



**Universität Stuttgart**  
Institut für Flugzeugbau

# Thermolabor

Überblick der Methoden im Thermolabor

**IFB**

Institut für Flugzeugbau

# Inhalt

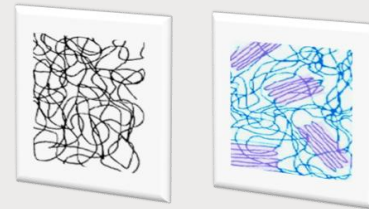
- **Kunststoffe**
- **TG**, was versteht man unter einem Glaspunkt?
- **DSC** Dynamische Differenzkalorimetrie
- **TMA** Thermomechanische Analyse
- **DMA** Dynamisch Mechanische Analyse
- **TGA** Thermogravimetrie
- **Stereomikroskopie**
- **Lichtmikroskopie**
- **Digitale Mikroskopie**
- **REM** Rasterelektronenmikroskopie

# Kunststoffarten

## Kunststoffe lassen sich in 3 Gruppen unterteilen:

**Thermoplaste:** können durch Wärmezufuhr reversibel aufgeschmolzen werden und somit beliebig oft plastisch verformt werden. Nur geringe physikalische Bindungen.

*Beispiele: PP; PE; PVC*



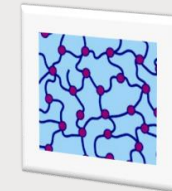
**Elastomere:** Molekülketten sind weitmaschig durch intermolekulare Bindungen mit einander verknüpft. Große Bruchdehnung und geringe Steifigkeit.

*Beispiele: Silikonkautschuk, Vulkanisate von Naturkautschuk*



**Duroplaste:** hier sind die Molekülketten durch kovalente Bindungen engmaschig miteinander vernetzt, diese Verbindungen sind bei Wärmezufuhr nicht reversibel.

*Beispiele: Epoxidharze*



# Glaspunkt

- ❖ der Glaspunkt TG ist eine der wichtigsten Kenngrößen von Polymeren und gibt einen Anhaltspunkt über die Formbeständigkeit des Kunststoffs bei Wärmeeinfluss
- ❖ Der TG ist die Temperatur, bei der der amorphe Teil eines Polymers vom glaselastischen (energieelastischen) in den gummielastischen (entropieelastischen) Bereich übergeht
- ❖ Jeder Kunststoff besitzt einen spezifischen TG
- ❖ der Glaspunkt kann thermoanalytisch auf 3 verschiedene Wege bestimmt werden: mit der DSC, der TMA und der DMA, dabei liegen 3 verschiedene physikalische Phänomene zugrunde und verschiedene Auswertemethoden werden verwendet.
- ❖ Begrifflichkeiten:  
Glaspunkt, Glasbereich, Anfang der Verglasung, Ende der Verglasung etc.



Deshalb ist es sehr wichtig, dass die Versuchsart, die Messmethode und die Auswertemethode mit angegeben werden, um Ergebnisse miteinander vergleichen zu können.

# DSC Dynamische Differenzkalorimetrie

Bei der DSC wird der Wärmestrom  $\dot{Q}$  in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.

Man erkennt so physikalische oder chemische Umwandlungen eines Stoffes. Hier ändert sich die innere Energie des Stoffes. Bei konstantem Druck wird diese als Enthalpie  $H$  bezeichnet. Auf die Masse bezogen ist es die spezifische Enthalpie  $h$ .

Es gibt:

- endotherme Prozesse, das heißt es wird Energie aufgenommen, z. B. bei einer Schmelze
- oder exotherme Prozesse, das heißt Energie wird abgegeben, z. B. bei Vernetzungen

$\Delta h = \int c_p(T) * dT$

spez. Enthalpieänderung

temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität

Wärmestrom  $\dot{Q}$

dabei ist:  $\frac{\dot{Q}}{m} = v * c_p$

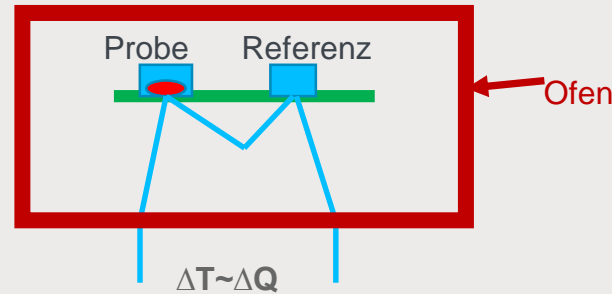
Heizrate  $v$

Masse  $m$

# DSC Versuchsanordnung

In der Versuchsanordnung wird nach dem sogenannten Zwillingsprinzip gemessen.

