderen Stellen die Viskosität der Schmelze stark erhöht.

2.1.1.2.2 Wärme- und Temperaturleitfähigkeitsmessung

2.1.1.2.2.1 Hot-Disk-Verfahren

Bei Anwendung des Hot-Disk-Verfahrens wird ein elektrisch isolierter Prüfkopf in Form einer Doppelspirale zwischen die ebenen Oberflächen zweier Probekörper angeordnet. Das Hot-Disk-Verfahren, auch als Transient-Plane-Source bezeichnet, dient zur schnellen und simultanen Bestimmung thermophysikalischer Eigenschaften. Die Methode arbeitet instationär dynamisch und ist dadurch sehr schnell. Durch die individuelle Auswahl der Sensoren und Anpassung der Messparameter wie Heizstrom und Messzeit können nahezu alle Messaufgaben zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, der Temperaturleitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität ermittelt werden. Je nach Temperier-Equipment wird ein Temperaturbereich von ca. -250 bis 1000 °C abgedeckt.

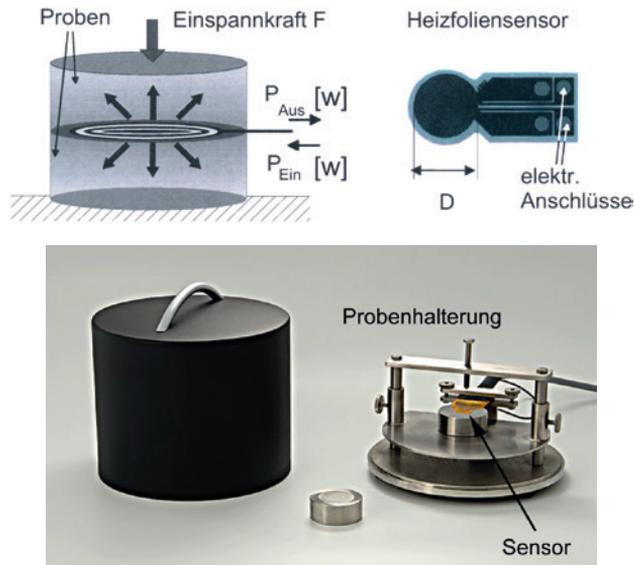


Bild 2.1 Aufbau eines Hot-Disk-Geräts (C3)

oben links: Probe eingespannt in Probenhalter

rechts: Detailaufnahme des Heizfiliensensors

unten: Messaufbau und Sensoren des Hot-Disk-Messgerätes der Firma C3 Prozess- und Analy-sentechnik GmbH

Das Hot-Disk-Gerät auf Bild 2.1 arbeitet mit einem flächigen beheizten Sensor, der als Wärmequelle und als Temperaturfühler zugleich dient. Er wird bei Standardmessungen zwischen zwei, vom Material her identische, Probenstücke gelegt. Als günstige Geometrien bei einem Heizfiliensensordurchmesser von 3,2 mm haben sich Platten mit einer Größe von 50 x 50 x 4 mm erwiesen. Die durch den Heizfiliensensor eingebrachte

Verteilt sich in alle drei Raumrichtungen. Die Auswertung des über die Widerstandsänderung im Draht des Heizfiliensensors gemessenen Temperaturanstiegs erfolgt automatisch in einer Auswerteroutine, Bild 2.2.

Aus dem Verlauf der Temperaturänderung über die Zeit während eines Heizimpulses werden die Temperaturleitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit der Probe ermittelt. Der Thermische Kontaktwiderstand (Grenzfläche Sensor - Probe) bleibt bei der Auswertung unberücksichtigt, so dass bei Feststoffen plane Oberflächen vorliegen müssen. Durch individuelle Auswahl der Sensoren und Anpassung der Messparameter wie z.B. Heizstrom und Messzeit kann ein Messbereich von 0,005 - 500 W/mK realisiert werden. Die Durchmesser der Sensoren liegen zwischen 1 und 60 mm. Mit dem gezeigten Messgerät können lediglich Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

