

## **Mit Wärme den Fasern auf der Spur –**

### **Thermische Analyse an Polyester- und Polyamidtextilien**

Dr.-Ing. Eva Bittmann, Sachverständigenbüro werkstoff&struktur, Herreth

Textilien aus Chemiefasern durchlaufen einen komplexen Fertigungsprozess vom Rohstoff Polymer über die Faser- und Garnherstellung bis hin zum Endprodukt, z.B. einem Gewebe (Folie 2). Vielfältige Rezeptur- und Prozesseinflüsse haben Auswirkungen auf das Materialverhalten und damit die Qualität textiler Produkte. Mit Hilfe der Thermischen Analyse ist es möglich, Rückschlüsse auf einige dieser Faktoren zu ziehen. So können beispielsweise bestimmte Additive wie UV-Absorber auf Salzbasis an ihrer nukleierenden („keimbildenden“) Wirkung erkannt oder einzelne wärmeunterstützte Prozesse nachvollzogen werden. Auch über das Vorhandensein flüchtiger Stoffe wie Lösungsmittel gibt die Thermische Analyse Auskunft.

#### **Wichtige Chemiefaserwerkstoffe**

Zu den gängigsten Chemiefasern gehören Polyester und Polyamid (Folie 3). Als teilkristalline Kunststoffe sind sie in der Lage, bei Abkühlung aus der Schmelze kristalline Strukturen zu bilden. Da dies in der Regel nicht vollständig geschieht, sondern auch noch ungeordnete, sogenannte amorphe Bereiche verbleiben, kann hier bei weiterer Wärmezufuhr eine zusätzliche Kristallisation erfolgen.

#### **Prinzip der Thermischen Analyse**

Kristallisations- und Schmelzeffekte lassen sich mit der Differential Scanning Calorimetry, dem wichtigsten Verfahren der Thermischen Analyse (Folien 4,5), qualitativ und quantitativ erfassen. Hierbei wird der Wärmefluss zwischen einer in einem kleinen Tiegel befindlichen Kunststoffprobe, z.B. einem Stückchen Chemiefasergewebe, und einem leeren Referenztiegel gemessen. Die Tiegel befinden sich in einem Ofen, der linear (10 °C/min) aufgeheizt und abgekühlt wird. Das Temperaturprogramm und resultierende Wärmeflusskurven teilkristalliner Kunststoffe sind schematisch in Folie 6 dargestellt.

## **Anwendungsbeispiele Polyester**

Folie 8 zeigt die erste Aufheizung eines gefärbten Polyestergewebes. Mit dieser Kurve kann man das Textil im Anlieferungszustand begutachten und Informationen über wobei die thermische Vorgeschichte erhalten. Der stark ausgeprägte Peak bei 259 °C repräsentiert das Schmelzen der beim Schmelzspinnprozess entstandenen Kristallite. Der Flächeninhalt dieses Peaks stellt die Schmelzenthalpie dieses endothermen Prozesses dar. Weiter findet man bei ca. 165 °C einen kleinen Peak. Hier schmelzen diejenigen Kristallite, die sich im festen Zustand beim Vernetzen des Fluorcarbon, das dem Gewebe wasserabweisende Eigenschaften verleiht, gebildet haben. Erfahrungsgemäß liegt die zugehörige Prozesstemperatur etwa 10-20 °C niedriger, also bei etwa 150 °C. Durch diese erste Aufheizung wird dieser Effekt eliminiert; in einer zweiten Aufheizung sieht man diesen kleinen Peak nicht mehr. Ähnlich kann man Trocknungs- und Thermofixierungstemperaturen nachweisen.

In Folie 9 sind zwei Abkühlkurven von Polyestergewebe gleichen Typs aus zwei verschiedenen Chargen dargestellt. Der (gegenüber den Schmelzpeaks nach oben, in „exotherme“ Richtung zeigende) Peak veranschaulicht das Kristallisieren der in der ersten Aufheizung erzeugten Kunststoffschmelze. Gewebe 1 kristallisiert bei einer um 4°C höheren Temperatur als Gewebe 2, woraus sich schließen lässt, dass ersteres einen größeren Anteil nukleierender Additive besitzt.