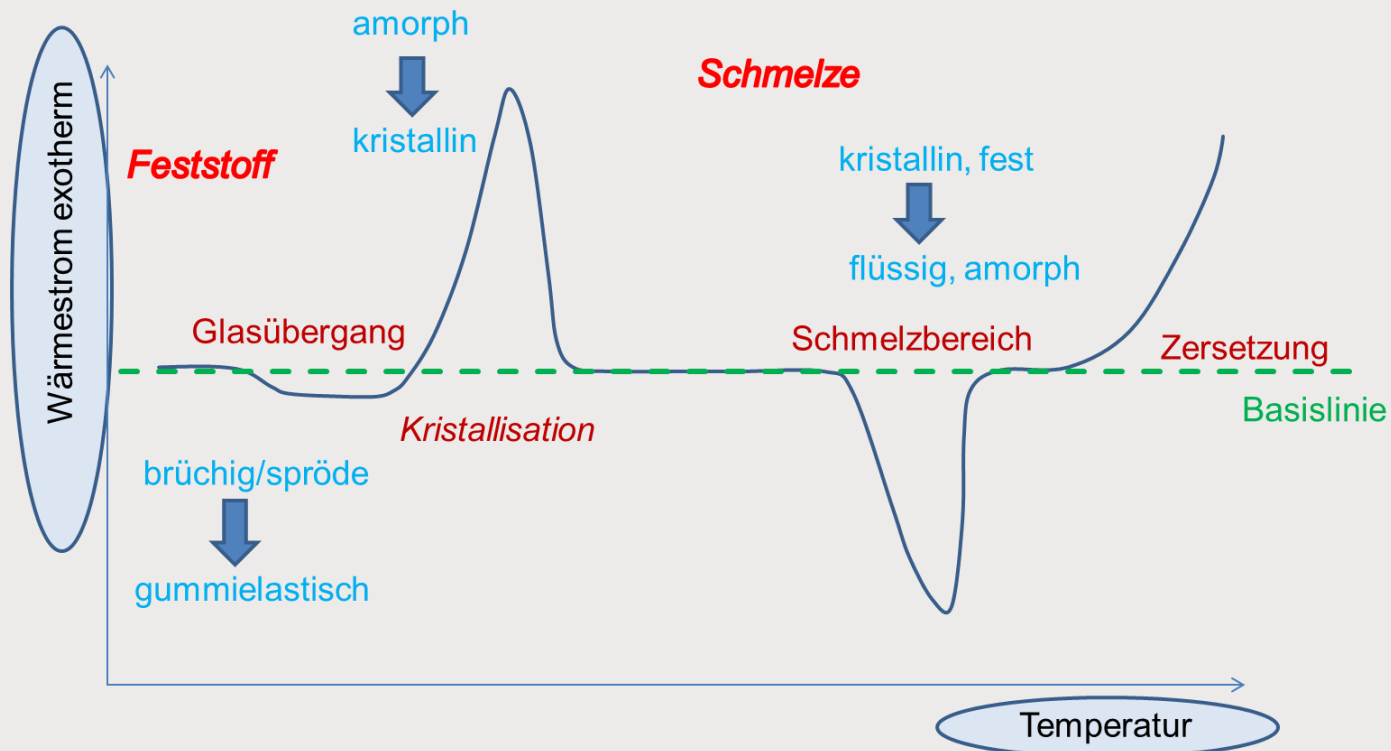
Skizze:



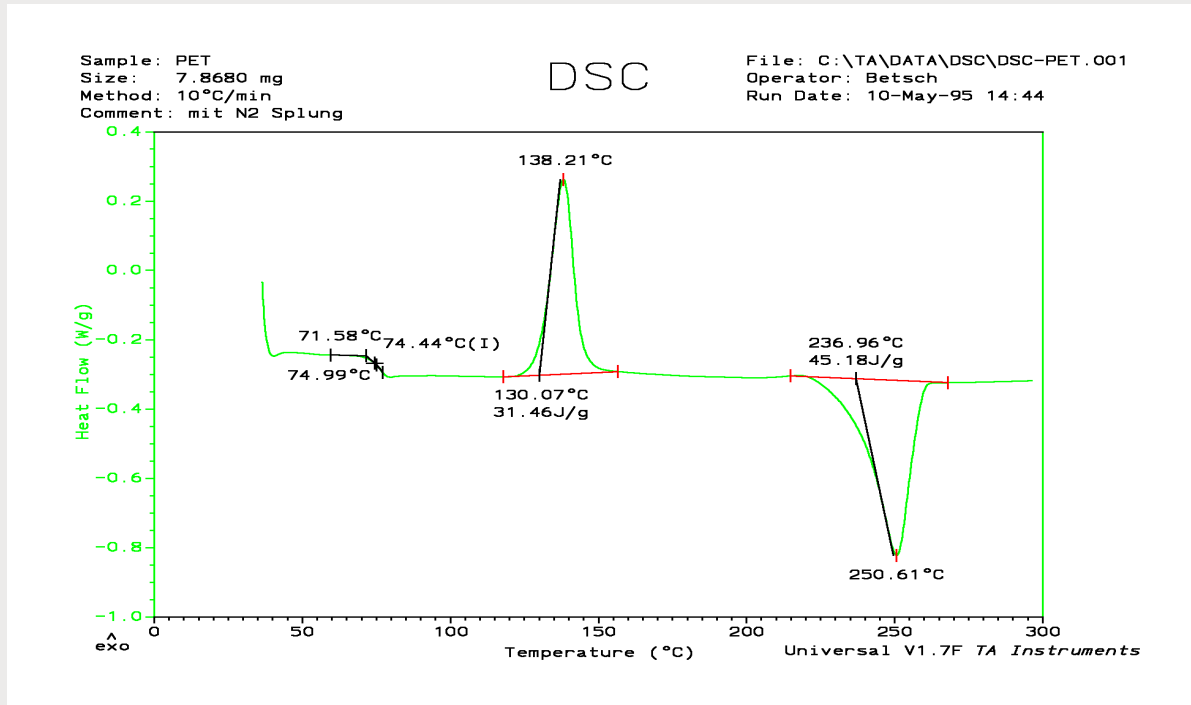
Probe und Referenz werden dem gleichen Temperaturprofil unterworfen.

# DSC, kalorische Effekte

Schematische Darstellung von kalorischen Effekten, die bei Kunststoffen auftreten können



# DSC, Diagrammbeispiel



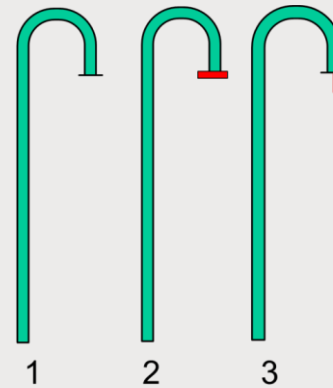
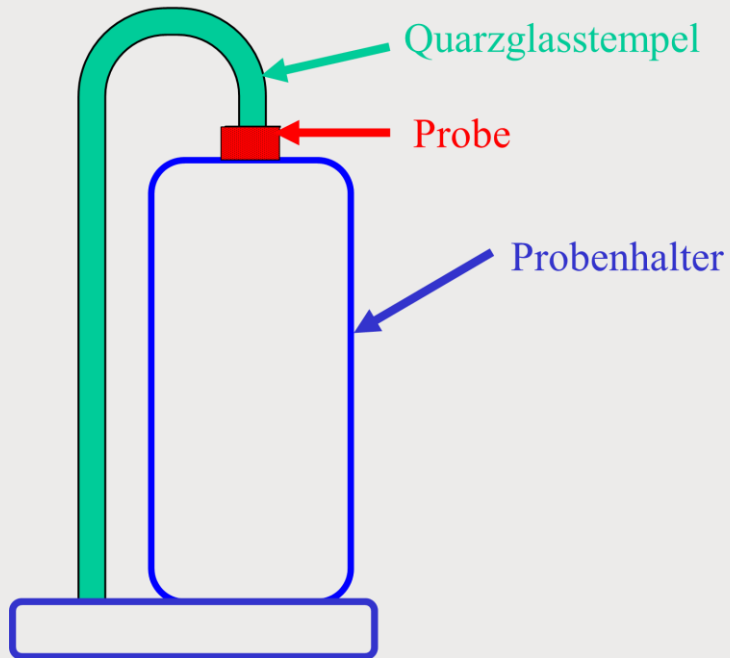
## Hauptsächliche Anwendungen im Faserverbundbereich

- Glaspunktbestimmung
- Wärmekapazitätsmessung
- Bestimmung der Vernetzungsenergie z. B. bei Prepreg
- Überprüfung des Aushärtezustands des Materials

