

E2. Charakterisierung von Polymeren mit der DSC

Aufgabe

Bestimmung der Glasübergangs-, Schmelz- bzw. Erweichungstemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung von Copolymeren.

Einleitung

Die Eigenschaften polymerer Werkstoffe wie Zugfestigkeit, Maßstabilität, Elastizität, etc. hängen ganz entscheidend von den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten ab. Diese Wechselwirkungen zeigen charakteristische Temperaturabhängigkeiten und ihre Änderung ist in der Regel mit einem Wärmeumsatz oder Änderung der Wärmekapazität verbunden.

Die DSC (Differential Scanning Calorimetry) ist eine moderne kalorimetrische Methode zur Untersuchung solcher Prozesse. In der DSC wird der Wärmefluß zu einer Polymerprobe als Funktion der Temperatur gemessen, während die Temperatur der Probe in definierter Weise geändert wird.

DSC-Messungen erlauben die Ermittlung von Enthalpien chemischer Reaktionen und physikalischer Umwandlungen sowie von Schmelz- und Glasübergangstemperaturen.

Grundlagen:

Niedermolekulare Substanzen ändern mit steigender Temperatur ihren Stoffzustand und gehen bei der Schmelztemperatur sichtbar vom Kristall in eine Flüssigkeit und bei der Siedetemperatur von der Flüssigkeit in ein Gas über. Jeder dieser Übergänge ist thermodynamisch durch eine sprunghafte Änderung der Enthalpie oder des Volumens gegeben.

Amorphe Polymere sind unterhalb der Glasübergangstemperatur hart ggf. auch spröde. Beim Glasübergang wird die begrenzte Beweglichkeit der Makromoleküle größer. Das Polymer geht in einen viskoelastischen Zustand über. Oberhalb der Glasübergangstemperatur nimmt die Viskosität mit steigender Temperatur ab, ohne daß eine bestimmte Schmelztemperatur existiert.

Die Glasübergangstemperatur ist im wesentlichen vom chemischen Aufbau und vom Polymerisationsgrad abhängig. Daneben haben auch Zusätze im Polymeren wie Weichmacher, Monomere aber auch Feuchtigkeit einen Einfluß.

Außer Schmelz- und Glasübergangstemperaturen existieren noch weitere Umwandlungs- bzw. Relaxationstemperaturen. Da diese sich nicht immer sofort molekular deuten lassen, bezeichnet man oft den bei der höchsten Temperatur stattfindenden Übergang als α -Umwandlung, den nächst tieferen als β -Umwandlung usw.

Thermodynamische Zustände werden durch die Gibbs-Energie bzw. deren erste Ableitungen nach der Temperatur oder dem Druck beschrieben, z. B. durch die Enthalpie H , die Entropie S und das Volumen V :

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (3)$$

Die zweiten Ableitungen der Gibbs-Energie führen entsprechend zur Wärmekapazität C_p , zum kubischen Ausdehnungskoeffizienten α und zur isothermen Kompressibilität κ :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \quad (4)$$

$$\alpha = V^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

$$\kappa = -V^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (6)$$

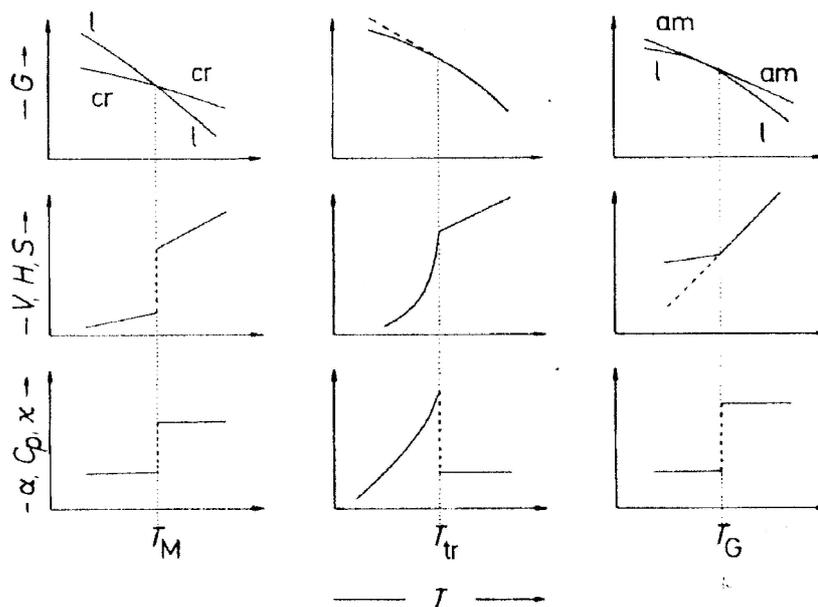


Abb. 1: Schematische Darstellung verschiedener thermischer Umwandlungen:
 Schmelzprozeß als thermodynamische Umwandlung 1. Ordnung, Rotations-
 umwandlung als thermodynamische Umwandlung 2. Ordnung. l = Flüssig-
 keit, cr = Kristall, am = amorpher Zustand. Nach G. Rehage und W.
 Borchard.

Thermodynamische Umwandlungen lassen sich durch die entsprechenden Änderungen dieser Zustandsgrößen charakterisieren. Dabei unterscheidet man thermodynamische Umwandlung 1. und 2. Ordnung. Beide Typen von thermodynamischen Umwandlungen zeichnen sich durch

thermodynamische Gleichgewichtszustände zu beiden Seiten der physikalischen Umwandlungstemperatur aus.

