

Temperaturmodulierte DSC-Messungen mit schnellen Heizraten

Claire Strasser und Dr. Stefan Schmöler

Einleitung

Modulierte DSC-Messungen dienen zur Auftrennung sich überlagernder Effekte. Die Probe wird nicht nur einer linearen Heizrate, sondern auch sinusförmigen Temperaturschwankungen ausgesetzt. Diese Methode führt zur Trennung sogenannter reversierender und nicht-reversierender Anteile des Wärmeflusses. Die reversierenden Effekte sind von der Temperatur abhängig und oszillieren mit den Temperaturschwankungen. Die nicht-reversierenden Prozesse sind abhängig von der Zeit und werden als Differenz zwischen dem gesamten und dem reversierenden Wärmestrom berechnet.

Eine modulierte Messung beinhaltet drei vom Anwender auszuwählende Parameter:

- lineare Heizrate (in K/min), die unter dem sinusförmigen Temperaturprogramm liegt
- Amplitude (in K)
- Oszillationsperiode (in s)

Diese sind die Voraussetzungen für eine gute Auftrennung der reversierenden und nicht-reversierenden Prozesse. Da in Wärmefluss-DSCs der Ofen schnellen Heizraten mit kurzer Oszillation in der Regel nicht folgen kann, werden modulierte Messungen mit Heizraten von weniger oder gleich 5 K/min durchgeführt. Die Wärmefluss-DSC 300 *Caliris*®, ausgestattet mit einem P-Modul, besitzt einen Ofen mit sehr geringer thermischer Masse. Somit können selbst bei Heizraten von 10 K/min kurze Perioden und hohe Amplituden realisiert werden, welche für entsprechend gute TM-DSC-Messungen notwendig sind. Dies führt zu schnelleren Messungen und genaueren Ergebnissen.

Im Folgenden wird eine temperaturmodulierte DSC-Messung an einer Polystyrol-Probe durchgeführt. Tabelle 1 fasst die Messbedingungen zusammen.

Tabelle 1 Messbedingungen

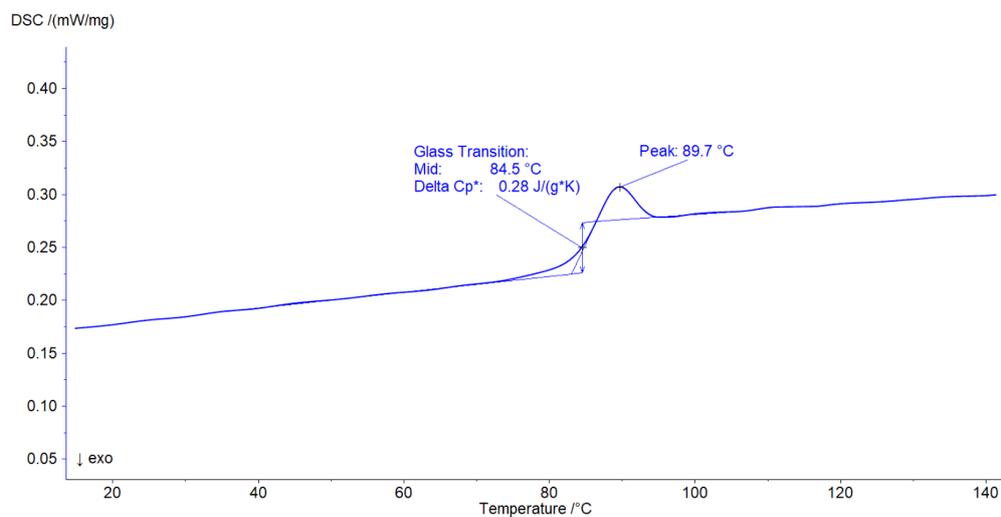
Gerät	DSC 300 <i>Caliris</i> ® mit P-Modul
Tiegel	<i>Concavus</i> ® (Aluminiumtiegel mit gelochtem Deckel)
Probeneinwaage	5,25 mg
Temperaturbereich	-20 °C bis 150 °C
Heizrate	10 K/min
Periode	20 s
Amplitude	1 K