# TMA, Einleitung

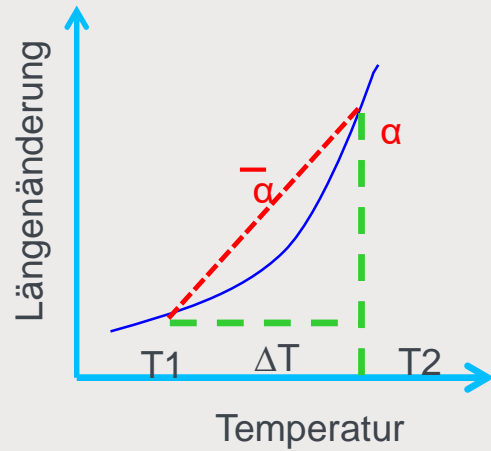
- Bei der thermomechanischen Analyse wird die lineare thermische Ausdehnung eines Festkörpers in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen
- Hierbei wird eine konstante geringe Kraft aufgebracht
- Der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  resultiert aus der gemessenen Ausdehnung der Probe und der Länge  $L_0$ . Dabei wird zwischen dem mittleren und dem differentiellen thermischen Ausdehnungskoeffizienten unterschieden
- Gerade im Faserverbundbereich ist die Anisotropie eines Materials zu beachten (x/y/z Ausrichtung der Probe)
- Materialabhängig kann eine Expansion oder Penetration beobachtet werden

# TMA, Versuchsaufbau



- 1 Expansionsstempel
- 2 Makrostempel
- 3 Penetrationsstempel

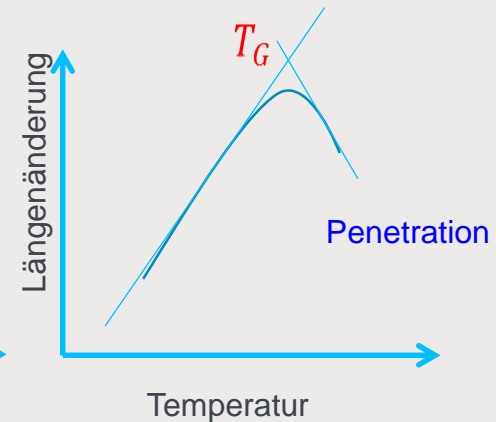
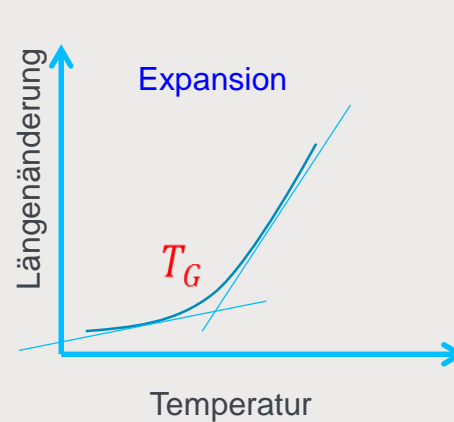
# TMA, schematische Darstellung



$$\alpha = \frac{\Delta l}{\Delta T * l_0}$$

- $\Delta T$ : Temperaturänderung
- $\Delta l/l_0$ : Längenänderung in einem Temperaturbereich bezogen auf die Ausgangslänge
- $\alpha$ : differentieller thermischer Ausdehnungskoeffizient
- $\alpha$ : mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient

Glaspunktbestimmung:

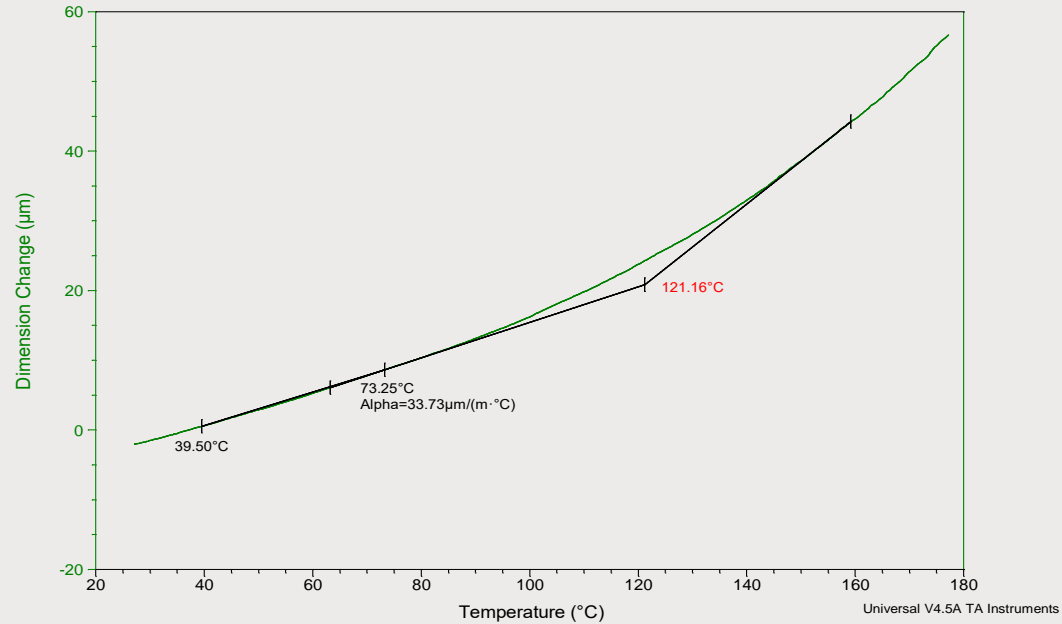


# TMA, Diagrammbeispiel

Sample: CFK in 90°-Richtung  
Size: 7.1300 mm  
Method: 5°C/min  
Comment: mit 5g Belastung

TMA

File: X:\TA\Data\TMA\Pfaff\TMA-PFAF.015  
Operator: Betsch  
Run Date: 15-Aug-2000 12:46



# TMA, Anwendung

- ❖ **Bestimmung der Glasübergangstemperatur durch Penetration oder Expansion**
- ❖ **Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten in x,y,z,-Richtung**
  
- ❖ *Dabei ist  $\alpha$  in z-Richtung oberhalb des  $T_G$ -Punktes größer als unterhalb*
- ❖ *Der  $T_G$  steigt mit steigender Aushärtetemperatur- vergleiche auch DSC, DMA*
- ❖ *Der lineare Ausdehnungskoeffizient sinkt mit steigender Aushärtetemperatur*
- ❖ *Somit gibt die  $T_G$ -Punktlage und der Längenausdehnungskoeffizient Auskunft über den Aushärtegrad des Materials*
- ❖ *Bei vollständig ausgehärteten Duroplasten sieht man häufig bei der ersten Aufheizphase Nachhärtungseffekte, erkennbar durch eine Schwindung*

# DMA Dynamisch Mechanische Analyse, Einleitung

## Belastungsarten

■ 3-Punkt Biegung

■ Eingespannte Biegung

■ Kompression

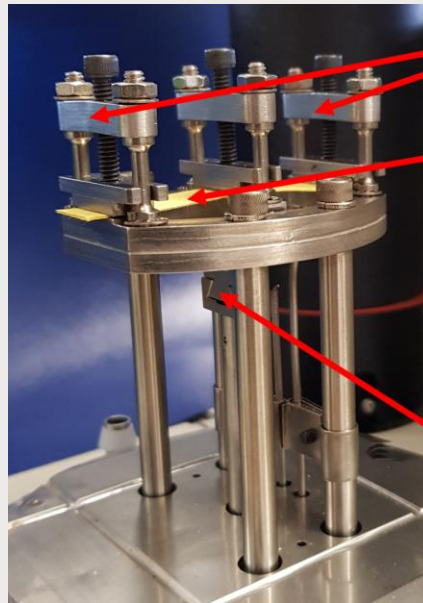
■ Scherung

- Ermittlung elastischer Werkstoffeigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur und / oder der Zeit
- die Schwingung wird mit einer vorgegebenen Festfrequenz und Amplitude aufrechterhalten
- aus der Probengeometrie, der Eigenfrequenz der Proben/ der Phasenverschiebung und der Dämpfung werden die jeweiligen Größen berechnet