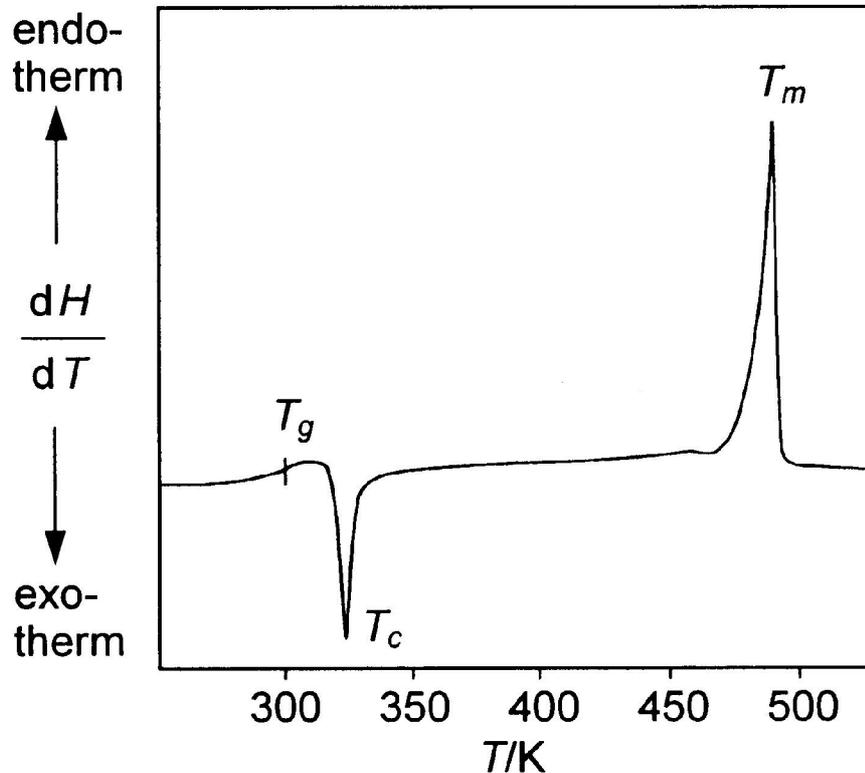


Abb. 2: DSC_Diagramm von abgeschrecktem Polyamid. T_g = Glastemperatur, T_c = Rekristallisation, T_m = Schmelztemperatur

Schmelztemperatur

Thermodynamische Umwandlungen 1. Ordnung sind nun durch Sprünge in den *ersten* Ableitungen der Gibbs-Energie mit der Temperatur definiert; entsprechend zeigen auch die zweiten Ableitungen einen Sprung (Abb. 1). Eine typische thermodynamische Umwandlung 1. Ordnung ist z. B. das Schmelzen. Teilkristalline Polymere bleiben beim Erwärmen bis zum Schmelzen ihrer kristallinen Bereiche fest. Der Schmelzprozeß äußert sich als endothermer Peak in der DSC-Kurve. Als Schmelzpunkt wird die Temperatur beim Schmelzen der letzten Kristallite bezeichnet, das ist die Temperatur am Maximum des Peaks. Die Fläche darunter entspricht der Schmelzenthalpie der Probe.

Zwischen den Kristalliten verbleiben amorphe Bereiche, d.h. es tritt keine vollständige Kristallinität auf. Die Kristallinität, also der Gehalt an Kristalliten, hängt von der Gleichmäßigkeit des Aufbaus der Makromoleküle sowie vom Gehalt an Zusätzen ab. Härte und Festigkeit des Polymeren nehmen mit wachsender Kristallinität zu.

Die Kristallinität wird durch Vergleich von gemessener spezifischer Schmelzenthalpie und spezifischer Schmelzenthalpie der Kristallite, d.h. des vollständig kristallinen Polymeren, ermittelt. Sie liegt in der Regel zwischen 20 und 75 %.

Mischungen teilkristalliner Polymere sowie Block-Copolymere zeigen überlagerte Schmelzkurven, die Rückschlüsse auf die Zusammensetzung zulassen.

Faktoren, die den Schmelzpunkt beeinflussen

- Sterische Effekte durch voluminöse Seitengruppen:** Große Seitengruppen reduzieren die Kettenbeweglichkeit und erhöhen T_m .
- Kettensteifigkeit:** Die Gegenwart von -O- und -(CO)- Gruppen in der Kette senkt T_m , während Phenylengruppen T_m heben.
- Polare Gruppen** Erhöhen den Schmelzpunkt durch Einführung zusätzlicher intermolekularer Wechselwirkungen.
- Molekulargewicht:** Die Kettenenden stellen Defekte dar, die nicht in die Kristalle eingebaut werden. Bei geringem Molekulargewicht ist die Zahl der Kettenenden groß und damit auch die Defektkonzentration hoch. Dies senkt den Kristallisationsgrad.
- Verzweigungen:** Kettenstücke mit Verzweigungen kristallisieren nicht. Eine hohe Konzentration an Verzweigungen hat eine Verringerung des Kristallisationsgrades und eine Verkleinerung der Kristallite zur Folge, T_m sinkt.

Thermodynamische Umwandlungen 2. Ordnung sind dagegen durch das erstmalige Auftreten von Sprüngen bei den *zweiten* Ableitungen der Gibbs-Energie mit der Temperatur definiert; die ersten Ableitungen und die Gibbs-Energie selbst verlaufen bei der Umwandlungstemperatur kontinuierlich (Abb. 1). Alle sicher bekannten thermodynamischen Umwandlungen 2. Ordnung sind Einphasen-Umwandlungen wie z. B. die Rotationsumwandlungen in Kristallen und das Verschwinden des Ferromagnetismus am Curie-Punkt.

Glastemperatur

Beim Abkühlen von Polymeren gehen die amorphen Bereiche bei der Glastemperatur T_g vom gummi- in den glasartigen Zustand über. Bei T_g wird die Rotationsbewegung der Monomersegmente in der Kette (Kurbelwellenbewegung) eingefroren. Der Glaszustand tritt hauptsächlich bei nicht oder nur wenig kristallisationsfähigen Polymeren auf. Polymere mit guter Kristallisationsfähigkeit können überhaupt nur dann in den Glaszustand überführt werden, wenn sie rasch abgekühlt, d.h. Abgeschreckt werden.

T_g lässt sich über das Konzept des freien Volumens beschreiben. Das freie Volumen V_f beschreibt den leeren Raum zwischen den Polymerketten, die das Volumen V_p einnehmen. Das Gesamtvolumen eines Polymeren V ist also gegeben durch

$$V = V_p + V_f$$

Kühlt man eine Polymerschmelze ab, verringert sich V_f bis bei T_g das Polymere als Glas erstarrt. Unterhalb T_g bleibt V_f konstant und wird als eingefrorenes Volumen V_f^* bezeichnet.

