

# Quantifizierung des Massenanteils von Polypropylen-(PP)-Copolymer in WPC (Wood Plastic Composites) mittels DSC (Dynamic Scanning Calorimetry)

Zur Quantifizierung des PP-Copolymeranteils in WPC wurden unterschiedliche Proben bekannter Zusammensetzung mit der DSC gemessen. Aus der zweiten Aufheizphase wurde über die Schmelzpeakfläche die Schmelzenthalpie  $\Delta H$  in mJ quantifiziert. Aus der Peakfläche kann der PP-Copolymeranteil ermittelt werden. Die Methode eignet sich somit zur Bestimmung des Kunststoffanteils in WPC, wenn das verwendete Polymer bekannt ist und eine Kalibrierkurve erstellt wurde. Die Genauigkeit der Methode ist für WPC mit 70 % Holzanteil höher als für WPC mit 50 % Holzanteil. Der Vorteil gegenüber der thermogravimetrischen Analyse (TGA) besteht darin, dass neben der Identifikation des Polymer-Schmelzpunktes Informationen zu den Schmelzbereichen weiterer vorliegender Additive, wie Wachse oder Haftvermittlern, gewonnen werden können.

## Einleitung

WPCs sind holzhaltige Verbundwerkstoffe aus lignocellulosehaltigen Partikeln und thermoplastisch verarbeitbaren Kunststoffen, wie Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP). WPCs werden häufig als Ersatz für nicht-tragende Bauteile aus imprägniertem Vollholz eingesetzt und dienen vor allem als Terrassendiele, Fassaden und Zaunelemente. Thermoplaste besitzen eine charakteristische Schmelztemperatur, die sich mittels DSC gut bestimmen lässt. Nur der kristalline Anteil der Polymere oder weiterer Zusatzkomponenten, wie des Gleitmittels (Wachs) und des Haftvermittlers (meist Maleinsäureanhydridgepropftes PP, MAPP) kann mittels DSC identifiziert werden. Das Messprinzip basiert auf der Messung der Differenz der Wärmeströme zum Proben- und Referenztiegel gemäß dem bewährten Boersma-Prinzip [1]. Auf Grund der unterschiedlichen Prozess- und

Lagerungsbedingungen wird der kristalline Anteil im Polymer mit der Zeit verändert, so dass standardmäßig eine DSC-Methode erstellt werden sollte, bei der nach der ersten Aufheizphase eine Abkühlphase folgen sollte, um die Vorgeschichte des Polymers somit zu löschen und die Probe anschließend erneut aufzuheizen. In der ersten Phase verdampft bei ca. 100 °C vollständig das adsorbierte Wasser aus dem vorhandenen Holzmehl und überlagert somit in der zweiten Aufheizphase keine weiteren enthalpischen Effekte. In der zweiten Phase erfolgt die Auswertung zum einen anhand der Peakextrema, die zur Charakterisierung dienen, und zum anderen anhand der Peakfläche, die zur Quantifizierung des Polymers herangezogen wird. Die spezifische Schmelzenthalpie  $\Delta H_{\text{fus}}$  wird als die Wärmemenge definiert, die benötigt wird, um eine Substanz vom festen in den flüssigen Aggregatzustand zu überführen, bezogen auf die Masse der eingewogenen Substanz. Da die eingewogene WPC-Probe jedoch nicht der Masse des Polymers entspricht, ist eine Quantifizierung nur über die Flächenintegration in mJ und nicht über den normalisierten Wert J/g möglich. In dieser Arbeit wurde das quantitativ zu bestimmende PP-Copolymer in drei unterschiedlichen Konzentrationen in WPC eingesetzt und mittels DSC gemessen. Anschließend wurde mit Hilfe linearer Regression ein Zusammenhang zwischen Polymeranteil in [%] und Peakfläche in [mJ] erstellt.

## Experimenteller Teil

### Materialien und Methoden

WPC-Proben mit bekannter Zusammensetzung (Tabelle 1) wurden mit einem Heiz-Kühl-Mischer compoundiert und mit einem konischen, gegenläufigen Doppelschneckenextruder (54 mm Schneckendurchmesser) zu

Hohlkammerprofilen extrudiert. Prüfmaterial für die DSC wurde zerkleinert und ohne Vortrocknung in gelochten 40- $\mu\text{L}$ -Aluminiumstandardtiegeln (METTLER TOLEDO) mit einer DSC822e/700 (METTLER TOLEDO) gemessen. Bei

Tab. 1: Holz- und Polymeranteil der WPC-Proben 1, 2 und 3.