## **Anwendungsbeispiele Polyamid**

Folie 10 zeigt Untersuchungen an einem Polyamidgewebe, für das unterschiedliche Kett- und Schussfäden verwendet wurden. Nachdem man durch ein erstes Aufschmelzen die thermische Vorgeschichte eliminiert und anschließend geregelt und vergleichsweise langsam abgekühlt hat, liegt der Kunststoff in einem reproduzierbaren „Urzustand“ vor. Man erkennt in der zweiten Aufheizung den Unterschied in den Schmelzpeaktemperaturen von 3 °C; der entstandene Doppelpeak ist charakteristisch für Polyamid. Es wurden daher für Kett- und Schussfäden vermutlich leicht unterschiedliche Kunststoffe verwendet.

Inwiefern sich flüchtige Substanzen detektieren lassen, zeigt Folie 11 an zwei mit Polyamidgeweben, wobei eines ungefärbt, das andere gefärbt ist. In der ersten Aufheizung findet man bei Temperaturen von 61 bzw. 81 °C jeweils einen breiten endothermen Effekt, der in der zweiten Aufheizung nicht mehr auftritt. Es kann sich daher nicht um ein Schmelzen handeln, sondern z.B. um ein Verdampfen. Die unterschiedliche Peaklage bei den zwei Geweben resultiert wohl aus dem Verarbeitungsprozess; es handelt sich vermutlich um Schichten, die unterschiedliche Öle und / oder Lösungsmittel beinhalten. Dieser Frage lässt sich mit weiterführenden Methoden wie z.B. der Gaschromatographie detaillierter nachgehen.

Mit Hilfe der Thermogravimetrie (TGA), einem weiteren Verfahren der Thermischen Analyse (Folie 12), lässt sich mit wenig Aufwand der Anteil der vorgehend diskutierten flüchtigen Substanz im Polyamid ermitteln, wie Folie 13 zeigt. Dazu werden Gewebestückchen in einer Thermowaage linear aufgeheizt und die Masse temperaturabhängig bestimmt. Bei Temperaturen deutlich oberhalb von 200 °C zersetzt sich schließlich das Polymer der Chemiefaser.

## **Fazit**

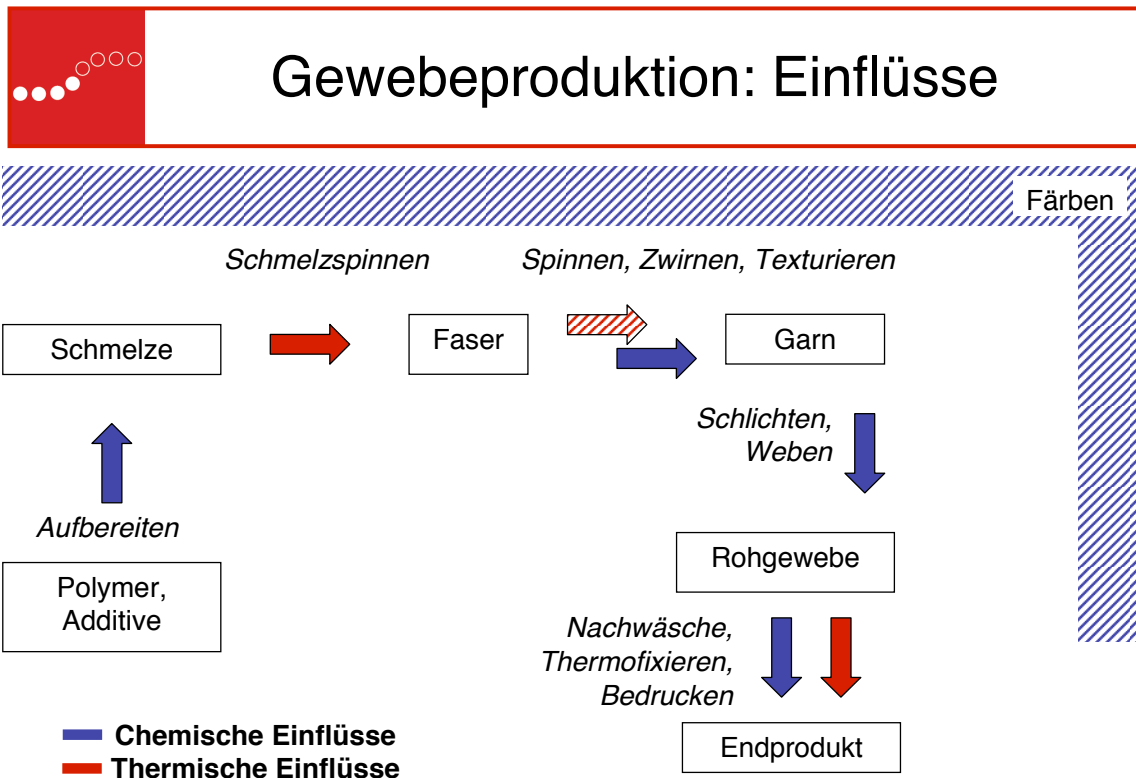
Die Thermische Analyse ist ein wichtiges Instrument der Qualitätssicherung an Chemiefasertextilien. Es können Rezepturunterschiede festgestellt, die thermische Vorgeschichte erkannt und das generelle Verhalten des Textils in der Wärme beurteilt werden. Dabei spielt die DSC-Methode (Differential Scanning Calorimetry) eine herausragende Rolle. In speziellen Fällen kann auch die Thermogravimetrie (TGA) herangezogen werden. Vorteilhaft an beiden Methoden sind der geringe Aufwand der Messung (keine Präparation notwendig), die geringe benötigte Probenmenge (ca. 1-20 mg) sowie die geringe Gesamtdauer der Untersuchung (etwa 1-2 Stunden).

