

DSC-Ringversuche an Kunststoffen:

Wiederhol- und Vergleichsgrenzen bei Glaspunkt und OIT-Messungen

*Dr. M. Schmid, EMPA St. Gallen, Lerchenfeldstr. 5, CH-9014 St. Gallen
manfred.schmid@empa.ch*

Die EMPA St. Gallen organisiert in zweijährigem Zyklus Ringversuche an polymeren Werkstoffen. Teilnehmer sind Laboratorien der Kunststoffindustrie sowie Prüf- und Forschungsinstitute, welche in diesem Bereich tätig sind.

Mit dem vorliegenden Bericht über Ringversuchsdaten bei Glaspunkt(T_g)- und OIT-Messungen soll ein Überblick gegeben werden, mit welchen Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen bzw. Wiederhol- und Vergleichsgrenzen bei T_g -, OIT- und OIT*-Daten in der Laborpraxis zu rechnen ist. Die Auswertung der Daten erfolgte mit robuster Statistik^[1].

Begriffe der Statistik

Die wesentlichen Faktoren bei der Erzeugung von Abweichungen bei Messresultate sind:

a) der Operator, b) die Geräteausrüstung und die analytischen Instrumente, c) die Kalibration der Geräteausrüstung und d) die Umgebungsbedingungen bei der Durchführung von Prüfungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, Schadgase, Belichtung,

In Ringversuchen werden diese Einflüsse anhand der wichtigsten Kenndaten **Wiederholstandardabweichung** s_r (Faktoren a) - d) identisch) und **Vergleichsstandardabweichung** s_R (Faktoren a) - d) variieren) zahlenmässig umschrieben. Neben den Standardabweichungen werden zur Bewertung von Ringversuchen oftmals auch die entsprechenden Grenzwerte (Wiederhol-, Vergleichsgrenze) herangezogen. Diese Werte sind wie folgt definiert:

r Wiederholgrenze ($r = 2.8s_r$): Zwei unter Wiederholbedingungen durchgeführte Ergebnisse unterscheiden sich mit 95%-iger Wahrscheinlichkeit um weniger als r.

R Vergleichsgrenze ($R = 2.8s_R$): Zwei unter Vergleichbedingungen durchgeführte Ergebnisse unterscheiden sich mit 95%-iger Wahrscheinlichkeit um weniger als R.

Glaspunktsbestimmung

Als Prüfmaterialien für den hier vorgestellten Versuch wurden vier handelsübliche, amorphe, thermoplastisch verarbeitbare Kunststoffe ausgewählt, welche Glaspunkte (T_g) im Bereich von ca. 100°C bis 200°C aufweisen. Im einzelnen waren dies Polymethylmethacrylat (PMMA; T_g ca. 105°C), amorphes Polyamid (PA 6I/6T; T_g ca. 120°C), Polycarbonat (PC; T_g ca. 145°C) und Polysulfon (PSU; T_g ca. 185°C). Am Ringversuch haben insgesamt 28 Laboratorien teilgenommen. In Tabelle 1 sind die Glaspunkte der einzelnen Proben und deren Wiederhol- (r) bzw. Vergleichsgrenze (R) zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammenstellung der Mittelwerte der Glaspunkte der einzelnen Proben sowie deren Wiederhol- (r) bzw. Vergleichsgrenze (R).

Probe	Ereignis	Mittelwert	r [°C]	R [°C]
PMMA	2. Heizlauf	103.0	1.32	3.92
PA 6I/6T	2. Heizlauf	121.6	2.58	11.76
PC	2. Heizlauf	146.9	1.54	3.22
PSU	2. Heizlauf	187.1	1.12	3.22

Die Polyamid-Probe zeigt vor allem bei den Werten der Vergleichsgrenze (R) erheblich höhere Werte als die restlichen Proben. Dieses Ergebnis ist auf die ausgeprägten Wasseraufnahme von Polyamiden zurückzuführen. Der Wassergehalt in Polyamiden übt bekanntermassen einen drastischen Einfluss auf den Glaspunkt aus^[2]. Es zeigt sich hier deutlich, wie wesentlich besonders bei hygroskopischen Polymeren eine ausreichende Vortrocknung der Proben ist. Auch im zweiten Heizlauf ist der Einfluss von Wasser noch nicht eliminiert. Bei der Betrachtung der restlichen Proben (ohne PA) ist zu erkennen, dass sich die Wiederhol- und Vergleichsgrenzen in sehr engem Rahmen bewegen: r liegt im Bereich zwischen 1.0°C und 2.0°C; R liegt im Bereich von 3.0°C bis 5.0°C. Werte in ähnlicher Grössenordnung wurde auch bei früheren Ringversuchen an Polymeren, bei denen Temperaturen mittels DSC-Messungen bestimmt wurden ermittelt^[3]. Tabelle 2 fasst die Daten zusammen.

Tabelle 2: Zusammenfassung der Wiederhol und Vergleichsgrenzen bei DSC-Ringversuchen

Thema	Jahr	Teiln.	r [°C]	R [°C]
Schmelzpunkt (HDPE und PET)	1995	15	1.3 – 3.0	2.8 – 6.8
Aushärtung von Klebstoffen	1998	13	1.5 – 2.9	3.2 – 5.5
Glaspunkt	2000	27	1.0 – 2.5	3.0 – 4.0

Mit Abweichungen in diesen Grössenordnungen ist also bei Temperaturbestimmungen (sowohl Schmelz-, als auch Glaspunkten) mittels DSC zu rechnen, vor allem wenn die Bestimmungen unter Routinebedingungen in Industrielabors durchgeführt werden.

Wärmekapazitätsänderung (Dc_p)

Neben der Bestimmung der Glaspunktstemperatur lässt sich aus der Stufenhöhe bei T_g -Messungen auch die Änderung der spezifischen Wärmekapazität (Δc_p) ermitteln. Die für die Ringversuchsproben ermittelten Δc_p -Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 3: Zusammenstellung der Änderung der spezifischen Wärmekapazitäten (Δc_p) der einzelnen Proben sowie deren Wiederhol- (r) und Vergleichsgrenze (R).

Probe	Ereignis	Dc_p [J•(K•g) ⁻¹]	r [J•(K•g) ⁻¹]	r_{relativ} [%]	R [J•(K•g) ⁻¹]	R_{relativ} [%]
PMMA	2. Heizlauf	0.309	0.048	15.5	0.126	40.8
PA 6I/6T	2. Heizlauf	0.400	0.056	14.0	0.132	33.0
PC	2. Heizlauf	0.235	0.039	16.6	0.081	34.5
PSU	2. Heizlauf	0.225	0.042	18.7	0.078	34.7

Es ist zu erkennen, dass die Wiederholgrenzen (r) der einzelnen Proben im zweiten Heizlauf sehr ähnlich sind (alle im Bereich von 0.039 J•(K•g)⁻¹ bis 0.056 J•(K•g)⁻¹). Die relativen Wiederholgrenzen (r_{relativ}) werden für grössere Absolutwerte von Δc_p also kleiner und liegen bei den Ringversuchsproben bei ca. 14% - 19%. Die relativen Vergleichsgrenze (R_{relativ}) liegen somit zum Teil deutlich über 30%.

Oxidationsinduktionszeit (OIT) / Oxidationsinduktionstemperatur (OIT)*

Die Bestimmung von OIT (gemäss EN 728) bzw. OIT* erfolgt gemäss Abbildung 1. Als OIT wird die Zeit zwischen t_1 und t_2 ermittelt (t_2 = Onset der Abbaukurve im linken Bild). Die Auswertung der Oxidationsinduktionstemperatur (OIT*) erfolgt gemäss rechtem Bild in Abbildung 1. Als OIT* wird der Punkt im Thermogramm bestimmt, der sich als Onset des Zersetzungssignals ergibt.