Probenbezeichnung	Zusammensetzung
WPC 1	70 % Holzmehl, 28,5 % PP-Copolymer*, 1,5 % Wachs
WPC 2	70 % Holzmehl, 25,5 % PP-Copolymer*, 3 % Haftvermittler (MAPP)** , 1,5 % Wachs
WPC 3	50 % Holzmehl, 45,5 % PP-Copolymer*, 3 % Haftvermittler (MAPP)** , 1,5 % Wachs

\* Polypropylenfasern mit Ethylen als Copolymer

\*\* Maleinsäureanhydridmodifiziertes Polypropylen

der Zerkleinerung der WPC-Werkstücke wurde durch das gesamte Profil geschliffen, um eine homogene Probe zu erhalten. Es wurden drei Messungen pro WPC-Probe durchgeführt. Folgende DSC-Methode wurde für die WPC-Proben verwendet:

Segment [1] 3 min isotherm  
 Segment [2] 5 °C – 200 °C unter N<sub>2</sub> mit 10 K/min aufheizen  
 Segment [3] 200 °C – 5 °C unter N<sub>2</sub> mit 20 K/min abkühlen  
 Segment [4] 5 °C – 200 °C unter N<sub>2</sub> mit 10 K/min aufheizen

Das vierte Segment wurde zur Auswertung herangezogen.

### Ergebnisse und Diskussion

Die DSC-Kurven sind in Abbildung 1 zusammengefasst. Der Schmelzbereich des eingesetzten Wachses liegt in einem Temperaturbereich von 60 °C bis 80 °C mit einem

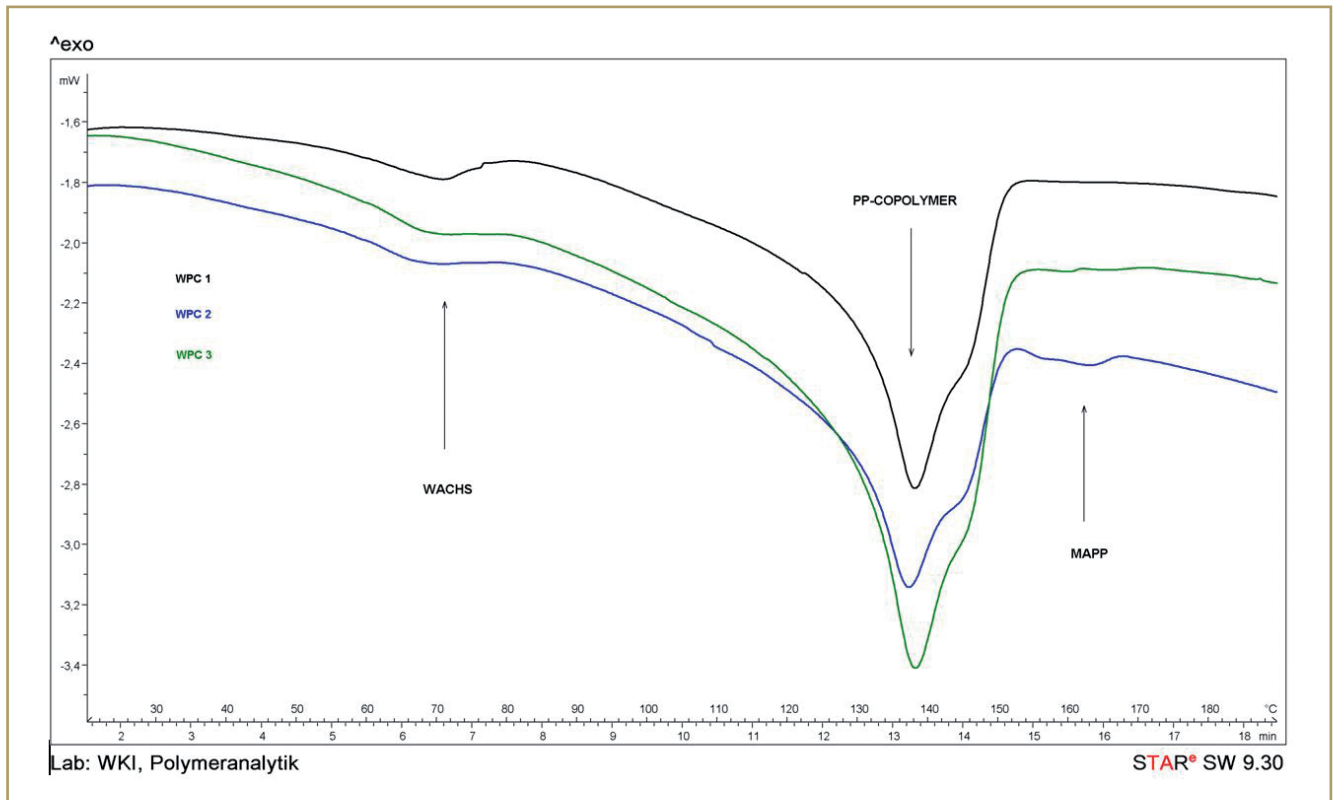


Abb. 1: DSC-Kurven von WPC 1 (schwarz), 2 (blau) und 3 (grün). Jede DSC-Kurve basiert auf jeweils drei Messkurven.