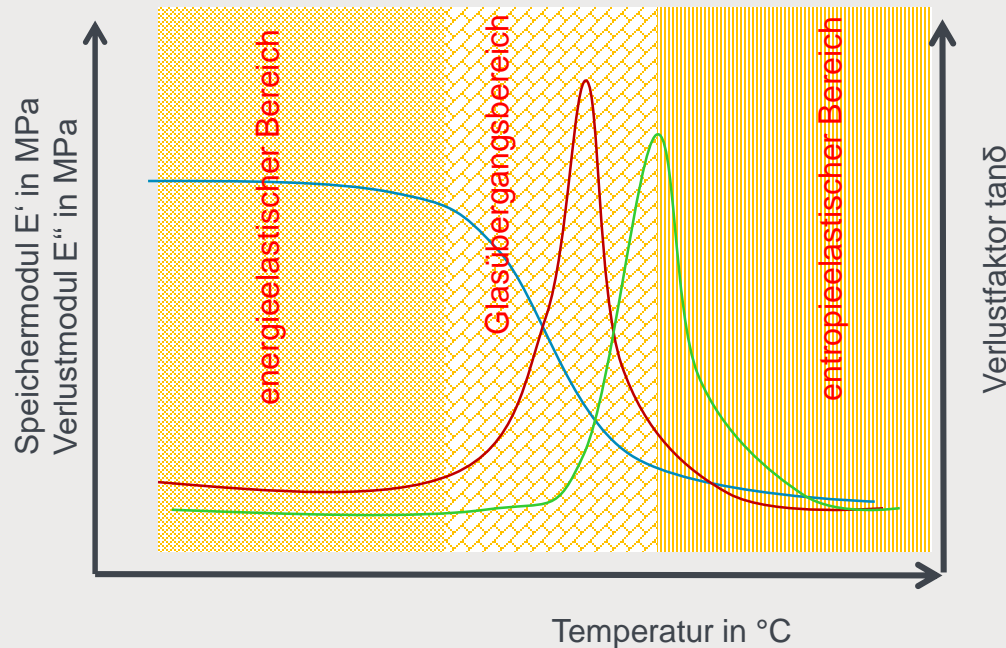
*Die verschiedenen Belastungen erreicht man über den Austausch der Einspannvorrichtungen*

# DMA, Versuchsanordnung



- Feste Einspannung
- Probe
- Angetriebener Stempel

# DMA, schematische Darstellung



$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Auswerteverfahren zur Bestimmung von  $T_G$

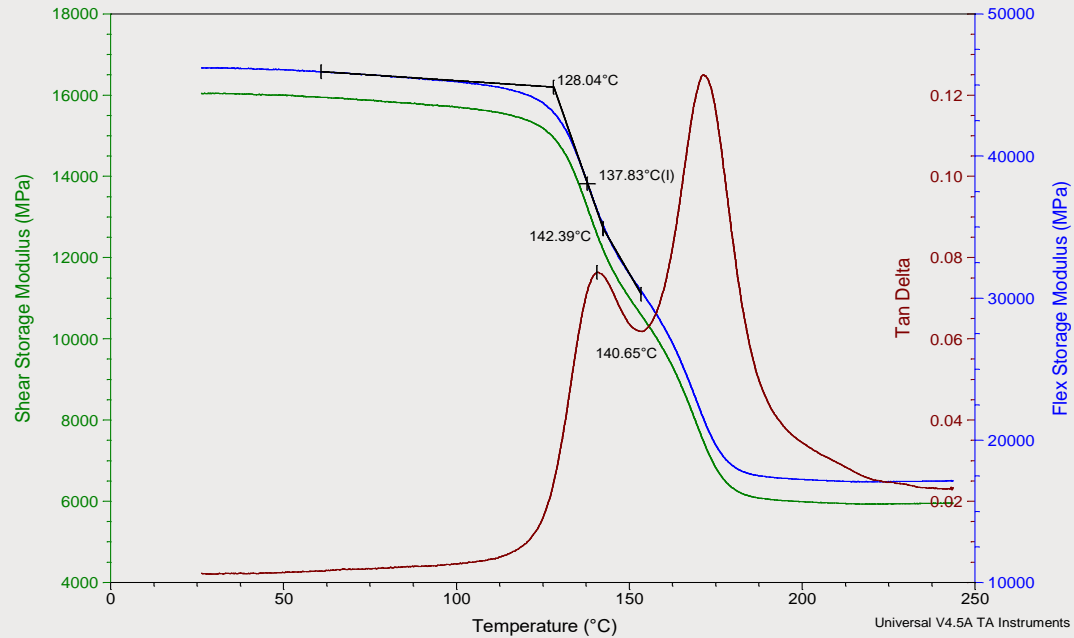
- Stufenauswertung der E'-Kurve
- Wendepunktmethode der E'-Kurve
- 2%-Methode
- Tangentenmethode
- Maximum Verlustmodul
- Maximum tan δ

# DMA, Diagrammbeispiel

Sample: RIM 935 + RIM 937 getemp. Nr:1-1  
Size: 44.6100 x 10.1500 x 1.3200 mm  
Method: 5°C/min

