

Fortgeschrittenen-Praktikum

Institut für Physik, Universität Rostock, AG Polymerphysik, Dr. Andreas Wurm

Differential Scanning Calorimetry -DSC

März 2013

1. Grundlagen

1.1. Funktionsweise und Aufbau eines Differentialkalorimeters

Differentialkalorimeter dienen dem Studium des kalorischen Verhaltens fester und flüssiger Stoffe. Gemessen und registriert wird üblicherweise die Wärmemenge, die einer Probe beim gleichförmigen Aufheizen, Abkühlen (d.h. bei konstanter Temperaturänderungsgeschwindigkeit) oder unter isothermen Bedingungen zugeführt bzw. entnommen wird. Dies ermöglicht im Allgemeinen die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität. Im Bereich von Phasenumwandlungen treten deutliche und charakteristische Abweichungen vom ansonsten stetigen Verlauf auf. Endotherme Umwandlungen, wie Schmelzprozesse oder Modifikationsänderungen im festen Zustand, erfordern die zusätzliche Zufuhr von 'latenter Wärme'. Diese Wärmezufuhr erfolgt in einem engen Bereich um die Umwandlungstemperatur herum und tritt in der Messkurve als 'peak' in Erscheinung. Umgekehrt muß beim Durchlaufen exothermer Umwandlungen, wie z. B. einer Kristallisation oder bei chemischen Reaktionen, die entstehende Wärmemenge im Kalorimeter abgeführt werden, was als negativer 'peak' registriert wird. Aus der Messkurve kann nun direkt der Temperaturbereich der Umwandlung und, durch Bestimmung der Fläche unter dem 'peak', die Umwandlungsenthalpie bestimmt werden. Messungen im Kalorimeter können auch isotherm durchgeführt werden, z. B. um einen Kristallisationsvorgang zeitlich zu verfolgen.

Phasenübergänge zweiter Art und die Glasumwandlung, beides Umwandlungserscheinungen, die ohne Zu- bzw. Abfuhr latenter Wärme ablaufen, können ebenfalls im Differentialkalorimeter beobachtet werden. Sie sind mit einer Unstetigkeit in der spezifischen Wärme und oftmals mit einer Stufe in der aufgezeichneten Meßgröße verbunden.

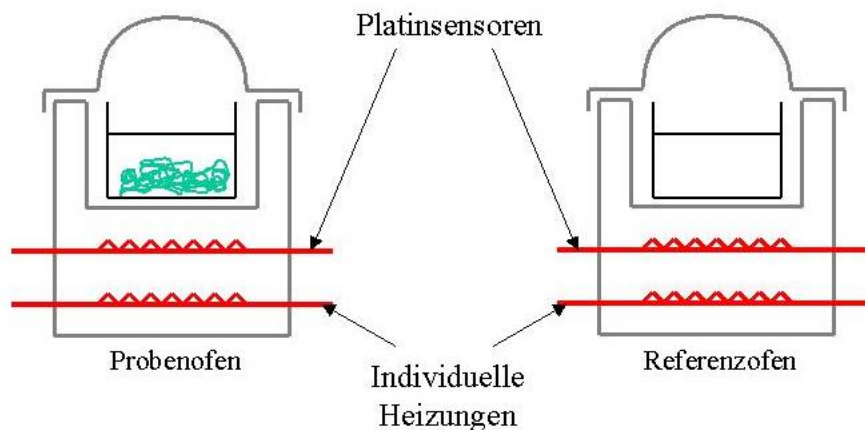


Abb.1: Schematischer Aufbau eines Differentialkalorimeters (DSC)