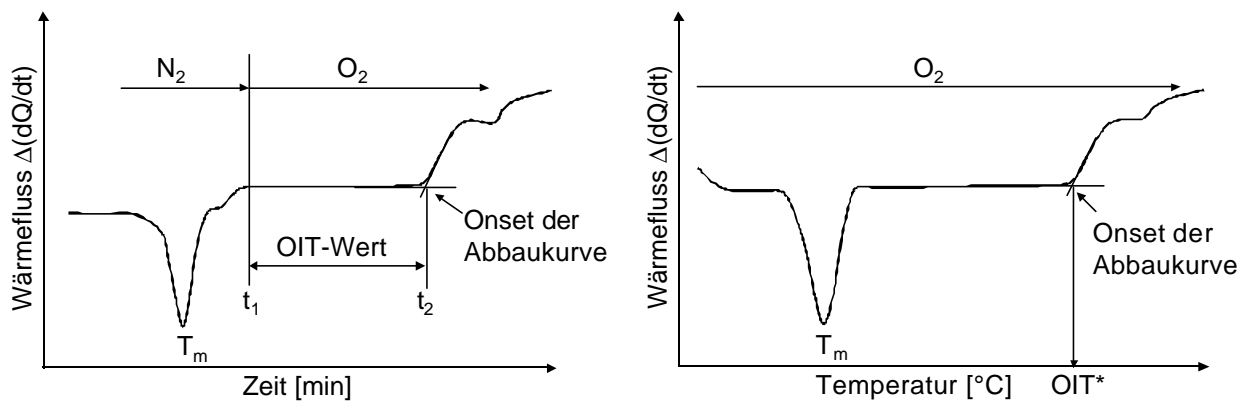


Abbildung 1: Schematische Darstellung zur Bestimmung von OIT und OIT*.

Als Prüfmaterialien für den OIT-Ringversuch wurden vier handelsübliche, unterschiedlich stabilisierte HD-Polyethylene (HD-PE) ausgewählt. Es haben sich insgesamt 16 Laboratorien an den Ringversuchen beteiligt. Das Prüfprogramm war den teilnehmenden Labs exakt vorgeschrieben. Die Ringversuchsdaten der OIT/OIT*-Werte sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: OIT/OIT*-Mittelwerte, Standardabweichungen und relative Standardabweichungen der 4 PE-Ringversuchsproben

	Methode	Ringversuchskennwerte				
		Mittelwerte	s_r	s_r rel. [%]	s_R	s_R rel. [%]
Probe 1	OIT	3.0 min	0.5 min	15.4	2.2 min	64.8
	OIT*	217°C	2.4°C	1.1	4.0°C	1.8
Probe 2	OIT	18.9 min	1.2 min	6.2	2.1 min	11.0
	OIT*	242°C	0.7°C	0.3	2.2°C	0.9
Probe 3	OIT	36.9 min	2.1 min	5.8	6.5 min	17.6
	OIT*	248°C	0.9°C	0.4	2.8°C	1.1
Probe 4	OIT	62.4 min	1.7 min	2.7	9.5 min	15.3
	OIT*	254°C	1.5°C	0.6	4.1°C	1.6

Vergleicht man die Absolutwerte für s_r , s_R , so fällt auf, dass die Differenzierbarkeit zwischen einzelnen Proben mit steigender OIT-Zeit/OIT*-Temperatur deutlich abnimmt. Dieser Zusammenhang zeigt sich eindeutig in der folgenden Abbildung (Abbildung 2). Die einzelnen Proben sind hierbei in einem OIT/OIT*-Diagramm mit den Absolutwerten der Vergleichsstandardabweichung (s_R) als Unsicherheitsbalken eingetragen.

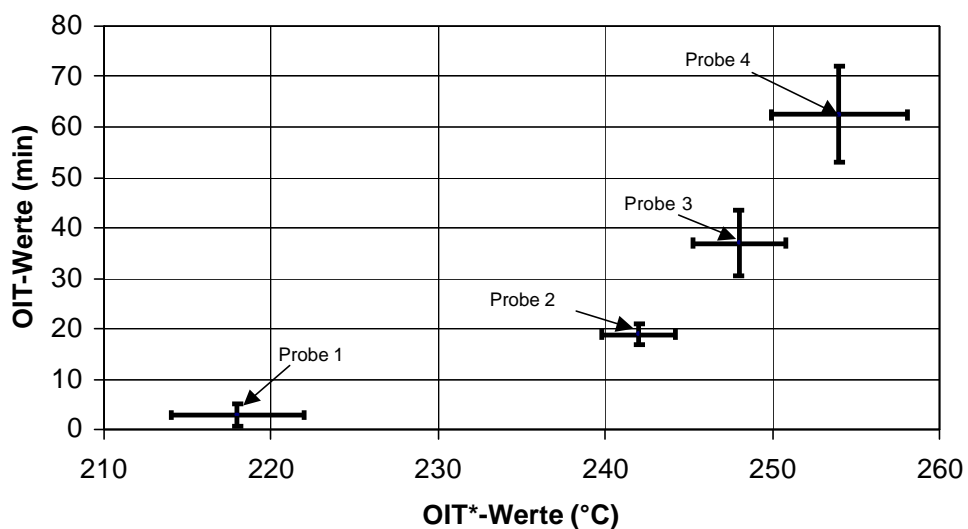


Abbildung 2: Wertepaare aus OIT/OIT*-Messung für die 4 Ringversuchsproben mit Angabe der entsprechenden Vergleichsgrenzen als Unsicherheitsbalken.

Aus Abbildung 2 ist zu erkennen, dass es bei OIT*-Werten über ca. 240°C zu einer kumulativen Anhäufung der Messwerte kommt, was letztendlich zu einer Überlagerung der Fehlerbalken bezüglich Abszisse führt. Diese Darstellung zeigt, dass die Geschwindigkeit des oxidativen Abbaus exponentiell mit der Temperatur zunimmt. Die Differenzierbarkeit zwischen unterschiedlichen Proben ist also im Falle der OIT*-Werte trotz einer sehr geringen relativen Vergleichsstandardabweichung nicht mehr gegeben. Im Gegensatz dazu ist die Unterscheidbarkeit der Proben über die OIT-Werte, trotz hoher relativer Standardabweichungen möglich.

Zusammenfassung

Mit dem vorliegenden Bericht über Ringversuchsdaten bei Glaspunkt- und OIT-Messungen soll ein Überblick gegeben werden, mit welchen Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen bzw. Wiederhol- und Vergleichsgrenzen bei T_g -, OIT- und OIT*-Daten in der täglichen Praxis zu rechnen ist.

Glaspunktbestimmung^[4]: Bei der Glaspunktbestimmung zeigt sich anhand der Polyamidprobe exemplarisch wie entscheidend eine genaue Definition der Vorbehandlung der zu untersuchenden Proben auf das Ergebnis sein kann. Speziell bei hygroskopischen Proben verschlechtert der Einfluss des Wassers die Wiederhol- bzw. Vergleichsgrenze drastisch im Vergleich zu nicht wasserhaltigen Proben.

Bei den nicht hygroskopischen Polymeren liegen die Wiederholgrenzen (r) der Glaspunkte im Bereich zwischen 1.0°C und 1.5°C und die Vergleichsgrenzen (R) im Bereich um 3.0°C. Werte in ähnlicher Größenordnung wurde auch bei früheren Ringversuchen an Polymeren gefunden (Bestimmung von Schmelzpunkten und Maxima von Reaktionsenthalpien). Mit entsprechenden Abweichungen ist also bei Temperaturbestimmungen mittels DSC-Messungen zu rechnen, vor allem wenn die Bestimmungen unter Routinebedingungen in Industrielabors durchgeführt werden.

Die Messungen der Wärmekapazitätsänderung (Δc_p) zeigen starke Streuungen vor allem bei den relativen Vergleichsgrenzen, welche durchweg deutlich über 30% lagen.

Oxidationsinduktionszeit und –temperatur^[5]: Die Daten aus dem OIT-Ringversuch zeigen, dass die Bestimmung der Oxidationsinduktionszeit (OIT) nach der statischen Variante eine erhebliche Streuung der Messwerte, vor allem für sehr niedrige OIT-Werte, aufweist. Die hohen Werte für Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung zeigen auch, dass die Aussagekraft von OIT-Messungen z.B. hinsichtlich Qualitätskontrolle oder Lebensdauerbestimmungen von Polyolefinbauteilen als eher kritisch einzuschätzen sind.

Vor allem für sehr niedrige OIT-Werte (wenig oder nicht stabilisierte Polyolefine) scheint das dynamische Verfahren zur Bestimmung der Oxidationsinduktionstemperatur (OIT*) eine gute Alternative zu sein. Die vorliegenden Versuche zeigen aber auch klar, dass die Differenzierbarkeit zwischen einzelnen Proben mit steigendem OIT* rasch abnimmt. Hier könnte auch mit statischen OIT-Messungen durch Reduktion der Temperatur der Isothermphase oder durch Reduzierung des Sauerstoffgehaltes in der Messkammerbegasung sowohl die Streuung der Messwerte verringert, als auch die Differenzierbarkeit ähnlicher Proben erhöht werden.

Literatur

- [1] Lischer, Peter, "Robust Statistical Methods in Interlaboratory Analytical Studies," in Helmut Rieder, ed., *Robust Statistics, Data Analysis, and Computer Intensive Methods*, Lecture Notes in Statistics (109), Springer Verlag, New York, 1996, pp. 251-265.
- [2] J. Song, G.W. Ehrenstein, *Kunststoffe* **80** (1990), 722.
- [3] M. Schmid, S. Affolter, B. Wampfler, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **52** (1999), 519.
- [4] M. Schmid, S. Affolter, A. Ritter, *Macromol. Mater. Eng.* 286 (2001), 605-610
- [5] M. Schmid, S. Affolter, *Polymer Testing*, 2002, publication accepted