DMA

File: X:\TA\Data\DMA\Bender\DMA-BB.001  
Operator: Betsch  
Run Date: 28-Feb-2012 09:42



# DMA, Anwendung

- ④ Bestimmung von Umwandlungstemperaturen auch in Abhängigkeit von der Frequenz
- ④ auch Mischungsbestandteile sind zum Teil erkennbar
- ④ Bestimmung von Speicher- und Verlustmodul
- ④ Kriech- und Relaxationsversuche
- ④ Alterungsprozesse/ Masterkurven

# TGA, Einleitung

Die TGA ist eine thermoanalytische Untersuchungsmethode, bei der die Masse bzw. die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wird.

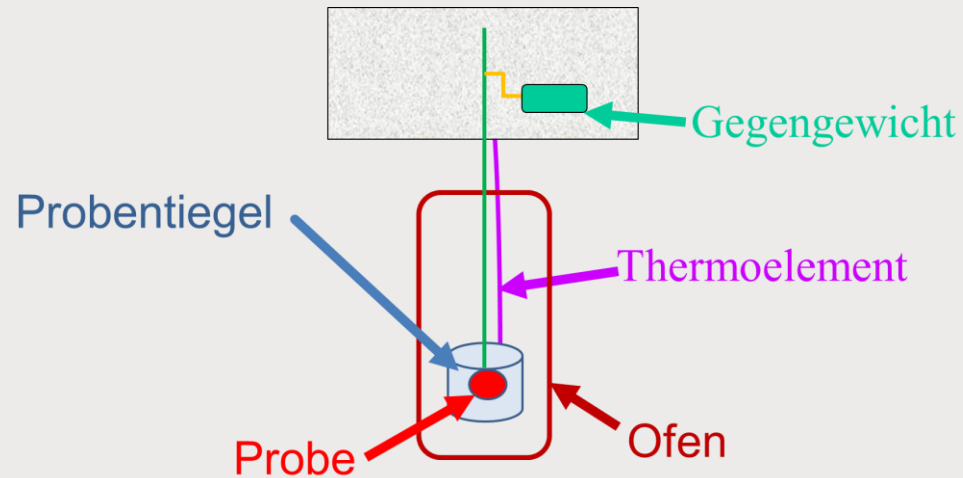
Wir unterscheiden zwischen 2 Hauptarten:

**Isotherme oder statische TGA.** Hier wird bei konstanter Temperatur die Masse der Probe über der Zeit aufgezeichnet.

**Dynamische TGA.** Hier wird die Temperatur der Probe kontinuierlich erhöht und die Masse der Probe wird über die Probentemperatur aufgezeichnet.

Eine Änderung der Masse tritt z. B. bei physikalischen Prozessen wie Verdampfung oder bei chemischen Prozessen wie z. B. Zersetzung auf.

# TGA, Versuchsanordnung



Thermowaagen gibt es in horizontaler und vertikaler Anordnung. In der Skizze ist eine vertikale Anordnung zu sehen.

# TGA, Einflussfaktoren und Bemerkungen

## Einflussfaktoren:

- Einwaage
- Probenart (z.B. Feststoff, Granulat)
- Spülgas ( $N_2/O_2$ )
- Spülgasdurchfluss
- Heizrate

## Bemerkungen:

- Die Massenänderungen können einstufig oder mehrstufig erfolgen
- Die Art der Zersetzung wird vom Spülgas bestimmt, mit Inertgas hat man eine thermische Zersetzung mit Sauerstoff hat man z.B. eine oxidative und thermische Zersetzung.
- Das entweichende Gas kann auch mithilfe von einem Gasspektrometer oder einem Massenspektrometer weiter analysiert werden.