In Abb. 1 ist in Form eines Block-Diagramms der Aufbau eines Differentialkalorimeters erläutert. Die Probe, üblicherweise eine Substanzmenge von einigen Milligramm, wird in ein Aluminiumtöpfchen gepackt, welches in den Probenofen ('sample holder') gelegt wird. Gleichzeitig bringt man ein leeres Aluminiumtöpfchen in den Referenzofen ('reference holder'). Beide Töpfchen werden dem gleichen Temperaturprogramm unterzogen, die Meßgröße ist die Differenz der dazu notwendigen Heizleistungen. Das Aufheizen der beiden Proben erfolgt über zwei getrennte Regelkreise ('average temperature loop' und 'differential temperature loop'). Der 'average temperature' Regelkreis führt beiden Heizpfannen dieselbe Wärmeleistung zu, und zwar genau soviel, daß die mittlere Temperatur der beiden Pfannen $T_m = \frac{1}{2}(T_{reference} + T_{sample})$ mit der vorgegebenen konstanten Rate ansteigt. Unterschiede in der Temperatur zwischen 'sample holder' und 'reference holder' werden laufend über den 'differential temperature' Regelkreis ausgeglichen. Die zusätzliche Heizleistung, die nötig ist um den Probenofen aufzuheizen, entspricht nun genau der Wärmemenge, die erforderlich wäre, um allein die Probe aufzuheizen. Die Meßgröße wird von einem Computer registriert und weiter verarbeitet. In der Realität gibt es natürlich immer kleine Unterschiede zwischen den beiden Öfen. Die daraus resultierenden Effekte können korrigiert werden, indem man zunächst eine Messung mit zwei leeren Töpfchen durchführt, eine sogenannte 'Leermessung'. Diese Messung wird dann jeweils von den folgenden Messungen mit Probe abgezogen.

1.2. Schmelz- und Kristallisationsverhalten von Polymeren

Polymere kristallisieren nur unvollständig. Dies zeigt sich deutlich sowohl in Dichtemessungen als auch in einer Strukturanalyse mit Hilfe von Röntgenstreuung. Dichtemessungen an festen Polymeren ergeben immer etwas kleinere Werte, als auf Grund des röntgenographisch ermittelten Elementarzellenvolumens zu erwarten wäre. Oftmals ist neben dem Schmelzen der Kristalle auch der den ungeordneten Bereichen zuzuordnende Glasübergang in einer kalorimetrischen Messkurve zu sehen.

Die Schmelzenthalpien von Polymeren können mit der Schmelzenthalpie der entsprechenden oligomeren Substanzen verglichen werden. So wird beispielsweise bei der Untersuchung einer homologen Reihe von n-Alkanen (chemische Struktur: $H-(CH_2)_n-H$) festgestellt, daß deren auf ein Gramm Substanz bezogene Schmelzenthalpie mit wachsender Kettenlänge gegen einen Grenzwert strebt. Dieser Grenzwert kann mit der Schmelzenthalpie von vollständig kristallisiertem Polyethylen identifiziert und mit den an Polyethylenproben gemessenen Werten verglichen werden. Die gemessenen Werte ergeben sich dabei immer als zu niedrig, und weisen so auf die Unvollständigkeit der Kristallisation hin. Aus den gemessenen Werten kann ein Maß für die Kristallinität α der Probe abgeleitet werden,

$$\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_{ideal}}$$

ΔH ist die Schmelzenthalpie der Probe, ΔH_{ideal} der oben genannte Extrapolationswert. Die nicht kristallisierten Kettensequenzen haben einen Ordnungszustand, welcher als unterkühlte Schmelze beschrieben werden kann. In einem festen Polymeren liegen also gleichzeitig kristalline und amorphe Bereiche vor. Diese Zweiphasenstruktur ist ganz wesentlich für die mechanischen Eigenschaften von teilkristallinen Polymeren verantwortlich. Der kristalline Anteil hängt ab von der Art des

Polymeren (Polyethylen kristallisiert recht leicht, Polymere mit großen Seitengruppen schwerer). Defekte im regelmäßigen chemischen Aufbau (z. B. Verzweigungen, nicht kristallisierbare Seitengruppen, Fehler in der Taktizität) verringern die Kristallinität, ataktische Polymere kristallisieren überhaupt nicht.

Diese Zwei-Phasen-Struktur ist kein thermodynamischer Gleichgewichtszustand. Sie wird durch kinetische Hemmungen stabilisiert. Temperaturänderungen können deswegen zu Sekundärkristallisation (abkühlen) oder partiellem Schmelzen (aufheizen) führen. So ist ein außerordentlich breiter Schmelzbereich von bis zu 100 Kelvin typisch für Hochpolymere. Am Anfang des beobachtbaren Schmelzbereichs erfolgt das Aufschmelzen einzelner kristalliner Bereiche und eine mit wachsender Temperatur immer unvollständigere Rekristallisation und erst im Bereich des Maximums der Schmelzkurve hat man ein endgültiges Verschwinden aller kristallinen Bereiche anzunehmen.