# Mit Wärme den Fasern auf der Spur: Thermische Analyse an Polyester- und Polyamidtextilien

Dr.-Ing. Eva Bittmann

*Symposium Textile Materialprüfung  
Weber & Leucht, Fulda, 2.4.2009*

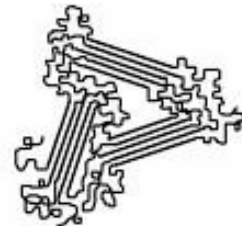
werkstoff & struktur  
Staffelsteiner Straße 6  
96274 Herreth  
www.werkstoff-und-struktur.de





## PA und PET: Kunststofftechnik

- PA (Polyamid) und PET (Polyethylenterephthalat = Polyester, „PES“) sind teilkristalline Thermoplaste
- Diese Werkstoffe zeigen ein komplexes Verhalten in der Wärme: In der Schmelze sind die linearen Molekülketten regellos angeordnet. Beim Abkühlen bilden sich Kristallite neben regellos angeordneten („amorphen“) Bereichen.
- Kristallisieren erfolgt bei
  - Abkühlung aus der Schmelze
  - Wärmezufuhr unterhalb der Schmelztemperatur



## Methoden der Thermischen Analyse

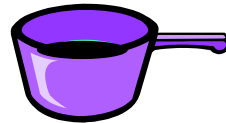
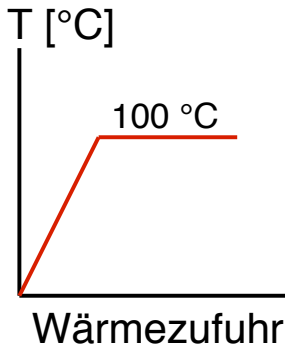
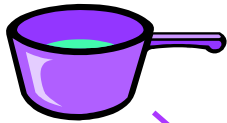
- Methoden der Thermischen Analyse dienen dazu, das Verhalten von Werkstoffen in der Wärme zu charakterisieren, i.a. anhand eines Temperaturprogramms
- Differential Scanning Calorimetry (**DSC**): Bestimmung des **Wärmeflusses**, für Schmelz- / Kristallisations- / Erweichungsprozesse, bei Kunststoffen bis ca. 400 °C
- Thermogravimetrie (**TGA**): Bestimmung der **Masse**, für Zersetzungsprozesse, bei Kunststoffen bis ca. 1.000 °C
- Weitere Verfahren:  
Thermomechanische Analyse, TMA (Länge)  
Dynamisch-mechanische Analyse, DMA (Steifigkeit)



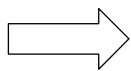
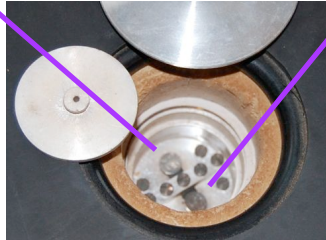
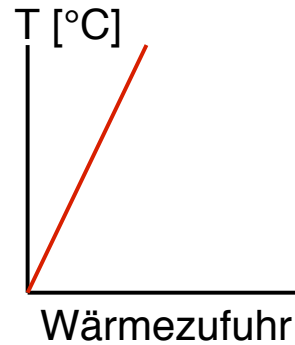