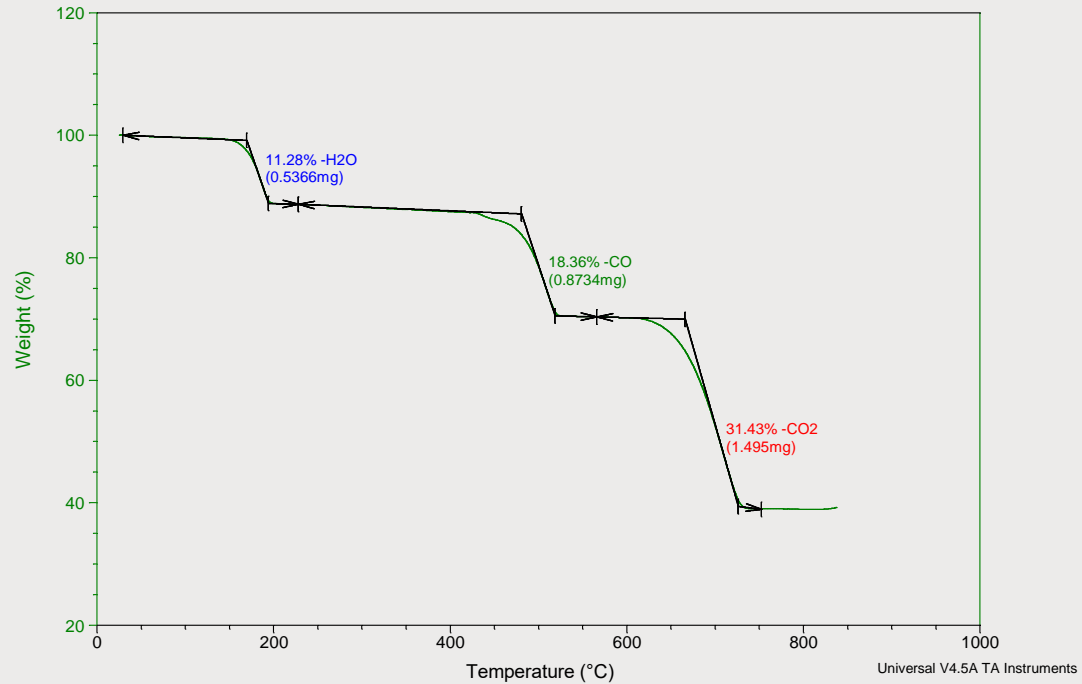
# TGA, Diagrammbeispiel

Sample: Calciumoxalat  
Size: 4.7560 mg  
Method: 20°C/min 800°C  
Comment: mit Stickstoff

TGA

File: T:\...TGA\Umwandlungen\Calciumoxalat.001

Run Date: 23-May-2017 18:02  
Instrument: 2950 TGA HR V5.4A



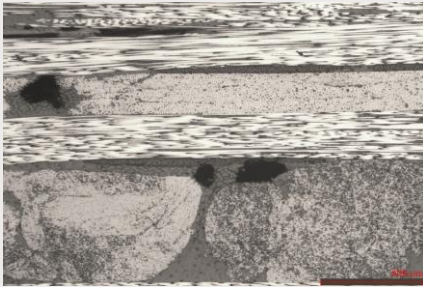
# TGA, Anwendung

## Hauptsächliche Anwendungen im Faserverbundbereich

- Thermische Stabilität der Probe und ihrer Zwischenprodukte
- Wassergehalt der Probe/ Feuchtemessung
- Glührückstände
- Bestimmung des Faservolumengehalts
- Bestimmung der maximalen Einsatztemperatur eines Materials
- Alterung des Materials

# Mikroskopie

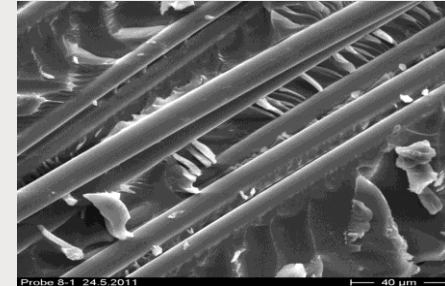
## Lichtmikroskop



## Stereomikroskop



## Rasterelektronenmikroskop



Vergrößerung durch Okular und Objektiv

ein Strahlengang wird meist geteilt zur bequemeren Beobachtung

zwei getrennte Strahlengänge → Stereo Effekt, größere Schärfentiefe

Lagenaufbau, Lunker, Poren

Übersichtsaufnahmen, zum Teil auch von unvorbereiteten Proben

Probe wird mithilfe eines Elektronenstrahls „abgerastert“

hohe Schärfentiefe

Bruchproben  
Harz-  
Faserhaftung  
Faseroberfläche

Die digitale Mikroskopie deckt die Lichtmikroskopie und die Stereomikroskopie ab.



Universität Stuttgart

**Vielen Dank!**



**Dagmar Betsch**

E-Mail [betsch@ifb.uni-stuttgart.de](mailto:betsch@ifb.uni-stuttgart.de)

Telefon +49 (0) 711 685-63100

Fax +49 (0) 711 685-62449

Universität Stuttgart

Institut für Flugzeugbau

Pfaffenwaldring 31, 70569 Stuttgart