1.3. Glasübergang

Nicht alle festen polymeren Materialien sind kristallin. Kann das Polymer aufgrund seiner chemischen Struktur nicht kristallisieren, erstarrt das Polymer im Bereich der sogenannten Glasumwandlung. Hierbei 'friert' die mikroskopische Bewegung der Kettensegmente ein. Bei Temperaturen unterhalb T_g sind praktisch nur noch lokale Umlagerungen und Schwingungen um feste Lagen herum möglich. Diese Änderung der Bewegungsmöglichkeiten spiegelt sich in einer sprunghaften Änderung der spezifischen Wärme wieder. Dieser Sprung kann im Kalorimeter registriert werden. Eine Glasumwandlung findet auch in den amorphen Bereichen eines teilkristallinen Polymers statt.

1.4. Thermodynamischen Zustandsgrößen

Neben der Bestimmung der Lage von Phasenübergängen und deren Umwandlungsenergie ist die Bestimmung der thermodynamischen Zustandsgrößen möglich. Mit Hilfe der Messung der spezifischen Wärmekapazität ist es möglich die Entropie $S(T)$ und die Enthalpie $H(T)$ zu berechnen. Dazu werden die Messkurven integriert und falls nur ein bestimmter Temperaturbereich zugänglich ist, die Änderung der Größen bestimmt.

$$H - H_0 = \int c_p(T) dT_0, \quad S - S_0 = \int \frac{c_p(T)}{T} dT$$

Die Werte für viele Polymere im amorphen und für 100% kristallinen Zustand sind z.B. in der ATHAS Data Bank (**ATHAS Data Bank**, <http://athas.prz.rzeszow.pl> Ed. M. Pyda (1994)) zu finden. Aus diesen Daten lassen sich dann die anderen thermodynamischen Zustandsgrößen wie die freie Enthalpie $G = H - T \cdot S$ bestimmen. Im Phasenübergang zeigen $S(T)$ und $H(T)$ einen Sprung. Die daraus berechnete freie Enthalpie jedoch ist eine stetige Funktion und zeigt im Phasenübergang einen Knick (siehe auch W. Hemminger, G. Höhne, Grundlagen der Kalorimetrie p. 43). Dabei ist die thermodynamisch stabile Phase durch das Minimum in der freien Enthalpie gegeben.

2. Kurvenauswertung

2.1. Peakauswertung

Aus der Heizkurve bestimmt man die Schmelztemperatur und die Schmelzenthalpie. Außerhalb des Schmelzbereichs und oberhalb Raumtemperatur steigt die spezifische Wärme mit wachsender Temperatur nahezu linear an. Der Schmelzbereich äußert sich als Abweichung von diesem Verhalten. Nach Abtrennung des Anteils der spezifischen Wärme kann die latente Wärme eines Phasenübergangs als Fläche unter dem Schmelzpeak bestimmt werden. Zur Bestimmung von Übergangstemperaturen verwendet man die sogenannte Onsettemperatur (siehe Abb.2).

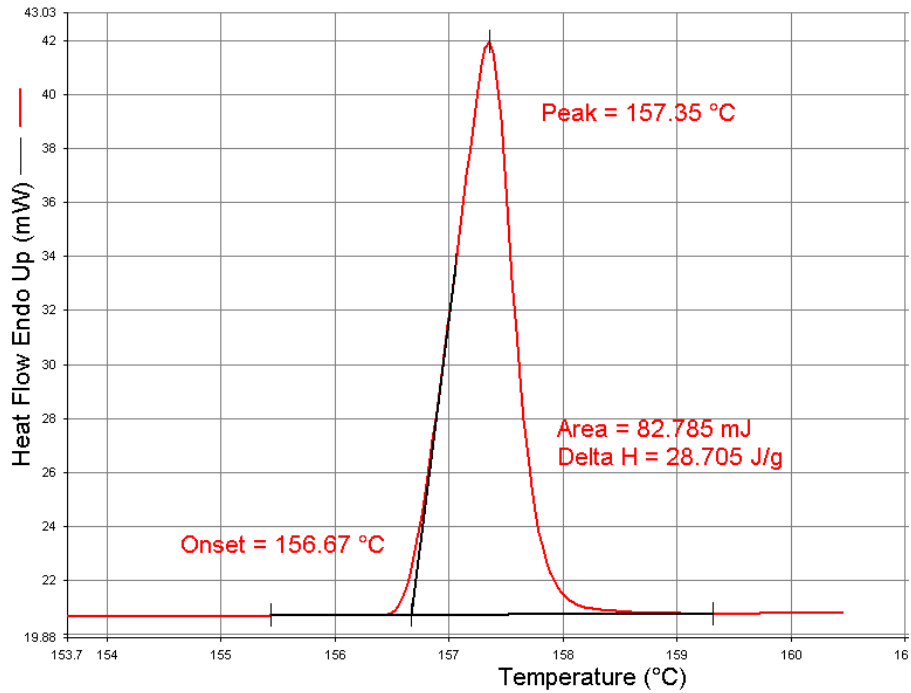


Abb.2: Peakauswertung für eine Schmelzkurve für Indium

2.2. Berechnung von Spezifischen Wärmen $c_p(T)$

Die Kenntnis der spezifischen Wärme eines Materials in Abhängigkeit von der Temperatur ist die Grundlage zur Bestimmung verschiedener thermodynamischer Größen. Im Folgenden wird als einfachste Methode die 2-Kurventechnik zur Berechnung der spezifischen Wärme aus Wärmeflußkurven erläutert (Abb. 3).

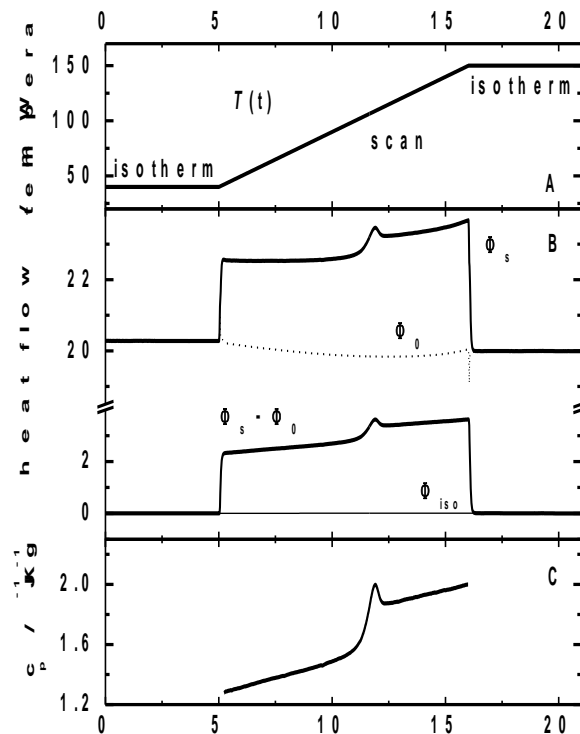


Abb. 3: A: Temperatur-Zeit-Programm; B: gemessener Wärmefluß von Probe Φ_s und leerem Pfännchens Φ_0 , Differenz $\Phi_s - \Phi_0$ sowie Φ_{iso} zur Korrektur des Offsets des isothermen Wärmeflusses; C: berechnete spezifische Wärme.

Zur Bestimmung des Wärmeflusses der Probe Φ_s mit der Masse m ('Probenmessung') und des leeren Pfännchen Φ_0 ('Leermessung') wird das exakt gleiche Temperatur-Zeit-Programm (Abb.3, A) verwendet. Gewöhnlich ist die Differenz $\Phi_s - \Phi_0$ (Abb.3, B) für die isothermen Steps nicht identisch Null. Deshalb wird ein Φ_{iso} berechnet, um einen eventuellen Offset des isothermen Wärmeflusses korrigieren zu können:

$$\Phi_{iso}(t) = \Phi_{iso,st} + \frac{\Phi_{iso,end} - \Phi_{iso,st}}{t_{end} - t_{st}}(t - t_{st})$$

Der korrigierte Wärmefluß ergibt sich zu

$$\Phi_{korr} = \Phi_s - \Phi_0 - \Phi_{iso} = c_p m \frac{dT}{dt}$$

mit der Scanrate $q = \frac{dT}{dt}$, aus dem unmittelbar die spezifische Wärme c_p bestimmt werden kann.

(Bemerkung: Ist die Masse $m_{cr,0}$ des Leerpfännchen für die 'Basismessung' ungleich der Masse $m_{cr,s}$ des Probenpfännchen, dann muß der Masseunterschied bei der c_p -Berechnung berücksichtigt werden.

2.3. Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g

Der Glasübergang kann mittels DSC u.a. durch Glasübergangstemperatur T_g und die Stufenhöhe der Wärmekapazität Δc_p beschrieben werden. Dafür erfolgt eine lineare Extrapolation der unterhalb und oberhalb des Übergangsbereiches gemessenen Wärmekapazitäten in den Glasübergangsbereich. T_g entspricht dann der Temperatur, bei der die gemessene Wärmekapazität dem Mittelwert zwischen den extrapolierten Geraden entspricht, siehe Abb. 4. Die Stufenhöhe entspricht dem Unterschied der extrapolierten Wärmekapazitäten bei T_g .

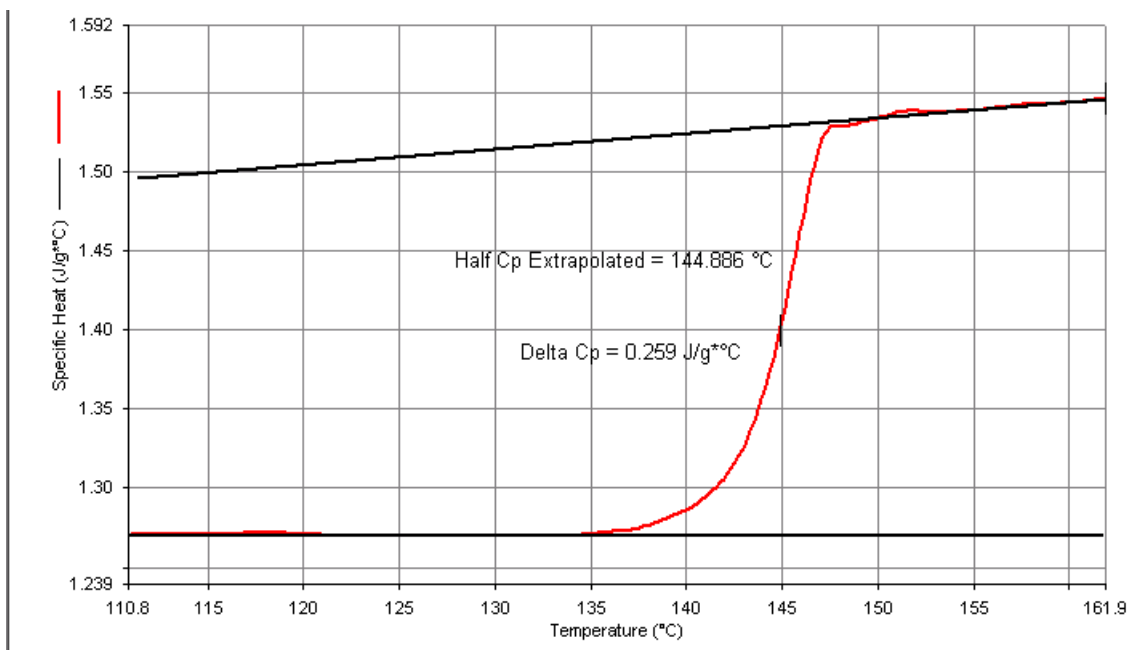


Abb.4: Konstruktion zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g und von Δc_p .

3. Aufgabenstellung

1. Überprüfung der Kalibrierung des DSC-Gerätes (Temperatur- und Wärmeflußskala) mit einer Indium-Probe:

Indium ist eine geeignete Substanz zur Kalibrierung der Temperatur- und Wärmeflußskala des DSC-Gerätes. Indium hat eine Schmelztemperatur von $T_m = 156.6^\circ\text{C}$ (429.7 K) und eine Schmelzenthalpie von $\Delta H = 28.45 \text{ J/g}$. Bestimmen Sie die Onsettemperaturen für verschiedene Heizraten (5/10/20/50/100 K/min) bei einer Kühlrate von 20 K/min und ermitteln Sie graphisch die extrapolierte Onsettemperatur für den Heizmodus für Scanrate = 0 K/min! Beachten Sie vor allem für die hohen Heizraten die Anpassung des „sampling intervalls“ und der Endtemperatur beim Heizen!