Peakminimum von 75 °C. Anschließend folgt das PP-Copolymer, das unmittelbar nach dem Wachs schmilzt. Der letzte, breite Peak kann dem Haftvermittler MAPP zugeordnet werden. In der DSC-Kurve von WPC 3 ist dieser Peak nur schwach zu sehen. Dies liegt daran, dass der Schmelzpeak des PP-Copolymers relativ groß ist und zudem die Probe vermutlich inhomogen war. Die zwei DSC-Kurven der WPC mit MAPP weisen somit unterschiedliche Peakflächen im Temperaturbereich zwischen ca. 150 °C und 180 °C auf. Die Mittelwerte der Peakintegrale der Schmelzpeaks von PP-Copolymer sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Mittels linearer Regression wurde die PP-Copolymer Menge in [Gew.-%] gegen die Peakfläche bzw. Enthalpie [mJ] aufgetragen (Abbildung 2). Die aus der linearen Regression resultierende Gleichung für  $y = a + bx$  lautet  $y = 10,3 + 3,8x$ . Die Standardabweichungen für die Variablen der Gleichung sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Die Standardabweichungen der berechneten Mittelwerte der Schmelzpeakflächen sind für die WPC-Proben 1 und 2 klein, für WPC 3 jedoch groß. Möglicherweise ist bei größeren Polymeranteilen die Rekristallisation in der Abkühlphase kinetisch gehemmt, so dass der kristalline Anteil des PP-Copolymers geringer ist und somit beim Schmelzen eine kleinere Peakfläche hervorruft. Zusätzlich wurde in der Abkühlphase (hier nicht gezeigt) beobachtet, dass eine Rekristallisation der Bestandteile Polymer, MAPP und Wachs nach dem ersten Aufheizen auftritt. Die Rekristallisationskurven sind charakteristisch für die jeweiligen Komponenten. Diese sind jedoch nicht für quantitative Bestimmungen geeignet, da die Rekristallisation der einzelnen Komponenten stark von den Nukleierungseigenschaften abhängig ist. Die Folge sind Peakverschiebungen und -verformungen über einen breiten Temperaturbereich, so dass es zu Überlagerungen kommen kann [1]. Anhand der Kalibriergeraden können

Tab. 3: Standardabweichungen der Variablen

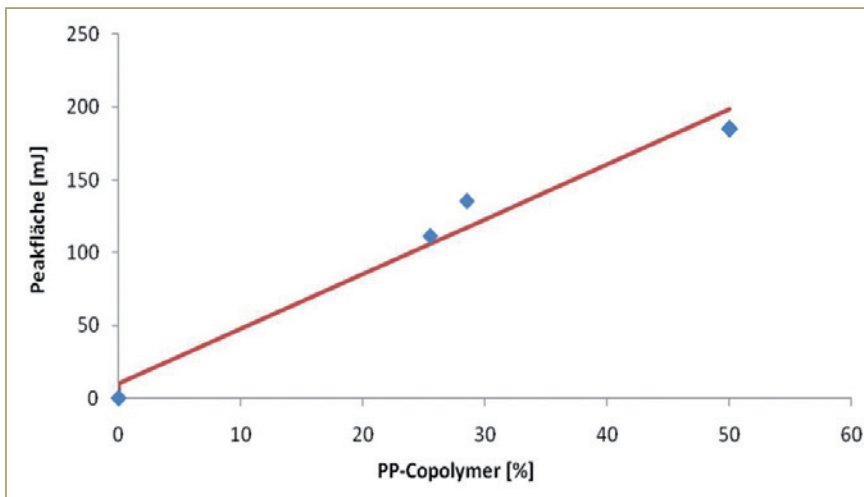
$$y = a + bx$$

a	10,3	y-Achsen-Abschnitt
b	3,8	Steigung
$\Delta a$	15,7	Standardabweichung von a
$\Delta b$	0,5	Standardabweichung von b
R	0,99	Korrelationskoeffizient

weitere WPC-Proben mit unbekanntem Polymeranteilen gemessen und anhand der Peakfläche der PP-Copolymeranteil quantifiziert werden. Der Vorteil der DSC besteht darin, dass im Vergleich zur TGA [2] die Schmelzbereiche und Massenanteile von weiteren vorliegenden Additiven, wie Wachsen oder Haftvermittlern, ermittelt werden können, und im Vergleich zur nasschemischen Analyse [3] ein deutlicher Zeitvorteil gegeben ist. Die Genauigkeit der Gleichung aus der linearen Regression kann erhöht werden, indem einerseits die Heizrate in der DSC-Methode verringert wird und somit eine bessere Peakauftrennung der einzelnen Komponenten erfolgt. Andererseits ist zur Erstellung der Kalibrierkurve eine größere Anzahl an WPC-Proben und somit Messpunkten zu empfehlen.

