

# **Versuch im Polymerpraktikum**

## **Thermische Analysenverfahren**

# ***1 Thermisches Verhalten von Polymeren***

Viele wichtige Eigenschaften von Polymeren können sich bei Temperaturänderung erheblich ändern. In diesem Praktikumsversuch werden deshalb zwei zur Charakterisierung des thermischen Verhaltens wichtige Meßmethoden erlernt.

Das thermische Verhalten von niedermolekularen Substanzen wird in der Regel durch Angabe des Schmelz- und Siedepunktes und der Schmelz- und Verdampfungsenthalpie der reinen Substanz vollständig beschrieben. Schmelz- und Siedevorgang laufen dabei jeweils in einem sehr engen Temperaturbereich ab und die Messwerte für Schmelz- und Siedetemperatur sind problemlos reproduzierbar.

Bei Polymeren reicht diese einfache Beschreibung nicht aus, denn auch reine Polymere bestehen nicht aus völlig einheitlichen Molekülen. Es liegen vielmehr stets Mischungen von Polymermolekülen unterschiedlicher Kettenlänge und häufig auch unterschiedlicher Kettenkonfiguration vor. Außerdem ist die Diffusion in festen Polymeren oft so stark behindert, dass die Polymerketten die thermodynamisch günstigste Konformation nur noch sehr langsam oder gar nicht mehr erreichen.

Auch im Reinzustand haben Polymere deshalb keinen scharfen Schmelzpunkt sondern einen breiten Schmelzbereich. Die gemessenen Schmelzpunkte und Schmelzenthalpien können zudem erheblich von der thermischen Vorgeschichte abhängen, d.h., eine schnell aus der Schmelze abgekühlte Probe liefert oft andere Messwerte als eine langsam abgekühlte Probe.

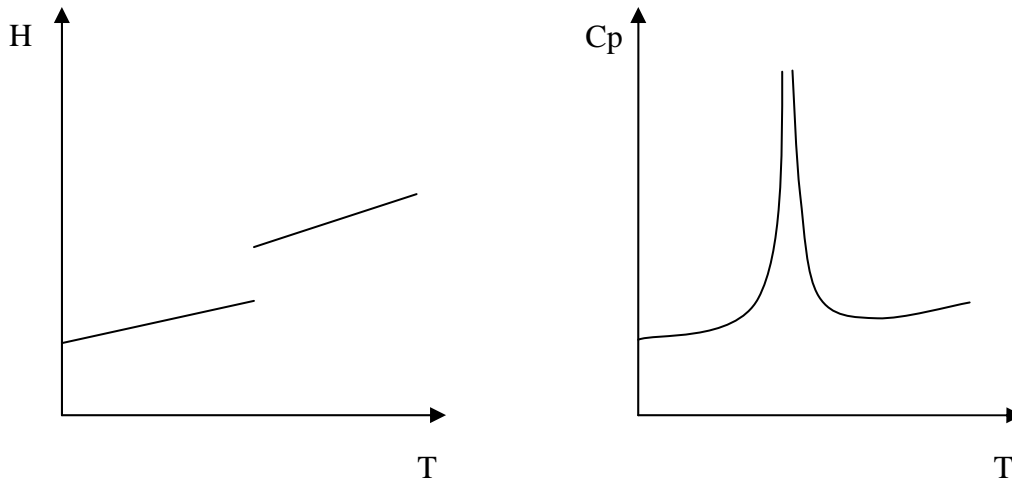
## ***2 Thermische Analysenverfahren***

### **2.1 Messbare Vorgänge**

Durch thermische Analysenverfahren können temperaturabhängige Veränderungen in der Probe beobachtet werden. Dies sind insbesondere Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung. Phasenübergänge erster Ordnung sind Phasenübergänge, die mit einer Aufnahme oder Abgabe von latenter Wärme verbunden sind. Die Auftragung der Enthalpie  $H$  über der Temperatur zeigt dann bei der Umwandlungstemperatur eine Stufe, die der Wärmekapazität  $C_p$  hat eine Polstelle. Phasenübergänge zweiter Ordnung verlaufen ohne Aufnahme oder Abgabe von latenter Wärme. Die Enthalpie zeigt hier bei der Umwandlungstemperatur einen

Knick, die Wärmekapazität eine Stufe in der Auftragung über der Temperatur. (Siehe Abb. 2.1)

### Phasenübergang 1. Ordnung



### Phasenübergang 2. Ordnung

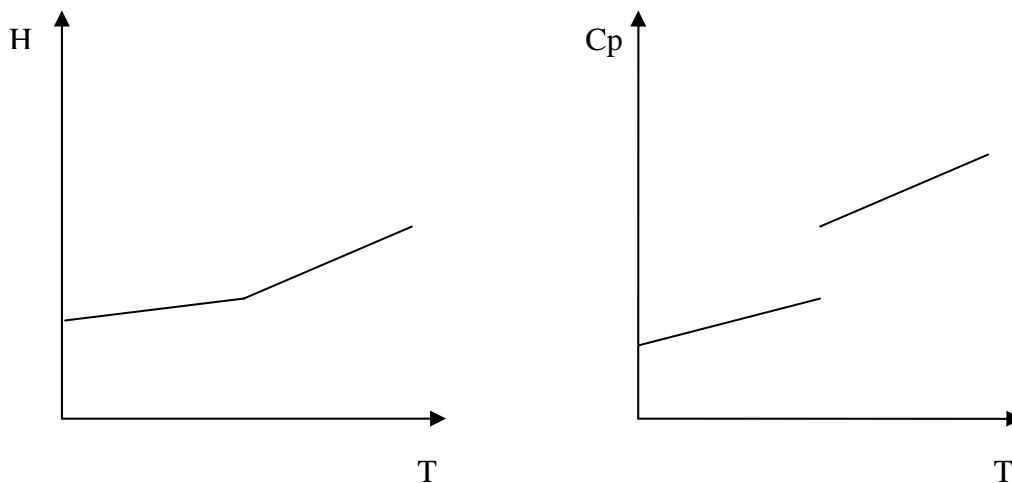


Abb. 2.1: Verlauf von Enthalpie und Wärmekapazität am Phasenübergang

Die wichtigsten Phasenübergänge sind natürlich das Schmelzen von Kristallen und das Sieden von Flüssigkeiten. Bei Substanzen, die eine flüssigkristalline Phase ausbilden können, tritt beim Schmelzpunkt die Umwandlung von der kristallinen zur flüssigkristallinen Phase und beim Klärpunkt die Umwandlung vom Flüssigkristall zur isotropen Schmelze ein. Außerdem sind Umwandlungen zwischen verschiedenen Kristallmodifikationen und Umwandlungen

zwischen verschiedenen flüssigkristallinen Phasen möglich.

Alle diese Phasenumwandlungen können Phasenumwandlungen erster Ordnung sein. Lediglich Kristall-Kristall Umwandlungen und Flüssigkristall-Flüssigkristall Umwandlungen können auch zweiter Ordnung sein.

Auch der Glasübergang kann beobachtet werden. Obwohl der Verlauf von Enthalpie und Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur wie bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung aussieht, handelt es sich streng genommen nicht um einen Phasenübergang, da unterhalb des Glasüberganges kein neuer Gleichgewichtszustand ausgebildet wird, sondern ein Ungleichgewichtszustand entsteht.

Die in amorphen Bereichen mögliche „mikrobrown'sche Bewegung“ von Kettensegmenten friert im Temperaturbereich des Glasübergangs ein. Bei Temperaturen unterhalb der Glas-temperatur sind praktisch nur noch lokale Umlagerungen und Schwingungen um feste Lagen möglich. Diese Änderung der Bewegungsmöglichkeiten spiegelt sich in einer sprunghaften Änderung der spezifischen Wärme wieder.

Außer diesen rein physikalischen Vorgängen können durch thermische Analyse auch chemische Reaktionen verfolgt werden.

## **2.2 Messverfahren**

Bei der thermischen Analyse wird das Verhalten einer Messgröße in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) ist diese Messgröße das Gewicht. Die TGA wird vorwiegend zur Untersuchung der thermischen Beständigkeit der Probe verwendet.

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie oder differential scanning calorimetry (DSC) wird die zum gleichförmigen Aufheizen oder Abkühlen der Probe zu- oder abzuführende Wärmeleistung bestimmt. Die DSC wird überwiegend zur Charakterisierung des Phasenverhaltens der Probe verwendet.

Andere in diesem Versuch nicht angewendete thermische Analysenverfahren haben mechanische Größen als Messgröße, z. B. die Deformation bei bestimmter Zugspannung bei der thermomechanischen Analyse (TMA).

### 3 Thermogravimetrische Analyse

#### 3.1 Messaufbau

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die zu untersuchende Probe in einen feuerfesten Tiegel gefüllt. Mit Hilfe einer Waage, deren Waagschale sich in einem Ofen befindet, wird das Gewicht der Probe beim Erhitzen verfolgt (Abb.3.1). Als Messkurve erhält man eine Auftragung der Masse als Funktion der Temperatur. Der Messbereich reicht dabei von Raumtemperatur bis 800°C.

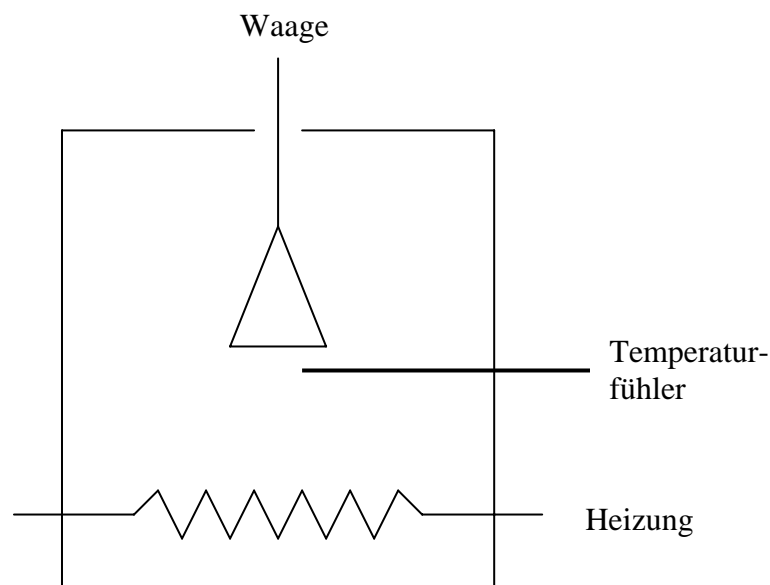


Abb. 3.1: Aufbau einer Thermogravimetriewaage

#### 3.2 Interpretation der Messergebnisse

Bei der TGA werden Prozesse beobachtet, die beim Erhitzen zu einer Massenveränderung führen. Dabei handelt es sich um das Verdampfen oder Sublimieren flüchtiger Stoffe oder um Reaktionen mit gasförmigen Produkten, wie z.B. den thermischen Abbau der Probe. Als charakteristische Temperaturen werden üblicherweise die Temperatur, bei der die Masse um 5% abgenommen hat und die Temperatur, bei der der Massenverlust am stärksten ist, angegeben.

Im Praktikum wird die Thermogravimetrie als unerlässlicher Vorversuch zur Differentialkalorimetrie durchgeführt, um sicherzustellen, dass die Probe im gewünschten Messbereich

thermisch stabil ist, da Abbauprozesse oder das Verdampfen von Lösungsmittelresten nicht nur die Messung verfälschen, sondern auch den empfindlichen Messkopf beschädigen können. Als Faustregel gilt, dass in der DSC maximal bis zur Temperatur des 5%igen Abbaus gemessen werden darf.

## **4 Differentialkalorimetrie (DSC)**

### **4.1 Messaufbau**

Es gibt zwei verschiedene Differentialkalorimeter:

- Das Wärmestrom-Differentialkalorimeter (Heat-flux DSC) und
- das Leistungskompensations-Differentialkalorimeter (Powercompensation DSC)

Das Prinzip beider Messanordnungen, von denen erstere im Praktikum Verwendung findet, wird im Folgenden erklärt.

#### **4.1.1 Wärmestrom-DSC**

Bei diesem in Abbildung 4.1 dargestellten Messaufbau handelt es sich um einen Blockofen, der die zu untersuchende Substanz in einem Tiegel und einen leeren Tiegel als Referenz enthält. Proben- und Referenztiegel stellt man auf eine wärmeleitende Scheibe.

Der Wärmestrom fließt vom Ofen über einen definierten Wärmewiderstand zur Probenseite bzw. zur Referenzseite. Die treibende Kraft für den Wärmestrom ist der Temperaturunterschied über den Wärmewiderstand. Der Wärmestrom zur Probe selbst schließlich entspricht dem Unterschied der beiden Wärmeströme. Da die Temperatur auch an der Scheibe genau unter den Tiegeln gemessen wird, wird der Einfluss von Änderungen des thermischen Widerstandes der Probe eliminiert. Dadurch können Enthalpie-Änderungen in der Probe genau gemessen werden. Bei der Wärmestrom-DSC ist der zur Messung des Wärmestroms verwen-

de Wärmewiderstand temperaturabhängig. In mikroprozessorgesteuerten Geräten wird diese Temperaturabhängigkeit vom Auswerteprogramm automatisch kompensiert.

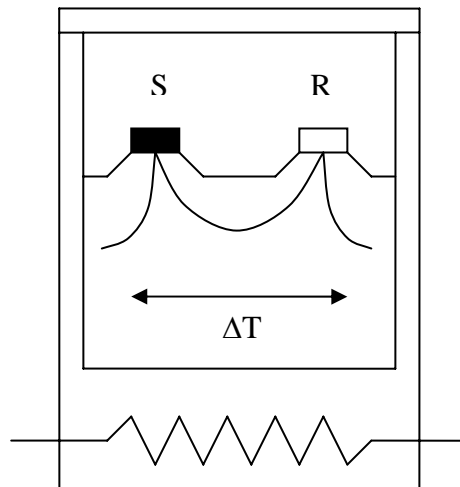


Abb. 4.1: Aufbau eines Wärmestrom-DSC Gerätes

#### 4.1.2 Leistungskompensations-DSC

Im Gegensatz zur Wärmestrom-DSC sind hier Probe und Referenz vollständig getrennt (Abb. 4.2). Proben- und Referenztiegel haben ihr eigenes Heizelement und ihren eigenen Temperaturfühler.

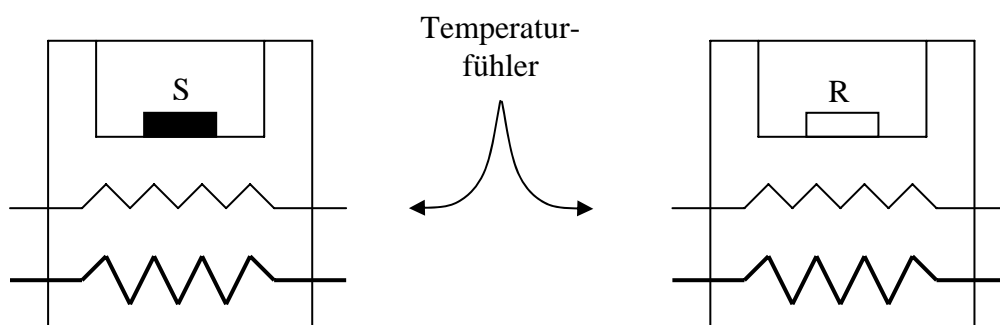


Abb. 4.2: Aufbau eines Leistungskompensations-DSC Gerätes

Mit Hilfe eines Temperaturreglers werden Probe und Referenz aufgeheizt und immer auf gleicher Temperatur gehalten. Sowie Änderungen in der Probe auftreten, wird – bei endothermer Reaktion – mehr oder – bei exothermer Reaktion – weniger Heizleistung gebraucht, um die Sollheizrate beizubehalten. Mit Hilfe eines speziellen elektronischen Schaltkreises wird jetzt mehr (oder weniger) Heizleistung dem Probenhalter zugeführt, um eine Tempera-

turdifferenz zu vermeiden (Differenz bleibt Null). Dadurch werden Heizleistung und damit Wärmestrom und Enthalpieänderungen direkt gemessen.

## 4.2 Messmöglichkeiten und Interpretation der Messergebnisse

### 4.2.1 Bestimmung des Phasenverhaltens der Probe

Am häufigsten werden DSC-Messungen zur Bestimmung des Phasenverhaltens der Probe durchgeführt. Bei teilkristallinen Polymeren können dabei der Glasübergang der amorphen Bereiche und der Schmelzpunkt der kristallinen Bereiche bestimmt werden (siehe Abb. 4.3). Beim Glasübergang kann die Glasübergangstemperatur und die Änderung der Wärmekapazität  $\Delta C_p$  bestimmt werden. Beim Schmelzen von Kristalliten kann neben der Schmelztemperatur auch die Schmelzenthalpie  $\Delta H$  bestimmt werden.  $\Delta C_p$  ist dabei proportional zur Höhe der Stufe in der Auftragung des Wärmestromes über der Temperatur,  $\Delta H$  ist proportional zur Fläche unter der Messkurve. Da die Phasenumwandlungen häufig über einen breiten Temperaturbereich ablaufen ist es ggf. sinnvoll, statt einer Phasenumwandlungstemperatur einen Temperaturbereich anzugeben.

Auf gleiche Weise können auch andere eventuell auftretende Phasenübergänge beschrieben werden.

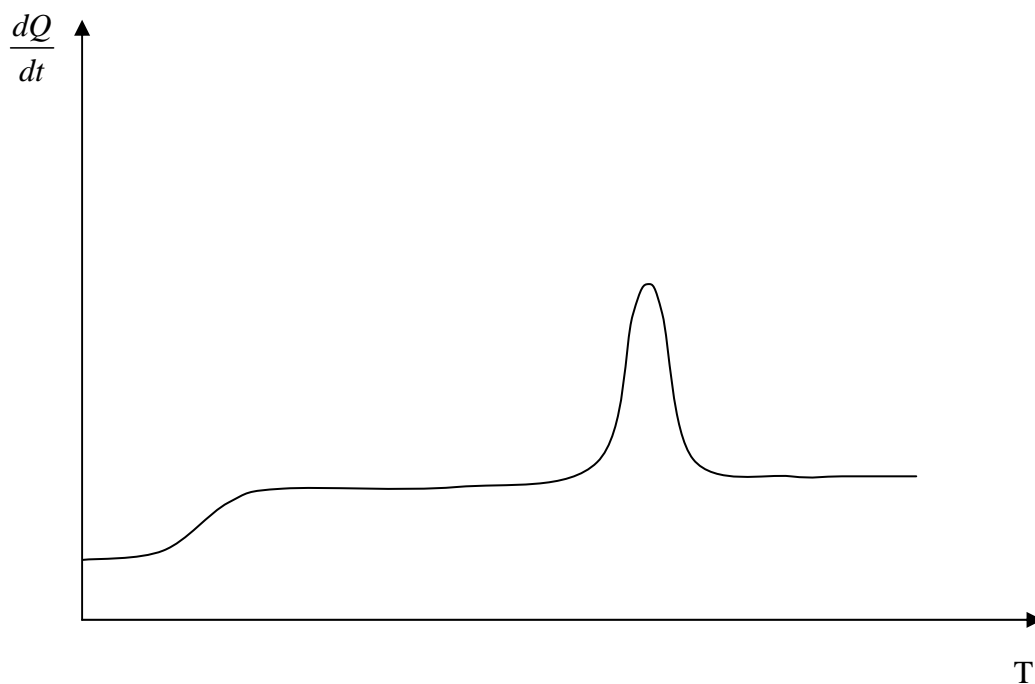


Abb. 4.3: Typische DSC-Meßkurve eines teilkristallinen Polymers

#### 4.2.2 Alterungsmessungen an polymeren Gläsern

Wie bereits erwähnt handelt es sich beim Glaszustand um einen Nichtgleichgewichtszustand. Das Erreichen der Gleichgewichtskonformation der Polymerketten wird durch die am Glasübergang stark ansteigende Viskosität kinetisch gehemmt. Dennoch können bei Temperaturen wenig unterhalb der Glastemperatur langsame Umordnungsprozesse in Richtung des Gleichgewichtszustands stattfinden. Das gealterte Glas hat also eine geringere Enthalpie  $H$  als das ungealterte Glas. Beim Aufheizen muss der Enthalpieunterschied  $\Delta H$  der Probe wieder zugeführt werden, so dass ein Peak in der DSC-Kurve beobachtet wird.

#### 4.2.3 Kristallisationskinetik

Wie der Name schon sagt wird hier der Wärmestrom nicht als Funktion der Temperatur sondern bei konstanter Temperatur als Funktion der Zeit gemessen. Die Probe wird dabei aus der Schmelze auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes abgekühlt und dann die Temperatur konstant gehalten. Die Kristallisation wird anhand der freigesetzten Wärme verfolgt. Aus der Zeitabhängigkeit der Kristallisation können Aussagen über die Art der Nukleation und des Kristallwachstums erhalten werden.

#### 4.2.4 Mischbarkeit von Stoffen

Handelt es sich bei der zu vermessenden Probe um ein Gemisch von Stoffen, so kann man aus der DSC-Kurve einfach erkennen ob eine homogene Mischung vorliegt oder nicht. Bei einer heterogenen Mischung können die Phasenübergänge beider Reinsubstanzen beobachtet werden, während bei homogenen Mischungen nur noch die Phasenübergänge der Mischung beobachtet werden können.

#### 4.2.5 Bestimmung des Kristallisationsgrades

Polymere kristallisieren nur unvollständig. Dies zeigen deutlich sowohl Dichtemessungen als auch Bestimmungen der Schmelzenthalpie. Dichtemessungen an Polymeren ergeben immer etwas kleinere Werte, als aufgrund des röntgenographisch ermittelten Elementarzellen-volumens zu erwarten wäre. Die Schmelzenthalpien fester Proben können mit der Schmelzenthalpie der entsprechenden oligomeren Substanz verglichen werden. So wird beispielsweise bei der Untersuchung einer homologen Reihe von n-Alkanen 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 werden. Aus der an realen Polyethylenproben gemessenen Schmelzenthalpie kann dann der Kristallisationsgrad berechnet werden.

#### 4.2.6 Reaktionen

Auch Reaktionen, wie zum Beispiel das Aushärten von Harzen, können aufgrund Ihrer Wärmetönung in der DSC beobachtet werden. Wenn flüchtige Produkte entstehen, muss die Messung in einem druckfesten Tiegel durchgeführt werden, damit die Reaktion nicht vom Verdampfen des Produkts überlagert wird.

### **4.3 Reproduzierbarkeit von DSC-Messungen**

Da das Phasenverhalten von Polymeren erheblich von der thermischen Vorgeschichte abhängen kann, ist es nötig, vor Beginn der Messung die thermische Vorgeschichte der Probe quasi zu "löschen" indem man die Probe in die isotrope Schmelze auf etwa 20-50°C über der höchsten Phasenumwandlungstemperatur erhitzt und von dort mit einer definierten Abkühlrate auf die Starttemperatur abkühlt.

Auch die Heizrate kann die Messergebnisse beeinflussen und muss daher angegeben werden, damit die Messung reproduzierbar ist. Für die Praktikumsversuche sind Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten von 10 K/min geeignet, da so genaue Ergebnisse erzielt werden können, ohne dass eine übermäßig lange Messzeit erforderlich ist.