

## STA-Messungen mit Stahlofen

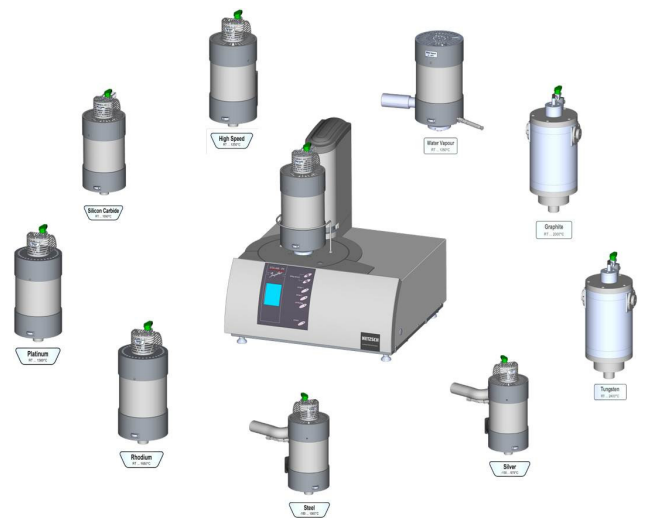
Dr. Ekkehard Füglein und Senol Gezgin

### Einleitung

Das Plattformkonzept bei NETZSCH-Gerätebau GmbH

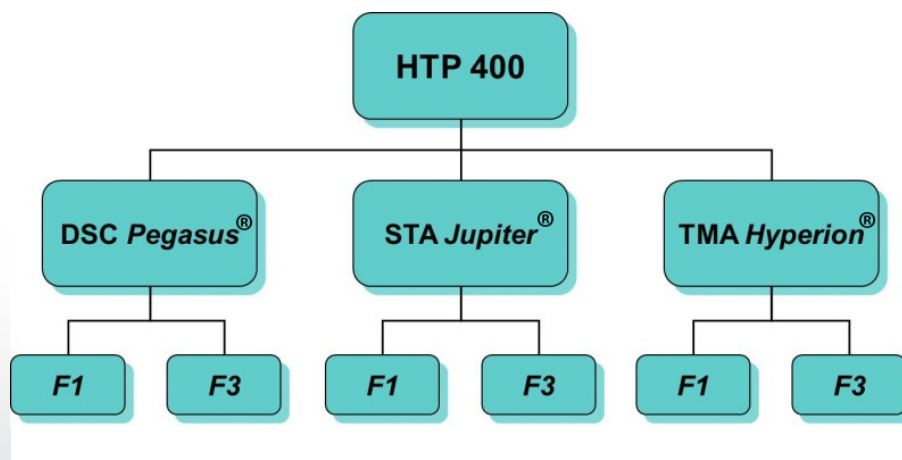
Das Plattformkonzept umfasst derzeit drei Grundgeräte (DSC, STA und TMA) in je zwei Ausstattungsvarianten (**F1** und **F3**). In einem einheitlichen Gehäuse sind alle zum Betrieb der Geräte notwendigen elektronischen Komponenten sowie die Gasversorgungseinrichtung enthalten. Zudem sind Öfen und Probenhalterungen vom Bediener leicht und schnell austauschbar. Dieser modulare Aufbau sorgt nicht nur für ein einheitliches Erscheinungsbild der Messgeräte, sondern ermöglicht auch eine maximale Flexibilität hinsichtlich der Anpassung auf wechselnde analytische Fragestellungen und der damit wechselnden Einsatzbedingungen der Messgeräte. Abbildung 1 zeigt die Gerätevarianten des Plattformkonzepts.

Ein Ofensystem, der Stahlofen, ist für alle drei Gerätetypen verfügbar. Damit ist es möglich, an der Probe einen Temperaturbereich von -150 °C bis 1000 °C abzudecken. Die vorliegende Arbeit stellt Messergebnisse vor, wie sie für Polymere



2 STA 449 mit neun verschiedenen Öfen

(Thermoplaste, Elastomere) und kristalline organische Substanzen, wie Zucker, in diesem Temperaturbereich typisch sind.



1 Hochtemperatur-Plattformkonzept (HTP) mit den Gerätevarianten DSC, STA und TMA

### STA 449 **F1** Jupiter® mit Stahlofen

Für die Simultane Thermische Analyse (STA) stehen neben den oben genannten Ausstattungsvarianten zahlreiche Erweiterungen, wie die Kopplungsmethoden, *PulseTA*® oder Wasserdampfgenerator zur Verfügung. Darüber hinaus sind für die STA 449 derzeit neun Ofensysteme erhältlich, die einen Temperaturbereich an der Probe von -150 °C bis 2400 °C abdecken (Abbildung 2).

**Tab 1** Messbedingungen

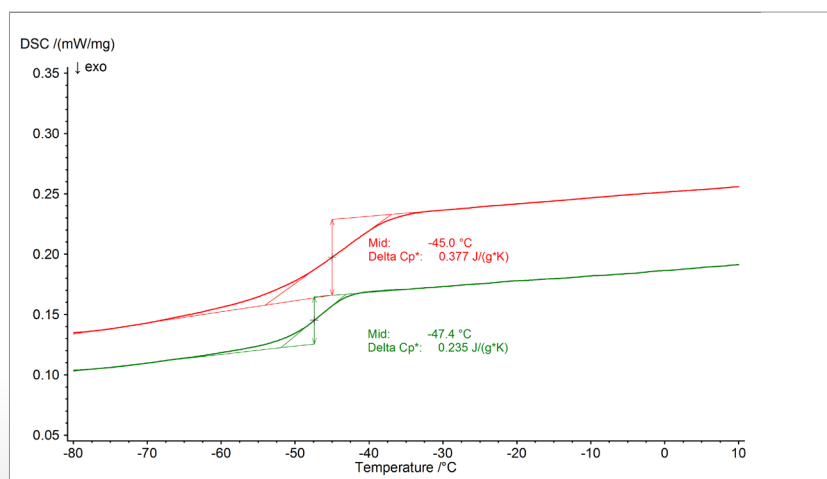
	Elastomer	PET	Sorbitol
Messgerät	STA 449 <b>F3</b> Jupiter®	STA 449 <b>F3</b> Jupiter®	STA 449 <b>F3</b> Jupiter®
Ofentyp	Stahlofen	Stahlofen	Stahlofen
Probenträger	Oktagon (ASC)	Oktagon (ASC)	Oktagon (ASC)
Thermoelement	P	P	P
Sample Temperature Control (STC)	Off	Off	Off
Kühlparameter	GN <sub>2</sub> , auto	GN <sub>2</sub> , auto	GN <sub>2</sub> , auto
Einwaage	13,493 mg; 12,292 mg	4,945 mg	6,724 mg
Tiegelmaterial	Platin	Platin	Platin
Atmosphäre	Helium	Helium	Helium
Gasflussrate	70 ml/min	70 ml/min	70 ml/min
Heiz-/Kühlrate	10 K/min	10 K/min	10 K/min

## