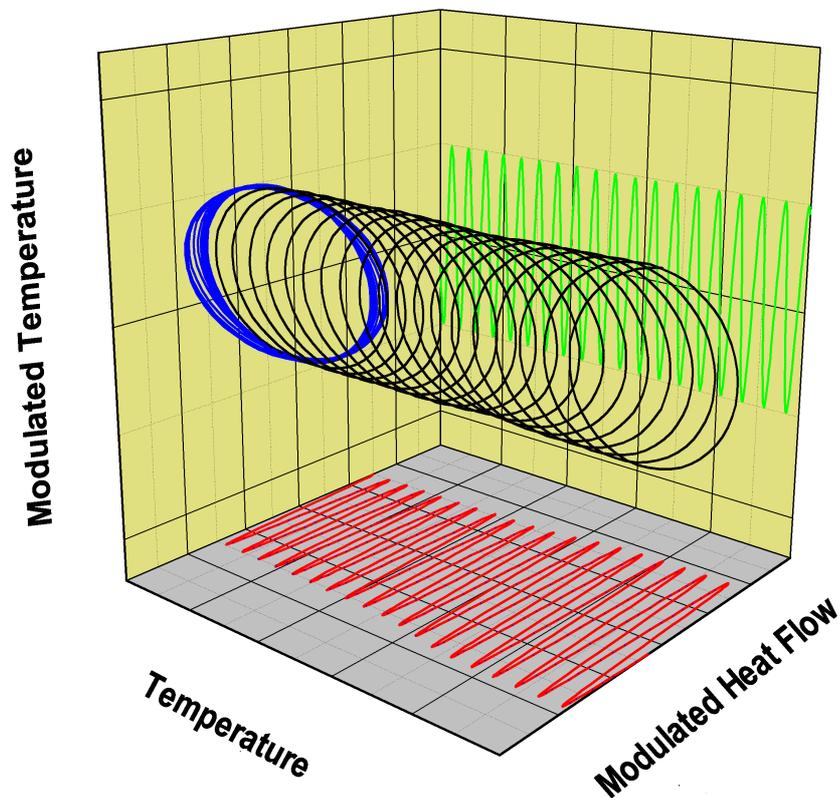


Anwendungen thermischer Analysemethoden zur Polymercharakterisierung

von
Sascha Reinhardt
Universität Heidelberg



Praktikum
Oktober 2000 – Februar 2001
Labor Dr. Hennig
Polymerphysik/Festkörperphysik (ZKM)
BASF-AG Ludwigshafen

Zusammenfassung

Zusammenfassung

Das Differential Scanning Calorimeter (DSC) zur Bestimmung der spezifischen Wärme c_p ist ein bekanntes Verfahren in der thermischen Analyse. Hourston [1] zeigte, dass die Ableitung der spez. Wärme nach der Temperatur eine quantitative Aussage über den Interfaceanteil von im wesentlichen nichtmischbaren Polymerblends erlaubt. Das Verfahren von Hourston zur Bestimmung des Interfaceanteils wurde auf verschiedene Polymersysteme angewendet. Die Ergebnisse sind im diesem Bericht dargestellt. Die MDSC wurde von Reading eingeführt [5] und soll hinsichtlich der Bestimmung von c_p -Daten eine höhere Messgenauigkeit besitzen als die DSC. Dies konnte nicht bestätigt werden, da c_p -Messungen mit der MDSC deutlich schlechter waren als mit einem DSC.

An drei verschiedenen Systemen wurde eine Interfacebestimmung nach Hourston gemacht. Zwei Systeme waren Kern/Schale-Teilchen und ein System war ein Polymerblend.

Aus Messungen der spez. Wärme an einer dünnen Probe ($\approx 0,3\text{mm}$) und der scheinbaren Wärmekapazität an einer dicken Probe ($\approx 4\text{mm}$) kann die Wärmeleitfähigkeit eines Körpers bestimmt werden. Die Messungen für dieses Verfahren wurden, bis auf die notwendige c_p -Messung, mit einem MDSC durchgeführt.

An einer TMA/SS6000 von Seiko Instruments Inc. (Thermomechanischer Analyzer) wurden die Möglichkeiten dieses Gerätes für DMA-Messungen (dynamisch-mechanische Analysen) ausgelotet.

Das Bild auf der Titelseite zeigt den modulierten Wärmefluss HF , die modulierte Temperatur mT und die Temperatur T einer MDSC-Messung, wobei alle nichtperiodischen Anteile herausgefiltert wurden. In dem hier aufgezeigten Bereich findet ein Glasübergang statt. Auf der HF/mT -Ebene sieht man eine Lissajous-Figur, die durch die beiden sinusförmigen Signale entsteht. Bei genauem Hinsehen kann man die Phasenänderung während des Glasübergangs erkennen. Auf der T/HF -Ebene sieht man die Zunahme der Amplitude und somit auch die Zunahme der Wärmekapazität. Auf der T/mT -Ebene erkennt man, dass die Amplitude der modulierten Temperatur recht konstant gehalten wird vom Gerät.

Vorwort

Vorwort

Dieser Bericht umfasst die Tätigkeiten, die von mir im Zeitraum meines Praktikums vom 04.10.2000 bis zum 28.02.2001 bei der b in Ludwigshafen in der Abteilung ZKM/R bei Herrn Dr. I. Hennig geleistet wurden.

Das Praktikum wurde durch Herrn Dr. Hennig ermöglicht, wofür ich mich hiermit bedanken möchte. Ich möchte mich außerdem bei den Mitarbeitern im Labor bedanken, die ein angenehmes Arbeitsklima schafften und stets bereit waren ihr Wissen und Erfahrung mit mir zu teilen. Zu den Mitarbeitern gehören:

- P. Miedreich
- E. Lebkücher
- A. Scherrer
- T. Kolb
- H. P. Gelder

Besonderen Dank gilt Herrn B. Doll, der mich mit Ruhe und Sorgfalt in die thermische Analyse eingeführt hat.

Ich möchte auch die Personen erwähnen, die mir ihre Daten oder Proben zur Verfügung gestellt haben:

- Dr. Balk, ZKD, für Kern/Schale Dispersionen
- Dr. McKee, ZKT und Hr. Schmiedberger, ZKM, für die Pflropfkautschuke
- Nochmals Hr. Schmiedberger für die zur Verfügung gestellten NMR-Daten
- Dr. Heckmann , ZKM, für die TEM-Aufnahmen
- Dr. Weber und Dr. Charoensirisomboon, beide ZKT, für PSU/PA-Blends

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	2
Vorwort.....	3
Inhaltsverzeichnis	4
1. Einführung in DSC/MDSC/DDSC	6
1.1. Wärmestrom –DSC (Heat –flux DSC).....	6
1.2. Leistungskompensiertes DSC.....	8
1.3. Anwendungsbereiche.....	8
1.4. C_p -Messungen	8
1.5. MDSC/DDSC.....	9
1.5.1. Ansatz von Reading	10
1.5.2. Ansatz von Schawe	10
1.5.3. Asymmetrie.....	11
1.5.4. Probenvorbereitung	11
1.5.5. Spezifische Wärmekapazität (MDSC)	13
1.5.6. Bestimmung der Asymmetrie (MDSC)	14
1.5.7. DDSC.....	15
1.5.8. Erfahrungen mit der DDSC.....	17
1.5.9. Erfahrungen mit MDSC	19
2. Mischbarkeitsbestimmung von Polymeren	22
2.1. Thermodynamischer Hintergrund.....	22
2.2. Methode zur Mischbarkeitsbestimmung	24
3. Wärmeleitfähigkeit	27
4. Datenauswertung.....	29
4.1. Rauschen	29
4.2. Äquidistante Daten	30
4.3. Basisliniensubtraktion	30
4.4. Fitten	30
5. Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)	31
5.1. Kern/Schale Teilchen (1).....	31
5.1.1. Proben	31
5.1.2. Messung	32
5.1.3. Auswertung.....	32
5.2. Kern/Schale Teilchen (2).....	37
5.2.1. Vorgeschichte	37
5.2.2. Proben	39
5.2.3. Messung	39
5.2.4. Auswertung.....	40

Inhaltsverzeichnis

5.3. Blend PSU/PA	45
5.3.1. Proben	45
5.3.2. Messung	45
5.3.3. Auswertung	46
6. Versuche zur Wärmeleitfähigkeit	51
6.1. Vorversuche	51
6.2. Wärmeleitfähigkeit von Terluran	51
6.2.1. Probenparameter	51
6.2.2. Messung	52
6.2.3. Auswertung	52
6.3. Wärmeleitfähigkeit von PS 158 K	54
6.3.1. Probenparameter	54
6.3.2. Messung	55
6.3.3. Auswertung	55
6.4. Weiterführende Überlegungen	56
7. DMA-Messungen	59
7.1. Theorie zur DMA	59
7.2. Parameter und Tests	60
7.2.1. Parameter	61
7.2.2. Tests	62
7.3. Vergleich mit einer Referenzmessung	64
Anhang	66
Spezifische Wärme von Saphir[16], Polystyrol (PS)[16] und PMMA[21]	66
Wärmeleitfähigkeit K_0 von Polystyrol (PS) [22] und PMMA[23]	66
Wärmeleitfähigkeit K_0 von Terluran, Terluc KR 2812 und PS 158 K	67
Eigenschaften von Silikonöl AK 100.000	67
Instrumente	68
Literaturverzeichnis	70

1. Einführung in DSC/MDSC¹/DDSC²

Die DSC ist ein thermisches Analyseverfahren und ist eine weiter Entwicklung der Differenzthermoanalyse (DTA). Da die Messungen mit einem Wärmestrom–DSC gemacht wurden, wird diese Bauweise etwas näher beschrieben. Eine andere Bauweise (Leistungs- kompensiertes DSC) wird nur kurz behandelt. Das MDSC ist baugleich mit einem DSC, wobei es aber Unterschiede im Temperaturprogramm und dem Auswerteverfahren gibt.

1.1. Wärmestrom –DSC (Heat –flux DSC)

Diese Bauweise ist einer DTA ziemlich ähnlich. Der Unterschied besteht darin, dass im DSC ein wohldefinierter Wärmewiderstand vorhanden ist, der es erlaubt quantitative Messungen durchzuführen.

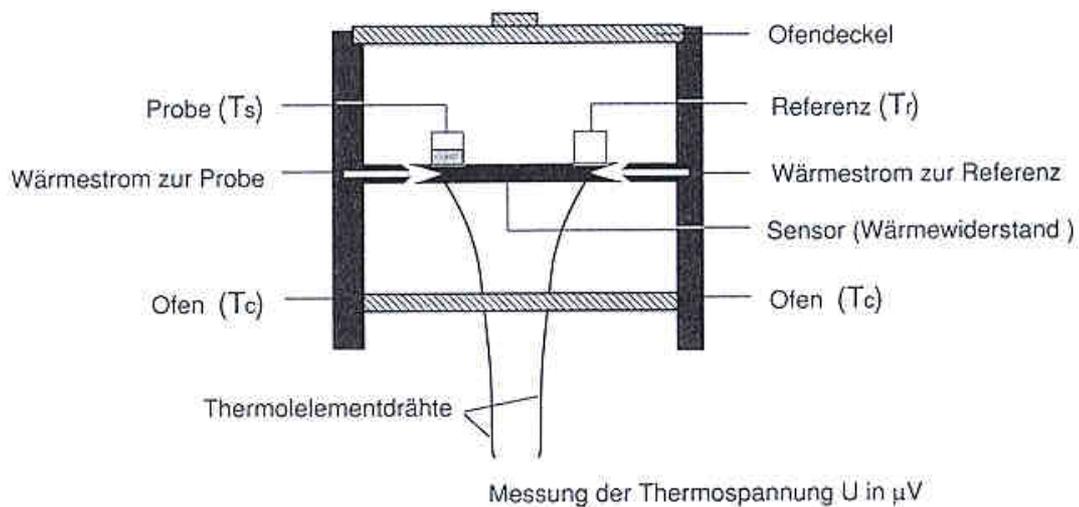


Abbildung 1 Aufbau einer DSC-Messzelle(aus [2])

In [2, S. 51ff] wurde folgende Gleichung für die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz hergeleitet:

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

\dot{q} =Reaktions- oder Umwandlungswärme der Probe

C_i =Wärmekapazität (i=r,s)

K =Wärmeübergangskoeffizient

¹ Mit MDSC ist stets das DSC 2920 Modulated DSC von TA Instruments gemeint

² Mit DDSC ist stets das DSC 7 von Perkin-Elmer gemeint

Einführung in DSC/MDSC /DDSC

Der erste Term beschreibt den Unterschied der Wärmekapazität zwischen Probe und Referenz und bewirkt die Auslenkung der Basislinie am Anfang der Messung.

Der zweite Term ist die Steilheit der DSC-Kurve. C_p/K wird als Zeitkonstante τ bezeichnet.

Der letzte Term ist der Wärmestrom, der durch eine Reaktion oder Umwandlung in der Probe entsteht.

Wenn $\dot{q} = 0$, dann ergibt sich folgende Lösung:

$$(\Delta T)_t = (\Delta T)_{t=0}^{\max} e^{-t/\tau}$$

Mit den beiden Gleichungen erhält man folgendes Diagramm:

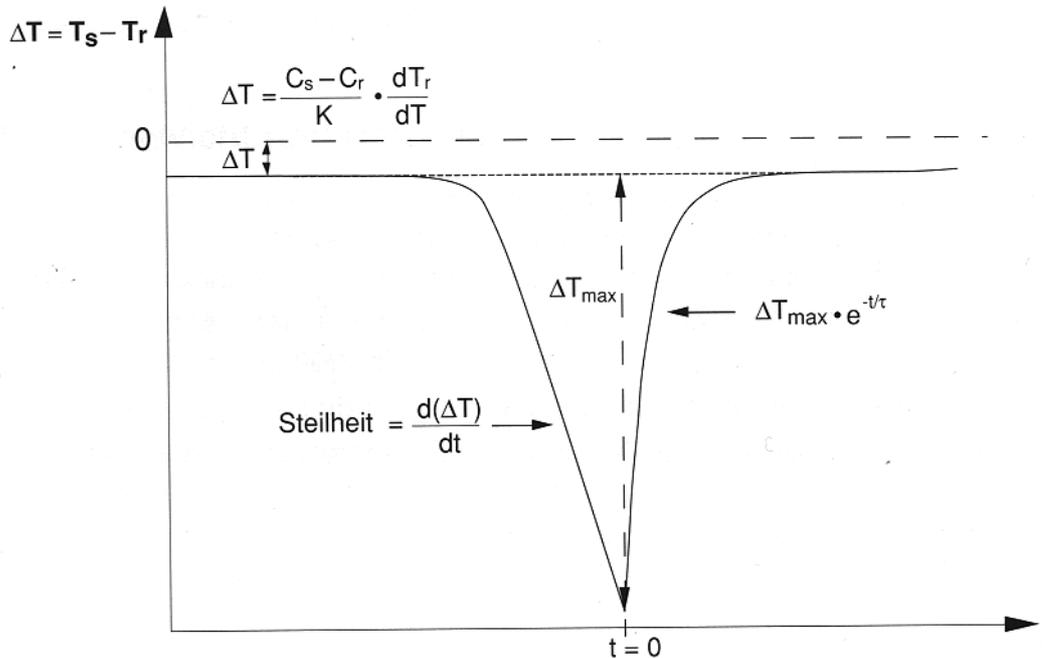


Abbildung 2 Verlauf der Temperaturdifferenz (aus [2])

Ein kleiner K-Wert erzielt eine hohe Empfindlichkeit, aber hat den Nachteil der geringen Auflösung, so dass in der Praxis die Geräte einen hohen K-Wert besitzen.

Für das Verhalten eines DSC findet man folgende Regeln [3]:

Schmelzen

Probenmasse	Heizrate	Temperaturlage	Peakbreite	Auflösung
groß		höher	breiter	schlecht
klein		niedriger	schmäler	gut
	schnell	höher	breiter	schlecht
	langsamer	niedriger	schmäler	gut

Einführung in DSC/MDSC /DDSC

Glasübergang

Probenmasse	Heizrate	Temperaturlage	Stufenhöhe	Auflösung	
groß		höher	groß	schlecht	
klein		niedriger	klein	gut	
		schnell	höher	groß	schlecht
		langsamer	niedriger	klein	gut

Ein konventionelles DSC kann nach [4] die Glastemperatur zweier Polymere nicht mehr auflösen, wenn diese einen Abstand kleiner als 15°C haben. Auch Konzentrationen kleiner als 10% können nur noch schwierig nachgewiesen werden. Bei einem MDSC erniedrigen sich die Grenzen zu einer Temperaturdifferenz von ca. 10°C und Konzentrationen von ca. 7%.

1.2. Leistungskompensiertes DSC

Bei diesem Aufbau hat man separate Öfen für die Referenz- bzw. Probenseite. Es wird versucht die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und der Referenz auf Null Kelvin zu bringen. Dies erreicht man durch Änderung der Heizleistung. Für diesen Aufbau kann man auch eine Gleichung für den Wärmestrom aufstellen.

$$\Delta \dot{Q}_e = \dot{Q}_{e,r} - \dot{Q}_{e,s} = (C_s - C_r) \frac{dT_r}{dt} - \frac{C_s}{K} \cdot \frac{d(\Delta \dot{Q}_e)}{dt} + \dot{q}^3$$

Der erste Term ist die Auslenkung der Basislinie bei Messbeginn. Der zweite ist die Steilheit der Kurve, die während einer Umwandlung nicht gleich null ist. C_s/K ist die sogenannte Zeitkonstante τ .

Der letzte Term \dot{q} ist die Reaktions- oder Umwandlungswärme.

1.3. Anwendungsbereiche

- Charakterisierung von thermodynamischen Phasenübergängen wie z. B. Schmelzen, Kristallisation, Glasübergang
- Bestimmung thermischer Materialparameter wie spez. Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit
- Chemische Reaktionen wie z. B. Dehydrierung, Zersetzung, Vernetzung, Oxidationen

1.4. C_p -Messungen

In diesem Abschnitt wird kurz die Grundlage der C_p -Bestimmung mit einem Standard-DSC beschrieben, da dies im folgenden wichtig ist.

Die Wärmekapazität C_p erhält man durch folgende Gleichung:

³ vgl. [2] S.54

Einführung in DSC/MDSC /DDSC

$$C_p = K \cdot \frac{\Delta y}{\left(\frac{dT}{dt}\right)} = K \cdot \frac{\Delta y}{\beta}$$

$$= K \cdot \frac{\Phi_{Probe} - \Phi_{Leer}}{\beta}$$

K ist eine Kalibrationskonstante, $dT/dt=\beta$ ist die Heizrate, Φ_{Probe} ist der Wärmefluss der Probe und Φ_{Leer} ist der Wärmefluss ohne Probe. Δy entnimmt man aus der folgenden Abbildung 3.

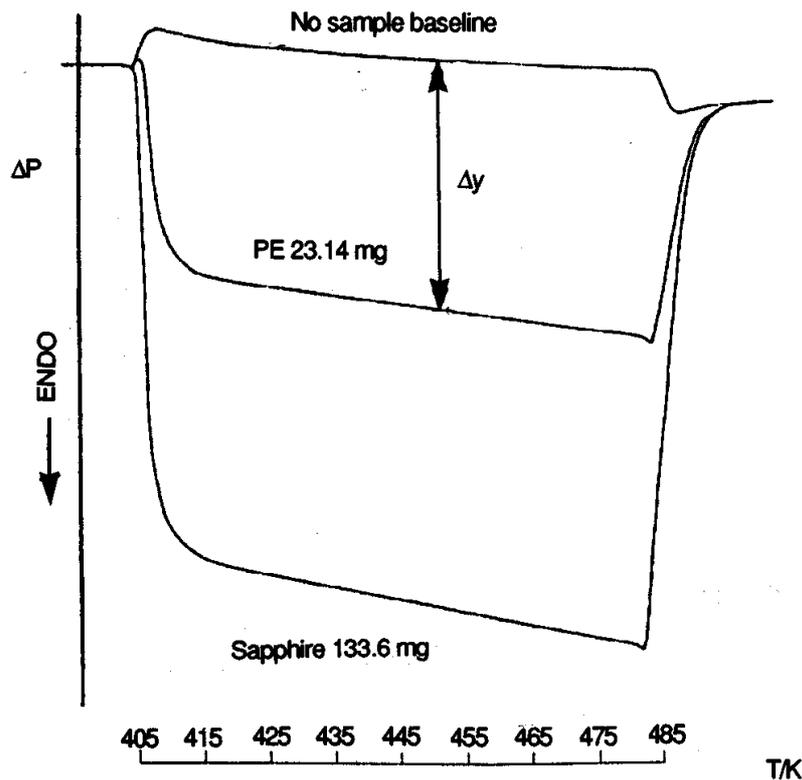


Abbildung 3 Bestimmung der Wärmekapazität (aus [6])

Die spezifische Wärmekapazität erhält man durch Division von C_p mit der Probenmasse. Die Kalibrationskonstante erhält man durch eine Kalibrationsmessung, die z. B. mit Saphir durchgeführt werden kann.

1.5. MDSC/DDSC

Der Versuchsaufbau eines MDSC/DDSC ist identisch mit dem eines DSC. Der Unterschied besteht im Temperaturprogramm. Das DSC-Programm ist meist linear, während das MDSC-Programm eine Überlagerung aus einem linearem und einem sinusförmigem Temperaturverlauf ist.

$$T(t) = T_0 + \beta_0 t + T_a \sin \omega_0 t$$

T_0 ist die Starttemperatur, β_0 die unterliegende Heizrate und T_a bzw. ω_0 ist die Temperaturamplitude bzw. die Kreisfrequenz ($\omega_0=2\pi/t_p$, t_p =Periodendauer). Die Anwendungsmöglichkeiten von dieser Methode ist z. B. in [26] beschrieben. Bei einem DDSC wird eine Modulation des Temperaturverlaufes

Einführung in DSC/MDSC /DDSC

durch eine Sägezahnfunktion bzw. durch eine Stufenfunktion erreicht. Mit Hilfe einer Fouriertransformation ermittelt man die erste harmonische Schwingung, daher treffen alle folgenden Überlegungen auch auf diese Methode zu. Eine kurze Beschreibung der DDSC-Moden ist weiter unten zu finden.

Das Problem bei dieser Methode ist die theoretische Beschreibung des Wärmeflusses in die Probe. Es gibt zur Zeit zwei verschiedene Ansätze, die den Wärmefluss in die Probe beschreiben. Der eine Ansatz wurde von Reading und seinen Mitarbeitern aufgestellt [5]. Der zweite Ansatz wurde von Schawe entwickelt [7]. Eine Zusammenstellung und Vergleich der beiden Ansätze sind in [8] zu finden. Im folgenden werden nur die Ergebnisse der beiden Ansätze diskutiert.

1.5.1. Ansatz von Reading

Reading fügt einfach eine Funktion $f(t,T)$ ein, die die kinetische Komponente des Wärmeflusses ϕ beschreibt.

$$\phi = c_p \frac{dT}{dt} + f(t,T)$$

Es wird angenommen, dass diese Funktion linear von der Temperatur abhängt.

$$f(t,T) = a_f(t)T + b_f(t)$$

Bei diesem Ansatz erhält man als Ergebnis für den Wärmefluss in die Probe folgenden Ausdruck:

$$\Phi(T(t)) = \Phi_{dc}(T(t)) + \Phi_a(T(t)) \cos(\omega_0 t - \varphi)$$

wobei

$$\Phi_a = T_a \sqrt{C_p^2 \omega_0^2 + a_f^2}$$

Φ_{dc} ist hier der unterliegende Wärmefluss, welcher mit dem Wärmefluss eines DSCs gleichgesetzt werden kann. Φ_a ist die Wärmeflussamplitude. φ ist die Phasenverschiebung zwischen Wärmefluss und Temperaturverlauf. C_p ist die Wärmekapazität der Probe.

Möchte man aus dem Messsignal Φ_a die Wärmekapazität der Probe bestimmen, so müsste man auch a_f kennen. Ist $a_f=0$, d. h. ist die Funktion f unabhängig von der Temperatur (kein kinetischer Prozess), dann kann man die Wärmekapazität nach folgender Gleichung berechnen:

$$C_p = \frac{\Phi_a}{T_a \omega_0}$$

Die spezifische Wärmekapazität c_p erhält man durch Division der Probenmasse.

1.5.2. Ansatz von Schawe

Der Ansatz von Schawe basiert auf der linearen Systemtheorie. Schawe erhält folgenden Ausdruck für den Wärmefluss:

$$\Phi(T(t)) = C_\beta(T) \beta_0 + \omega_0 T_a |C(T, \omega_0)| \cos(\omega_0 t - \varphi)$$

Einführung in DSC/MDSC /DDSC

C_β ist die Wärmekapazität, die sich aus dem unterliegenden Wärmefluss ϕ_c ergibt. $C(T, \omega_0)$ ist die komplexe Wärmekapazität. Bei bestimmten Voraussetzungen (vgl. [8]) kann folgende Näherung gemacht werden.

$$C_\beta(T) \approx |C(T, \omega_\beta)|$$

Der Absolutbetrag der komplexen Wärmekapazität ist somit

$$|C(T, \omega_0)| = \frac{\Phi_a(T, \omega_0)}{T_a \omega_0}$$

Die Wärmekapazität, die man aus der Methode nach Reading erhält ($a_f=0$), ist also identisch mit dem Absolutbetrag der komplexen Wärmekapazität, die man nach der Methode nach Schawe erhält.

$$|C| = \sqrt{C''^2 + C'^2}$$

Das Problem dieser Methode besteht in Interpretation der einzelnen Teile, insbesondere des Imaginärteils. In [9] ist eine Zusammenstellung zu finden, die verschiedene Interpretationen des Imaginärteils auflistet. Es wird in [9] auch empfohlen, dass man auf die Verwendung der komplexen Wärmekapazität verzichten sollte.

1.5.3. Asymmetrie

Die vorgestellten Methoden zur Auswertung der Daten haben gemeinsam, dass sie von einem völlig symmetrischen Messkopf ausgehen, der natürlich in der Praxis nie realisiert vorliegt. Die Asymmetrie wird durch eine Leermessung korrigiert. Die Korrektur erfolgt über folgende Beziehung:

$$c_p = K \frac{\Phi_a^{\text{Probe}} \pm \Phi_a^{\text{Leer}}}{\omega_0 T_a m_{\text{Probe}}}$$

ϕ_a^{Probe} ist die Wärmeflussamplitude der Probe, ϕ_a^{Leer} ist die Wärmeflussamplitude der Leermessung und m_{Probe} ist die Probenmasse. K ist ein Kalibrierungsfaktor. Um eine eindeutige Asymmetrie zu erhalten (die Asymmetrie ist auch abhängig von den Messparametern) wird meistens eine künstliche Asymmetrie eingebracht mittels eines Aluminiumstückchens. Liegt die Asymmetrie auf der Probenseite wird subtrahiert ansonsten addiert. Die Problematik, die bei dieser Methode in der Praxis entsteht, ist weiter unten beschrieben.

Durch die notwendige Bestimmung der Asymmetrie geht auch der Vorteil der MDSC verloren, die darin bestehen würden, dass man nur eine Messung bräuchte und nicht, wie bei DSC, zwei. Ob man für jede Messung eine Leermessung benötigt oder nicht, wird in einem späteren Kapitel behandelt (s. S. 19).

1.5.4. Probenvorbereitung

Bei der Probenvorbereitung für eine MDSC/DDSC-Messung ist eine große Sorgfalt zu beachten, da die Messergebnisse sich stark ändern bei den kleinsten Unstimmigkeiten. Dies musste ich bei meinen Messungen selbst erfahren, daher wird in diesem Abschnitt die Probenvorbereitung genau beschrieben.

Einführung in DSC/MDSC /DDSC

Die Probe sollte eine möglichst große Kontaktfläche zum Boden des Pfännchen haben, also am besten den ganzen Boden bedecken. Gepresste Platten, aus denen die Probe herausgestanzt werden kann, sind aus diesem Grund bevorzugt zu verwenden. Andere Probenformen sind entsprechend zu schneiden, wobei auf eine glatte Auflagefläche zu achten ist, damit sie verwendet werden können (eventuell glatt schleifen).

Die Wärmeflussamplitude ändert sich empfindlich mit der Position des Probenkörpers im Pfännchen. Schon das Abnehmen und wieder Aufsetzen der Probe kann das Messsignal bedeutend verändern, so dass man ein Kontaktmittel zwischen Probe und Pfännchen bringen muss um überhaupt einen tolerierbaren Fehler zu erhalten. Durch das Kontaktmittel (z. B. Silikonöl) bringt man natürlich einen weiteren Stoff ein. Dieser wird mitgemessen und muss durch geeignete Leermessungen herauskorrigiert werden. Die Menge des Kontaktmittels sollte auf das notwendigste begrenzt sein, damit das Messsignal nicht zu stark durch das Kontaktmittel bestimmt wird. Auf die Eigenschaften des Kontaktmittels muss natürlich Rücksicht genommen, damit im gewählten Messbereich keine chemischen oder physikalischen Prozesse die Messung stören (vgl. Anhang Silikonöl).

Bei den Messungen mit dem MDSC wurden folgende Probenparameter gewählt:

- Masse Alu-Pfännchen (inkl. Deckel) ca. 25,70mg(\pm 0,03mg)
- Masse Probe ca. 10mg(\pm 0,5mg) (die Dicke darf nicht zu groß sein, da sonst die Annahme nicht mehr gilt, dass in der Probe kein Temperaturgradient auftritt)
- Masse Kontaktmittel, hier Silikonöl, max. 2mg, je weniger desto besser

Bei den Messungen mit dem DDSC wurden folgende Probenparameter gewählt:

- Masse Alu-Pfännchen (inkl. Deckel) ca. 25,70mg(\pm 0,03mg)
- Masse Probe ca. 2-5mg(\pm 0,5mg) (die Dicke darf nicht zu groß sein, da sonst die Annahme die Annahme nicht mehr gilt, dass in der Probe kein Temperaturgradient auftritt)

Im folgenden sind Abbildungen zu finden, die zeigen wie ein präparierter Probenriegel bei den Messungen üblicherweise aussah (in diesen Tiegel war kein Öl).

Einführung in DSC/MDSC /DDSC



Abbildung 4 Leerpfännchen (oben)



Abbildung 5 Leerpfännchen (unten)



Abbildung 6 Probenpfännchen (oben)



Abbildung 7 Probenpfännchen (unten)

Bemerkung: In manchen Publikationen wird Silikonöl auch direkt auf den Messkopf gebracht. Dies sollte aber nur von einer erfahrenen Person gemacht werden, da durch eine nicht sachgemäße Entfernung des Öls vom Messkopf dieser zerstört werden kann. Man sollte außerdem bedenken, dass der Messkopf nach dieser Prozedur teilweise oder ganz neu kalibriert werden muss. Nach meinen Erfahrungen zeigte sich auch keine Verbesserung der Signale, so dass diese Prozedur nicht zu empfehlen ist.

1.5.5. Spezifische Wärmekapazität (MDSC)

An einem MDSC müssen wie bei einem DSC folgende Kalibrierungen durchgeführt werden. Die Basislinien-Kalibrierung, Temperatur-Kalibrierung und Wärmefluss-Kalibrierung. Zusätzlich muss für c_p -Messungen eine Wärmekapazitäts-Kalibrierung gemacht werden an. Bei der letzten Kalibrierung sind große Probleme aufgetreten, siehe dazu den obigen Abschnitt Probenvorbereitung.

Die Kalibrierung erfolgt mit Hilfe einer Saphirprobe (Masse Saphir $m_{\text{Saphir}} \approx 26,81 \text{ mg}$), die zwischen Probenmaterial und Pfännchen hatte. Den Kalibrierungsfaktor K erhält man durch

Einführung in DSC/MDSC /DDSC

$$K = \frac{c_p^{lit}}{c_p^{exp}}$$

c_p^{lit} ist der Literaturwert der spez. Wärme von Saphir (s. [16]). c_p^{exp} ist die gemessene spez. Wärme mit $K=1$. Die Kalibrierung wurde mit einer Polystyrol-Probe (PS 168 N) überprüft, die Silikonöl zwischen Probenmaterial und Pfännchen hatte. Die Literaturwerte der molaren Wärmekapazität für Polystyrol kann man unter [17] finden. Im Anhang sind einige Werte angegeben für Polystyrol und Saphir.

Der Korrekturfaktor lag bei $1,07 \pm 5\%$. Die Genauigkeit der c_p -Messungen lag bei ca. 7,5%. Bei späteren Messungen, die Rahmen der Untersuchungen zur Wärmeleitfähigkeit (s. S. 27) stattfanden, konnten diese Werte nicht mehr bestätigt werden (jetzt lag die Genauigkeit bei 15% für c_p -Messungen), wobei zwischen diesen beiden Messungen eine Messkopfreinigung stattfand (s. oben Bemerkung), die den Messkopf stark belastet hatte.

1.5.6. Bestimmung der Asymmetrie (MDSC)

Die Asymmetrie eines MDSCs kann man verändern in dem man in das Proben- oder Referenzpfännchen zusätzlich Aluminium bringt. Bei den hier durchgeführten Messungen wurde 5mg oder 0mg Aluminium als künstliche Asymmetrie verwendet. Es wurde einmal mit 5mg Asymmetrie auf Probenseite und einmal auf der Referenzseite gemessen. Die scheinbare Wärmekapazität wird gegen die Asymmetrie aufgetragen mit folgender Definition:

$$\Delta m = m_{\text{Probe}} - m_{\text{Referenz}}$$

Δm ist die künstliche Asymmetrie. m_{Probe} ist die Masse auf der Probenseite und m_{Referenz} ist die Masse auf der Referenzseite. Man erhält damit folgendes Diagramm.

Einführung in DSC/MDSC /DDSC

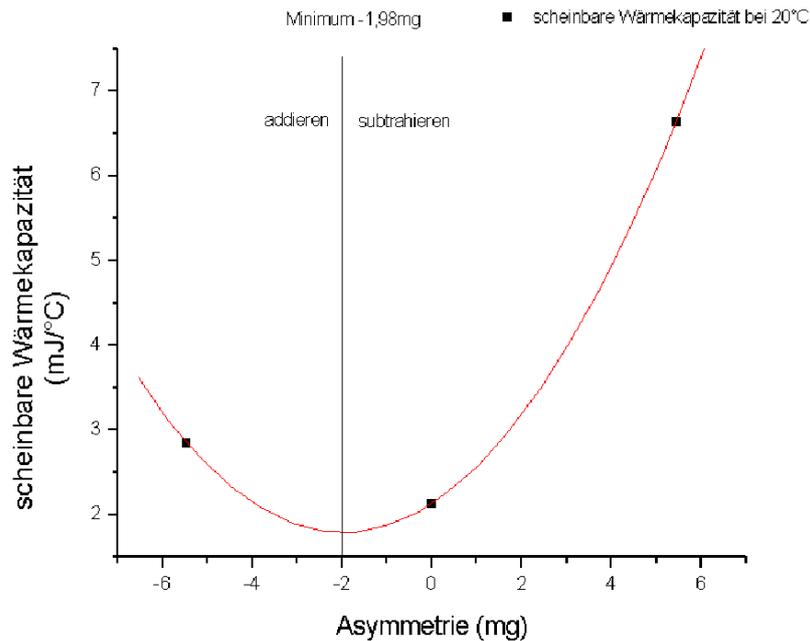


Abbildung 8 C gegen Δm

Ist die Asymmetrie rechts vom Minimum so subtrahiert man die Leermessung, ist sie dagegen links vom Minimum so wird addiert. Bei den nachfolgenden Messungen wurde als Asymmetrie 0mg gewählt. Liegt die intrinsische Geräteasymmetrie nahe bei 0mg so muss man eine künstliche Asymmetrie einbringen, da die Asymmetrie temperaturabhängig ist. Die Asymmetrie ist auch abhängig von den gewählten Parametern, wie z. B. Periode und Amplitude (vgl. [18]).

Es traten Probleme auf, wenn mit einer Asymmetrie ungleich 0mg gearbeitet wurde. Das Signal war in diesem Fall nur reproduzierbar, wenn zwischen den Messungen die Probe noch nicht bewegt wurde, dieses Verhalten ist in der Praxis nicht brauchbar. Der Wärmekontakt zwischen Tiegel und Messkopf bzw. Tiegel und Probe scheint hier eine bedeutende Rolle zu spielen.

1.5.7. DDSC

Bei einem DDSC wird statt einer sinusförmigen Modulation eine Modulation mit Hilfe eines Sägezahns verwirklicht. Dafür stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung, einmal wird eine Stufenfunktion verwendet (mit dieser hat man nur Heizraten $\beta > 0^\circ\text{C}/\text{min}$ oder $< 0^\circ\text{C}/\text{min}$) und einmal eine Sägezahnfunktion, wobei die beiden Flanken unterschiedliche Steigungen haben können (mit dieser Funktion auch eine unterliegende Heizrate von $0^\circ\text{C}/\text{min}$ erzeugen).

Sägezahnfunktion

Bei der Sägezahnfunktion gibt es fünf Parameter für die Einstellung. Die Starttemperatur T1, die Peaktemperatur T2, die Endtemperatur T3 für einen Zyklus, die Heizrate HR1 und die Anzahl der Zyklen (vgl. Abbildung 9).

Einführung in DSC/MDSC /DDSC

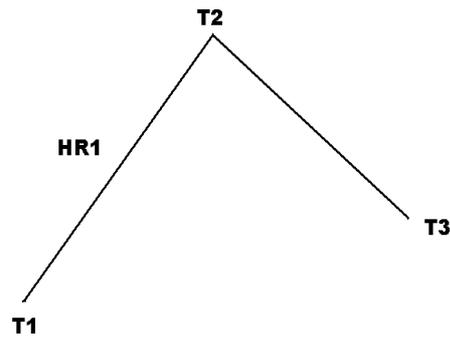


Abbildung 9 Ein Zyklus der Sägezahnfunktion

Um aus der gewünschten Periodendauer T_p , Amplitude T_a und unterliegender Heizrate β_0 die Parameter zu bestimmen, gelten folgende Formeln:

$$T3 = \beta_0 \cdot T_p + T1$$
$$T2 = \frac{T1 + T3}{2} + 2T_a$$
$$HR1 = \frac{2(T2 - T1)}{T_p}$$

Durch T1 und die Anzahl der Zyklen wird der gewünschte Temperaturbereich eingestellt. In diesem Modus sind quasiisotherme Messungen möglich.

Stufenfunktion

Bei der Stufenfunktion gibt es vier einstellbare Parameter. Die Starttemperatur T_i , die Endtemperatur T_e für einen Zyklus und die Zeitdauer der Isotherme t_{iso} (entspricht der halben Periodendauer) vgl. Abbildung 10.

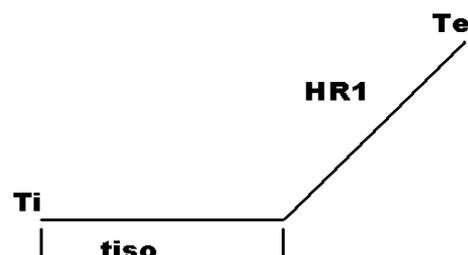


Abbildung 10 Ein Zyklus der Stufenfunktion

Um aus der gewünschten Periodendauer T_p , Amplitude T_a und unterliegender Heizrate β_0 die Parameter zu bestimmen, gelten folgenden Formeln:

Einführung in DSC/MDSC /DDSC

$$tiso = \frac{T_p}{2}$$

$$Te = Ti + 4T_a$$

$$HR1 = \frac{Te - Ti}{tiso} = 2\beta_0 = \frac{8T_a}{T_p}$$

Wie man sieht ist hier T_a und T_p über β_0 gekoppelt, so dass man diese nicht unabhängig einstellen kann. Über T_i und die Anzahl der Zyklen wird der Temperaturbereich festgelegt.

1.5.8. Erfahrungen mit der DDSC

Das DSC 7 mit der Steuersoftware Pyris von der Firma Perkin-Elmer erlaubt DDSC-Messungen. Es werden hier die Erfahrungen mit diesem Gerät im DDSC-Modus dargestellt.

Die empfohlene Probenmenge bei solchen Messungen liegt in einem Bereich von 2-5mg. Des weiteren wird empfohlen möglichst kleine Amplituden zu benutzen um möglichst gute Signale zu erhalten. Man braucht, wie bei der DSC, eine Leermessung, damit die Signalschwankungen, die durch die Umschaltungen auftreten, berücksichtigt werden können. Die Leermessung muss hier automatisch abgezogen werden, da sonst keine nachträgliche automatische Bearbeitung der Daten möglich ist. Der Vorteil gegenüber einem MDSC besteht hier in der Bauweise des Gerätes, das leistungskompensiert arbeitet und daher keine Asymmetrie zeigt.

Sägezahnfunktion

In diesem Modus muss bei diesem Gerät eine Abkühlphase vorhanden sein d. h. $T_2 > T_3$, da sonst keine korrekte Datenaufnahme erfolgt. Diese Einschränkung ist Software spezifisch.

Die Ergebnisse mit dieser Funktion sind schwer zu reproduzieren, da die Leermessung nicht immer in der Lage ist die Signalschwankungen (Peaks) vollständig zu kompensieren. Durch eine unvollständige Kompensation wird die Wärmeflussamplitude verfälscht, so dass dann natürlich keine reproduzierbaren c_p -Werte errechnet werden können mit deren Hilfe ein Korrekturfaktor bestimmt werden könnte (vgl. Abbildung 11 (Probe: PS 144 C)). Die spezifische Wärme (hier auch komplex c_p genannt) ist zu groß für eine Polystyrol-Probe.

Einführung in DSC/MDSC /DDSC

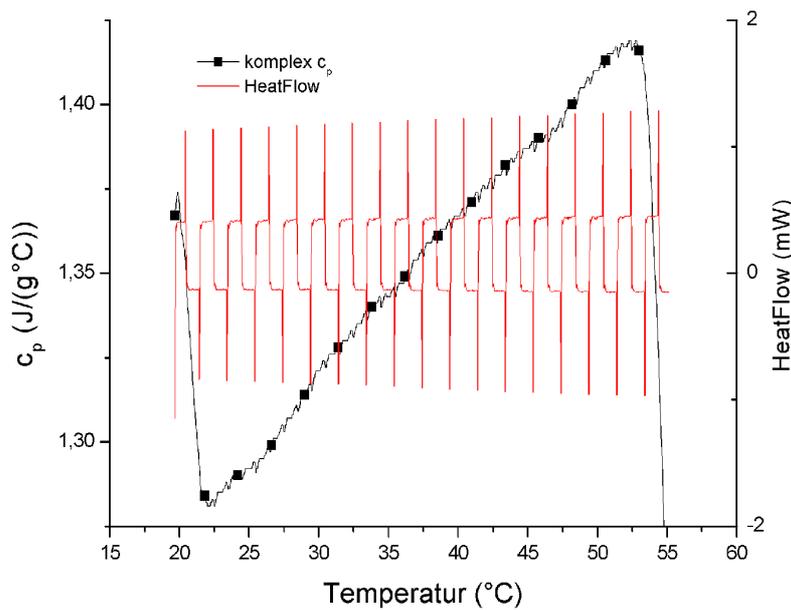


Abbildung 11 Beispiel für nicht ausreichend korrigierten Wärmefluss (HeatFlow)

Werden die Signalschwankungen durch die Leermessung vollständig beseitigt (reines Rechtecksignal) so erhält man c_p -Werte, die um den Literaturwert schwanken, so dass man keinen vernünftigen Korrekturfaktor berechnen kann. Das große Problem besteht darin eine Messung zu machen, die keine Signalschwankungen erhält, dies ist bei den meisten Fällen nicht der Fall. Als eine mögliche Ursache für die nicht ausreichende Korrektur wird eine unterschiedliche Punktzahl in der Leer- bzw. Probenmessung vermutet (in Stichproben konnte ein Zusammenhang nachgewiesen werden).

Es gibt anscheinend auch kleine Fehler in der Software, die manche eingestellte Parameter nicht akzeptiert und diese dann einfach verändert (z. B. $T_1=20^\circ\text{C}$, $T_2=22,333^\circ\text{C}$, $T_3=20,667^\circ\text{C}$, $HR1=3,5^\circ\text{C}/\text{min}$ entspricht $T_a=1^\circ\text{C}$, $T_p=80\text{s}$, $\beta_0=0,5^\circ\text{C}/\text{min}$).

Stufenfunktion

Es gibt in diesem Modus dieselben Probleme wie im Sägezahnmodus. Die Signalschwankungen werden nicht durch die Leermessungen kompensiert. Es scheint aber so zu sein, dass wenn die Signalschwankungen vollständig beseitigt werden, ein Rechtecksignal entsteht, dass gut für die Auswertung geeignet ist (vgl. Abbildung 12, Probe: PS 168 N).

Einführung in DSC/MDSC /DDSC

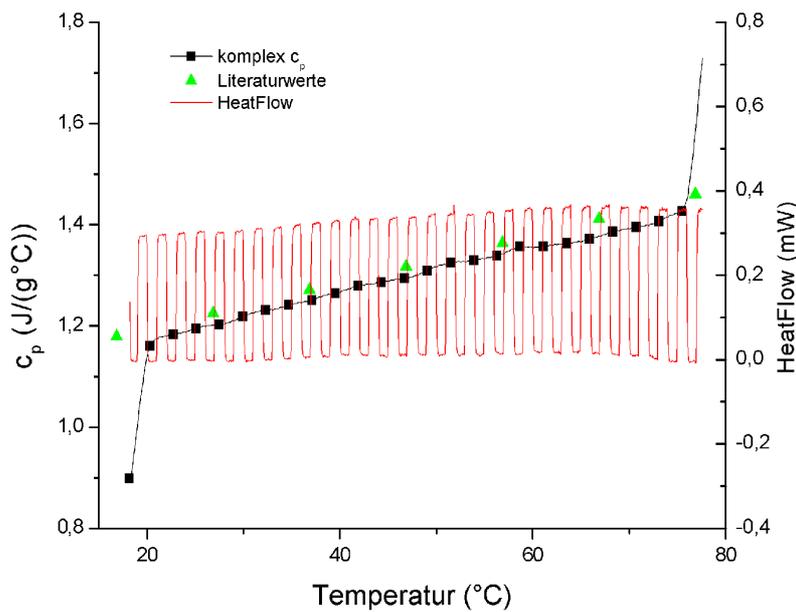


Abbildung 12 Ein schönes aber seltenes Ergebnis bei einer DDSC-Messung

1.5.9. Erfahrungen mit MDSC

Messungen ohne künstliche Asymmetrie und ohne Silikonöl

Bei diesen Messungen war das Signal der Leermessung zeitlich sehr stabil, so dass man sagen kann, daß eine Leermessung reicht, solange die Referenz danach nicht mehr bewegt wird. Das Messsignal der Probe streute stark, so dass man c_p -Messungen mit einer Genauigkeit von ur ca. 15% durchführen kann.

Messungen mit künstlicher Asymmetrie und ohne Silikonöl

Bei diesen Messungen streute die Wärmeflussamplitude (HeatFlowAmplitude) um gut 20%, so dass man im Endeffekt mit einer Genauigkeit von ca. 30% rechnen kann für eine c_p -Messung. Für die Leermessung gilt dasselbe wie oben.

Messungen ohne künstlicher Asymmetrie und mit Silikonöl

Hier konnten die c_p -Werte mit einer Genauigkeit von ca. 7,5% gemessen werden. Hier entsteht aber ein Problem mit dem Silikonöl, das langsam verdampft, so dass man eigentlich für jede Messung neue Proben- und Leerpfännchen verwenden sollte. Außerdem wird der Messbereich durch das Silikonöl stark eingeschränkt. Bei späteren Messungen wurde eine Genauigkeit von 15% gefunden, so dass die 7,5% bezweifelt werden können (näheres s. 13).

Zusammenfassung

Das für die Messungen im Rahmen des Praktikums eingesetzte MDSC-Gerät ist nicht geeignet für quantitative c_p -Messungen. Dieses Handicap wird sich bei der Wärmeleitfähigkeitsmessungen deutlich zeigen. Der Kalibrierungsfaktor lässt sich praktisch nicht bestimmen, da dieser mit einem zu großen

Einführung in DSC/MDSC /DDSC

Fehler behaftet ist. Die genaue Ursache dafür konnte nicht ermittelt werden. Die Vorteile der MDSC zur Bestimmung quantitative c_p -Werte, die in vielen Literaturstellen gepriesen werden,, konnten hier nicht bestätigt werden. Im folgenden Bild wird das Problem näher erläutert. Es wurden zwei identische Messungen (identische Probe und identische Messparameter) gemacht, so dass man eigentlich denselben Kurvenverlauf erwarten sollte. Man sieht aber deutlich, dass die Lissajous-Figuren (quasiisotherme Messungen von PS 168 N bei 20°C und 40°C) unterschiedlich groß sind und somit auch ihre Wärmeflussamplituden unterschiedlich groß sind. Die Abweichungen liegen bei ca. 12%. Die zugehörigen Leermessungen waren praktisch identisch hinsichtlich der Wärmeflussamplitude s. Abbildung 14).

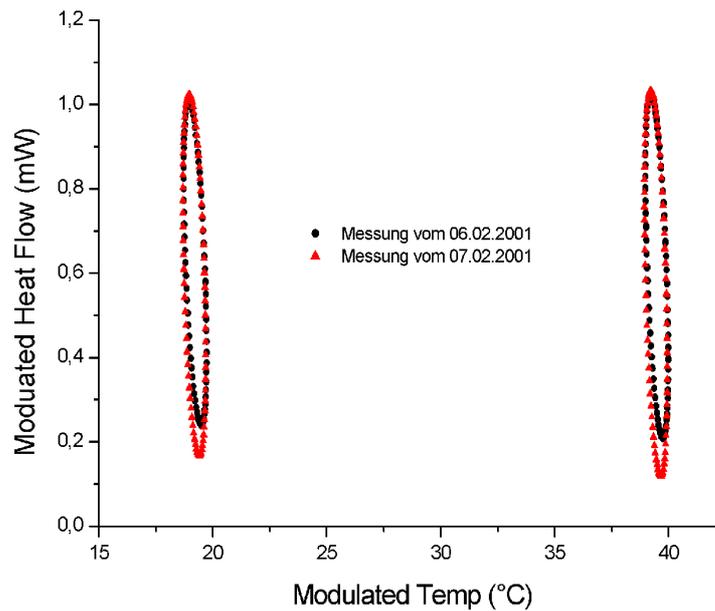


Abbildung 13 Zwei identische Messungen im Vergleich (Probe: PS 168 N)

Einführung in DSC/MDSC /DDSC

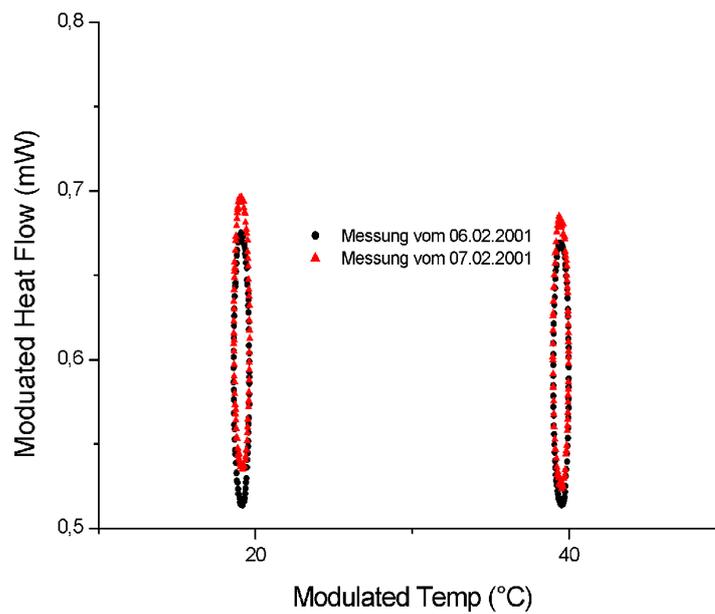


Abbildung 14 Leermessungen

Die gemachten Erfahrungen zeigen eigentlich mehr Nachteile auf, insbesondere die langen Messzeiten (bei einer DSC-Messung benötigt man für Leer- und Probenmessung ungefähr eine Stunde (Temperaturbereich 200°C), bei einer MDSC-Messung braucht man über 3 Stunden). Ein wirklicher Vorteil der MDSC ist die Trennung in einen kinetischen und nichtkinetischen Anteil. So lassen sich z. B. Glasübergänge von überlagerten Relaxationsprozessen separieren. Nahebeieinanderliegende Glasübergänge lassen sich mit der MDSC besser trennen als mit der DSC. Es wurde im Praktikum nicht versucht Messungen mit Helium als Spülgas anstatt Stickstoff oder Gold als Pfännchenmaterial anstatt Aluminium zu verwenden. Der Vorteil von Helium ist die höhere Wärmeleitfähigkeit und der von Gold ist das Fehlen einer Oxidschicht, die beim Aluminium vorhanden ist. Bei den Leermessungen konnte allerdings kein großer Einfluss der Oxidschicht festgestellt werden, da alle Leermessungen nur sehr wenig streuten und so einen recht kleinen Fehler hatten.

2. Mischbarkeitsbestimmung von Polymeren

2.1. Thermodynamischer Hintergrund

Eine Einführung in die Polymerphysik ist in [20] zu finden. Der Inhalt des Abschnittes bezieht sich vollständig auf [20].

Möchte man zwei Polymere A und B mischen, die eine Monomerenzahl N_A und N_B haben und einen Volumenanteil ϕ_A und ϕ_B besitzen, so ist die Freie Mischungsenergie (folgt aus der Flory-Hugins-Theorie) gegeben durch

$$F_m \propto f_m, \text{ bei konstanter Temperatur}$$
$$f_m = \frac{1}{N_A} \phi_A \ln \phi_A + \frac{1}{N_B} \phi_B \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B.$$

χ ist der Wechselwirkungsparameter. Der letzte Term beschreibt die Wechselwirkungsenergie. Da χ üblicherweise größer als Null ist, bewirkt der letzte Term eine Phasenseparation. Die ersten beiden Terme repräsentieren die Entropie des Mischens. Welche Bedingungen müssen nun erfüllt sein, damit man eine gleichförmige Mischung von zwei Polymeren erhält?

Wenn man annimmt, dass die Monomerenzahl der beiden Polymere gleich ist und einen Wert N hat und der Volumenanteil der beiden Polymere in der Mischung durch $\phi_A = \phi$ und $\phi_B = 1 - \phi$ gegeben ist, so wird die obige Gleichung zu

$$f_m = \frac{1}{N} [\phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi)] + \chi \phi(1 - \phi),$$

Diese Funktion ist symmetrisch um $\phi = 1/2$. Besitzt die Funktion nun Minima, so ist die Verbindungslinie auch eine gemeinsame Tangente von der Kurve bei diesen Punkten. Die Koexistenzkurve im Phasendiagramm wird durch die Lage der Minima bestimmt. Die Position der Minimas ist gegeben durch

$$\frac{\partial f_m}{\partial \phi} = 0$$
$$\frac{1}{1 - 2\phi} \ln \frac{\phi}{1 - \phi} = -N\chi.$$

Für den Fall $N\chi \gg 1$ ergibt sich folgende Lösung:

$$\phi = \exp(-N\chi) \quad 1 - \phi = 1 - \exp(-N\chi)$$

Es gibt daher zwei Phasen, die fast nur aus reinem Polymer A oder Polymer B bestehen (eine Phasenseparation findet statt). Den kritischen Punkt (ϕ_c, χ_c) ab dem dies passiert findet man durch Lösen der folgenden Gleichungen:

Mischbarkeitsbestimmung von Polymeren

$$\frac{\partial^2 f_m}{\partial \phi^2} = \frac{\partial^3 f_m}{\partial \phi^3} = 0$$

$$\Rightarrow \phi_c = \frac{1}{2}, \quad \chi_c = \frac{2}{N}$$

Möchte man also zwei Polymere mischen, so muss der Wechselwirkungskoeffizient $\chi < 2/N$ sein, was bedeutet, dass die Wechselwirkungsenergie der Ordnung $1/N$ entspricht. Diese Bedingung erfüllen nur wenige Polymere, so dass es normalerweise nicht möglich ist Polymere zu mischen.

Für den Fall das $N_A \neq N_B$ erhält man als kritischen Punkt:

$$\phi_{Ac} = \left(1 + \sqrt{\frac{N_A}{N_B}}\right)^{-1}, \quad \chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right)^2$$

χ_c wird hauptsächlich durch das Molekulargewicht des kleineren Moleküls bestimmt und ϕ_{Ac} verschiebt sich in Richtung der Komponente mit dem kleinerem Molekulargewicht.

In den folgenden Abbildungen wird das hier gesagte verdeutlicht (für Polymerlösungen):

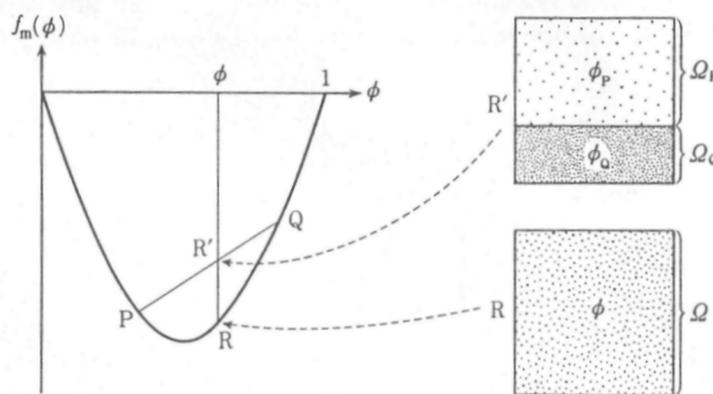


Abbildung 15 Freie Energie des Mischens im Fall keiner Phasenseparation (aus [20])

Im Punkt R gibt es eine einheitliche Phase mit dem Volumen Ω und im Punkt R' gibt es zwei Phasen mit der Konzentration ϕ_P , ϕ_Q und Volumina Ω_P , Ω_Q (vgl. Abbildung 15). Die freie Energie des phasenseparierten System würde den Punkt R' entsprechen. Im Fall des in Abbildung 15 gezeigten Phasendiagramm nimmt also die freie Energie immer zu bei einer Phasenseparation, deshalb tritt hier keine spontane Phasenseparation auf. Hat jedoch $f_m(\phi)$ zwei lokale Minima wie in Abbildung 16 gezeigt, so kann das System seine Energie minimieren, wenn eine Phasenseparation stattfindet.

Mischbarkeitsbestimmung von Polymeren

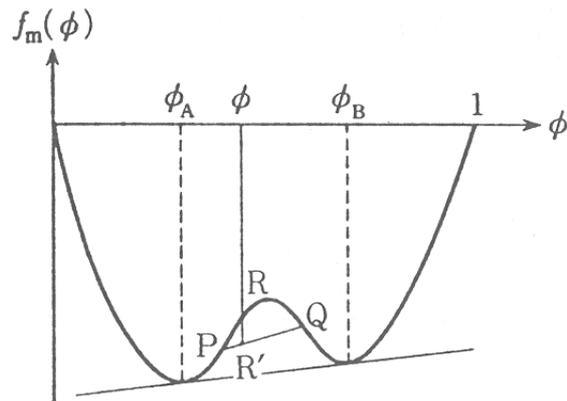


Abbildung 16 Freie Energie des Mischens im Fall einer Phasenseparation (aus [20])

Für Lösungen mit $\phi_A < \phi < \phi_B$ ist die Freie Energie am niedrigsten, wenn eine Phasenseparation stattfindet in zwei Phasen mit der Konzentration ϕ_A und ϕ_B (vgl. Abbildung 16).

2.2. Methode zur Mischbarkeitsbestimmung

Diese Methode wurde von D. J. Hourston [1] vorgeschlagen um die Mischbarkeit von Polymeren quantitativ zu erfassen.

Die Zwischenphase (Interphase) zwischen zwei Polymeren, die entweder teilweise mischbar oder unmischbar sind, ist eine Region begrenzter Dicke innerhalb der die Zusammensetzung von der einen Hauptphase hinzu der anderen sich kontinuierlich ändert. Diese Schnittstellenregion (interfacial region), die Zwischenphase genannt wird, wird durch Interdiffusion der zwei Phasen gebildet, dies wird durch den Gradienten des chem. Potentials verursacht. In einem unmischbaren System wird die Gleichgewichtsdicke der Schnittstelle bestimmt durch die Entropiezunahme, die gleich dem Enthalpieeffekt ist. Dies verursacht eine Dicke von typisch 1-20nm abhängig vom Grad der Kompatibilität.

Aus Messungen der spezifischen Wärme c_p soll der Gewichtsanteil der gemischten Phasen und der ungemischten Phasen bestimmt werden. Die c_p -Daten werden aus Differential Scanning Calorimetry (DSC) Messungen ermittelt. Die Auswertung der Daten kann auf verschiedene Weisen erfolgen, wobei alle denselben Hintergrund besitzen. In [10] wird eine ausführliche Methode zur Auswertung beschreiben. In [11] wird eine kürzere Methode vorgestellt, die hier dargestellt und verwendet wird.

Zwei Polymere, die eine unterschiedliche Glasübergangstemperatur T_g besitzen, werden gemischt. Mischen sich die beiden Polymere nicht so ergibt sich für die Änderung des spezifischen Wärme Δc_p :

$$\Delta c_p = \omega_1 \Delta c_{p1} + \omega_2 \Delta c_{p2}$$

ω_1 und ω_2 sind die Gewichtsanteile der einzelnen Polymere im Gemisch. Δc_{p1} und Δc_{p2} sind die Änderung der spez. Wärme am Glasübergang. Tritt eine Mischung auf so kann man dies durch

$$\Delta c_p = \omega_{b1} \Delta c_{p1} + \omega_{b2} \Delta c_{p2} + \delta c_p$$

Mischbarkeitsbestimmung von Polymeren

ausdrücken. ω_{b1} und ω_{b2} sind die Gewichtsanteile der ungemischten Polymere. Den Gewichtsanteil des ungemischten Polymers erhält man durch Vergleich der Änderung der spez. Wärme.

$$\omega_{b1} = \frac{\Delta c_{pg}}{\Delta c_{p1}}$$

Δc_{pg} ist die Änderung der spez. Wärme in der Mischung beim Glasübergang des Polymers 1 und Δc_{p1} ist die Änderung der spez. Wärme für das reine Polymer. Für das zweite Polymer gilt dies analog.

Die Werte für die Änderung der spez. Wärme können aus den Messungen bestimmt werden. Die erste Ableitung der spez. Wärme nach der Temperatur kann durch eine Summe von Gauss-Funktionen approximiert werden. Jede einzelne Gausskurve gibt den dc_p/dT -Verlauf einer Phase wieder.

$$G = \frac{\Delta c_p}{\omega_d \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2}} \exp\left(-2 \frac{(T - T_g)^2}{\omega_d^2}\right)$$

$$G_{gesamt} = \sum_i G_i(T, T_{gi}, \omega_{di}, \Delta c_{pi})$$

Die Fläche unter einem Gauss-Fit entspricht gerade der Änderung der spez. Wärme Δc_p . T_g ist die Glasübergangstemperatur. ω_d ist die Halbwertsbreite der Gausskurven.

Aus [12] wurden die Abbildung 17 und Abbildung 18 entnommen.

Findet zwischen den Polymeren ein Mischung statt, so erniedrigt Δc_p am Glasübergang, wie man es beim Schmelzeblend sieht (vgl. Abbildung 17). Bei der Ableitung dc_p/dT sieht man, dass die Peaks des Schmelzeblends niedriger sind als die Peaks der physikalischen Mischung. Die Werte zwischen den Peaks sind beim Schmelzeblend höher als bei der physikalischen Mischung.

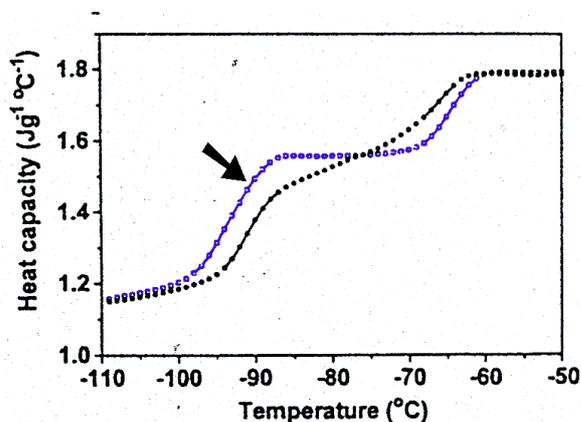


Abbildung 17 Wärmekapazität c_p gegen Temperatur für ein physikalisches Blend (Pfeil) und für ein Schmelzeblend

Mischbarkeitsbestimmung von Polymeren

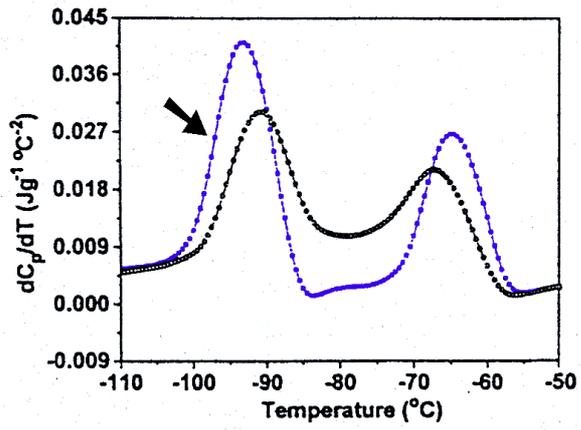


Abbildung 18 dC_p/dT für ein physikalisches Blend (Pfeil) und für ein Schmelzeblend

3. Wärmeleitfähigkeit

Mit Hilfe der MDSC kann man die Wärmeleitfähigkeit von isolierenden Materialien bestimmen ($0,1-1,5 \text{ W}^\circ\text{C}^{-1}\text{m}^{-1}$), dieser Bereich überdeckt Polymere, Keramiken und Gläser. Die Genauigkeit der Methode beträgt bis zu 7%. Die Methode wurde von Marcus und Blaine eingeführt [13] und ist als ASTM E 1952-98 [19] standardisiert. Das verwendete Modell ist eindimensional und es werden folgende Annahmen gemacht:

- der Probenkörper ist zylinderförmig
- der Boden der Probe folgt der angelegten Temperaturmodulation
- der Wärmefluss der gegenüberliegenden Seite ist Null
- es gibt keinen Wärmefluss durch die Seiten der Probe

Das Modell von Marcus und Blaine wird von manchen als zu einfach angesehen bzw. ein alternatives Verfahren für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit hergeleitet, wobei hier dann man nur eine Probe braucht, die bei zwei verschiedenen Frequenzen gemessen wird (näheres s. [14]).

Um die Wärmeleitfähigkeit zu messen braucht man zwei Proben. Eine dünne Probe (0,4mm) wird für die c_p -Messung gebraucht. Eine dicke Probe (3,5mm) wird benötigt um die thermische Leitfähigkeit zu erhalten über eine Messung der scheinbaren Wärmekapazität.

Eine ausführliche Herleitung der folgenden Gleichungen findet man in [15].

Die beobachtete thermische Leitfähigkeit λ erhält man durch

$$\lambda = \frac{2\pi C^2}{c_p \rho A^2 P}$$

C ist die scheinbare Wärmekapazität und ist gegeben durch

$$C = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_A \frac{1}{\omega_0 T_a}$$

$(dQ/dt)_A$ ist die Wärmeflussamplitude. ρ ist die Dichte der Probe. A ist die Fläche und P die Periodendauer. Für einen Zylinder erhält man damit folgende Formel.

$$\rho = \frac{M}{AL}$$
$$A = \frac{\pi d^2}{4}$$
$$\lambda = \frac{8LC^2}{c_p M d^2 P}$$

M ist die Probenmasse, A die Grundfläche des Zylinders, L die Probenlänge und d der Durchmesser.

Um korrekte Ergebnisse zu erhalten muss man eine Korrektur durchführen, womit der Wärmeverlust durch die Seiten der Proben korrigiert wird.

Wärmeleitfähigkeit

$$D = \sqrt{\lambda\lambda_r} - \lambda_r$$

D ist der Korrekturfaktor und λ_r ist die wirkliche thermische Leitfähigkeit eines Referenzmaterials. Man erhält die tatsächliche thermische Leitfähigkeit λ_0 der Probe dann durch

$$\lambda_0 = \frac{\lambda - 2D + \sqrt{\lambda^2 - 4D\lambda}}{2}.$$

Eine Anleitung zur Kalibrierung und Versuchsdurchführung ist in ASTM E 1952-98 zu finden.

4. Datenauswertung

4.1. Rauschen

Wenn die Daten zu verrauscht waren, wurde eine Glättung angewendet. Bei der Mischbarkeitsbestimmung kommt man um diesen Schritt praktisch nicht rum. In diesem Abschnitt werden kurz die Methoden vorgestellt, die verwendet wurden.

Die folgenden Operationen können teilweise direkt mit der Auswertesoftware des Messgerätes oder mit Microcal™ Origin® 6.0 (auch wenn diese Version gewisse Eigenheiten hat) vorgenommen werden.

Bei der Mischbarkeitsbestimmung wurde normalerweise zweimal geglättet, einmal die c_p -Daten und einmal die abgeleiteten c_p -Daten. Für diese Operation wurde üblicherweise die Savitzky-Golay-Filtermethode verwendet mit z. B. folgenden Parametern: Ordnung des Polynoms 2, Punkte links 10 und Punkte rechts 10. Da dies eine sehr starke Glättung der Daten ist, muss überprüft werden, ob die geglätteten Daten nicht durch die Glättung verfälscht werden.

Für die Überprüfung wird angenommen, dass die Daten zufällig um den wahren Wert verteilt sind und dass die geglättete Kurve diesen wahren Wert schon recht gut repräsentiert. Durch Subtraktion der Originaldaten von den geglätteten Daten, erhält man die Abweichung der Messdaten von den geglätteten Daten. Diese Daten werden in geeignete Intervalle zerlegt (z. B. $0,001\text{J}/(\text{g}^\circ\text{C}^2)$ bei den abgeleiteten c_p -Daten) und die Häufigkeit der Abweichungen gezählt. Diese so erhaltenen Häufigkeiten werden gegen die Abweichung aufgetragen und ein Gaussfit an diese Daten vollzogen. Werden die aufgetragenen Häufigkeiten gut durch die Gausskurve beschrieben und liegt der Zentralwert bei 0, so wird angenommen, dass durch die Glättung der Daten nicht deren physikalischer Inhalt verfälscht wird. Als Beispiel dieser Methode wird das Ergebnis dargestellt, das bei einer Auswertung für die Mischbarkeitsbestimmung erhalten wurde (vgl. Abbildung 19).

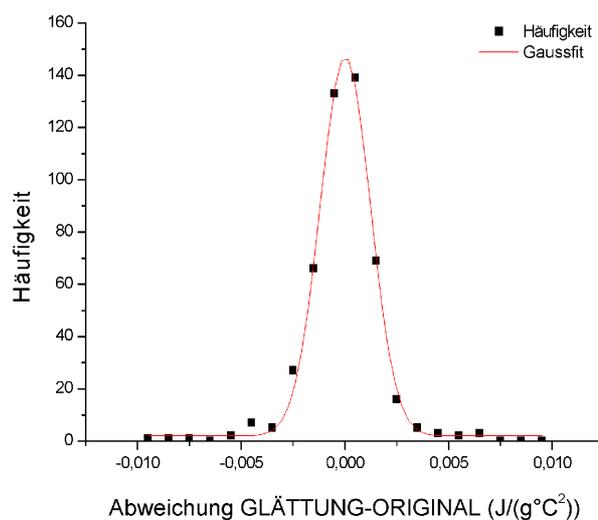


Abbildung 19 Beispiel

Datenauswertung

4.2. Äquidistante Daten

Für manche Auswertemethoden ist es erforderlich äquidistante Messpunkte zu haben wie z. B. bei manueller Differenzbildung (Basislinie) von zwei Datensätzen oder für bestimmte Rechenoperationen (Glättung).

Die Erzeugung äquidistanter Datensätze aus den Originaldatensätzen erfolgt durch Interpolation mit Hilfe von Microcal™ Origin® 6.0. Die Art der Interpolation ist abhängig von der Art der Verbindung der Datenpunkte. Möchte man den Messbereich in feste Abstände unterteilen z. B. $a=1^{\circ}\text{C}/\text{Punkt}$ so erhält man die anzugebende Punktzahl durch

$$\text{Punktzahl} = \frac{T_2 - T_1}{a} + 1,$$

wobei T_1 der Anfang des Interpolationsbereichs ist und T_2 das Ende.

4.3. Basisliniensubtraktion⁴

In Microcal™ Origin® 6.0 kann man eine Basislinie von der Messkurve abziehen, dazu verwendet man das Hilfsmittel „Basislinie“. Nach Angabe der gewünschten Punktzahl lässt man am einfachsten eine automatische Basislinie erstellen. Diese lässt sich modifizieren und so dem gewünschten Verlauf anpassen. Möchte man diese Basislinie auch auf andere Messkurven anwenden so sollte man sie jetzt in ein eigenes Worksheet kopieren bevor man sie abzieht (die Punkte der Basislinie sind in einem Worksheet mit der Bezeichnung „basex“ zu finden, x steht für irgendeine Zahl). Nun kann man die Basislinie von der Messkurve abziehen lassen.

4.4. Fitten

In diesem Abschnitt wird eine kurze Anleitung zum Fitten von überlagerten Gaussfunktionen an eine Messkurve gegeben. Alle gemachten Angaben beziehen sich auf Microcal™ Origin® 6.0.

Unter dem Punkt „Nichtlineare Kurvenanpassung...“ wird als Fitfunktion die Gausskurve gewählt. Die Anzahl der Wiederholungen gibt die Anzahl der Gaussfunktionen an, wobei man n-1 als Wiederholung angeben muss (n ist die Anzahl der gewünschten Gaussfunktionen).

Sind nur Peaks vorhanden, die eindeutig voneinander getrennt sind, so kann man die Option „Fit Überlagerte Impulse“ verwenden.

Für jede Gaussfunktion setzt man obere und untere Grenzen fest oder lässt sie konstant (z. B. der Offset y_0 kann bei der Analyse von Polymerblends auf 0 gesetzt werden nach der Basisliniensubtraktion). Am Anfang wird es wohl passieren, dass die Werte der einzelnen Gausskurven gegen eine oder mehrere gesetzte Grenzen laufen. Es werden nun die Grenzen solange verändert bis kein Wert mehr gegen eine Grenze läuft.

Ist der Fit zufriedenstellend so kann man sich die gefunden Fitwerte in die Zeichnung eintragen lassen.

⁴ Die Abschnitte 4.3 und 4.4 sind recht kurz gefasst, so dass für ausführliche Erläuterungen das Handbuch von Microcal™ Origin® 6.0 benutzt werden sollte.

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

5. Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

Bei zwei verschiedenen Polymerblends konnte ein Interfaceanteil bestimmt werden. Bei anderen Polymerblends konnte kein Interfaceanteil bestimmt werden, da der Massenanteil der Interfacephase wohl zu gering war..

Der Interfaceanteil wird wie folgt bestimmt:

$$\omega_i = \frac{\Delta c_{pi}}{\Delta c_{poi}}$$

ω_i ist der Gewichtsanteil der i-ten Phase. Δc_{pi} ist die Änderung der spez. Wärme im Blend durch die i-te Phase und Δc_{poi} ist die Änderung der spez. Wärme der Reinkomponente. Der Anteil des Interfaces wird bestimmt durch

$$\omega_{\text{Interface}} = 1 - \omega_{\text{Polymer1reich}} - \omega_{\text{Polymer2reich}}$$

Die Anteile der Reinkomponenten im Interface erhält man durch

$$\omega_{\text{Polymer1 Interface}} = \delta_{\text{Polymer1}} - \omega_{\text{Polymer1reich}}$$

$$\omega_{\text{Polymer2 Interface}} = \delta_{\text{Polymer2}} - \omega_{\text{Polymer2reich}}$$

δ_{Polymer1} und δ_{Polymer2} sind die Anteile der Komponenten im gesamten Blend.

Die c_p -Werte der physikalischen Mischung werden aus den c_p -Werten der Reinkomponenten wie folgt berechnet:

$$c_p^{\text{phys.Mischung}} = \omega_{\text{Polymer1}} c_{po}^{\text{Polymer1}} + \omega_{\text{Polymer2}} c_{po}^{\text{Polymer2}}$$

ω sind die Gewichtsanteile und c_{po}^i sind die spez. Wärmen der Reinkomponenten..

Erläuterungen zur Auswertung findet man in [4] und [10]. In [10] wird eine sehr ausführliche Auswertemethode beschrieben.

5.1. Kern/Schale Teilchen (1)

5.1.1. Proben

Bezeichnungen

Kern/Schale Dispersionen aus (70%Polystyrol)/(30%(25 Styrol/75 Butadien)):

KS1

KS2

KS3

(Unterschiedliche Herstellungsverfahren)

Reinkomponenten:

R1 : Polymer 100% PS

R2 : Polymer aus ca . 77% Bu und ca. 23% Styrol (S/B)

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

Vorbereitung

Die Probenvorbereitung erfolgte nach den üblichen Methoden um eine c_p -Messung mit einem Standard-DSC (Perkin-Elmer DSC7) zu machen. Die Probe R2 lag als Dispersion vor und wurde über mehrere Tage an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet. Vor der Messung wurde die Probe nochmals im DSC getrocknet für ca. 15min. bei 160°C.

5.1.2. Messung

Die Messungen erfolgte mit einem DSC 7 von Perkin-Elmer in einem Temperaturbereich von -85°C bis 160°C mit einer Heizrate von 20°C/min. Alle Proben wurden zweimal gemessen, einmal im Anlieferungszustand (1. Durchlauf) und einmal nachdem sie von 160°C aus schnell abgekühlt wurden (2. Durchlauf). Im folgenden werden nur die Daten des 2. Durchlaufs verwendet.

5.1.3. Auswertung

Die Messdaten wurden mit einem Savitzky-Golay-Algorithmus (2. Ordnung, 10 Punkte beidseitig) geglättet. Die Ableitung der geglätteten Daten wurden ebenfalls mit einem Savitzky-Golay-Algorithmus (2. Ordnung, 10 Punkte beidseitig) geglättet.

Wenn nichts anderes angegeben ist, dann werden folgende Einheiten verwendet:

- $c_p, \Delta c_p$ in J/(g°C)
- Temperatur in Grad Celsius

Anteile der Komponenten sind stets auf das Gesamtsystem bezogen.

R1 und R2

	Δc_{poi}	Fehler Δc_{poi}	T_{goi}^g	Fehler T_{goi}^g	Anteil (Gewicht)
R2 (S/B)	0,349	0,010	-52,370	0,160	0,300
R1 (PS)	0,299	0,004	107,150	0,050	0,700

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

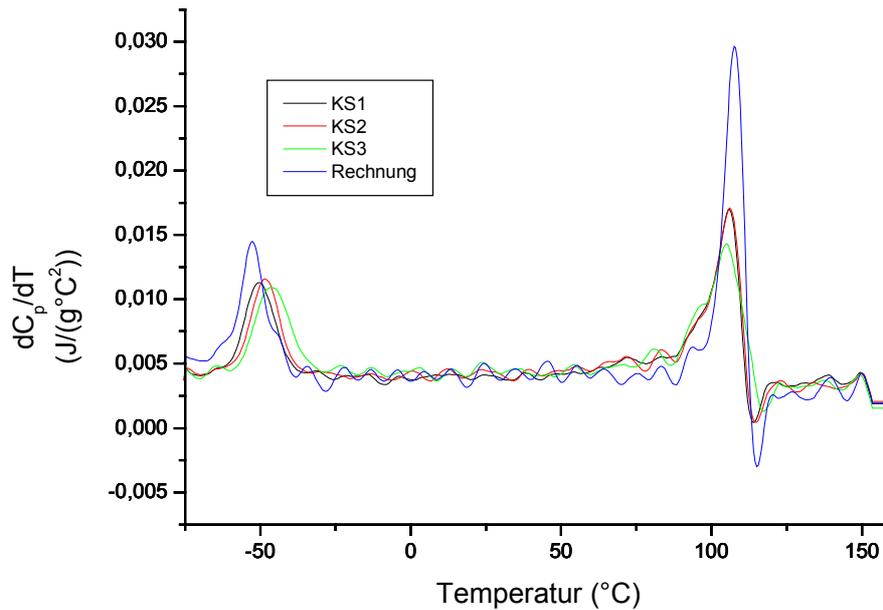


Abbildung 20 Gegenüberstellung der Ableitungen von den Proben und der Rechnung

In Abbildung 20 erkennt man die Merkmale für eine Interfacebildung. Die Peaks der physikalischen Mischung sind höher als die Peaks der Proben, außerdem steigen die Kurven der Proben schneller an beim rechten Peak als die Kurve der physikalischen Mischung.

KS1

KS1	ΔC_{pi}	Fehler ΔC_{pi}	T_{gi}^g	Fehler T_{gi}^g
Peak1	0,080	0,001	-49,910	0,070
Peak2	0,066	0,006	79,280	1,650
Peak3	0,074	0,015	100,070	0,970
Peak4	0,072	0,011	106,210	0,050

Die Peaks werden von links nach rechts durchnummeriert (vgl. Abbildung 21). Der erste Peak wird als S/B (R2) reiche Phase betrachtet. Der **letzte** und **vorletzte** Peak wird als PS (R1) reiche Phase betrachtet. Datenpunkte die links vom ersten Peak und rechts vom letzten Peak liegen wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt, da diese Null sein müssten nach der Basislinienkorrektur.

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

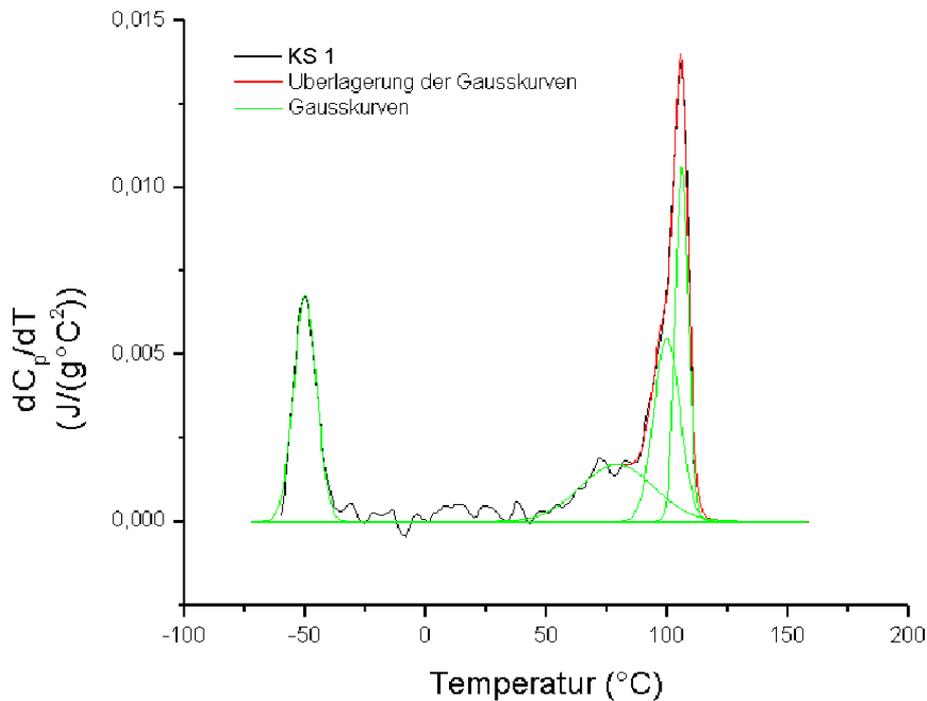


Abbildung 21 KS1

Anteile der Komponenten im Blend

	Gewichtsanteil	Fehler
R2 (S/B)	0,229	0,007
R1 (PS)	0,488	0,063
Interface	0,283	0,064
Interface (R2)	0,071	0,007
Interface (R1)	0,212	0,063
Gesamt	1,000	0,090

Der Interfaceanteil in KS1 liegt also bei ca. 28%, wobei dieser sich zusammensetzt aus 7% S/B (R2) und 21% PS (R1).

KS2

KS2	ΔC_{pi}	Fehler ΔC_{pi}	T_{gi}^g	Fehler T_{gi}^g
Peak1	0,078	0,001	-48,200	0,060
Peak2	0,053	0,016	25,600	12,400
Peak3	0,052	0,014	79,030	2,100
Peak4	0,070	0,018	99,720	1,180
Peak5	0,084	0,014	106,440	0,080

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

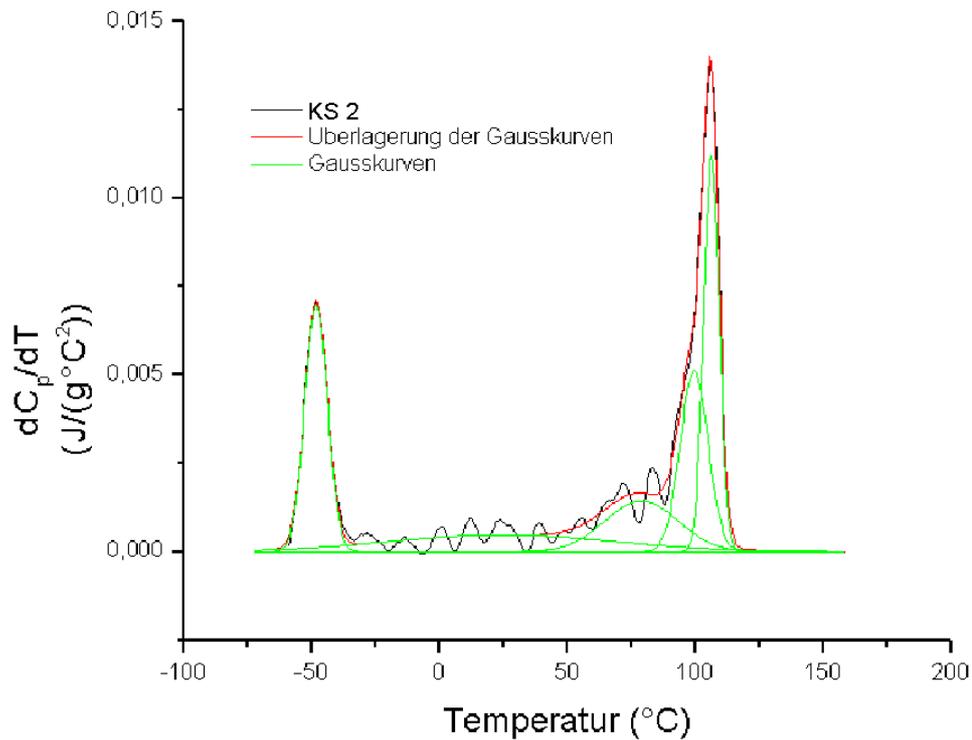


Abbildung 22 KS2

Anteile der Komponenten im Blend

	Gewichtsanteil	Fehler
R2 (S/B)	0,222	0,008
R1 (PS)	0,515	0,045
Interface	0,263	0,046
Interface (R2)	0,078	0,008
Interface (R1)	0,185	0,045
Gesamt	1,000	0,065

Der Interfaceanteil in KS2 liegt also bei ca. 26%, wobei dieser sich zusammensetzt aus 8% S/B (R2) und 19% PS (R1).

KS3

KS3	ΔC_{pi}	Fehler ΔC_{pi}	T_{gi}^g	Fehler T_{gi}^g
Peak1	0,083	0,002	-45,670	0,080
Peak2	0,095	0,013	16,300	4,040
Peak3	0,031	0,004	79,970	0,590
Peak4	0,031	0,003	94,670	0,180
Peak5	0,125	0,003	105,130	0,090

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

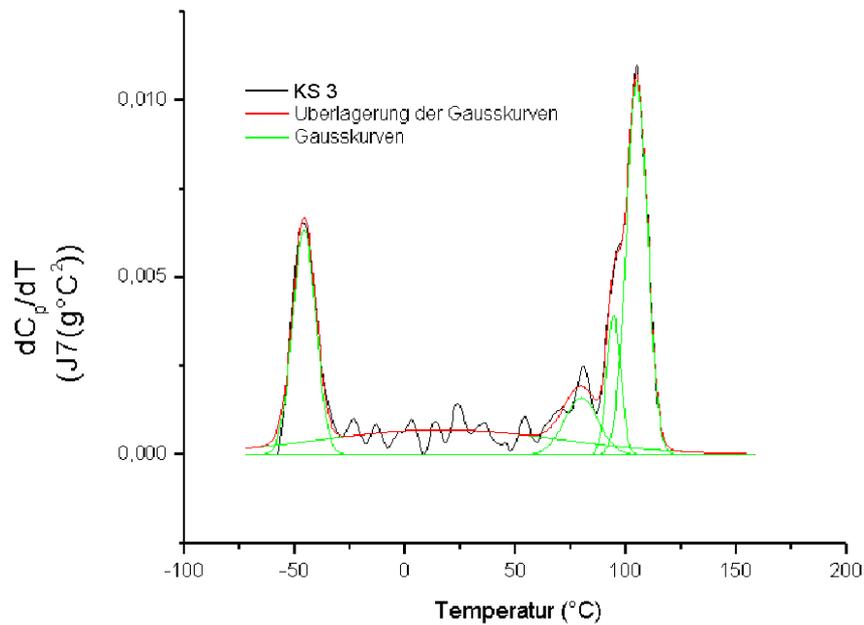


Abbildung 23 KS3

Anteile der Komponenten im Blend

	Gewichtsanteil	Fehler
R2 (S/B)	0,238	0,009
R1 (PS)	0,522	0,011
Interface	0,240	0,014
Interface (R2)	0,062	0,009
Interface (R1)	0,178	0,011
Gesamt	1,000	0,020

Der Interfaceanteil in KS3 liegt also bei ca. 24%, wobei dieser sich zusammensetzt aus 6% S/B (R2) und 18% PS (R1).

Zusammenfassung

Proben	R2 Interface	R1 Interface	Interfaceanteil
KS1	0,071+/-0,007	0,212+/-0,063	0,283+/-0,063
KS2	0,078+/-0,008	0,185+/-0,045	0,263+/-0,046
KS3	0,062+/-0,009	0,178+/-0,011	0,240+/-0,014

Die angegebenen Fehler kommen durch die Fits zustande. Es gibt außerdem sicher noch systematische Fehler, so dass der Fehler beim Interfaceanteil mit 0,08 anzusetzen ist. Wie aus den Daten ersichtlich, gibt es keinen signifikanten Unterschied des Interfaceanteils zwischen den Proben.

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

Mit NMR-Relaxationsmessungen an verfilmten Dispersionen, die aus denselben Materialien bestanden, wurde der Hartanteil bestimmt. Der berechnete Hartanteil lag für alle Proben bei ca. 0,636 und der Weichanteil somit bei 0,364.

Proben	Hartanteil (100°C)	Hartanteil (140°C)
KS1	0,56+/-0,04	0,46+/-0,06
KS2	0,56+/-0,09	0,47+/-0,04
KS3	0,56+/-0,03	0,47+/-0,04

Damit ergeben folgende Weichanteile:

Proben	Weichanteil (100°C)	Weichanteil (140°C)
KS1	0,44+/-0,04	0,54+/-0,06
KS2	0,44+/-0,09	0,53+/-0,04
KS3	0,44+/-0,03	0,53+/-0,04

Die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Weichanteilen bezogen auf den berechneten Weichanteil wird als Interfaceanteil interpretiert:

Proben	Interfaceanteil (100°C)	Interfaceanteil (140°C)
KS1	0,21+/-0,04	0,32+/-0,06
KS2	0,21+/-0,09	0,29+/-0,04
KS3	0,21+/-0,03	0,29+/-0,04

Die Ergebnisse aus der NMR-Messungen und der DSC-Messungen zeigen, dass der Interfaceanteil bei allen Proben gleich groß ist. Die Übereinstimmung der absoluten numerischen Werte ist überraschend gut.

Bei einer Betrachtung der Proben fällt auf, dass die Transparenz von KS1 nach KS3 zu nimmt. Als mögliche Ursache wurde die Teilchengröße ins Gespräch gebracht, die in den Proben verschieden groß sein könnte.

5.2. Kern/Schale Teilchen (2)

5.2.1. Vorgeschichte

Aus einer früheren Messung, die an Blends aus Kern/Schale-Teilchen (KST2, KST5) durchgeführt wurden, wurden die jetzige Messungen motiviert. An diesen Blends wurde eine Interface-Analyse gemacht, wobei PSAN und KST2 bzw. KST5 als Reinkomponenten zugrunde gelegt wurden. Aus diesen Untersuchungen konnte nicht auf ein mögliches Interface geschlossen werden. Die Abweichungen zwischen Rechnung und Probe (PSAN/KST2 bzw. KST5) waren zu gering.

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

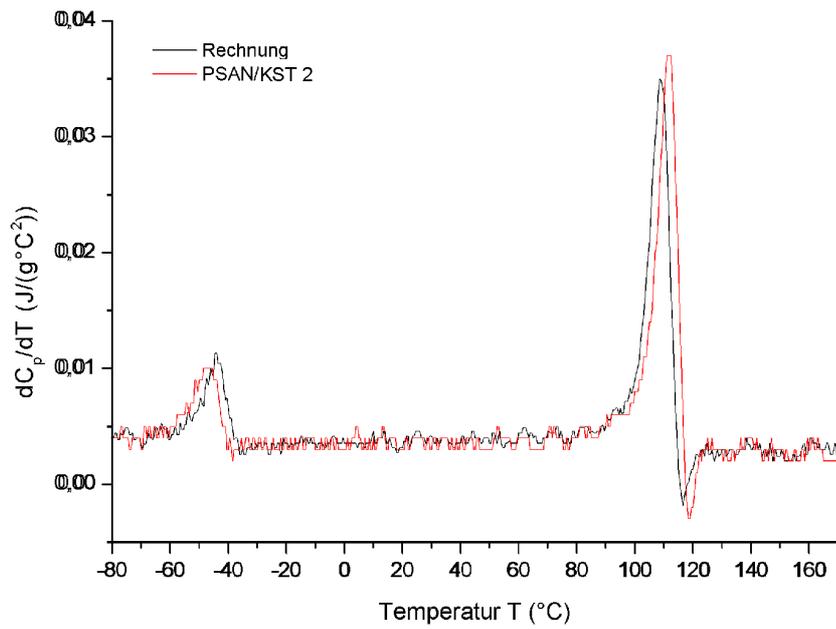


Abbildung 24 57%PSAN+43%KST2

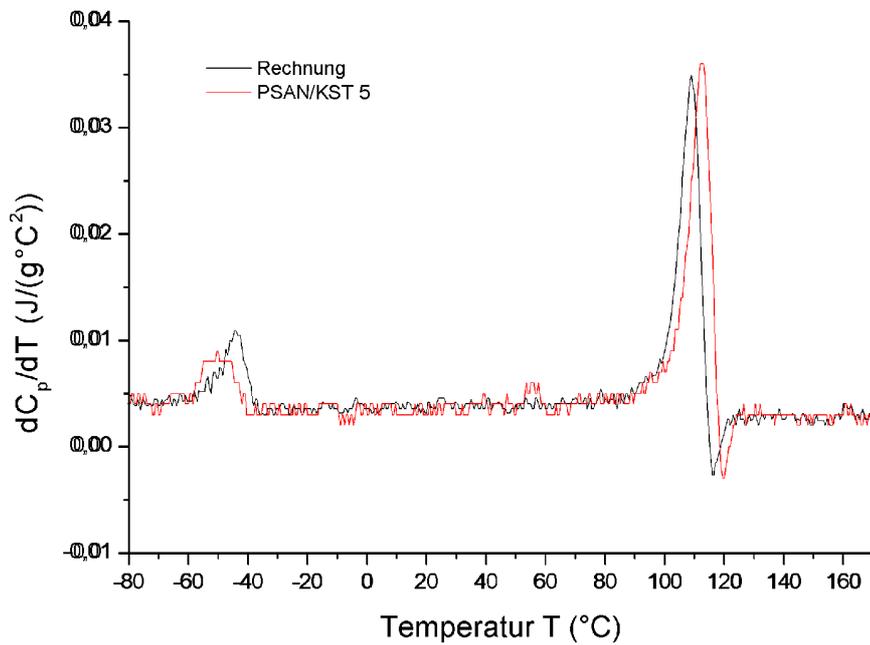


Abbildung 25 57%PSAN+43%KST5

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

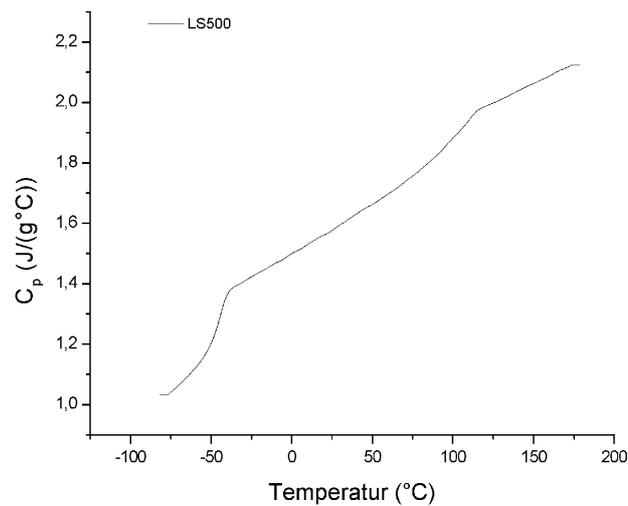


Abbildung 26 c_p KST5

Im Kern-Schale Teilchen (Pfropfkautschuk) selber ist der Glasübergang bei ca. 100°C (vgl. Abbildung 26) sehr verbreitert. Es wurde daher vermutet, dass im Kautschuk selbst ein Interfaceanteil existiert, wie im folgenden auch bestätigt wird.

5.2.2. Proben

Bezeichnungen

Pfropfkautschuk:

KST2: Pfropfhülle // Kern : 40 PSAN // 60 Kern

KST5: 2. Pfropfhülle // 1. Pfropfhülle // Kern : 27 PSAN // 13 S // 60 Kern

Reinkomponenten:

PSAN

KST5/0 (Kern)

KST2/0 (Kern)

PS 168 N

Vorbereitung

Die Probenvorbereitung erfolgte nach den üblichen Methoden um eine c_p -Messung mit einem Standard-DSC (Perkin-Elmer DSC7) zu erledigen. Die Proben KST2/0 und KST5/0 lagen als Dispersionen vor und wurden über mehrere Tage an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Vor der Messung wurden die Proben im DSC getrocknet für ca. 15min. bei 160°C.

5.2.3. Messung

Die Messungen erfolgten mit einem DSC 7 von Perkin-Elmer in einem Temperaturbereich von -90°C bis 180°C.

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

5.2.4. Auswertung

Die Messdaten wurden mit einem Savitzky-Golay-Algorithmus (2. Ordnung, 10 Punkte beidseitig) geglättet. Die Ableitung der geglätteten Daten wurden ebenfalls mit einem Savitzky-Golay-Algorithmus (2. Ordnung, 10 Punkte beidseitig) geglättet.

PSAN und PS 168 N wurden gemeinsam ausgewertet, da diese im Pflropfkautschuk nicht getrennt werden können (vgl. Abbildung 30).

Wenn nichts anderes angegeben, dann wurden folgende Einheiten verwendet:

- $c_p, \Delta c_p$ in $J/(g^\circ C)$
- Temperatur in Grad Celsius

Anteile der Komponenten sind stets auf das Gesamtsystem bezogen.

KST2

KST2/0 und PSAN

	Δc_{poi}	Fehler Δc_{poi}	T_{goi}^g	Fehler T_{goi}^g	Anteil (Gewicht)
KST2/0	0,339	0,006	-44,420	0,080	0,600
PSAN	0,394	0,007	109,170	0,060	0,400

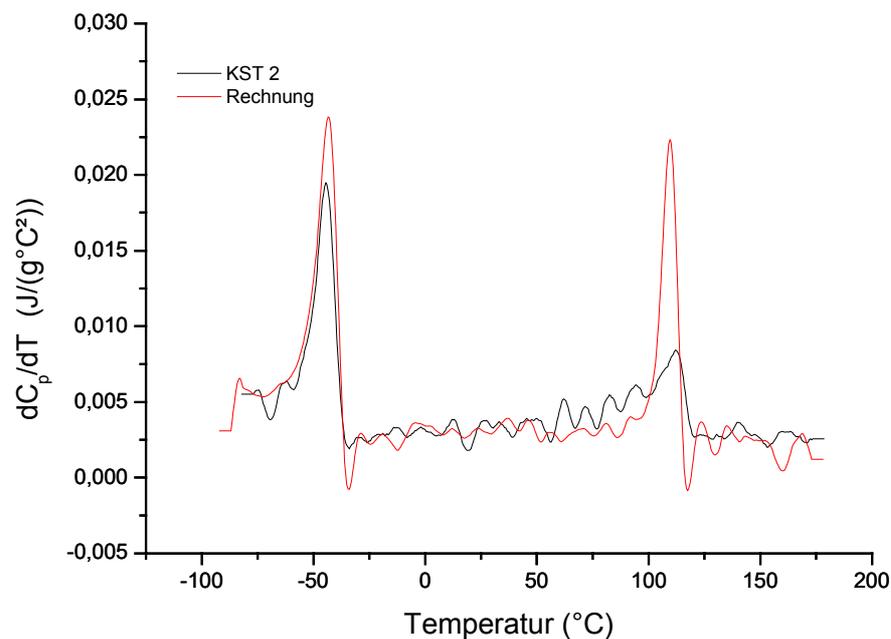


Abbildung 27 Gegenüberstellung der Ableitungen von den Proben und der Rechnung

In Abbildung 27 erkennt man die Merkmale für eine Interfacebildung. Die Peaks der physikalischen Mischung (Rechnung) sind höher als die Peaks der Proben, außerdem steigt die Kurve der Probe beim rechten Peak schneller an als die Kurve der physikalischen Mischung. Die Fläche unter den Kurven beträgt beim physikalischen Blend (Rechnung) $1,222 J/(g^\circ C)$ und bei der Probe (KST2) $1,164$

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

$J/(g^{\circ}C)$. Das Verhältnis physikalisches Blend zu Probe beträgt 1,05. Die Abweichung von 1 kann durch Messfehler und durch die Datenaufbereitung erklärt werden.

KST2

KST2	ΔC_{pi}	Fehler ΔC_{pi}	T_{gi}^g	Fehler T_{gi}^g
Peak1	0,151	0,003	-44,630	0,080
Peak2	0,097	0,011	88,840	2,640
Peak3	0,029	0,011	107,670	1,330
Peak4	0,031	0,010	113,680	0,440

Die Peaks werden von links nach rechts durchgezählt (vgl. Abbildung 28) Der erste Peak wird als KST2/0 reiche Phase betrachtet. Der letzte Peak wird als PSAN reiche Phase betrachtet. Datenpunkte die links vom ersten Peak und rechts vom letzten Peak liegen wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt, da diese Null sein müssten nach der Basislinienkorrektur.

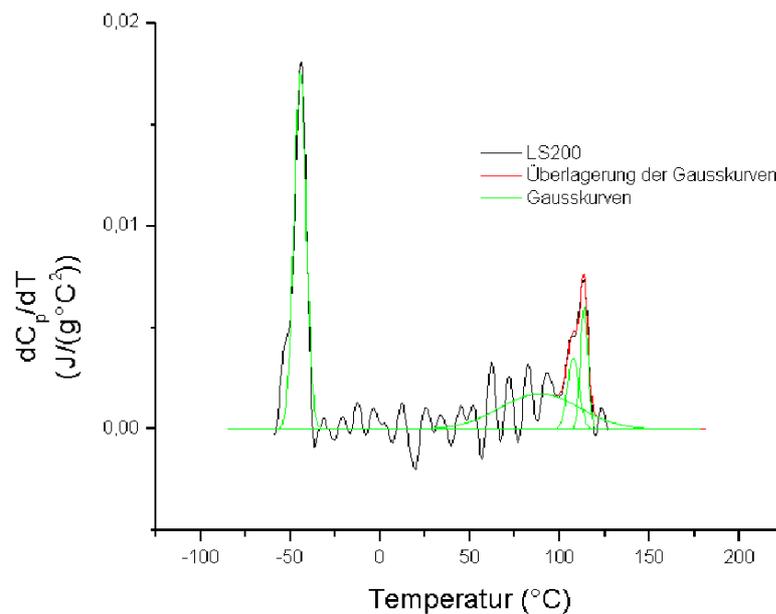


Abbildung 28 KST2

Anteile der Komponenten im Blend

	Gewichtsanteil	Fehler
KST2/0	0,444	0,012
PSAN	0,079	0,013
Interface	0,477	0,018

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

	Gewichtsanteil	Fehler
Interface KST2/0	0,156	0,012
Interface PSAN	0,321	0,013
Gesamt	1,000	0,025

Der Interfaceanteil in Probe KST2 liegt also bei ca. 48%, wobei dies sich zusammensetzt durch 16% KST2/0 und 32% PSAN. Mit Hilfe der Fox-Gleichung wird die Glastemperatur des Interfaces abgeschätzt:

$$\frac{1}{T_{gm}} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}}$$

T_{gm} ist die Glastemperatur des Blends. ω_1 und ω_2 sind die Gewichtsanteile der Reinkomponenten im Blend (auf 1 normiert). T_{g1} und T_{g2} sind die dazugehörigen Glastemperaturen der Reinkomponenten (in Kelvin). Bei der Probe KST2 erhält man als T_{gm} ungefähr 42°C. Vergleicht man diesen Wert mit der Abbildung 28, so sieht man, dass bei 42°C kein Peak zu finden ist. Bei einer Alternativauswertung wurde auch der dritte Peak zum PSAN gezählt. Dann erhält man folgende Werte:

	Gewichtsanteil	Fehler
KST2/0	0,444	0,012
PSAN	0,152	0,038
Interface	0,404	0,040
Interface KST2/0	0,156	0,012
Interface PSAN	0,248	0,038
Gesamt	1,000	0,056

Der Interfaceanteil in der Probe KST2 liegt in diesem Fall bei ca. 40%, wobei dies sich zusammensetzt durch 16% KST2/0 und 25% PSAN (Rundungsfehler). T_{gm} ist hier 30°C.

KST5

KST5/0 und (PSAN + PS 168 N)

	ΔC_{poi}	Fehler ΔC_{poi}	T_{goi}^g	Fehler T_{goi}^g	Anteil (Gewicht)
KST5/0	0,331	0,003	-44,650	0,070	0,600
PSAN + PS	0,370	0,003	108,140	0,080	0,400

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

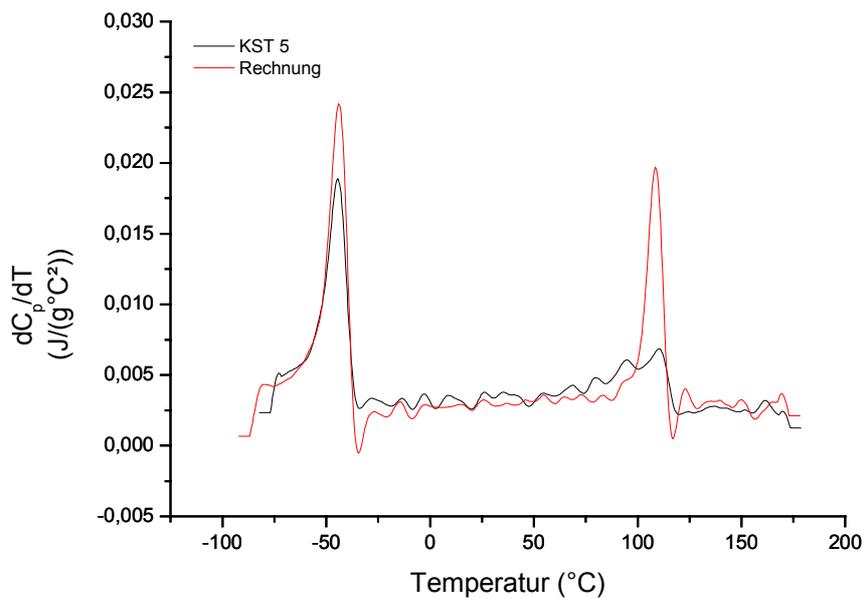


Abbildung 29 Gegenüberstellung der Ableitungen von den Proben und der Rechnung

Die Fläche unter den Kurven beträgt beim physikalischen Blend (Rechnung) 1,188 J/(g°C) und bei der Probe (KST5) 1,118 J/(g°C). Das Verhältnis physikalisches Blend zu Probe beträgt 1,06. Die Abweichung von 1 kann durch Messfehler und durch die Datenaufbereitung erklärt werden.

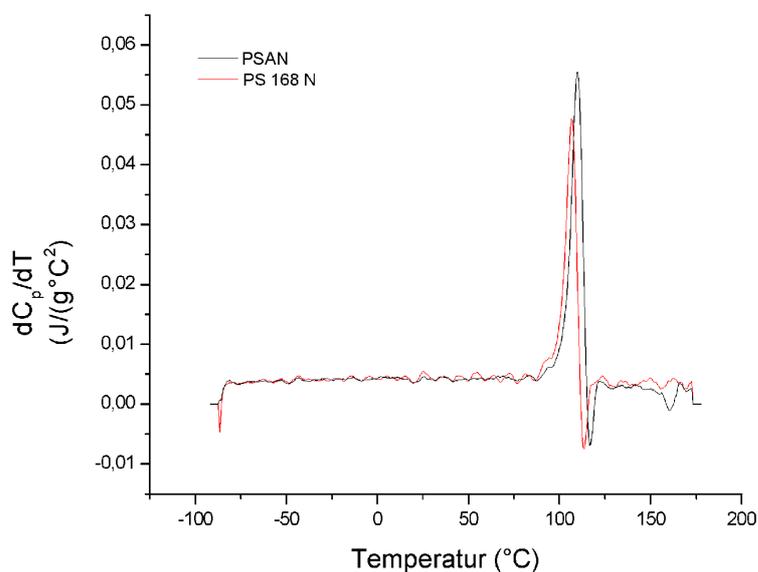


Abbildung 30 Ableitung der Reinkomponenten PS 168 N und PSAN

Wie man in Abbildung 30 sieht, liegen die Glasübergänge von PS 168 N und PSAN zu nahe beieinander, so dass sie nicht in einem DSC getrennt werden können. Durch einen Gaussfit erhält man als Δc_p für das PSAN $(0,369 \pm 0,006) \text{ J/(g°C)}$ und für das PS 168 N $(0,293 \pm 0,006) \text{ J/(g°C)}$.

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

Gewichtet man diese mit dem jeweiligen Gewichtsanteil und summiert auf, so erhält man $(0,138 \pm 0,003)$. Dividiert man dies durch den Gewichtsanteil von PSAN und PS 168 N so erhält man $(0,345 \pm 0,008) \text{ J}/(\text{g}^\circ\text{C})$. Das letzte Ergebnis sollte theoretisch mit dem Δc_{poi} von (PSAN + PS 168 N) übereinstimmen, welches $0,370 \text{ J}/(\text{g}^\circ\text{C})$ beträgt. Die Differenz wird wohl durch die unterschiedliche Auswertung verursacht. (PSAN + PS 168 N) wurde aus der Rechnung direkt gewonnen bei der nur ein Gaussfit verwendet wurde, da wie schon gesagt, PSAN und PS 168 N zu nahe beieinanderliegen um sie getrennt auswerten zu können.

KST5	Δc_{pi}	Fehler Δc_{pi}	T_{gi}^{g}	Fehler T_{gi}^{g}
Peak1	0,161	0,003	-44,860	0,080
Peak2	0,032	0,024	76,560	13,300
Peak3	0,043	0,026	98,810	1,660
Peak4	0,034	0,008	110,940	0,410

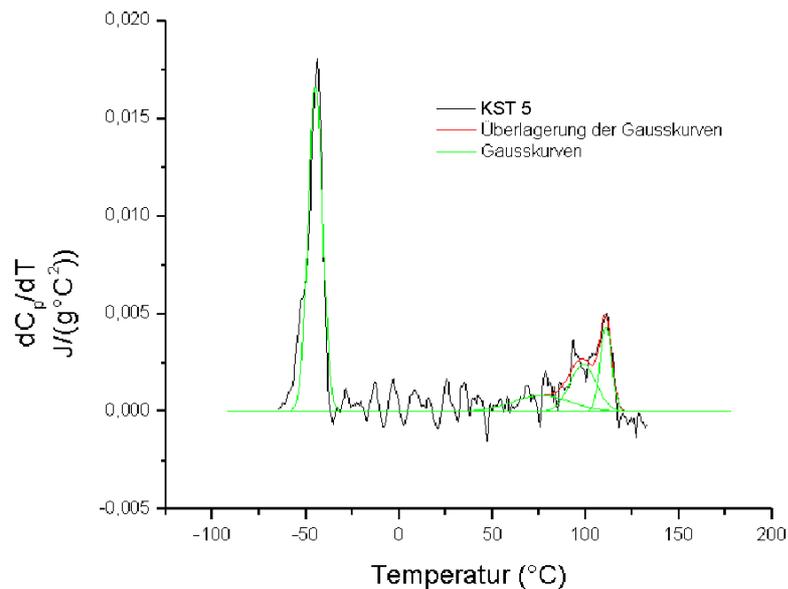


Abbildung 31 KST5

Anteile der Komponenten im Blend

	Gewichtsanteil	Fehler
KST5/0	0,488	0,010
PSAN + PS 168 N	0,091	0,026
Interface	0,421	0,028
Interface KST5/0	0,112	0,010
Interface PSAN + PS 168 N	0,309	0,026
Gesamt	1,000	0,039

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

Der Interfaceanteil in Probe KST5 liegt also bei ca. 42%, wobei dieser sich zusammensetzt durch 11% KST5/0 und 31% PSAN + PS 168 N. Man erhält hier als T_{gm} eine Temperatur von ungefähr 52°C. Vergleicht man diesen Wert mit Abbildung 31 so findet man, wie bei KST2, keinen Peak bei 52°C.

Zusammenfassung

Proben	KST2/0 Interface	PSAN Interface	Interfaceanteil
KST2	0,156+/-0,012	0,321+/-0,013	0,477+/-0,018
Proben	KST5/0 Interface	PSAN + PS 168 N Interface	Interfaceanteil
KST5	0,112+/-0,010	0,309+/-0,026	0,421+/-0,028

Die angegebenen Fehler kommen durch die Fits zustande. Es gibt außerdem sicher noch systematische Fehler, so dass der Fehler beim Interfaceanteil mit 0,08 anzusetzen ist. Wie aus den Daten ersichtlich, gibt es keinen signifikanten Unterschied hinsichtlich des Interfaceanteils zwischen den Proben.

An denselben Materialien wurden auch NMR-Untersuchungen durchgeführt (s. **[Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.]**). Bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass der Interfaceanteil bei KST2 0,29 und bei KST5 0,23 ist. Die Zahlenwerte der beiden Messverfahren können nicht so einfach verglichen werden, da beide Methoden unterschiedliche physikalische Größen verwenden, die unterschiedlicher Natur sind. Die Abnahme des Interfaceanteils von KST2 nach KST5 findet man zumindest tendenziell auch in den hier gemachten Messungen, wobei die Größe des Fehlers zu beachten ist.

5.3. Blend PSU/PA

5.3.1. Proben

- 10/1 PSU/PA=75%/25%
- 10/2 PSU/f-PSU/PA=65%/10%/25/
- 10/3 PSU/f-PSU/PA/PhA=65%/10%/25%/0,25%
- 10/4 PSU/f-PSU/PA/PhA=65%/10%/25%/0,25%

PSU= Polysulfon

PA= amorphes Polyamid

f-PSU = funktionalisiertes PSU

Vorbereitung

Die Probenvorbereitung erfolgt nach den üblichen Methoden (Trocknung) um eine c_p -Messung mit einem Standard-DSC (Perkin-Elmer DSC7) zu erledigen.

5.3.2. Messung

Es wurden für alle Messungen Aluminiumtiegel verwendet, die ein Gewicht von $(25,70 \pm 0,05)$ mg hatten. Dies entspricht der Masse des leeren Aluminiumtiegels für die Leermessung. Die

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

Probenmasse betrug ungefähr $(9,0 \pm 0,5)$ mg. Es wurde versucht die Proben so flach wie möglich in den Tiegel zu legen.

Es wurde folgendes Messprogramm verwendet:

1. Abkühlen auf -20°C und warten bis die Probe sich daran angepasst hat.
2. Zwei Minuten bei -20°C warten
3. Auf 240°C erwärmt mit einer Heizrate von $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
4. Zwei Minuten bei 240°C warten (Ende des ersten Durchlaufs)
5. Schnelles Abkühlen auf -20°C (nicht definiert) und gewartet bis die Probe sich daran angepasst hat.
6. Zwei Minuten bei -20°C warten
7. Auf 240°C erwärmt mit einer Heizrate von $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
8. Zwei Minuten bei 240°C warten (Ende des zweiten Durchlaufs)

Nach dem ersten Durchlauf hatten alle Proben dieselbe thermische Vorgeschichte. Zu jeder Messung wurde eine Leermessung gemacht. Alle Daten für die nachfolgenden Diagramme sind aus dem zweiten Durchlauf oder wurden von diesen Daten abgeleitet.

Die c_p -Daten wurden mit der Software des Messgerätes errechnet und Messdaten von -20°C aus in $0,5^{\circ}\text{C}$ -Schritten ermittelt. Diese wurden nach Microcal™ Origin® 6.0 exportiert zur weiteren Auswertung.

5.3.3. Auswertung

Die Messdaten wurden mit einem Savitzky-Golay-Algorithmus (2. Ordnung, 10 Punkte beidseitig) geglättet. Die Ableitung der geglätteten Daten wurden ebenfalls mit einem Savitzky-Golay-Algorithmus (2. Ordnung, 10 Punkte beidseitig) geglättet.

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

10/1

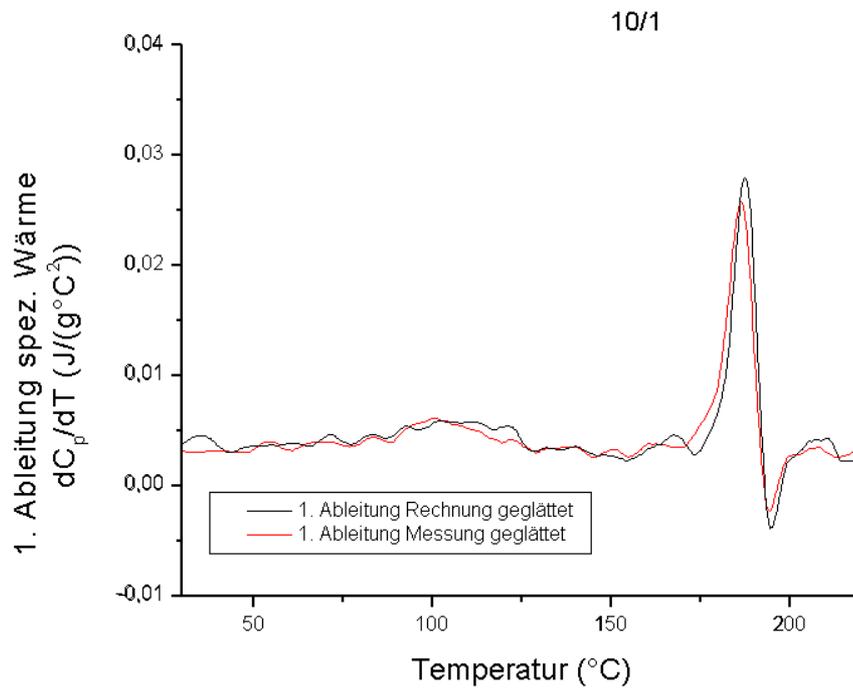


Abbildung 32 Ableitung der spez. Wärme für 10/1

10/2

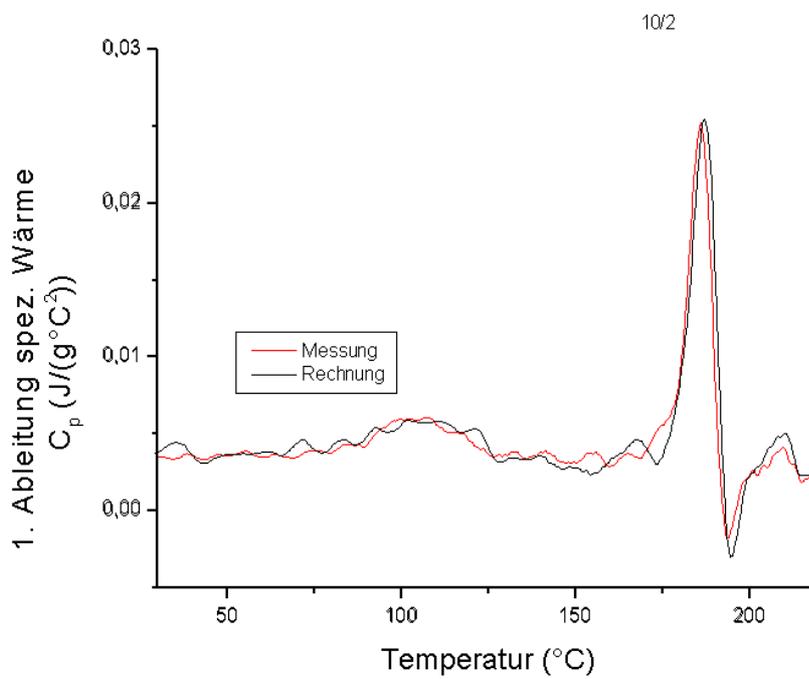


Abbildung 33 Ableitung der spez. Wärme für 10/2

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

10/3

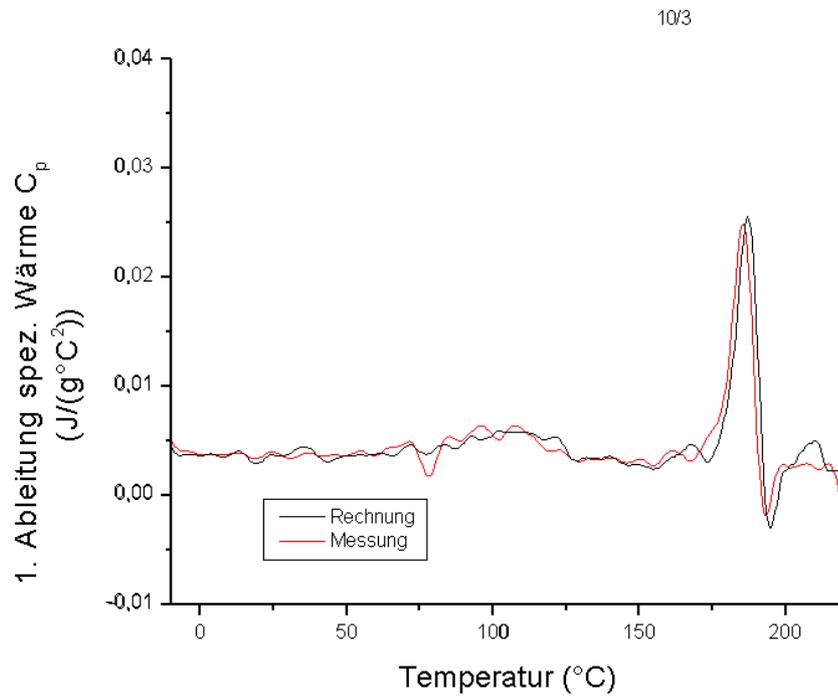


Abbildung 34 Ableitung der spez. Wärme für 10/3

10/4

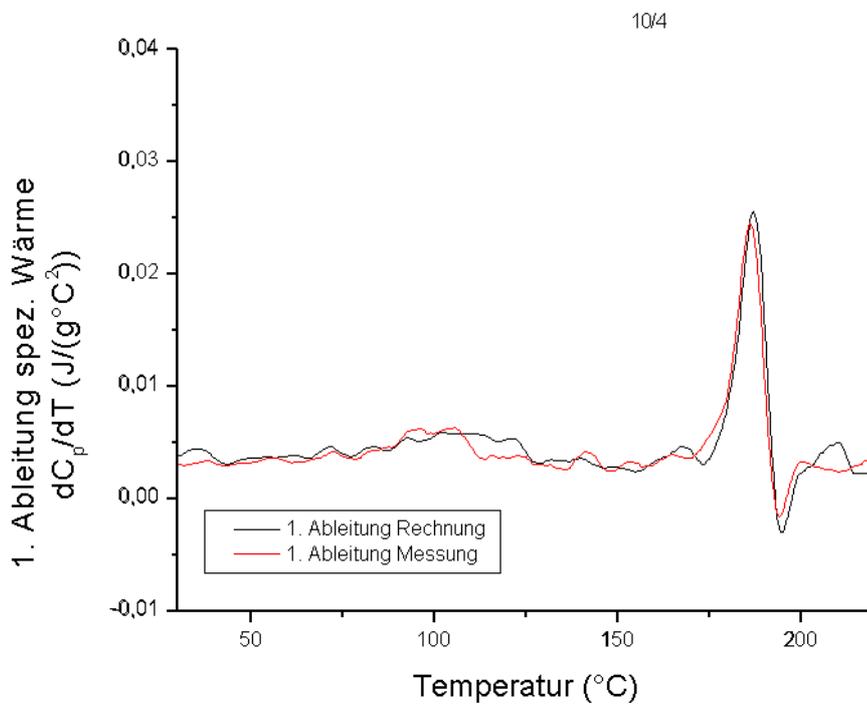


Abbildung 35 Ableitung der spez. Wärme für 10/4

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

Zusammenfassung

Es wurde bei keiner der Proben eine quantitative Auswertung vorgenommen, da die Signale der Messung und die Signale der Rechnung (phys. Blend) keine eindeutige Abweichung voneinander zeigen und somit ein eventueller Interfaceanteil im Fehler untergeht.

Die Proben wurde auch mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) im Labor Dr. Heckmann untersucht. In Abbildung 36 sind die Ergebnisse zu sehen. Wie man sieht, ändert sich die Struktur des Polymers deutlich, so dass man auch ein deutliches Signal bei einer DSC-Messung erwartet hätte, dies trat aber nicht ein. Es wurde eine grobe Abschätzung des Interfaceanteils gemacht. Aus den TEM-Untersuchungen konnte die Dicke des Interfaces auf etwa 3nm festgelegt werden. Mit den Annahmen, dass alle Tropfen kugelförmig sind und das Interface die äußerste Schicht bildet, konnte der Volumenanteil und somit auch der Massenanteil (die Dichte des Interfaces ist sicher nicht doppelt so hoch wie die mittlere Dichte des Blends) mit Hilfe der untengezeigten Abbildung auf deutlich unter 5% abgeschätzt werden. Die Empfindlichkeit eines DSCs liegt bei ca. 10% Massenanteil, so dass der geringe Interfaceanteil nicht detektierbar war.

Gemessene Blends (Mischbarkeitsbestimmung)

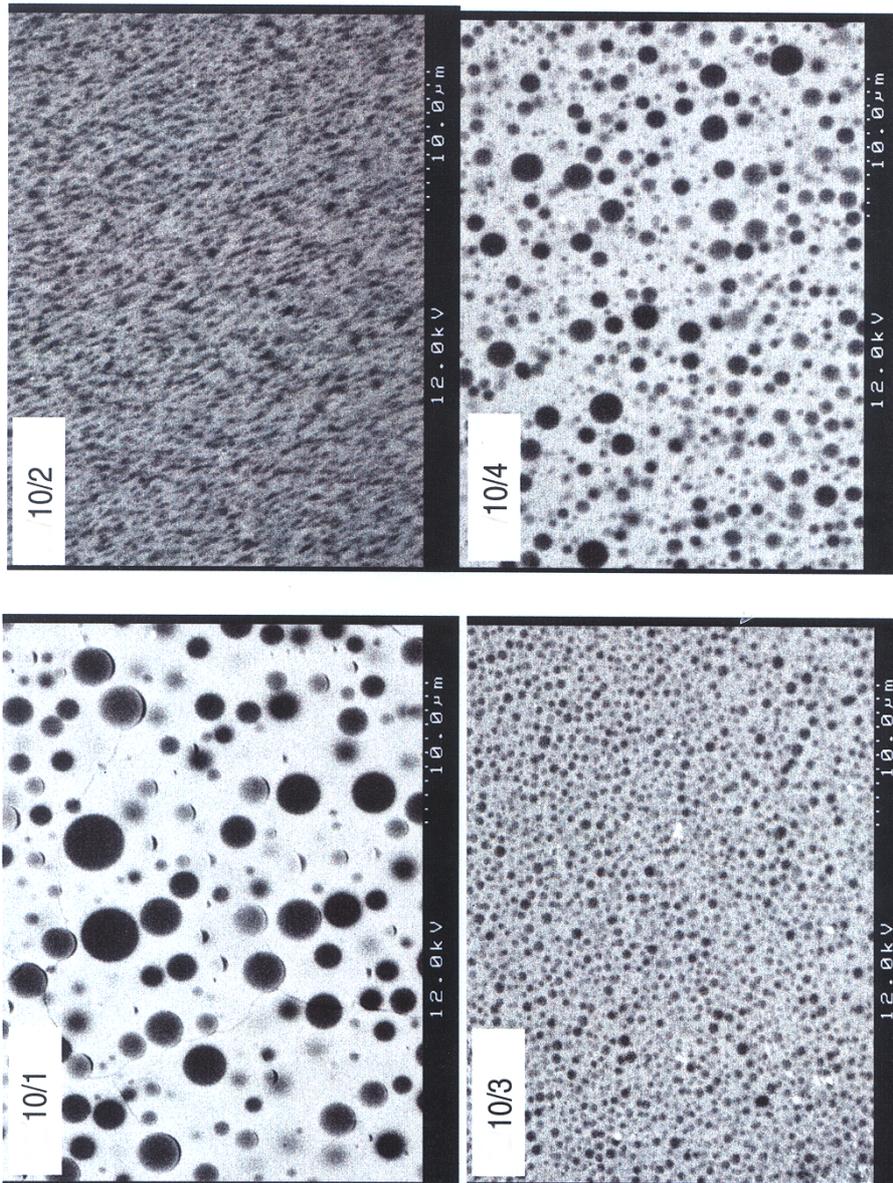


Abbildung 36 TEM-Aufnahmen

6. Versuche zur Wärmeleitfähigkeit

Wie weiter oben schon erwähnt, gab es bei c_p -Messungen mit der MDSC immense Probleme. Diese Probleme findet man auch hier, da man zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit die scheinbare neben der Wärmekapazität C und die spez. Wärme c_p benötigt.

6.1. Vorversuche

Mit Hilfe zweier Polystyrolproben wurde versucht das MDSC zu kalibrieren, einmal eine dünne Probe für die Bestimmung des Korrekturfaktors K bei c_p -Messungen und einmal eine dicke Probe für die Bestimmung des Korrekturfaktors D bei Wärmeleitfähigkeitsmessungen.

Die c_p -Messungen konnten nicht am MDSC gemacht werden, s. S. 19ff. Die Schwankungen der scheinbaren Wärmekapazität hielten sich Grenzen, wobei hier die Größe des Messsignals entscheidend war, womit die Schwankungen einen Fehler von ca. 3% bis 4% verursachten. Dieser Fehler ist akzeptabel.

Aus den Ergebnissen dieser Versuche wurde entschieden, dass die c_p -Messungen am Perkin-Elmer (DSC 7) im DSC-Modus gemacht werden, da man hier einen Fehler von ca. 3% hat. Der Korrekturfaktor K des MDSCs wurde auf 1 gesetzt. Ob diese Maßnahme ein korrektes Vorgehen ermöglicht ist fraglich, da einerseits K und D nicht in einen neuen Korrekturfaktor zusammengefasst werden können (was nicht verwundert) und andererseits der Korrekturfaktor K der dünnen Probe nicht unbedingt gleich dem der dicken Probe sein muss⁵.

6.2. Wärmeleitfähigkeit von Terluran

Die Wärmeleitfähigkeit von diesem Polymer ist bekannt (s. Anhang). Die c_p -Messung wurde am Perkin-Elmer durchgeführt.

6.2.1. Probenparameter

Probe: Terluran (zylinderförmig)

Dicke ($3,40 \pm 0,05$)mm

Durchmesser ($6,15 \pm 0,05$)mm

Gewicht ($116,81 \pm 0,1$)mg

Referenz: PS 168 N (zylinderförmig)

Dicke ($3,40 \pm 0,05$)mm

Durchmesser ($6,15 \pm 0,05$)mm

Gewicht ($103,32 \pm 0,1$)mg

⁵ K beschreibt das Verhältnis vom Literaturwert der spez. Wärmekapazität zum gemessenen Wert (bei $K=1$). Bei diesen Messungen geht man immer davon aus, dass kein thermischer Gradient in der Probe vorliegt. Dies ist in der dicken Probe sicher nicht gegeben.

Versuche zur Wärmeleitfähigkeit

Beide Zylinder wurden aus Platten herausgefräst. Die Auflagefläche der Proben wurde mit feinem Schmirgelpapier von eventuellen Unebenheiten befreit.

6.2.2. Messung

Die c_p -Messung wurde mit den üblichen Methoden mit einem DSC 7 durchgeführt. Die Messung der scheinbaren Wärmekapazität wurde mit dem MDSC durchgeführt. Als Messprogramm diente:

1. Datenspeicherung aus
2. Modulation mit einer Amplitude von $0,5^\circ\text{C}$ und Periodendauer von 80s
3. Gleichgewicht bei 20°C
4. Isotherm für 20min
5. Datenspeicherung an
6. Datenrate 1s/Punkt
7. Isotherm für 5min
8. Datenspeicherung aus
9. Anstieg um 20°C
10. Isotherm für 20min
11. Datenspeicherung an
12. Datenrate 1s/Punkt
13. Isotherm für 5min
14. Datenspeicherung aus

6.2.3. Auswertung

Die c_p -Messung führte zu folgendes Ergebnis:

Versuche zur Wärmeleitfähigkeit

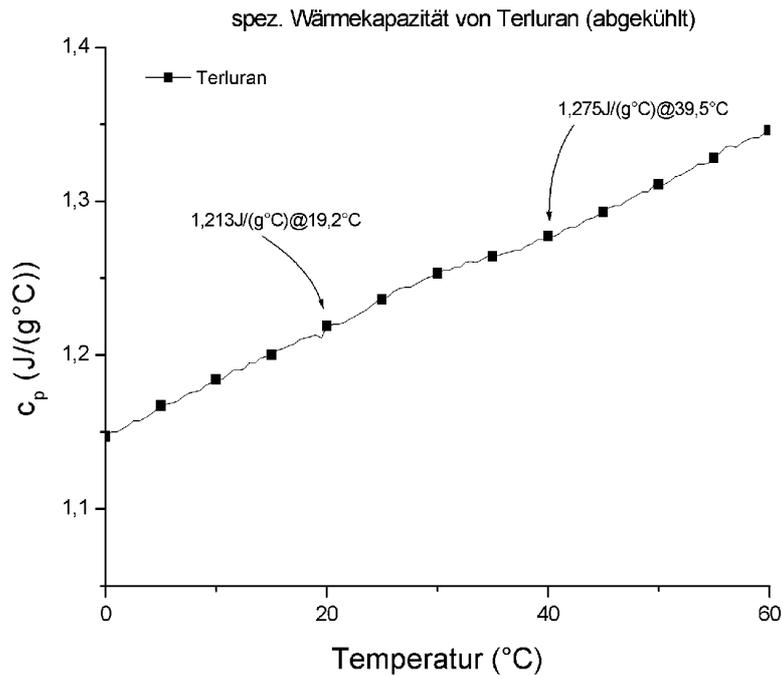


Abbildung 37 c_p von Terluran

Die folgenden Werte für die dicke Probe wurden mit dem MDSC bestimmt:

1. Messreihe:

Temperatur (°C)	HFA _i (mW) Leermessung	HFA _r (mW) PS 168 N	HFA _p (mW) Terluran
19,2	0,074	1,821	2,080
39,5	0,073	1,925	2,175

* HFA = Heat Flow Amplitude = Wärmeflussamplitude

$$C_i = \frac{HFA_i - HFA_l}{\omega_0 T_a}$$

C_i ist die scheinbare Wärmekapazität, wobei i für r (wie Referenz) oder p (wie Probe) steht. Damit ergeben sich folgende Werte, wenn man die Formeln aus dem Kapitel Wärmeleitfähigkeit verwendet.

PS 168 N

Temperatur (°C)	c_p (J/(gK))	C (J/K)	λ (W/(mK))	λ_0 (W/(mK)) Literatur	D (W/mK)
19,2	1,190	44,5	0,145	0,153	-0,004
39,5	1,283	47,2	0,151	0,155	-0,002

Terluran

Temperatur (°C)	c_p (J/(gK))	C (J/K)	λ (W/(mK))	λ_0 (W/(mK))	λ_0 (W/(mK)) Literatur	Abweichung Prozent
19,2	1,213	51,1	0,166	0,174	0,188	8,2

Versuche zur Wärmeleitfähigkeit

39,5	1,275	53,5	0,173	0,178	0,188	5,9
------	-------	------	-------	-------	-------	-----

2. Messreihe:

Temperatur (°C)	HFA _i (mW) Leermessung	HFA _r (mW) PS 168 N	HFA _p (mW) Terluran
19,2	0,073	1,896	2,150
39,5	0,071	1,991	2,242

PS 168 N

Temperatur (°C)	c _p (J/(gK))	C (J/K)	λ (W/(mK))	λ ₀ (W/(mK)) Literatur	D (W/mK)
19,2	1,190	46,4	0,158	0,153	0,002
39,5	1,283	48,9	0,162	0,155	0,003

Terluran

Temperatur (°C)	c _p (J/(gK))	C (J/K)	λ (W/(mK))	λ ₀ (W/(mK))	λ ₀ (W/(mK)) Literatur	Abweichung Prozent
19,2	1,213	52,9	0,177	0,173	0,188	8,9
39,5	1,275	55,3	0,184	0,178	0,188	5,7

Zusammenfassung

Die Bestimmung der scheinbaren Wärmekapazität einer dicken Zylinderprobe lässt sich gut reproduzieren. Verwendet man für c_p unabhängig bestimmte Daten, dann ergibt sich für die Wärmeleitfähigkeit schließlich ein Fehler von ca. 10%. Ob vor jeder Messung eine Referenzmessung zu machen ist, um gute Ergebnisse zu erreichen, wird weiter unten geklärt. Bei diesen Messungen muss das offene Pfännchen, in das die dicke Probe eingebracht wird, nicht aus dem Messkopf genommen werden, so dass die Position des Pfännchens kaum verändert wird. Dies ist von Vorteil.

6.3. Wärmeleitfähigkeit von PS 158 K

Die Wärmeleitfähigkeit von diesem Polymer ist bekannt (s. Anhang). Die c_p-Messung wurde am DSC 7 durchgeführt.

6.3.1. Probenparameter

Probe: PS 158 K (zylinderförmig)

Dicke (3,40±0,05)mm

Durchmesser (6,20±0,05)mm

Gewicht (102,85±0,1)mg

Referenz: PS 168 N (zylinderförmig)

Dicke (3,40±0,05)mm

Durchmesser (6,15±0,05)mm

Versuche zur Wärmeleitfähigkeit

Gewicht ($103,32 \pm 0,1$)mg

Der Zylinder aus PS 158 K wurde gepresst. Der PS 168 N-Zylinder ist derselbe wie bei der Terluran-Messung. Die Auflagefläche der Proben wurde mit feinem Schmirgelpapier von eventuellen Unebenheiten befreit.

6.3.2. Messung

Die c_p -Messung wurde mit den üblichen Methoden mit einem DSC durchgeführt. Die Messung der scheinbaren Wärmekapazität wurde mit dem MDSC durchgeführt. Als Messprogramm diente:

1. Datenspeicherung aus
2. Modulation mit einer Amplitude von $0,5^\circ\text{C}$ und Periodendauer von 80s
3. Gleichgewicht bei 20°C
4. Isotherm für 20min
5. Datenspeicherung an
6. Datenrate 1s/Punkt
7. Isotherm für 5min
8. Datenspeicherung aus

6.3.3. Auswertung

Die c_p -Messung führte zu folgendes Ergebnis:

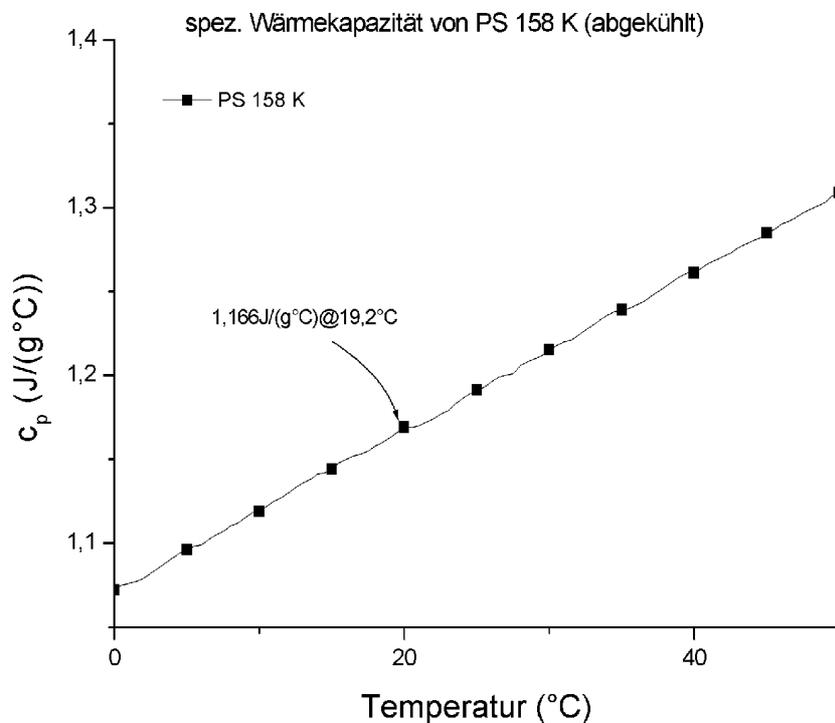


Abbildung 38 c_p PS 158 K

Versuche zur Wärmeleitfähigkeit

Die folgende Werte für die dicke Proben wurden mit dem MDSC bestimmt:

1. Messreihe:

Temperatur (°C)	HFA _i (mW) Leermessung	HFA _r (mW) PS 168 N	HFA _p (mW) PS 158 K
19,2	0,067	1,923	1,940

PS 168 N

Temperatur (°C)	c _p (J/(gK))	C (J/K)	λ (W/(mK))	λ ₀ (W/(mK)) Literatur	D (W/mK)
19,2	1,190	47,3	0,163	0,153	0,005

PS 158 K

Temperatur (°C)	c _p (J/(gK))	C (J/K)	λ (W/(mK))	λ ₀ (W/(mK))	λ ₀ (W/(mK)) Literatur	Abweichung Prozent
19,2	1,166	47,7	0,171	0,160	0,145	9,4

2. Messreihe:

Temperatur (°C)	HFA _i (mW) Leermessung	HFA _r (mW) PS 168 N	HFA _p (mW) PS 158 K
19,2	0,086	1,868	1,869

PS 168 N

Temperatur (°C)	c _p (J/(gK))	C (J/K)	λ (W/(mK))	λ ₀ (W/(mK)) Literatur	D (W/mK)
19,2	1,190	45,4	0,150	0,153	-0,001

PS 158 K

Temperatur (°C)	c _p (J/(gK))	C (J/K)	λ (W/(mK))	λ ₀ (W/(mK))	λ ₀ (W/(mK)) Literatur	Abweichung Prozent
19,2	1,166	45,4	0,155	0,157	0,145	7,6

Zusammenfassung

Die Wärmeleitfähigkeit lässt sich eigentlich ganz gut reproduzieren, wenn man die c_p-Werte sich woanders her besorgt und zeigt einen Fehler von ca. 10% (s. oben).

6.4. Weiterführende Überlegungen

Referenzmessung

Man sieht, dass der Korrekturfaktor D recht klein ist und in einem Bereich ca. -0,005W/(mK) bis 0,005W/(mK) schwankt. Wenn man jetzt D einfach gleich 0 setzt so wären die Abweichungen bei manchen Messungen zwischen dem Literaturwert und dem gemessen Wert größer als 10%. Ich

Versuche zur Wärmeleitfähigkeit

glaube, dass hier wieder dasselbe Problem auftritt wie bei den c_p -Messungen am MDSC nämlich der Kontakt zwischen Pfännchen und Messkopf bzw. Pfännchen und Probe, wobei hier aber der Vorteil besteht, dass zwischen den Messungen das Pfännchen nicht bewegt werden muss und so bei allen Messungen der Kontakt ungefähr gleich ist.

Näherung und Fehler

Da D klein ist, kann man die Formel für Wärmeleitfähigkeit entwickeln um $D=0W/(mK)$, wobei nach dem linearen Term abgebrochen wird (als typischer Wert von D wird $0,0165W/(mK)$ [19] angegeben, bei solchen hohen Werten müsste man auch höhere Ordnungen berücksichtigen):

$$\lambda_0 = \frac{\lambda - 2D + \sqrt{\lambda^2 - 4D\lambda}}{2}$$
$$\Rightarrow \lambda_0 \approx \lambda - 2D$$

Mit dieser Formel lässt sich leichter eine Fehlerabschätzung machen. Man hat einen Fehler von ca. 10%, auch wenn man D als exakt ansieht. Dieser Fehler ist wohl nicht nur ein Messfehler, sondern auch ein systematischer Fehler wegen $K=1$ (K ist der Korrekturfaktor bei c_p -Messungen an einem MDSC). Wenn man D mit seinen Fehler berücksichtigt, so kommt man wohl auf einen Fehler von ca. 15%. Der Fehler von D lässt sich nach meiner Meinung reduzieren (vielleicht sogar vernachlässigbar machen) indem man D vor jeder Messung mit einer Referenz erneut bestimmt.

$K=1$ oder $K \neq 1$

Wie groß ist der Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit, wenn man $K=1$ setzt im Vergleich zu einem korrekt kalibrierten MDSC mit $K \neq 1$. Für diese Überlegungen wird die obige Näherung verwendet.

$$\lambda_0^K = K^2 \lambda - 2K \sqrt{\lambda^+ \lambda_0^r} + 2\lambda_0^r$$
$$\lambda_0 = \lambda - 2\sqrt{\lambda^+ \lambda_0^r} + 2\lambda_0^r$$
$$\Rightarrow \lambda_0^K - \lambda_0 = K^2 \lambda - 2K \sqrt{\lambda^+ \lambda_0^r} + (-\lambda + 2\sqrt{\lambda^+ \lambda_0^r}) = aK^2 + bK + c$$

λ^+ ist die gemessene nicht korrigierte Wärmeleitfähigkeit des Referenzmaterials. λ_0^r ist der Literaturwert für das Referenzmaterial. λ ist nicht korrigierte Wärmeleitfähigkeit des Probenmaterials. λ_0^K sei die korrigierte Wärmeleitfähigkeit, wenn $K \neq 1$ ist. λ_0 sei die korrigierte Wärmeleitfähigkeit, wenn $K=1$ ist. a , b und c entnimmt man durch direkten Vergleich mit der linken Seite der Gleichung. Soll nun die Differenz $\lambda_0^K - \lambda_0 = 0$ sein, so kann man die quadratische Gleichung in K lösen und erhält:

$$K_{1/2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Setzen ein und erhalten:

$$K_1 = 2 \frac{\sqrt{\lambda^+ \lambda_0^r}}{\lambda} - 1$$
$$K_2 = 1$$

$K_2=1$ ist klar und braucht nicht weiter diskutiert werden. Aus den vielen Versuchen c_p -Messungen mit dem MDSC durchzuführen kann man ein grobes K bestimmen zu $K=1,00-1,30$. Damit kann folgendes gesagt werden, wenn man noch (willkürlich) $0,1$ nach oben und unten zusätzlich zulässt:

Versuche zur Wärmeleitfähigkeit

$$1,40 \geq \frac{\sqrt{\lambda^+ \lambda_0^r}}{\lambda} \geq 0,9$$

(Die Ungleichung ist nicht streng zu verstehen und ist so abgeschätzt, dass man durch $K=1$ einen Fehler von ungefähr $10\%=0,1$ macht). Man kann also K nur dann vernachlässigen d. h. $K=1$ setzen, wenn die Wärmeleitfähigkeiten die obige Beziehung erfüllen (und die oben gemachte Näherung erfüllt ist).

Bei den Terluran-Messungen hat man ein Verhältnis von 0,9. Bei den PS 158 K-Messungen hat man ein Verhältnis von 0,9 bis 1.

Laut Norm [19] soll die Methode geeignet sein für Materialien mit einer Wärmeleitfähigkeit von $(0,10-1,0)W/(mK)$. Nach den hier gemachten Überlegungen ist es aber nicht möglich diesen gesamten Bereich auszunützen, wenn $K=1$ gesetzt wird. $(\lambda^+ \lambda_0^r)^{1/2}$ ist von der Größenordnung $(0,15-0,16)W/(mK)$ bei $20^\circ C$ und Polystyrol als Referenzmaterial. Das Probenmaterial darf also ein λ von ungefähr $(0,14-0,20)W/(mK)$ haben. Wenn jetzt die obige Näherung mit $D=\pm 0,005$ verwendet wird, erhält man als Messbereich für die Wärmeleitfähigkeit mit diesen hier gemachten Einschränkungen von $(0,13-0,21)W/mK$. Bei einem Fehler (Messfehler + systematischer Fehler) von ca. 10% kann man mit den hier gemachten Annahmen Proben unterscheiden, die sich in der Wärmeleitfähigkeit um mindestens $0,03W/mK$ unterscheiden.

7. DMA-Messungen

An einem TMA/SS6000 von Seiko Instruments Inc. wurden DMA-Messungen durchgeführt. Das Gerät ist prinzipiell für die TMA konzipiert kann aber auch mit Einschränkungen für DMA-Messungen verwendet werden.

7.1. Theorie zur DMA

Ein Probekörper wird periodisch beansprucht. Die Spannung σ ist definiert als

$$\sigma = \frac{F}{A}.$$

F ist angelegte Kraft und A die Querschnittsfläche der Probe. Die Dehnung wird definiert durch

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}.$$

l ist die Länge der Probe und Δl ist die Längenänderung, die durch die Kraft verursacht wird. Liegt eine sinusförmige Kraft an so kann man Spannung schreiben als

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}, i = \sqrt{-1},$$

wobei $\sigma_0 = F_0/A$ mit F_0 als Kraftamplitude. ω ist die Kreisfrequenz der Kraft, t die Zeit. Für die Dehnung ergibt sich

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i(\omega t + \delta)},$$

hier ist δ die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Dehnung. Spannung und Dehnung kann man in Beziehung setzen durch

$$\sigma = E^* \varepsilon,$$

wobei E^* der komplexe Elastizitätsmodul ist mit dem Realteil E' (Speichermodul) und dem Imaginärteil E'' (Verlustmodul).

$$E^* = E' + iE''$$

$$|E^*| = E$$

Der Verlustfaktor wird über

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

definiert.

DMA-Messungen

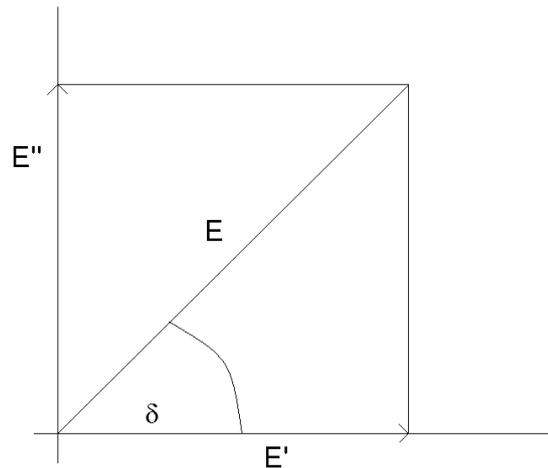


Abbildung 39 Darstellung von E^* in der komplexen Ebene

Bei einer ideal elastischen Probe tritt kein Verlust auf, in diesem Fall ist $E''=0$ und $\tan\delta=0$. Der Speichermodul E' ist dann gleich σ_0/ε_0 . Im Fall einer viskosen Flüssigkeit gibt es eine Phasenverschiebung von $\pi/2$ (entspricht 90°) und somit ist der Speichermodul $E'=0$ und $\tan\delta=\infty$. Das Verlustmodul E'' ist dann σ_0/ε_0 . Die während einer Schwingung reversibel gespeicherte Energie pro Volumeneinheit $\Delta W'$ ist proportional zu E' :

$$\Delta W' \propto E' \varepsilon_0^2$$

Die Verlustenergie $\Delta W''$ pro Volumeneinheit, die irreversibel in Wärme umgewandelt wird, ist proportional zu E'' :

$$\Delta W'' \propto E'' \varepsilon_0^2$$

Es kann also keine negativen E'' -Werte und $\tan\delta$ -Werte geben.

Wird die Probe bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen, so erhält man in der Region des Glasübergangs in E' eine Stufe zu niedrigeren E' -Werten (von tiefen Temperaturen kommend, vgl. Abbildung 41). E'' und $\tan\delta$ haben dort ein Maximum, wobei die Maxima nicht bei exakt derselben Temperatur zu finden sind (vgl. Abbildung 41). Als Glasübergangtemperatur wird das Maximum von $\tan\delta$ gewählt (vgl. Abbildung 41).

7.2. Parameter und Tests

Mit dem oben erwähnten Gerät wurden DMA-Messungen bei niedrigen Frequenzen (0,01Hz und 0,05Hz) gemacht, um Anhaltspunkte für die Parameterwahl zu erhalten. Die Problematik mit diesem Gerät besteht darin, dass man nicht während der Messung von kraftkontrollierten Modus zu einer längenkontrollierten Modus umschalten kann. Die kraftkontrollierte Auslenkung wird üblicherweise bei steifen Proben verwendet, während die längenkontrollierte Messung für weiche Proben eingesetzt wird. Vom Gerätehersteller wurde empfohlen, die kraftkontrollierte Messung zu verwenden. Durch diese Einschränkung ist es sehr schwierig, ein Blend mit zwei Glasübergängen mit einem Programm zu messen, da die Probe beim zweiten Glasübergang so weich wird, dass die Längenausdehnung zu

DMA-Messungen

groß wird für das hier verwendete Gerät (die max. messbare Auslenkung beträgt ca. 5mm). Um die Problematik besser zu erfassen sollte man im nächsten Abschnitt die Probenmaße für unterschiedliche Temperaturbereiche vergleichen. Die Querschnittsfläche z. B. ist bei tiefen Temperaturen 7,5-mal kleiner als bei hohen Temperaturen ($0,2\text{mm}^2$ gegen $1,5\text{mm}^2$), aber die Kraft ist doppelt so groß (100mN gegen 200mN).

7.2.1. Parameter

Für Messungen unterhalb Raumtemperatur wurden folgende Einstellungen vorgenommen.

Probenmaße

Die Probe ist hier eine dünne gepresste Folie. Die Maße betragen

- Länge ca. 2cm
- Breite ca. 3mm ($\pm 0,5\text{mm}$)
- Dicke ca. 0,07mm ($\pm 0,01\text{mm}$)

Das entscheidende ist, wie man aus der Theorie zur DMA sieht, die Querschnittsfläche $A = \text{Breite} \cdot \text{Dicke}$. A ist also ungefähr $0,2\text{mm}^2$.

Programmparameter

Folgende Einstellungen ergeben sinnvolle Messungen (je nach Material)

1. Kraft

- Offset 100-500mN
- Amplitude 60-250mN
- Frequenz 0,01-0,05Hz

2. Temperaturprogramm (je nach Material)

- von Raumtemperatur abkühlen auf -130°C
- bei -130°C halten für ca. 30min (damit die Probe sich der Temperatur anpasst)
- von -130°C auf 20°C mit einer Heizrate von $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$ oder $1^\circ\text{C}/\text{min}$ aufheizen

Für Messungen oberhalb Raumtemperatur wurden folgende Einstellungen vorgenommen.