Tabelle 2: Ergebnisse aus den Peakflächen des PP-Copolymers der WPC-Proben 1, 2 und 3

WPC 1 [mJ]	WPC 2 [mJ]	WPC 3 [mJ]
135,6 ± 2,2	111,4 ± 3,8	185,5 ± 10,7



**Abb. 2: Lineare Regression aus der DSC-Auswertung der Schmelzpeakflächen von PP-Copolymer in WPC 1, 2 und 3**

### Fazit

Der PP-Copolymeranteil in WPC kann mittels DSC bestimmt werden, solange die einzelnen Komponenten Schmelzpeaks bzw. -bereiche aufweisen, die sich nicht überlagern. Aus den Schmelzenthalpien unterschiedlicher Polymerkonzentrationen kann mittels linearer Regression eine Korrelation ermittelt werden. Diese Methodik ist jedoch eingeschränkt anwendbar, da das Polymer aus einer unbekanntem WPC-Probe demjenigen Polymer aus der Korrela-

tionsreihe entsprechen muss. Weiterhin sind in den DSC-Kurven weitere Peaks erkennbar. Der Schmelzpeak im niedrigen Temperaturbereich ist typisch für zugesetzte Wachse und der Schmelzpeak, der hinter dem Polymerschmelzpeak zu sehen ist, ist dem Haftvermittler MAPP zuzuordnen. Eine Quantifizierung der Additive im vierten Segment wäre ebenfalls über eine Konzentrationsreihe möglich. Um in Zukunft eine bessere Auswertung der einzelnen Schmelzpeaks durch eine

effektivere Auftrennung durchführen zu können, wäre eine langsamere Heizrate (z.B. 5 K/min oder 2 K/min) in der zweiten Aufheizphase zu empfehlen.

### Danksagung

Wir bedanken uns für die Förderung im Rahmen des Programms „Innovationen mit Normen und Standards“ über das DIN (Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin)

### Literatur

[1] Ehrenstein G H, Riedel G, Trawiel P (2003) Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen. – Carl Hanser, München

[2] Renneckar S, Zink-Sharp A G, Ward T C, Glasser W G (2004) Compositional analysis of thermoplastic wood composites by TGA. *Journal of Applied Polymer Science* 93:1484-1492

[3] Reichert A, Korte H (2009) Methoden zur Bestimmung der Massenanteile in Verbundwerkstoffen aus thermoplastischen Polymeren und Lignocellulosen *Holztechnologie* 50 (1): 38-43

*Dipl.-Chem. Helene Jeske, Dr. Arne Schirp, Dr. Frauke Cornelius  
Fraunhofer-Institut für Holzforschung,  
Wilhelm-Klauditz-Institut WKI*

## PRODUKTE/MELDUNGEN

# Nachruf



Ende letzten Jahres hat die Holzwerkstoffindustrie einen ihrer führenden Experten verloren.

### Dr. José Gómez-Bueso

verstarb während einesurlaubes in seinem Heimatland Honduras.

Dr. Gómez-Bueso, geboren 1963, studierte an der „Universidad Nacional Autónoma de Honduras“ (1980-1985), war dort wissenschaftlicher Mitarbeiter, später Produktionsmanager in zwei Betrieben in Mittelamerika, bevor er 1990 nach Schweden übersiedelte. Seit 1997 war er im Dynea-Konzern in Norwegen tätig, zuletzt als „Chief Chemist“.

Dr. Gómez-Bueso lebte in Oslo, war verheiratet und Vater von zwei Kindern. Er hinterlässt bei seiner Familie, seinen Freunden, von denen viele aus der Holzwerkstoffindustrie kamen, aber auch in der Wissenschaft eine Lücke, die nur schwer zu schließen sein wird.

Dr. Gómez-Bueso, der den meisten viel besser als „José“ bekannt war, arbeitete auf dem Gebiet der Holzwerkstoffe und zuletzt an niedrig emittierenden Leimsystemen wo er maßgeblich an der Entwicklung der neuen AsWood-Technologie von Dynea beteiligt war.

Sein wissenschaftliches Leben auf dem Gebiet der Technologie des Holzes und der Biopolymere ist in Publikationen und Patenten dokumentiert. Zwei Mal war er Gewinner des „Dynea Technology Awards“.

Dr. Gómez-Bueso lebte in Oslo, war verheiratet und Vater von zwei Kindern. Er hinterlässt bei seiner Familie, seinen Freunden, von denen viele aus der Holzwerkstoffindustrie kamen, aber auch in der Wissenschaft eine Lücke, die nur schwer zu schließen sein wird.