# Prinzip der Kalorimetrie

Topf mit Wasser



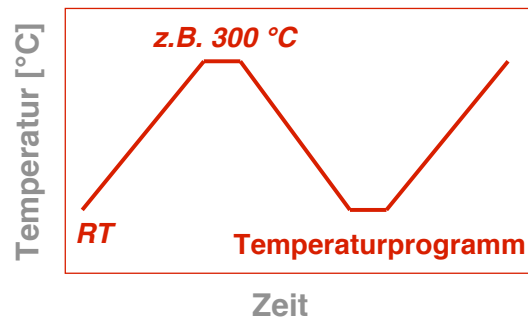
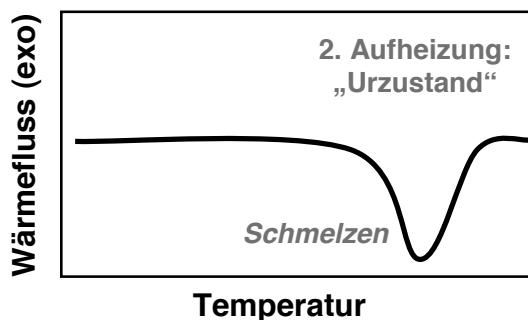
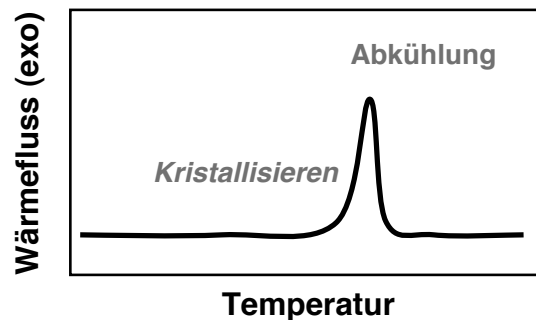
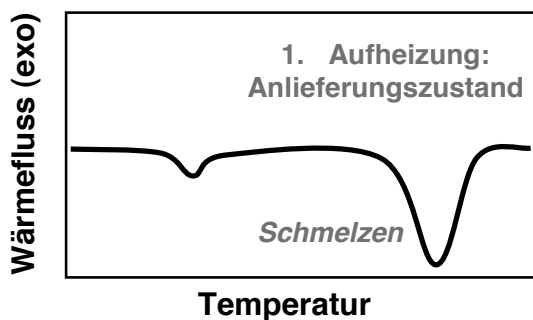
Topf ohne Wasser