Die Glasübergangstemperatur weist nun viele Züge einer thermodynamischen Umwandlung 2. Ordnung auf, z. B. Diskontinuitäten bei C_p , α und κ . Sie ist jedoch keine echte thermodynamische Umwandlung, da kein Gleichgewicht zu *beiden* Seiten der Umwandlungstemperatur existiert. Die Lage der Glastemperatur hängt vielmehr von Einflüssen einiger Parameter ab, die hier kurz erläutert werden:

Faktoren, die die Glastemperatur beeinflussen.

Die Heiz- bzw. Kühlrate der Probe: Je kleiner die Abkühlgeschwindigkeit, um so tiefer ist die Glastemperatur. (Siehe praktische Hinweise bei der DSC-Messung).

Die Beweglichkeit der Polymerkette: Voluminöse Substituenten behindern die Bindungsrotation der Hauptkette bzw. je mehr die Rotation der Hauptkette eingeschränkt wird, desto höher ist T_g . Die Rotation der Hauptkette wird begünstigt, wenn die Energiedifferenzen zwischen *gauche*- und *trans*- Konformation nur gering ist.

Die Länge der Seitenketten: Je länger die Seitenkette, desto niedriger ist die Glastemperatur, da nur das erste Glied der Seitenkette die Rotation um die Hauptkette beeinträchtigt. Lange Seitenketten wirken wie zugesetzte Weichmacher.

Intermolekulare Kräfte: Intermolekulare Kräfte lassen die Glastemperatur steigen. Besonders starke Effekte beobachtet man bei Polymeren, die polare Gruppen enthalten.

Flexible Substituenten: begünstigen dagegen die Bindungsrotation und erniedrigen T_g

Vernetzungen: behindern die Bindungsrotation. T_g steigt

Verzweigungen: senken die Packungsdichte und begünstigen die Bindungsrotation. T_g sinkt.

Weichmacher: Weichmacher (z.B. Restmonomere, Lösungsmittel, etc.) führen in der Regel zu einer Absenkung der Glastemperatur.

Druck: Mit steigendem Druck steigt auch die Glastemperatur (ca. 20 K pro 1000 bar).

Molmassen: Die Abhängigkeit der Glastemperatur von der Molmasse lässt sich durch Gleichung (7) beschreiben;

$$T_g(M) = T_g(\infty) - (K/M) \quad (7)$$

wobei M das Molekulargewicht und K eine Konstante ist, d. h. die Glastemperatur verhält sich umgekehrt proportional zur Molmasse.

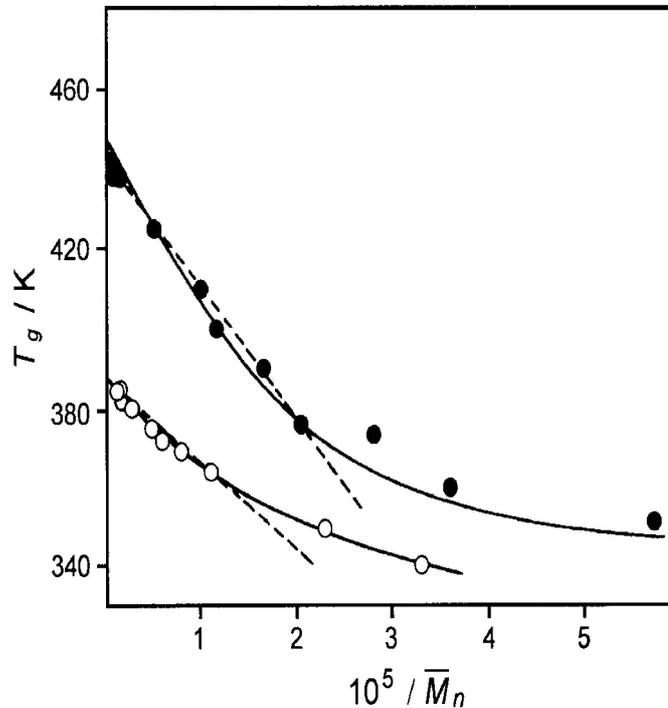


Abb. 3: Glastemperatur als Funktion der Molmasse für Poly(α -methylstyrol) (\bullet) und PMMA (\circ)

Comonomere: Die Einführung von Comonomeren in das Polymer führt zu einer Beeinflussung der Glastemperatur. Im Normalfall hat ein Copolymer mit statistischer Zusammensetzung zweier Monomere eine Glastemperatur, welche zwischen den beiden Glastemperaturen der entsprechenden Homopolymere liegt. Im Idealfall findet sich eine sehr einfache Beziehung zwischen der Glastemperatur und der Comonomerkonzentration im Polymeren, wie sie z. B. mit der linearen Gordon-Taylor-Gleichung (8) beschrieben werden kann (bei konstanter Molmasse):

$$(1/T_g) = (W_1/T_{g1}) + (W_2/T_{g2}) \quad (8)$$

wobei W_1 , W_2 den Massenbruch der jeweiligen Comonomersorte in Bezug auf den Gesamtmonomergehalt wiedergibt. Im nicht idealen Fall beobachtet man zum Teil höhere, aber auch niedrigere Glastemperaturen als die der entsprechenden Zusammensetzung der Homopolymere. Z. B. im Fall des Ethen/Acrylnitril-Copolymeren weicht die Glastemperatur bei Gehalten kleiner

50 Gew.-% Acrylnitril von der linearen Beziehung zwischen Polyethylen und Polyacrylnitril ab (siehe Versuchsdurchführung). Das Abweichen von der linearen Gordon-Taylor-Beziehung kann mit der Kristallisation von Ethen-Sequenzen bei niedrigen Gehalten kristallisationsstörender Comonomere erklärt werden.

Liegt keine statistische Verteilung der Monomereinheiten im Polymer vor, handelt es sich zum Beispiel um Blockcopolymerer oder Polymerblends, beobachtet man zum Teil auch zwei Glasübergänge.

Meßaufgabe und Auswertung der Messungen

Apparatur

Grundlagen der Wärmefluß-DSC

Das im Praktikum zur Verfügung stehende Wärmefluß-Differenz-Kalorimeter ist in Abb. 2 skizziert. Probe- und Referenztiegel befinden sich gemeinsam in einem Ofen, der einem definierten Temperatur-Zeit-Programm unterworfen ist. In der Regel wird mit konstanten Heiz- oder Kühlraten gearbeitet.

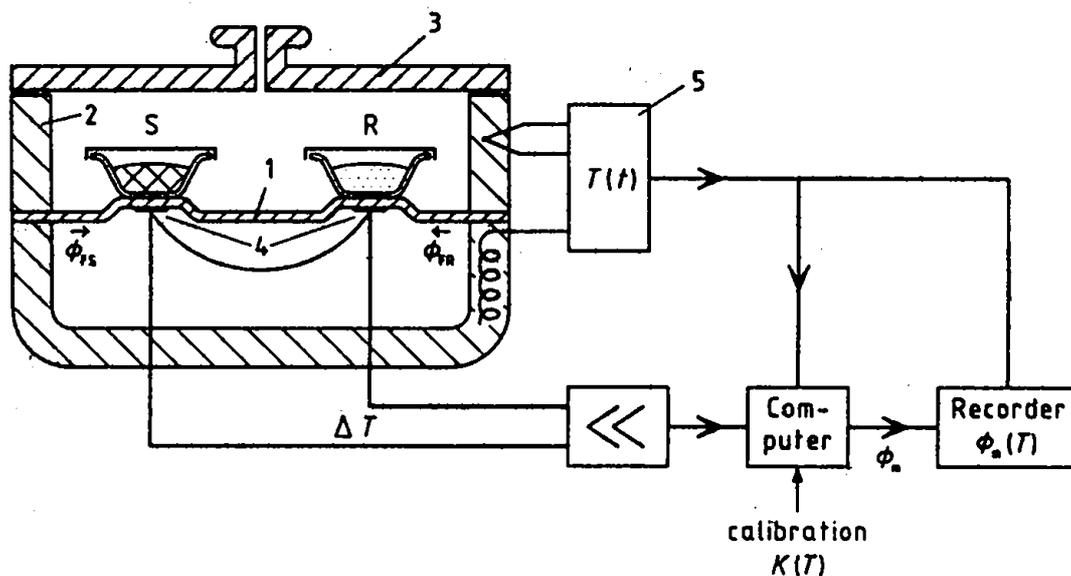


Abb. 4: Skizze eines DSC-Wärmeflußkalorimeters; 1 Probenhalter, 2 Ofen, 3 Ofendeckel, 4 Thermoelemente, 5 Regler der Ofentemperatur.

Das gemessene Signal ist die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Probe S und Referenz R als Funktion der Ofentemperatur $T(t)$. ΔT ist proportional zum Wärmefluß \dot{Q}_s zur Probe. Der Wärmefluß \dot{Q}_s setzt sich additiv aus den Wärmeflüssen vom Ofen und der Referenz zur Probe zusammen:

$$\dot{Q}_s = \dot{Q}_{cs} + \dot{Q}_{rs} = K_{cs}(T_c - T_s) + K_{rs}(T_r - T_s) \quad (9)$$

Darin ist K_{cs} der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Ofen und Probe, K_{rs} der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Referenz und Probe, T_c , T_s und T_r sind die Temperaturen des Ofens der Probe sowie der Referenz.

Unter Einbeziehung eines Wärmeflusses \dot{q} der aus einer chemischen Reaktion oder einer thermodynamischen Umwandlung resultiert, läßt sich \dot{Q}_s auch folgendermaßen ausdrücken:

$$\dot{Q}_s = C_s \frac{dT_s}{dt} + \dot{q} = K_{cs}(T_c - T_s) + K_{rs}(T_r - T_s) \quad (10)$$

Darin ist C_s die Wärmekapazität der Probe einschließlich des Tiegels. Für den Wärmefluß zur Referenz kann man eine ähnliche Beziehung aufstellen:

$$\dot{Q}_r = C_r \frac{dT_r}{dt} = K_{cr}(T_c - T_r) + K_{rs}(T_s - T_r) \quad (11)$$

Der Wärmefluß \dot{q} fehlt in Gleichung (11), da die Referenz inert ist. Bei einer thermischen Symmetrie im Ofen sind die Wärmeübergangskoeffizienten gleich: $K_{cs} = K_{cr} = K'$ Die Kombination der Gleichungen (10) und (11) ergibt dann

$$\dot{Q}_s - \dot{Q}_r = C_s \frac{dT_s}{dt} + \dot{q} - C_r \frac{dT_r}{dt} = K'(T_c - T_s) - K'(T_c - T_r) + 2K_{rs}(T_r - T_s) \quad (12)$$

und durch Umformung:

$$C_s \frac{dT_s}{dt} - C_r \frac{dT_r}{dt} + \dot{q} = (K' + 2K_{rs})(T_r - T_s) \quad (13)$$

Das Einsetzen von $T_s = T_r - (T_r - T_s)$ und $K = K' + 2K_{rs}$ in die Gleichung (13) und anschließendes Umformen ergibt:

$$(C_s - C_r) \frac{dT_r}{dt} - C_s \frac{d(T_r - T_s)}{dt} + \dot{q} = K(T_r - T_s) \quad (14)$$

Mit $\Delta T = T_r - T_s$ erhält man nach dem Umstellen:

$$\Delta T = \frac{(C_s - C_r)}{K} \frac{dT_r}{dt} - \frac{C_s}{K} \frac{d(\Delta T)}{dt} + \frac{\dot{q}}{K} \quad (15)$$

Die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Referenz und Probe wird gemäß Gleichung (15) durch drei Terme bestimmt:

$\frac{(C_s - C_r)}{K} \cdot \frac{dT_r}{dt}$ Die Differenz der Wärmekapazitäten von Probe und Referenz bewirkt einen Offset der Basislinie.

$\frac{C_s}{K} \frac{d(\Delta T)}{dt}$ beschreibt die Steigung der DSC-Kurve, die während einer Umwandlung ungleich Null ist. C_s/K hat die Dimension einer reziproken Zeit und wird als Zeitkonstante τ bezeichnet.

$\frac{\dot{q}}{K}$ ist der Wärmestrom, der durch eine Reaktion oder thermodynamische Umwandlung entsteht.

Nach Gleichung (15) sollte ein kleiner K -Wert auch eine große Empfindlichkeit des Kalorimeters nach sich ziehen. Wenn nach einer Reaktion oder thermodynamischen Umwandlung \dot{q} Null wird, erfolgt der zeitliche Abfall von ΔT in exponentieller Weise gemäß

$$(\Delta T)_t = (\Delta T)_{\max} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (16)$$

wobei $t=0$ bei ΔT_{\max} gilt. Das heißt, daß ein kleiner K -Wert, also eine große Zeitkonstante τ , zu einer schlechten zeitlichen Auflösung des Kalorimeters führt. Moderne DSC-Wärmeflußkalorimeter weisen deshalb einen hohen K -Wert auf.

Wie oben erwähnt ist der Wärmefluß zur Probe \dot{Q}_s proportional zur Temperaturdifferenz ΔT . Die Proportionalitätskonstante muß durch eine Kalibrierung bestimmt werden. Dazu eignet sich die Betrachtung thermodynamischer Umwandlungen mit bekannter Enthalpie. Üblicherweise mißt man den Wärmeumsatz beim Schmelzen hochreiner Metallproben beispielsweise von Indium, Blei, Zinn oder Zink, deren spezifische Schmelzenthalpien bekannt sind.

Durchführung

Für die Messungen werden Probenbehälter aus Aluminium verwendet, die als Einmal-Tiegel konzipiert sind. Als Referenz dient ein leerer Tiegel. Der Tiegeldeckel wird vor dem Verschließen mit der Tiegelpresse mit einer Nadel durchstoßen, um so einen Gasaustausch mit der Meßzellenatmosphäre zu ermöglichen. Einerseits können so Dämpfe, die die Proben bei erhöhter Temperatur abgeben (Feuchtigkeit, Lösungsmittelreste, Weichmacher, Monomere, etc.), entweichen, und zum anderen kann die beim Verschließen eingeschlossene Luft durch das Spülgas - vorzugsweise Stickstoff - ausgetauscht werden. Stickstoff sollte mit einer Durchflußrate von 50 ml/min als Spülgas eingesetzt werden. Ruhende Luft ist nur zulässig, wenn die Endtemperatur der Messung unterhalb der Zersetzungstemperatur von instabilen Komponenten bleibt. Stickstoff als Spülgas ist auch unter dem Aspekt zu empfehlen, daß die Proben **zweimal gemessen** werden sollte. Die Unterschiede zwischen der ersten und der zweiten Aufheizkurve lassen die thermische Vorgeschichte (Lager- und Tempereffekte, Spannungen, Verdampfen flüchtiger Bestandteile, etc.) erkennen. Weiterhin besitzt die Probe nach dem ersten Aufheizen

einen verbesserten Wärmekontakt zum Tiegel. Aus diesem Grund wird in den Auswertungen die Glastemperaturen (und die anderen zu bestimmenden Größen) aus der zweiten Aufheizkurve festgelegt. (Vergleiche Abb. 2)

Bestimmung der Glasübergangstemperatur (T_g)

Wie oben erwähnt ist der T_g -Wert abhängig von der Heizrate! Die verwendete Heizrate muß mit angegeben werden. Für die Bestimmung von Glastemperaturen wird eine Aufheizgeschwindigkeit von 20 K/min empfohlen, wobei die Starttemperatur mindestens 50 K unter dem zu erwartenden T_g liegen sollte. Ist dies nicht möglich, muß die Heizrate auf 10 K/min reduziert werden, dann genügt eine Starttemperatur von 30 K unterhalb T_g . Analog wird auch die Endtemperatur oberhalb T_g gewählt. Die Probeneinwaage sollte etwa 20 mg bezogen auf das Polymere betragen. Zum Füllen des Tiegels wird dieser auf den Probenhalter gesetzt. Der spezielle Trichter wird auf den Tiegel aufgesetzt und mit dem Metallstempel das Polymer in den Tiegel gepresst.

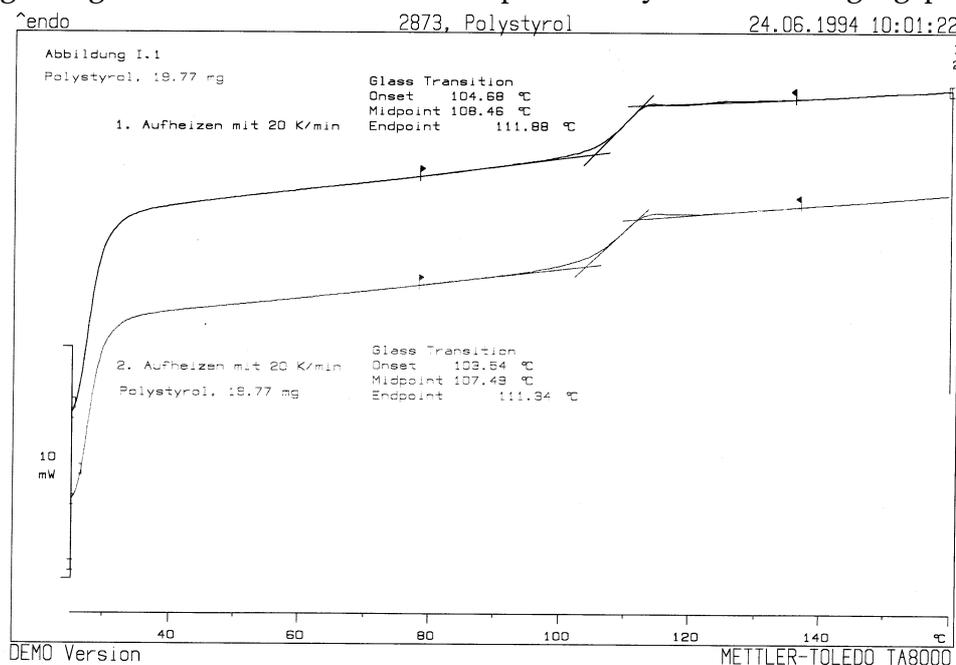


Abb. 5: Erste und zweite Aufheizkurve eines Standard-Polystyrols. Heizrate: 20 K/min, Spülgas: N_2 , 50 ml/min.

Die Abbildung 3 zeigt die DSC-Kurve einer Polystyrol-Probe. Der Glasübergang ist als S-förmige Stufe bei etwa 100°C zu erkennen. Die Auswertung erfolgte durch Anlegen von Tangenten an die Wärmefluß-Temperatur-Kurve. Als Temperatur der Glasumwandlung wird üblicherweise die Temperatur bei halber Stufenhöhe angegeben. Der verbesserte Wärmeübergang nach dem ersten Aufheizen führt in der zweiten Aufheizkurve zu einer etwa 1°C niedrigeren Glasübergangstemperatur T_g .

Untersuchungen von Schmelzvorgängen

Bei den Untersuchung von Schmelzvorgängen hat sich eine Aufheizrate von 10 K/min bewährt. Die Wahl der Starttemperatur richtet sich nach dem Schmelzbereich bzw. der Temperaturlage sonstiger zu messender Effekte. Wegen der oft breiten Schmelzbereiche sollte die Starttemperatur mindestens 100 K unterhalb der Peakspitzen-Temperatur liegen.

Abb. 4 zeigt die Aufheizkurven dreier Polyethylen-Proben von unterschiedlicher Kristallinität. Die Ermittlung der Kristallinität beruht auf der Proportionalität der gemessenen Schmelzenthalpie und der Menge der vorhandenen Kristallite. Die spezifische Schmelzenthalpie von vollständig kristallinem Polyethylen beträgt 290 J/g.

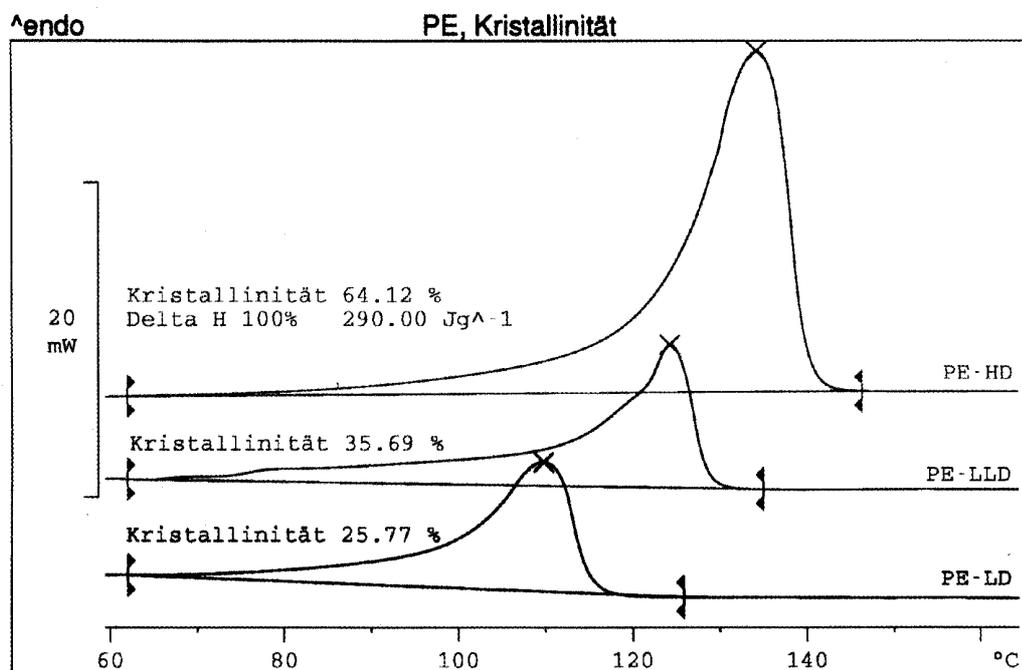


Abb. 6: DSC-Kurve dreier Polyethylen-Proben von unterschiedlicher Kristallinität. Gemessene Schmelzenthalpien in J/g: PE-LD 74.7, PE-LLD 103.5 und PE-HD 186.0, Heizrate 10 K/min, stehende Luft.

Die Kristallinität ist im wesentlichen vom gleichmäßigen Aufbau der Makromoleküle (kurze Seitenketten in gleichmäßigem Abstand oder keine Verzweigungen) und der thermischen Vorgeschichte abhängig. Härte und Festigkeit des Polymeren nehmen mit wachsender Kristallinität zu. Das Resultat dieser DSC-Messung gibt daher direkt Hinweise auf die mechanischen Eigenschaften.

Betrieb des Kryostaten RUK 90 und des DSC Gerätes

Sicherheitshinweise:

- ② Schläuche kontrollieren, dass diese mit Schlauchschellen gesichert sind.
 - ② Nur Badflüssigkeit nachfüllen, die im Kryostat enthalten ist
 - ② Nie das Gerät bei hohen Temperaturen ausschalten, da sich die Umgebung der Meßzelle durch das Fehlen der Ventilation unkontrolliert aufheizen kann.
 - ② Nie den Ofen, Ofendeckel oder eine soeben herausgenommene Probe berühren! Der Ofen kann eine Temperatur von 700°C erreichen. Pinzette benutzen um Deckel oder Probe einzusetzen oder zu entfernen.
 - ② Sollten die zu untersuchenden Substanzen giftige Gase bilden, dann ist das Gerät unter dem Abzug zu betreiben.
1. Dreh-Schalter rot/gelb an der Seite der Steuereinheit in ein-Position drehen
 2. Kühlwasser anstellen (Stirnseite der Wanne beim Eingang zum Technikum)
 3. grünen Netzschalter betätigen
 4. Mit den Tasten DSP L1 und DSP L2 im SHIFT Modus die gewünschten Anzeigewerte auswählen
 5. (DSP L2 sollte den Sollwert Ts zeigen)
 6. Mit der Taste 9 (ohne shift) in den Eingabe modus des Sollwertes springen Sollwert mit Vorzeichen eingeben und mit ENTER quittieren
 7. Rechts den Durchfluss zur DSC Station öffnen