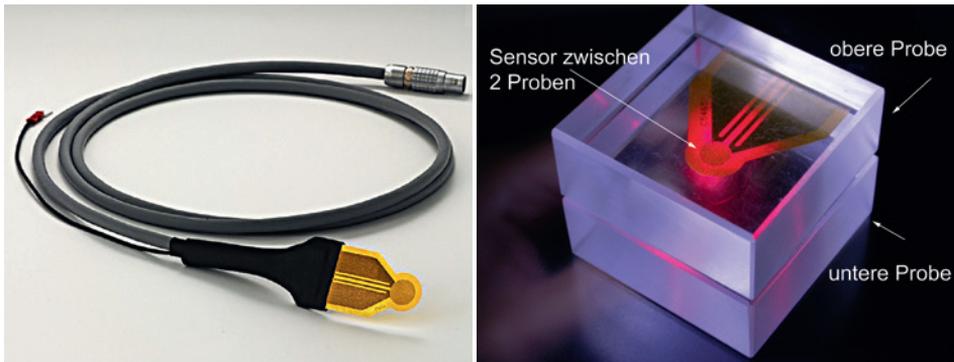


Bild 2.2 Messsensoren der Hot-Disk-Apparatur

Die Wärmeleitfähigkeit kann so an spritzgegossenen, plattenförmigen Proben mit unterschiedlicher Dicke als Bauteilkennwert bestimmt werden und mit strukturellen Bauteileigenschaften wie Kristallinität, Molekül- und Füllstoff-Orientierung oder dem Einfluss von Verstärkungsfasern korreliert werden.

Die Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit nach dem Heizdrahtverfahren ist auch in der pVT -Messapparatur möglich. Der thermoplastische Kunststoff wird dazu als Granulat im abgedichteten Messzylinder aufgeschmolzen. Anschließend wird zentral in die Schmelze ein nadelförmiger Wärmeleitfähigkeitssensor eingeführt, in welchem ein Heizdraht als Wärmequelle und ein Thermoelement als Temperatursensor integriert sind, Bild 2.3.

Die Wärmeleitfähigkeit wird über den zeitlichen Verlauf der Temperatur im Sensor bei definiertem Wärmeeintrag bestimmt. Während der Messung verteilt sich die eingebrachte Wärme in alle drei Raumrichtungen, so dass auch im SWO-Verfahren eine integrale Wärmeleitfähigkeit λ_{int} gemessen wird. Mit diesem Verfahren lassen sich praxisnahe temperatur- und druckabhängige Materialkennwerte vom schmelzförmigen bis in den festen Zustand bestimmen, die z. B. für Simulationsrechnungen beim Spritzgießen wichtige Eingangsparameter darstellen. Die Software ermöglicht einen Messverlauf bei frei wählbaren Druckstufen (1 bis 1500 bar) und Temperaturen von 350 °C bis 40 °C, so dass bei charakteristischen Umwandlungstemperaturen wie z. B. den Glasübergangstemperaturen oder dem Erstarrungsbereich die Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften erfasst werden können.

Im Übergangsbereich zum Feststoff müssen insbesondere bei ungefüllten Werkstoffen gegebenenfalls Kontaktprobleme aufgrund der Schwindung sowie Einflüsse auf die Morphologie durch Temperatureinbringung bei den jeweiligen Einzelmessungen berücksichtigt werden.

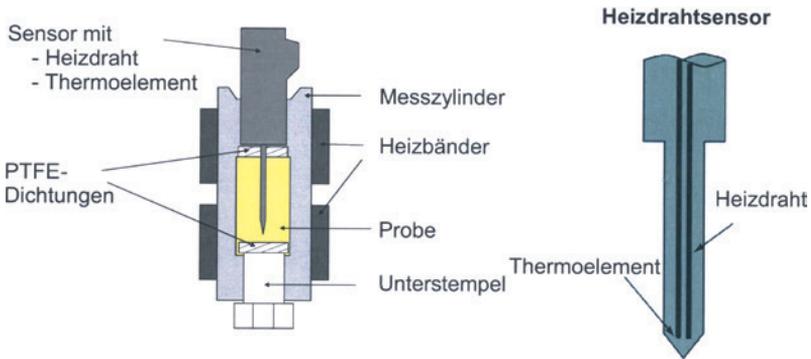


Bild 2.3 Schematischer Aufbau zur Messung der Wärmeleitfähigkeit nach dem Heizdrahtverfahren im SWO-Gerät

links: SWO-Messaufbau in der pvT -Aparatur

rechts: Detailskizze des Heizdrahtsensors

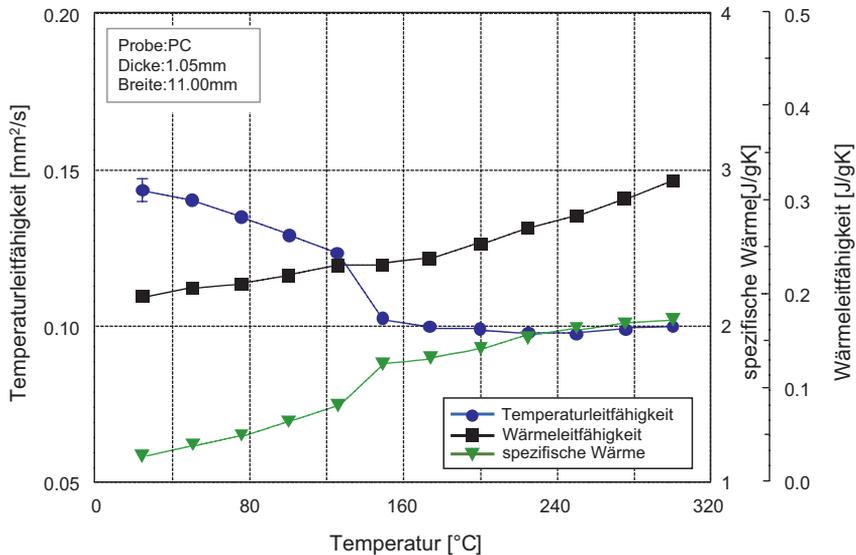


Bild 2.4 Temperaturleitfähigkeit, spez. Wärme und Wärmeleitfähigkeit von PC

Beim Versuch wird die Vorderseite z. B. einer scheibenförmigen Probe mit einem kurzen Lichtimpuls ($< 0,5$ ms) bestrahlt. Der dadurch erzeugte Temperaturhub diffundiert durch die Probe. Der Temperaturanstieg auf der Rückseite und dessen zeitlicher Verlauf wird mittels eines Infrarotdetektors auf der Probenrückseite gemessen. Aus der Höhe des Messsignals kann die spezifische Wärme c_p des Materials bestimmt werden, aus dem zeitlichen Verlauf des Signals ergibt sich die Temperaturleitfähigkeit α . Multipliziert man diese beiden Größen mit der Dichte ρ , ergibt sich die Wärmeleitfähigkeit λ .

Im pVT -Gerät kann mit einem Heizdraht die Wärmeleitfähigkeit im schmelzeförmigen und festen Zustand druckabhängig in allen drei Raumrichtungen und daher integral gemessen werden.

Beim transienten Verfahren werden die typischerweise runden oder eckigen Proben mit 0,1 bis 6 mm Dicke und Durchmessern zwischen 8 und 25 mm mit einem Xenon- oder Laserblitz beaufschlagt. Xenon-Lampen sind deutlich billiger, haben aber den Nachteil der geringeren Pulsenergie und divergierender Pulse. Das bedeutet, dass die Blitzlampe wie auch der Detektor sehr nahe an der Probe platziert sein müssen. Was wiederum den Temperatur-Arbeitsbereich reduziert. Bild 2.4 zeigt die Temperaturleitfähigkeit, spezifische Wärme und Wärmeleitfähigkeit von PC.

$$\lambda(T) = r(T) \times C_p(T) \times a(T) \quad (2.7)$$

Vorteile des transienten Verfahrens sind die kurzen Messzeiten ($< 0,5$ ms), der große Messbereich von $0,01 \div 400$ W/mK, die kontaktlose Aufbringung des Temperaturhubs sowie die kontaktlose Messung des Temperaturverlaufs auf der Rückseite.

Der Wärmetransport kann mit der Schallwellenausbreitung in der Art verglichen werden, dass elastische Wellen durch das Material laufen. Bei Kunststoffen breiten sich die Wärme-Wellen am besten entlang der Hauptvalenzbindungen aus. Vernetzungsstellen und noch mehr Verschlaufungen wirken als Störstellen. Dementsprechend können sich die Wellen in den kristallinen, geordneten Strukturen besser ausbreiten als in den unregelmäßig amorphen Bereichen. Diese Vorstellung trifft nur näherungsweise zu, wie Bild 2.5 zeigt. PA mit einem deutlich niedrigeren Kristallisationsgrad um 40% gegenüber POM um 70% sowie PP um die 60% zeigt dennoch eine höhere Wärmeleitung. Bestätigt wird diese Aussage allerdings dadurch, dass oberhalb der Schmelztemperatur die Wärmeleitfähigkeit auf das Niveau der amorphen Thermoplaste abfällt.

Da die Feuchtigkeit eine Erhöhung der spezifischen Wärme bewirkt, dürfte dieses der Grund für die erhöhten Werte von PA 6 sein.

Der geringfügige Anstieg der Wärmeleitfähigkeit der amorphen Thermoplaste ist angeblich auf die mit steigender Temperatur zunehmende spezifische Wärme zurückzuführen.

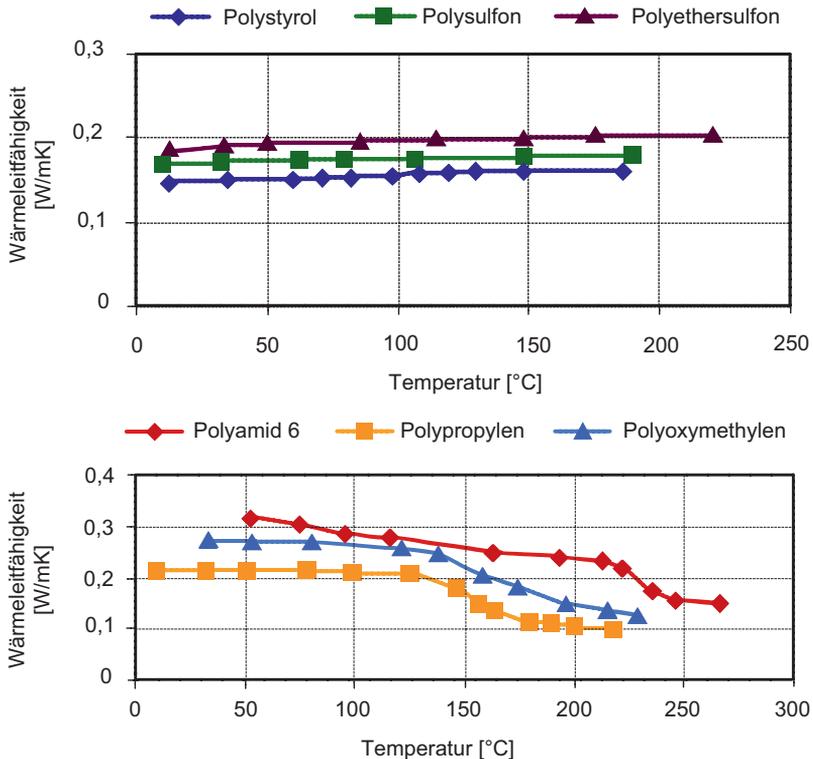


Bild 2.5 Wärmeleitfähigkeit verschiedener Thermoplaste
oben: amorphe Thermoplaste; unten: teilkristalline Thermoplaste

Ebenso wie im *pvT*-Gerät wird mit der Hot-Disk-Methode die Wärmeleitfähigkeit integral gemessen, das heißt ein Wert für die Wärmeleitfähigkeit. An Platten aus einem PA 6-Cu-Compound mit 30% Kupferpartikeln wurde für Kupferkugeln eine Wärmeleitfähigkeit von 1 W/mK, für Plättchen von 4 W/mK und für Fasern von 8 W/mK gemessen, was sich nur mit einer anisotropen Wärmeleitung erklären lässt.

Unter der besonderen Berücksichtigung eines schichtweisen Aufbaus bei normalen Wanddicken ergeben sich unterschiedliche Richtungen für die Wärmeleitfähigkeit. Unter der Annahme des in Bild 2.6 dargestellten Schichtaufbaus lässt sich ableiten, dass in *x*-Richtung alle drei Schichten zu einem optimalen Transport beitragen, wohingegen in *y*-Richtung nur die obere und untere Schicht günstig sind. In *z*-Richtung ist lediglich die mittlere Schicht optimal ausgerichtet.

Anisotrope Wärmeleitung

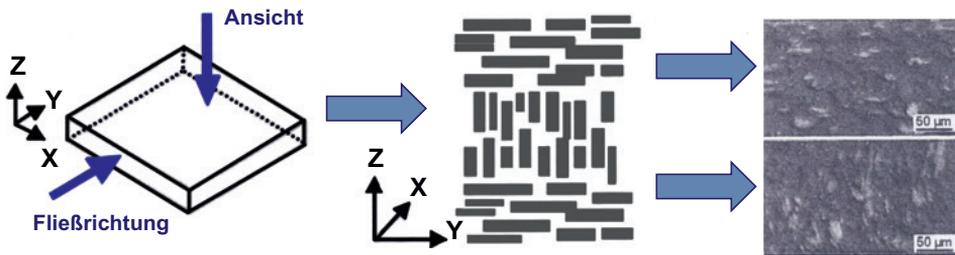


Bild 2.6 Anisotrope Wärmeleitung in PA 6 – 30 Vol.-% plättchenförmiger Graphit

Messmethode	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]		
Hot-Disk	<i>integral</i> 3,5		
Laser-Flash	<i>X-Richtung</i> 11,5	<i>Y-Richtung</i> 5,6	<i>Z-Richtung</i> 1,9

Dabei sind die Ausgangseigenschaften der Systempartner von entscheidender Bedeutung. Einen Vergleich verschiedener relevanter Eigenschaften zwischen den verschiedenen Werkstoffklassen zeigt Tabelle 2.2 anhand einiger exemplarischer Materialvertreter.

Tabelle 2.2 Thermische Werkstoffkennwerte verschiedener Füllstoffmaterialien [Heinle]

Werkstoff	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	Dichte [t/m ³]	E-Modul [GPa]	Wärmeausdehnungskoeffizient (RT bis ca. 100 °C) [10 ⁻⁶ /K]	Wärmekapazität [J/kgK]
Al ₂ O ₃ (>99,8%)	17 bis 30	3,92	370	8,2	880
AlN	180 – 220	3 – 3,3	320	4,5 bis 4,6	700 – 760
BN (hexagonal)	= 400 ⊥ = 2	2,25	90	= 7,51 ⊥ = 0,71	825
Kupfer	395	8,96	130	17	380
Aluminium	210 bis 220	2,70	69	23,5	900
Kohlenstoff-faser	17	1,6 – 2	400 bis 600	= - 0,1 bis -1,5 ⊥ = 15	710
Aramidfaser	0,04 – 0,05	1,45	= 130 ⊥ = 5,4	= -4 ⊥ = 52	
Glasfasern (E-Glas)	0,8 – 1,4	2,6	73	5	800

Tabelle 2.2 Thermische Werkstoffkennwerte verschiedener Füllstoffmaterialien [Heinle]
(Fortsetzung)

Werkstoff	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	Dichte [t/m ³]	E-Modul [GPa]	Wärmeausdehnungskoeffizient (RT bis ca. 100 °C) [10 ⁻⁶ /K]	Wärmekapazität [J/kgK]
Stahlfasern (Edelstahl)	15 – 25	7,8	210	ca. 15	500
Graphit (expandiert)	= 250 bis 500 ⊥ = 3 bis 4	0,02 bis 2	10 bis 20	3 bis 5	710
Polyamid PA6	0,23	1,13	3,2	80	1700
Epoxidharz	0,52	1,1 bis 1,25	2,8 bis 3,6	60 – 70	1400

2.1.1.2.2.2 Laser-Flash-Methode

Mit der Laser-Flash-Methode ist es möglich, die Temperaturleitfähigkeit, die spezifische Wärmekapazität sowie die Wärmeleitfähigkeit von verschiedenen Materialien (z. B. Metallen, Graphit, Beschichtungen, Verbundwerkstoffen, Keramiken) zu bestimmen.

Auf die Unterseite einer scheibenförmigen Probe wird ein gleichmäßiger und kurzer Lichtimpuls aufgebracht. Der dadurch erzeugte Temperaturimpuls dringt durch die Probe und führt zu einem Temperaturanstieg an der Probenoberseite. Dieser wird dort durch einen Infrarotdetektor berührungslos gemessen.

Die Probenkammer ist thermostatisiert und ermöglicht die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit in einem Temperaturbereich von 23 °C bis 250 °C im Festkörperbereich. Der Messbereich der Temperaturleitfähigkeit wird vom Hersteller mit 0,01 mm²/s – 1000 mm²/s angegeben.

Die Flash-Methode ist ein vertikales System mit der Blitzlichtquelle im unteren, der Probe im mittleren und dem Detektor im oberen Gehäuseteil. Als Blitzlichtquelle wird eine Xenon-Lampe verwendet, Bild 2.7.

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit aus den gemessenen Werten der Temperaturleitfähigkeit wurden die notwendigen Kennwerte der Dichte und der Wärmekapazität mit Hilfe anderer Messmethoden wie Gaspyknometer und TMDSC ermittelt.