Verdampfen verbraucht Wärme, ebenso wie Schmelzen



# DSC an Textilien: Vorgehensweise

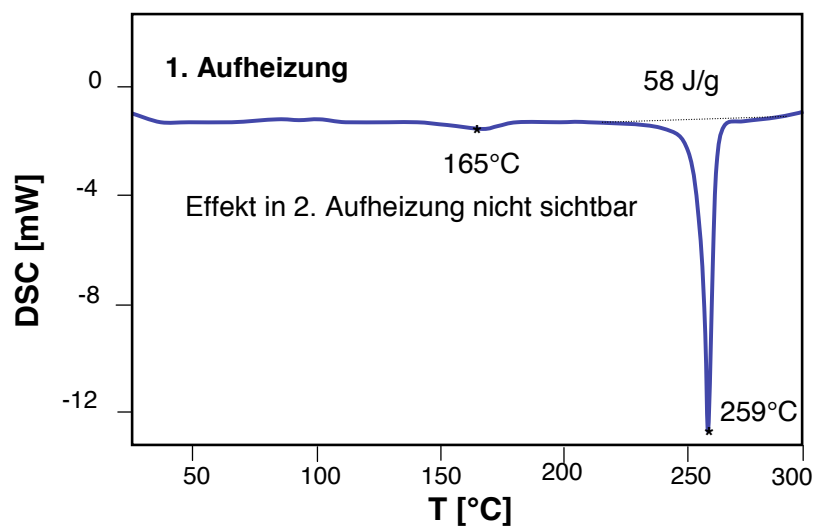




# Materialbeispiele



# Polyester: Schmelzeffekte

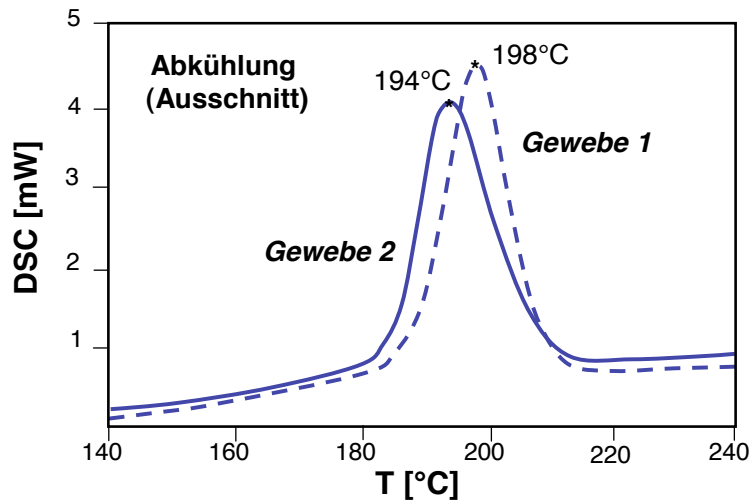


259 °C: Schmelzen der beim Spinnen erzeugten Kristallite

165 °C: Schmelzen der bei Fluorcarbonvernetzung erzeugten Kristallite



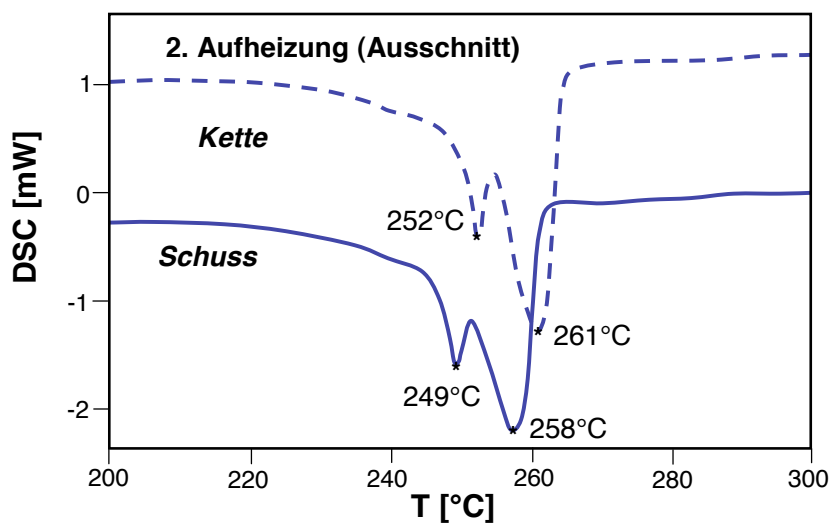
## Polyester: Kristallisationstemperatur



4 °C Unterschied in der Kristallisationstemperatur:  
Hinweis auf andere Art oder unterschiedlichen Anteil an Additiv



## Polyamid: Kett- und Schussfäden

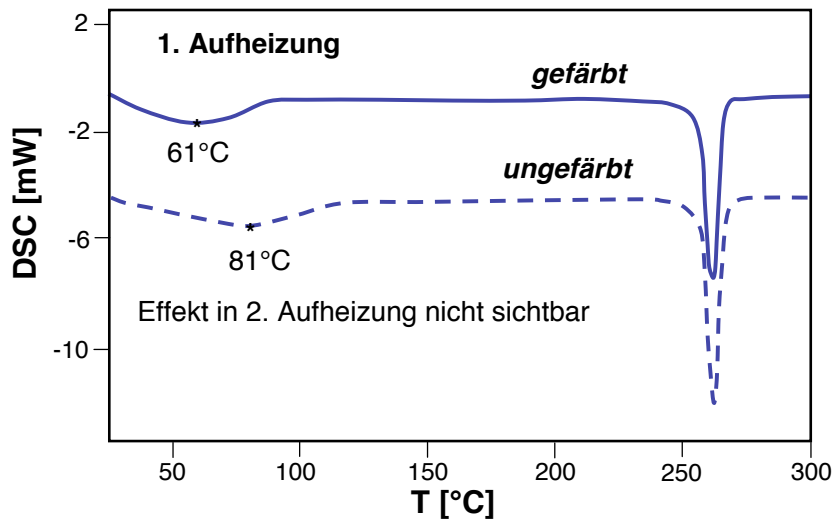


3°C Unterschied in den Schmelztemperaturen:  
Vermutlich Unterschiede im Faserpolymer selbst