DSC Datenstation

Starten: Das DSC Programm läuft unter UNIX. Auf dem Rechner sind über einen BOOTMANAGER die Betriebssysteme WINDOWS und UNIX zugänglich. Sollte der Rechner unter WINDOWS laufen, so muß ein Systemabschluß durchgeführt werden. Beim Neustart des Systems dann Partition 1 UNIX auswählen. Der Rechner geht dann nach dem Laden des Betriebssystems direkt in das Bedienungsprogramm für das DSC Gerät. Dieses Programm läuft unter X-Windows. Für die verschiedenen Anforderungen werden entsprechende Fenster geöffnet. Ein DSC Experiment wird durchgeführt, um Informationen über eine Substanz zu erhalten. Diese liegt in Form einer Messkurve vor. Durch eine Auswertung erhält man numerische Ergebnisse. Auf folgende Weise vorgehen:

- 1) Benutzer auswählen: TC Praktikum

- 2) Methode auswählen: Ein DSC Experiment wird definiert durch eine **Methode** ein **Probengewicht** und einen Probenamen. Durch die Wahl der Methode wird die Tiegelart, die Messtechnik und das Temperaturprogramm vorgegeben. Es wird weiter die automatische Auswertung des gemessenen Signals definiert. Das Temperaturprogramm besteht aus einem oder mehreren Temperaturabschnitten (Segmenten). Es muss mindestens ein Segment definiert sein, es können jedoch beliebig viele definiert werden. Jedes Segment schließt direkt an das vorhergehende an. Es gibt dynamische, bestehend aus Start- und Endtemperatur sowie der Heizrate, und isotherme Segmente, bestehend aus einer Starttemperatur und einer Zeitdauer. Weiterhin können Angaben zum Spülgas, Abtastrate und Modulendverhalten gemacht werden. Werden diese Angaben nicht gemacht, so werden vom System Default-Werte verwendet. Neue Methoden werden mit dem oben gewählten USER verknüpft. Zur besseren Verwaltung der Daten sollte jede abgespeicherte Methode mit dem Kürzel des USERS beginnen (hier TC für das Praktikum)
- 3) Experiment auswählen: Im Experimentfenster können zusätzliche Informationen eingegeben werden. Diese Zusatzinformationen sind nicht zwingend, jedoch hilfreich für eine spätere Bewertung der Messung. Neue Experimente werden mit dem oben gewählten USER verknüpft. Zur besseren Verwaltung der Daten sollte jedes abgespeicherte Experiment mit dem Kürzel des USERS beginnen (hier TC für das Praktikum). Es können einfach alte Experimente geladen werden, wenn sie wiederholt werden sollen. Es sollte dann in dem Experiment Fenster die weißen Eingabefelder ausgefüllt werden (Probenname, Größe). Das Ausfüllen des Feldes Bemerkungen ist sehr hilfreich, wenn später dieser Datensatz nochmals zugeordnet werden soll, also Angaben einfügen wie Produkt aus Emulsionspolymerisation von Gruppe am Datum, Reaktionsansatz, Umsatz, Zeit etc. Sobald alles eingegeben ist wird in der untersten Zeile das Experiment gestartet. Durch diesen Befehl läuft die Messung nicht sofort los, sondern dieses Experiment wird in die Liste der anstehenden Experimente angefügt. Diese Liste kann man im DSC Fenster unter Steuerung/Experiment-Zwischenspeicher ansehen und gegebenenfalls Experimente aus der Liste löschen. Sollten keine weiteren Experimente mehr laufen, so startet dieses Experiment mit dem Schritt: Gehe zur Einsetztemperatur. Ist diese erreicht, dann meldet das Gerät: Probe einsetzen. Hier muss der Benutzer nun an dem DSC die Taste FURNACE betätigen. Der Probenraumdeckel öffnet sich und die alte Probe kann entfernt und die neue platziert werden. Hier aufpassen, dass die kleine Erhebung am Tiegel auch in die Vertiefung des Fühlers hineinrutscht. Danach wieder die Taste FURNACE betätigen. Der Deckel schließt sich. Dies wird aber nicht vom Rechner erkannt,

sondern wenn alles OK ist, wird am Rechner die ENTER Taste betätigt oder an der Meßstation die Taste OK. Sicherstellen, dass am Kryostat das Ventil für den externen Kühlkreislauf auf maximalem Fluss steht (Hebel rechts bei den Anschlüssen für den externen Verbraucher). Bei Messungen mit Temperaturverläufen unterhalb von 0 °C kontrollieren, dass der Stickstofffluss bei der Probenraumspülung angestellt ist. Es erscheint die Meldung: Gehe zur Starttemperatur. Sobald diese erreicht ist beginnt die Datenaufnahme. Das Ausgabefeld im DSC Fenster wechselt nach rot und die Meldung Messung erscheint. Der Ablauf ist beendet, wenn die Meldung erscheint: Probe entnehmen.

4) Auswertung:

- a) Auswertefenster öffnen.
- b) Kurve öffnen: eine Fileauswahlbox erscheint. Wird eine Kurve geöffnet, so wird diese immer im Standard Koordinatensystem gegen die Zeit, dargestellt. Änderungen sind möglich unter Menüpunkt TA (Kurve gegen Referenz-Temp etc.) Unter Einstellungen kann das Standard Koordinatensystem für das Öffnen von Kurven vorgegeben werden.
- c) Bevor eine Auswertung durchgeführt wird, sollten erst die Daten ausgewählt werden, die im Ergebnisblock angezeigt werden sollen. Einstellungen/Fakultative Ergebnisse oder SHIFT F1
- d) Vor dem Auswerten der Kurven müssen, z.B. bei zyklischen Messungen, erst die Segmente getrennt werden. Hierzu Kurve auswählen (Farbe ändert sich nach magenta), dann bei MATH Segmente trennen wählen. Nummer des gewünschten Segmentes, welches ausgewertet werden soll eingeben (Nummer des Temperatursegmentes aus der Methode). Nach OK erscheint das gewählte Segment in einer anderen Farbe.
- e) Auswertegrenzen setzen: Die Standard Einstellung ist das manuelle Aufziehen eines Rahmens mit der linken Maus. Es kann aber auch automatisch gesetzt werden. Einstellungen/Grenzen
- f) Basislinie wählen: Einstellungen/Basislinien
- g) Mit der linken Maus den interessierenden Teil der Kurve einrahmen
- h) Ansicht: Zoom (oder ALT Z)
- i) Bestimmung einer Umwandlungstemperatur:
 1. Mit Maus Auswertegrenzen setzen
 2. TA /PEAK auswählen, das Ergebnis erscheint numerisch und grafisch

3. Die beiden Fähnchen geben die onset und endset Punkte an und können mit der linken Maus verschoben werden.

j) Integrieren:

1. Mit Maus Auswertegrenzen setzen
2. TA /Integral auswählen, das Ergebnis erscheint numerisch und grafisch
3. Die nach oben zeigenden Fähnchen sind die Integrationsgrenzen, die nach unten zeigenden die Basislinienpunkte. Diese können mit der linken Maus verschoben werden. Das Integrationsergebnis Integral / mJ wird angezeigt.

k) Bestimmung der Glasübergangstemperatur

1. Mit Maus Auswertegrenzen setzen
2. DSC /GLASUMWANDLUNG auswählen, das Ergebnis erscheint numerisch Onset/°C Mittel/°C und grafisch. Die angelegten Tangenten prüfen.
3. Die Fähnchen geben die onset und endset Punkte an und können mit der linken Maus verschoben werden. Die Tangenten können angewählt (Farbe ändert sich) und dann mit der Maus verschoben/gedreht werden. Dies sollte solange durchgeführt werden, bis es sich tatsächlich um subjektiv gute Tangenten handelt.

l) Löschen von Darstellungen: Anwählen, Farbe ändert sich. SHIFT DELETE

m) plotten

5) Ende des Versuchs:

- a) **Kryostat** Durchflusshelb auf Minimum. Netzschalter aus. Kühlwasser aus.
- b) **Rechner**: Nicht das Programm verlassen, nicht ausschalten.
- c) **DSC** Probe entnehmen und entsorgen. Messzelle wieder schließen.
- d) **Stickstoffflasche** schließen. Gerät nicht ausschalten.
- e) Alle Zubehörteile und Bedienungshandbücher in den Schrank, abschließen.

Auswertung

- 1) Von den Polymerisationsversuchen (Homopolymerisation, Emulsionspolymerisation oder Copolymerisation) sollen Proben vermessen werden. Von jeder Probe (ca 15 bis 20 mg) werden immer zwei Aufheizkurven vermessen werden. Je nach dem welcher Kryostat zur Verfügung steht wird von 0°C oder -40 °C bis ca. 200 °C mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ gemessen.

- A) Aus den DSC Kurven soll, soweit möglich bzw. vorhanden, aus der zweiten Aufheizung T_g , T_E , Schmelztemperatur und -wärme (ΔH_m) bestimmt werden (Diskutiere Unterschiede in der ersten und zweiten Aufheizung).
- B) Vergleiche T_g , T_E , Schmelztemperatur und -enthalpie der Proben
- diskutiere die T_g 's (T_E 's) in Abhängigkeit der Molmassenverteilung
 - diskutiere die T_g 's (T_E 's) in Abhängigkeit des Ansatzes der Herstellung (Konzentration des Initiators, Verhältnis der Monomere)
 - diskutiere die T_g 's (T_E 's) in Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung (anhand der Gordon-Taylor-Beziehung, Auftragung T_g gegen Zusammensetzung)
 - diskutiere die T_g 's (T_E 's) in Abhängigkeit des Umsatzes bei der Herstellung
 - diskutiere die T_g 's (T_E 's) in Abhängigkeit, falls mehr als ein Signal auftritt
- 2) Vermesse zwei vollständig hydrierte Butadien/Acrylnitril Copolymere (entspricht Ethen / Acrylnitril-Copolymeren) unterschiedlicher Zusammensetzung. ($a = xx$ Gew.-%, $b = yy$ Gew.-% Acrylnitril). (Jeweils zwei Aufheizkurven). (Von - 50 °C bis 120 °C, Aufheizrate = 10 K min.⁻¹)
- A) Bestimmung von T_g , T_E , Peaktemperatur(en) und Schmelzwärme aus der zweiten Aufheizung, Vergleich der DSC Kurven.
- B) Auftragung der gemessenen und unten angegebenen Literaturwerten von T_g gegen Acrylnitrilgehalt, dabei die Umrechnung des hydrierten Butadien auf Ethen berücksichtigen). Bei welchem Gehalt von AN knickt die Kurve von der linearen Gordon-Taylor-Beziehung ab. ($T_g(\text{PAN}) = 97$ °C, $T_g(\text{PE, hypothetisch, völlig amorpher Glaszustand}) = -125$ °C. Verbinde diese Punkte mit einer gestrichelten Linie (entspricht Gordon-Taylor-Gerade)
- C) Bestimme und vergleiche den Kristallisationsgrad beider Copolymere. ($\Delta H_m = 293$ J g⁻¹ für 100% kristallines Polyethylen), % Kristallinität der Probe = $(\Delta H_m(\text{Probe}) / 293 \text{ J g}^{-1})$

Literaturwerte für Glastemperaturen

$T_g(\text{PS}) = 100, 105, 107$ °C, $T_g(\text{PMA}) = 6$ bzw. 10 °C, $T_g(\text{PMMA}) = 120$ °C

Literatur:

G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim: Differential Scanning Calorimetry, Springer Berlin 1996, ISBN 3-540-59012-9

Tieke: »Makromolekulare Chemie, eine Einführung«, VCH, Weinheim 1997, ISBN 3-527-29364-7

M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, »Makromolekulare Chemie, Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker, Birkhäuser Verlag, Berlin 1993, ISBN 3-7643—5343-0

D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, »Praktikum der Makromolekularen Stoffe, Grundlagen, Synthesen, Modifizierungen, Charakterisierungen«, Wiley-VCH, Weinheim 1999, ISBN 3-527-29756-1

Sicherheitshinweise:

- 1) Die Laborordnung zum Umgang mit Druckgasflaschen ist zu beachten
- 2) Die Schläuche mit dem Kältemittel sind mit Schlauchschellen zu sichern.
- 3) Beim Hantieren mit den Schläuchen sind Arbeitshandschuhe zu tragen.

Teileliste:

- 1) N₂ Gasflasche
- 2) Kryostat
- 3) DSC Tiegel
- 4) Tiegel-Schließapparat
- 5) kleiner Spatel

Sicherheitsdatenblätter: (In der Arbeitsplatzvorschrift)

Thermostatflüssigkeit