Messergebnisse

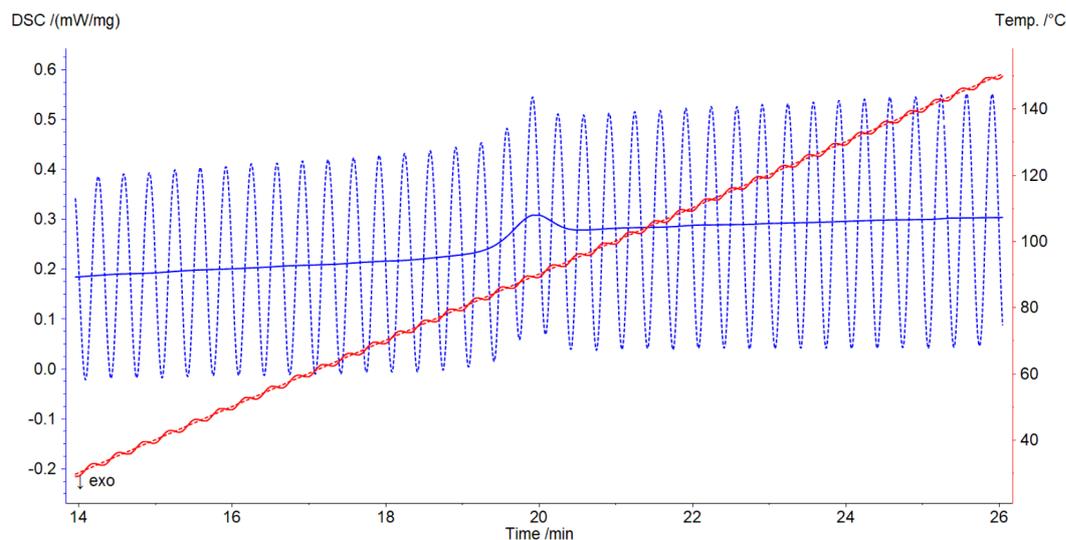
Der gesamte gemessene Wärmefluss (der einer herkömmlichen DSC-Kurve entspricht) ist in Abbildung 1 dargestellt. Die bei 84,5 °C detektierte endotherme Stufe (Midpoint) ist auf den Glasübergang des Polystyrols zurückzuführen. Sie wird von einem Relaxationspeak bei 89,7 °C überlagert, verursacht durch die Freisetzung mechanischer Spannungen innerhalb der Proben. Die

beiden Effekte können nur ausgewertet werden, wenn sie voneinander getrennt vorliegen. Dies wird durch Anwendung der Temperaturmodulation realisiert.

Abbildung 2 zeigt, dass die Temperatur während der Modulation perfekt geregelt wird: Sowohl die zugrundeliegende Heizrate von 10 K/min als auch die Amplitude von 1 K können selbst bei einer Periode von 20 s problemlos eingehalten werden.



1 Gesamtes Wärmefluss-DSC-Signal

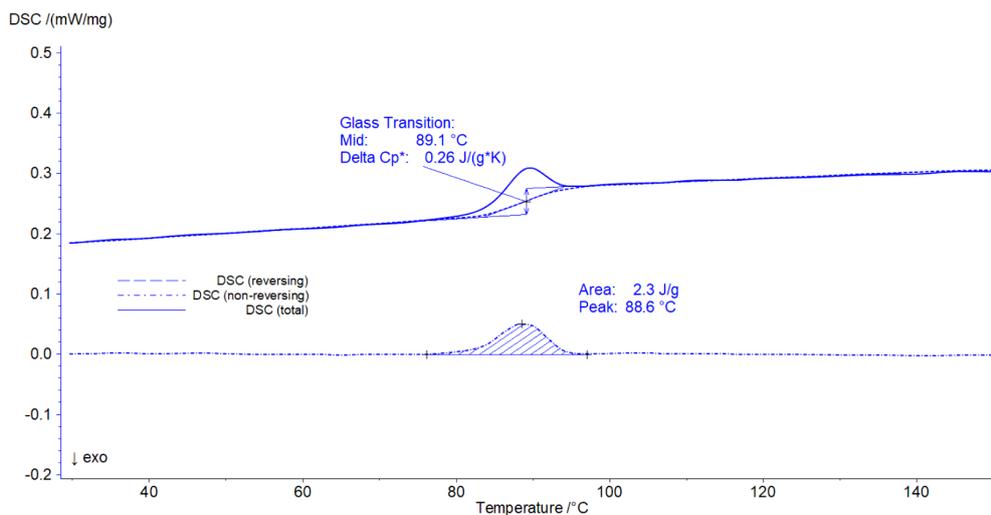


2 Roh- (gestrichelte Linien) und Durchschnittssignale (durchgezogene Linien) von Temperatur und DSC während der modulierten Messung

APPLICATIONNOTE Temperaturmodulierte DSC-Messungen mit schnellen Heizraten

Die Auftrennung des gesamten Wärmeflusses in reversierende und nicht-reversierende Signale ist in Abbildung 3 dargestellt. Der Glasübergang tritt in dem reversierenden Anteil des Wärmestroms auf, während der irreversible Relaxationspeak ein typischer nicht-reversierender

Effekt ist. Beide Effekte liegen jetzt getrennt vor: Der Glasübergang wurde bei 89,1 °C (Mittelwert) und der Relaxationspeak bei 88,6 °C (Peaktemperatur) mit einer Enthalpie von 2,3 J/g bestimmt.



3 Auftrennung des gesamten Wärmeflusses in reversierende und nicht-reversierende Signale

Fazit

Dank der Modulation mit höherer Heizrate als üblich kann der Glasübergang des Polystyrols schnell und genau ausgewertet werden. Die DSC 300 *Caliris*[®], ausgestattet

mit dem P-Modul, vereint die Robustheit einer Wärmefluss-DSC und die Vorteile eines schnellen, gut regelbaren Ofens, mit dem sich sogar temperaturmodulierte DSC-Messungen mit hohen Heizraten realisieren lassen.