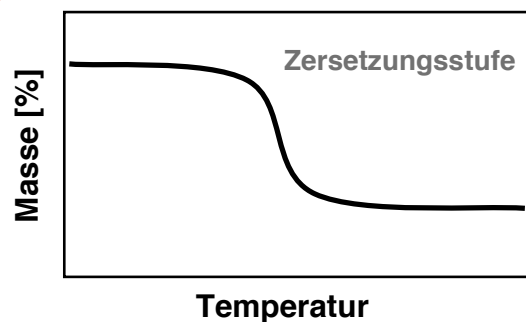
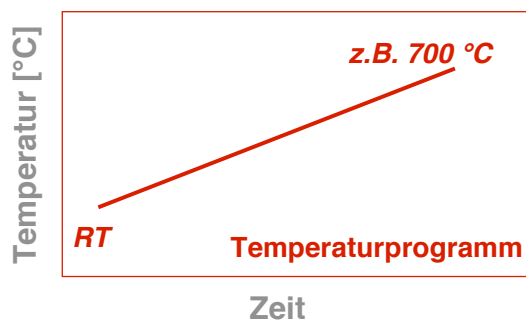
## Polyamid: flüchtige Bestandteile, DSC



„Bauch“ im niedrigen Temperaturbereich: Unterschiedliche Schichte mit flüchtigen Bestandteilen (Öl, Lösungsmittel)

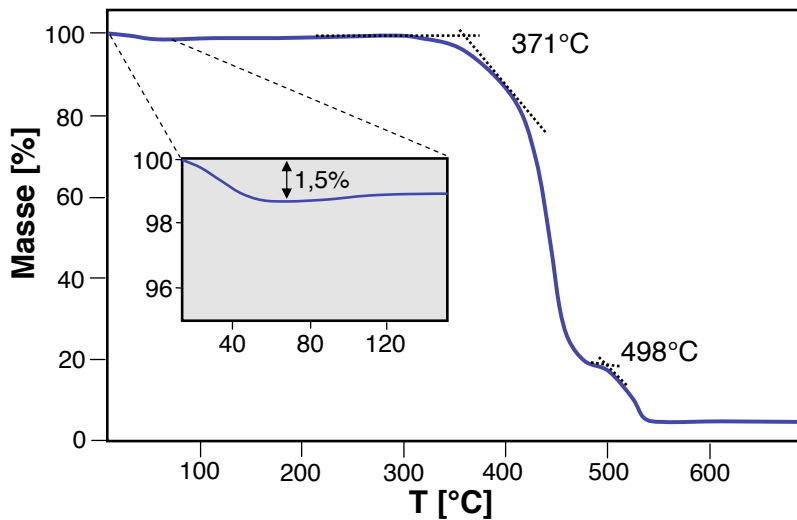


## TGA an Textilien: Vorgehensweise





## Polyamid: flüchtige Bestandteile, TGA



Zersetzung an Luft:  
1,5% Lösungsmittel, zwei Zersetzungsstufen des Polymers



## QS und Fehlersuche: Beispiel

Textil zeigt Auffälligkeiten:  
DSC-Prüfung



Hinweis auf abweichendes thermisches  
Verhalten, z.B. fehlende Nukleierung



Überprüfung des Additivgehalts mittels  
weiterer Methoden (z.B. GC-MS)



Abhilfe im Herstell-  
prozess schaffen



# Zusammenfassung

- Mittels thermischer Analyse können viele rezeptur- und prozessbedingte Abweichungen in Textilien erkannt werden
- Die DSC steht häufig am Anfang der Fehlersuche, da schnell und kostengünstig. Die TGA und viele weitere Methoden können die Aussage ergänzen.
- Gezeigte DSC-Effekte:
  - 1. Aufheizung: Erkennen von flüchtigen Bestandteilen sowie Prozessbedingungen (Fluorcarbonvernetzung, Trocknen, Thermofixieren)
  - Abkühlung: Einfluss der Nukleierung, z.B. durch Additive
  - 2. Aufheizung: Charakterisierung des ursprünglichen polymeren Textilwerkstoffs