2. Beobachtung des Kristallisations- und Schmelzverhaltens von Polyetheretherketon (PEEK) ($\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CO-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4$):

Bestimmen Sie die Kristallisations- und Schmelztemperaturen (Peak- und Onsettemperaturen) sowie die Kristallisations- und Schmelzenthalpien des Polymers Polyetheretherketon PEEK für unterschiedliche Kühlraten (5/10/20/50/100 K/min).

Aus den Schmelzenthalpien soll unter Kenntnis der Schmelzenthalpie von 100%ig kristallinem PEEK $\Delta H = 36.6 \text{ kJ/mol}$ (337°C) der Kristallinitätsgrad (kristalliner Anteil) bestimmt werden.

3. Kalorimetrische Beobachtung des Glasübergangs:

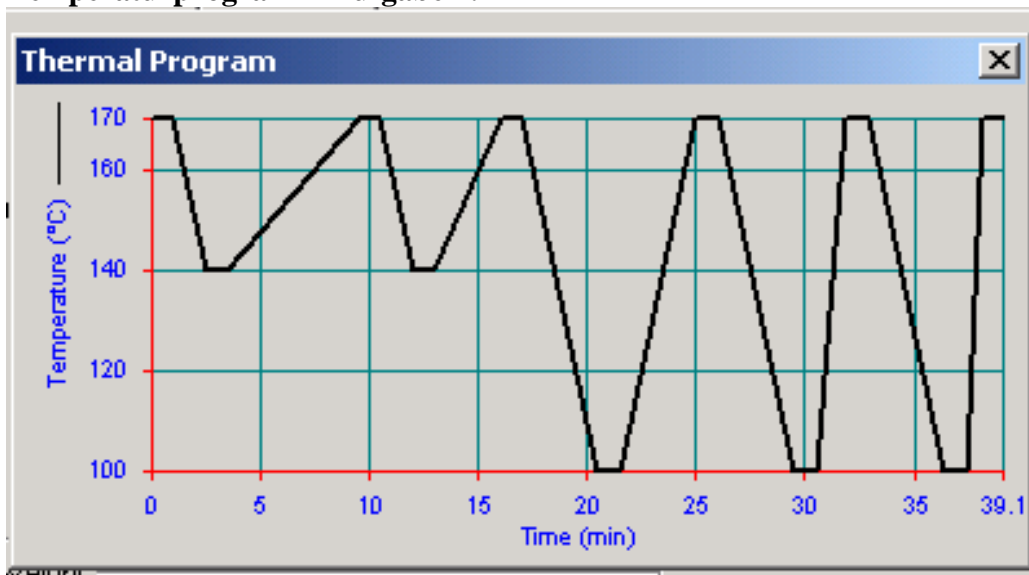
Bestimmen Sie die Glasübergangstemperatur T_g sowie die Höhen der Wärmekapazitätsstufe aus den in Aufgabe 2 gewonnenen Wärmekapazitätskurven für teilkristallines PEEK.

4. Beobachtung des Aufheizverhaltens von bei Raumtemperatur amorphem PEEK:

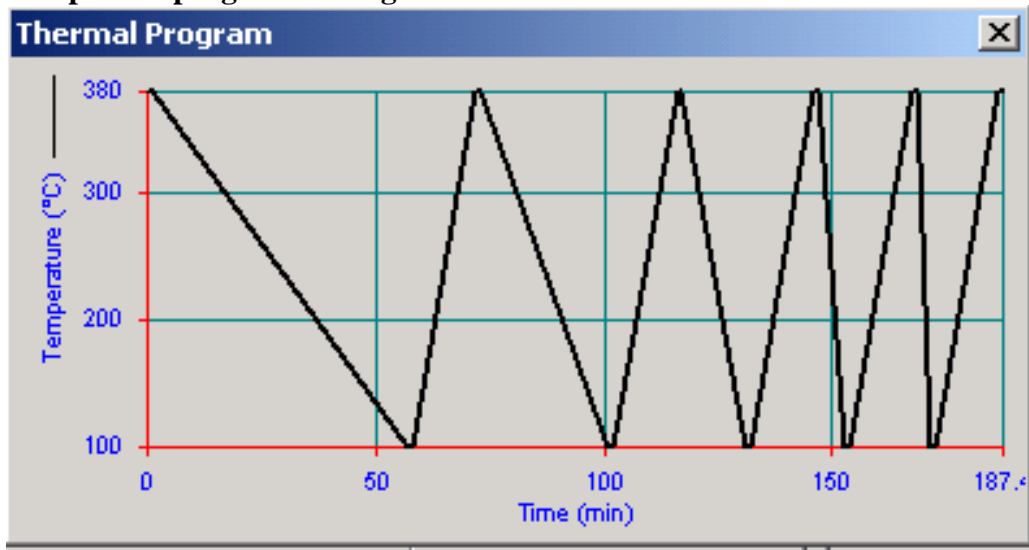
Schrecken Sie eine PEEK-Probe ab, indem Sie die 380°C warme Probe direkt aus dem Öfchen auf den Block des DSC legen. Verwenden Sie dazu eine Metallpinzette und nicht die Vakuumpinzette!

Bestimmen Sie aus der ersten Heizkurve die Glasübergangstemperatur und die Höhe der Wärmekapazitätsstufe Δc_p . Bestimmen Sie die Enthalpieänderung im Temperaturbereich zwischen Glasübergang und Schmelze.

Temperaturprogramm Aufgabe 1:



Temperaturprogramm Aufgabe 2:



4. Auswertung und Diskussion

Folgende Punkte sollten enthalten sein:

zu 1. Abbildung zum heizratenabhängigen Schmelzverhalten von Indium (Messkurven) und Diskussion der Ursachen (incl. Abbildung T_{onset} , T_{peak} , ΔH als Funktion der Heizrate).

zu 2. Abbildungen zum Kristallisationsverhalten von PEEK bei verschiedenen Kühlraten und zum nachfolgenden Schmelzverhalten bei einer Heizrate von 20 K/min (Messkurven). Graphische Darstellung von Onset- und Peaktemperaturen, sowie Umwandlungsenthalpien für die verschiedenen Kristallisations- und Schmelzpeaks als Funktion der Kühlrate

zu 3. Werte für Glasübergangstemperaturen und Wärmekapazitätsstufen. Unter Kenntnis der Wärmekapazitätsstufe für amorphes PEEK aus Aufgabe 4 soll der beweglich amorphe Anteil berechnet werden. Was fällt für die Summe aus kristallinem und beweglich Amorphen material auf?

zu 4. Diskutieren Sie anhand der beim Aufheizen der abgeschreckten Probe erhaltenen spezifischen Wärmekapazitätskurve der verschiedenen Umwandlungen (incl. Bestimmung von T_g , Δc_p , sowie Onset- und Peaktemperaturen und Umwandlungswärmen für Kristallisation und Schmelzen.).

5. Fragen

1. Welches Strukturmodell wird oftmals für teilkristalline Polymere angewendet?
2. Warum lässt sich die Schmelzenthalpie von 100% kristallinem PEEK nicht experimentell bestimmen?
3. Welche Abhängigkeit der Kristallisationsrate von der Temperatur findet man für Polymere typischerweise?
4. Informieren Sie sich über das Verhalten von Enthalpie, Entropie und Wärmekapazität am Phasenübergang 1. Ordnung.

6. Weitere Hinweise

- Zur Vor- und Nachbereitung können folgende Bücher verwendet werden (beim Betreuer abzuholen): Höhne, Hemminger, Flammersheim „Differential Scanning Calorimetry“
Hemminger, Höhne „Grundlagen der Kalorimetrie“
- Ein Differentialkalorimeter ist ein sehr genaues und empfindliches Gerät. Um Schäden zu vermeiden, beachten Sie bitte folgende Hinweise:
 - Die Pfännchen der DSC und die dazugehörigen Deckel sind sehr empfindlich. Sollten sich die Deckel oder die Proben nicht einfach herausnehmen lassen, versuchen Sie es nicht mit Gewalt!
 - Aluminium schmilzt bei 660°C , die Öfchen werden dann irreparabel zerstört. Heizen Sie nie über 600°C !