Probenmaße

Die Probe ist hier eine dickere gepresste Folie. Die Maße betragen

- Länge ca. 2cm
- Breite ca. 3mm ($\pm 0,5\text{mm}$)
- Dicke ca. 0,5mm ($\pm 0,01\text{mm}$)

Die Querschnittsfläche ist ungefähr $1,5\text{mm}^2$.

Programmparameter

Folgende Einstellungen ergeben sinnvolle Messungen (je nach Material)

1. Kraft

- Offset 50-60mN
- Amplitude 40-50mN
- Frequenz 0,01-0,05Hz

2. Temperaturprogramm (je nach Material)

DMA-Messungen

- für ca. 15min bei Raumtemperatur für die Temperaturanpassung
- von Raumtemperatur nach 180°C mit 1,5°C/min oder 1°C/min
- 180°C für ca. 10min

Bei der Wahl der Heizrate und Frequenz muss folgendes beachtet werden. Die Auswertung von $\tan\delta$, E' und E'' erfolgt pro Schwingung, d. h. man hat nach der Auswertung soviel Datenpunkte wie erfolgte Schwingungen. Sind zu wenig Schwingungen vorhanden, so ist der Kurvenverlauf von $\tan\delta$, E' und E'' sehr eckig bzw. es kann passieren, dass man Ereignisse wie z. B. den Glasübergang verpasst. Im Bereich des Glasübergangs (Breite ca. 15°C) sollten also mindestens 4 ganze Schwingungen liegen, damit man den Verlauf einigermaßen erfasst hat. Die Anzahl der Schwingungen pro °C (n) erhält man durch

$$n = \frac{v}{\beta} = \frac{\text{Anzahl der Schwingungen}}{\text{Temperaturbereich}}$$

mit β als Heizrate (in °C/sek) und v als Frequenz (in $\text{sek}^{-1}=\text{Hz}$). Möchte man 4 Schwingungen in einem Temperaturbereich von 15°C haben, so erhält man $n=0,267$. Das Verhältnis von Frequenz zu Heizrate muss also 0,267 sein. Um ein größeres n zu erhalten, muss man die Heizrate erniedrigen und/oder die Frequenz erhöhen. Das n sollte möglichst groß gewählt werden.

7.2.2. Tests

Um erste Erfahrungen zu sammeln wurden zwei Materialien verwendet. Einmal PS 168 N mit einem Glasübergang bei ca. 100°C und einmal PS 467 N (schlagfest, PS enthält 8% Butadien) mit einem Glasübergang bei ca. -110°C. Mit der letzten Probe wurde auch die Empfindlichkeit getestet, da der Glasübergang bei ca. -110°C in einem DSC schwer zu detektieren ist.

PS 168 N

Das Problem bei dieser Probe ist die recht große Änderung des E-Moduls beim Glasübergang (ungefähr 4 Zehnerpotenzen, vgl. Abbildung 41). Die Probe ist vor dem Glasübergang ziemlich steif, daher muss man in diesem Bereich eine Mindestkraft aufwenden um überhaupt ein Messsignal zu erhalten. Nach dem Glasübergang ist die Probe so weich, dass diese Mindestkraft schon zu groß ist und die Messapparatur aus ihrem Messbereich läuft (vgl.). E' , E'' und $\tan\delta$ sind in Abbildung 41 dargestellt. Die Glastemperatur liegt bei 95,8°C⁶.

⁶ Werte bei viskoelastischer Rechnung bei allen Messungen: $k=2, p=0$

DMA-Messungen

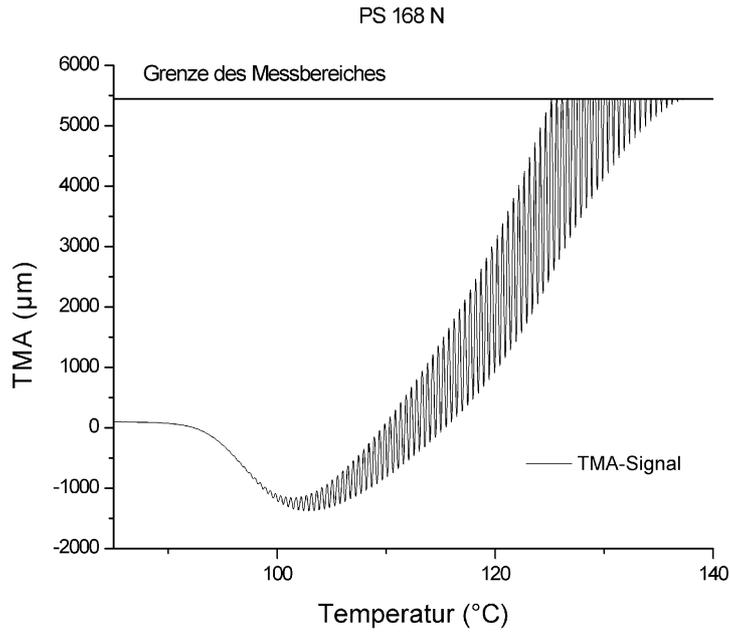


Abbildung 40 TMA-Signal einer PS 168 N Probe

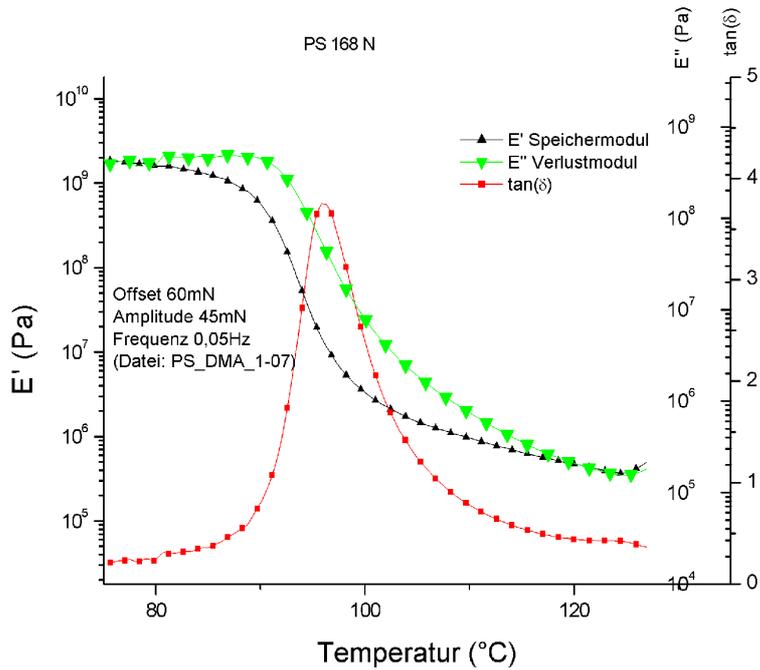


Abbildung 41 E', E'' und tanδ für PS 168 N

PS 468 N

Der Glasübergang ist deutlich zu erkennen und die Glasübergangstemperatur kann gut bestimmt werden (s. Abbildung 42). Bei dieser Probe liegt der Glasübergang bei $-111,3^{\circ}\text{C}$. Im Gegensatz zu der PS 168 N-

DMA-Messungen

Probe ist die Veränderung des E' -Moduls deutlich kleiner. Dies ist durch die geringe Menge von Butadien zu erklären, das diesen Glasübergang verursacht.

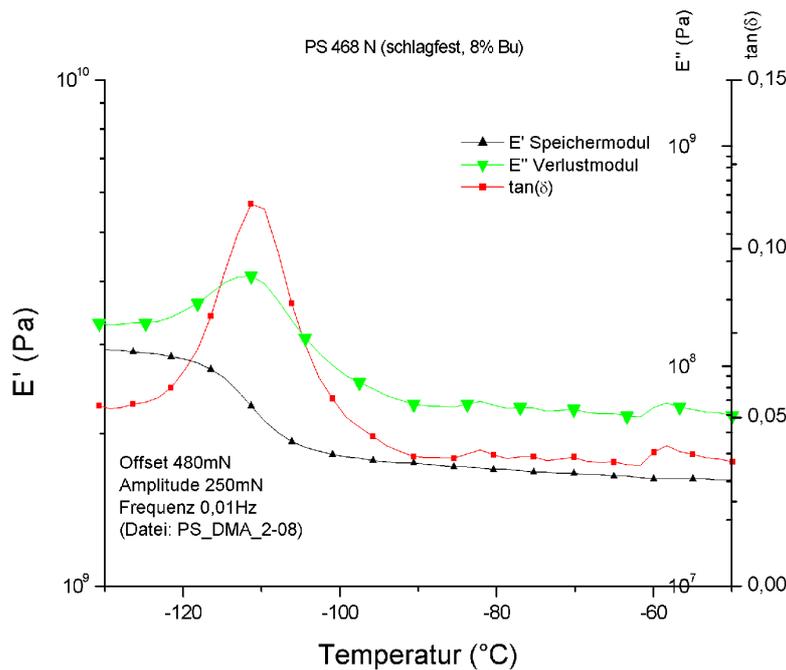


Abbildung 42 E' , E'' und $\tan\delta$ für PS 468 N (8% Bu) (Frequenz 0,01Hz)

7.3. Vergleich mit einer Referenzmessung

An der Probe 10/3 (s. S.45) wurde eine DMA-Messung im DMA-Labor (ZKM/R) gemacht. Diese Messung dient hier als Referenz. Es wurde zwar das Schubmodul G' und G'' bestimmt aber die Glasübergangstemperatur (Peak von $\tan\delta$) müsste an derselben Position sein. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 43 dargestellt. Man erhält als Glasübergangstemperatur ca. 90°C. Die eigene DMA-Messung (Offset 150mN, Amplitude 100mN, Frequenz 0,01Hz, Heizrate 1°C/min) ist in Abbildung 44 dargestellt. Die Glasübergangstemperatur ist hier 102°C. Da die Temperaturkalibrierung bei einer Heizrate von 5°C/min durchgeführt wurde, wurde Indium bei einer Heizrate von 1°C/min gemessen (Kraft -50mN, die Probe wird mit 50mN gepresst), um die Abweichung abschätzen können, die durch die unterschiedlichen Heizraten entsteht. Die gemessene Schmelztemperatur liegt bei 151,2°C. Der Literaturwert liegt bei 156,61°C⁷. Man erhält also eine Abweichung von 5,4°C, die zu dem gemessenen Wert hinzuaddiert werden muss. Die korrigierte Glasübergangstemperatur liegt bei ca. 107°C und liegt somit 17°C über der Referenz. Die Abweichung zwischen Referenz und der eigenen Messung konnte nicht eindeutig geklärt werden, da keine vollständige Dokumentation zur TMA vorlag (der k- und p-Wert (Bedeutung nicht bekannt) waren bei allen hier gezeigten Messungen willkürlich auf 2 und 0 gesetzt⁸).

⁷ Periodic Table of Elements v2.02g, SMI Corporation

⁸ k und p werden bei der viskoelastischen Rechnung gebraucht. Bei p=1 kann es passieren, dass $\tan\delta$ negativ werden kann. Die Lage des Glasübergangs kann durch den k-Wert verändert werden.

DMA-Messungen

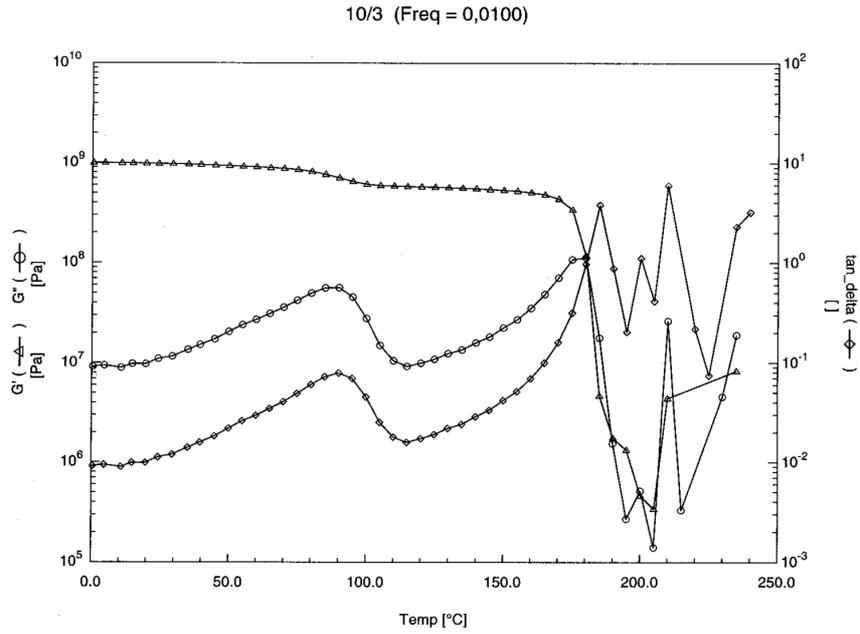


Abbildung 43 DMA-Referenzmessung von 10/3 bei einer Frequenz von 0,01Hz

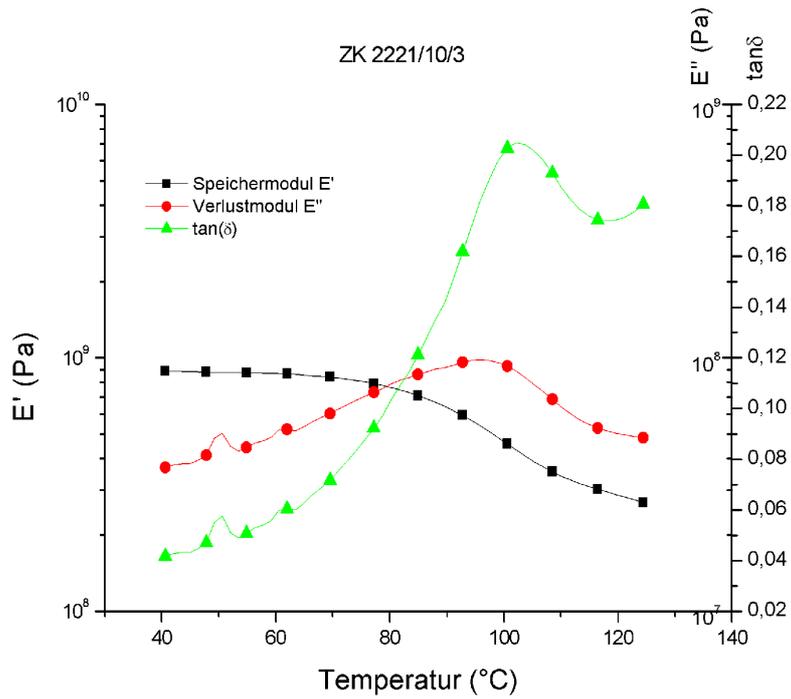


Abbildung 44 DMA-Messung von 10/3 (0,01Hz)

Anhang

Anhang

Spezifische Wärme von Saphir[16], Polystyrol (PS)[16] und PMMA[21]

Temperatur [K]	Temperatur [°C]	c_p Saphir [J/(g°C)]	c_p Polystyrol [J/(g°C)]	c_p PMMA [J/(g°C)]
260	-13,15	0,685	1,047	---
270	-3,15	0,710	1,090	---
280	6,85	0,734	1,134	1,2951
290	16,85	0,757	1,179	1,3353
300	26,85	0,779	1,225	1,3756
310	36,85	0,800	1,271	1,4158
320	46,85	0,819	1,317	1,4561
330	56,85	0,837	1,364	---
340	66,85	0,855	1,412	---
350	76,85	0,871	1,460	---
360	86,85	0,887	1,508	---
370	96,85	0,902	1,556	---
380	106,85	0,916	1,884	---
390	116,85	0,929	1,909	---
400	126,85	0,942	1,935	---
410	136,85	0,954	1,961	---
420	146,85	0,966	1,986	---
430	156,85	0,977	2,011	---

Wärmeleitfähigkeit K_0 von Polystyrol (PS) [22] und PMMA[23]

Temperatur [K]	Temperatur [°C]	K_0 Polystyrol [W/(mK)]	K_0 PMMA [W/(mK)]
260	-13,15	0,1480	---
273	-0,15	0,1506	---
280	6,85	0,1514	0,192
290	17,85	---	0,193
293	19,85	0,1529	---
300	26,85	0,1539	0,194
310	36,85	---	0,196
320	46,85	0,1562	0,197
340	66,85	0,1582	---

Anhang

Temperatur [K]	Temperatur [°C]	K ₀ Polystyrol [W/(mK)]	K ₀ PMMA [W/(mK)]
360	86,85	0,1605	---
370	96,85	0,1616	---

Wärmeleitfähigkeit K₀ von Terluran⁹, Terluxe KR 2812 und PS 158 K

Temperatur [°C]	K ₀ PS 158 K [W/(mK)]	K ₀ Terluxe [W/(mK)]	K ₀ Terluran (1950) natur [W/(mK)]
10	0,144	---	---
20	0,145	0,164	0,188
30	0,146	0,161	0,188
40	0,147	0,159	0,188
50	0,148	0,156	0,188
60	0,149	0,153	0,188
70	0,150	0,150	0,188
80	0,151	0,146	---

Eigenschaften von Silikonöl AK 100.000

	Anfangstemperatur [°C]	Endtemperatur [°C]	Breite [°C]
Kristallisationsmaximum ¹⁰	(-79±5)°C	(-110±5)°C	(31±7)°C
Schmelze ¹¹	(-52±5)°C	(-32±5)°C	(20±7)°C

⁹ Terluran, Terluxe KR 2812 und PS 168K: Messungen von Dr. N. Krollmann (DWF/FF-L443)

¹⁰ Bei einer Kühlrate von 10°C/min

¹¹ Bei einer Heizrate von 10°C/min

Anhang

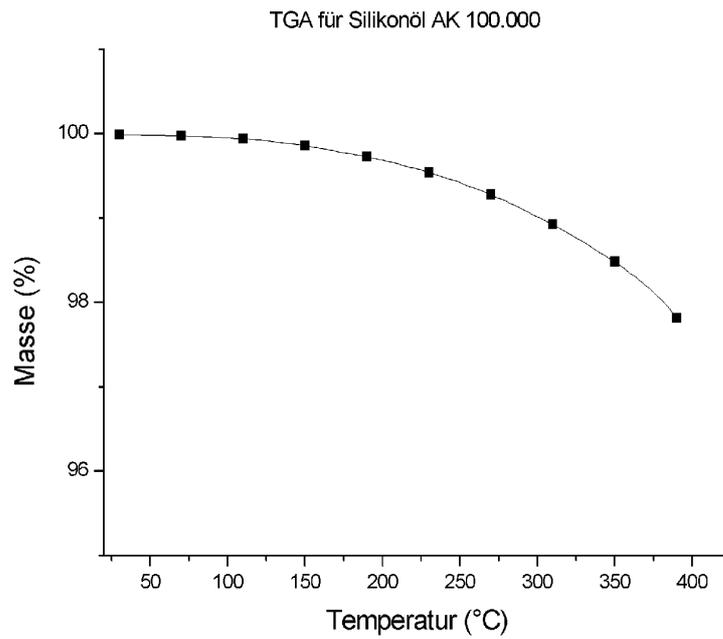


Abbildung 45 Massenabnahme von Silikonöl AK 100.000 bei einer Heizrate von 10°C/min

Bis zu einer Temperatur von 100°C (max. 150°C) kann das hier beschriebene Silikonöl als stabil angesehen werden.

Instrumente

Abbildung 46 TMA/SS6000 von Seiko Instruments Inc.



Anhang

Abbildung 47 DSC 7 von Perkin Elmer



Abbildung 48 DSC 2920 Modulated DSC von TA Instruments



Literaturverzeichnis

1. D. J. Hourston, M. Song, A. Hammiche, H. M. Pollock and M. Reading, *Polymer*, 38 (1997)
2. Die Praxis der Thermischen Analyse, Dr. Gosse van der Plaats, Mettler Toledo
3. Seminarunterlagen Firma Haake
4. M. Song, D. J. Hourston, M. Reading, H.M. Pollock, A. Hammiche; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 56 (1999) 991-1004
5. M. Reading, *Trend Polym. Sci* 1 (1993) 234
6. Peter J. Haines, *Thermal Methods of Analysis*, Blackie Academic & Professional, 1995
7. J. E. K. Schawe, *Thermochim. Acta* 261 (1995) 183-194
8. J. E. K. Schawe, *Thermochim. Acta* 260 (1995) 1-16
9. Frédéric U. Buehler, James C. Seferis, *Thermochim. Acta* 348 (2000) 161-168
10. M. Song, D. J. Hourston, F-U. Schafer, H. M. Pollock, A. Hammiche, *Thermochim. Acta* 315 (1998) 25-32
11. D. J. Hourston, Mo Song, *Journal of Polymer Science*, Vol. 76, 1791-1798 (2000)
12. M. Song, D. J. Hourston, M. Reading, H.M. Pollock, A. Hammiche; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 56 (1999) 991-1004
13. S. M. Marcus, R. L. Blaine, *Thermochim. Acta* 243 (1994) 231-239
14. Sindee L. Simon, Gregory B. McKenna, Measurement of thermal conductivity using temperature-modulated differential scanning calorimetry: solution to the heat flow problem
15. R. L. Blaine, S. M. Marcus, *Journal of Thermal Analysis*, 54 (1998) 467-476
16. T. Hatakeyama, F. X. Quinn, *Thermal Analysis - Fundamentals and Applications to Polymer Science*, John Wiley & Sons Ltd, 1995
17. Athas, The Advanced Thermal Analysis System, <http://web.utk.edu/~athas/>
18. Laurent Burget, Temperature Modulated DSC TMDSC, 1997 (Praktikumsbericht bei ZKM)
19. ASTM E 1952; Standard Test Method for Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity by Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry
20. M. Doi, *Introduction to Polymer Physics*, Clarendon Press, Oxford (ISBN 0 19 851789 0)
21. Gaur, U., Lau., S.F., Wunderlich, B.B., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol 11 (4) 1982, p. 1068
22. Ho, C.Y., Desai, P.D., Wu, K.T., Havill T.N., Lee, T.Y., NBS Publication GCR-77-83, 1977
23. Salmon, D. R., National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, TW11 0LW, England, 1993
26. P. S. Gill, S. R. Sauerbrunn, M. Reading, *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 40 (1993) 931-939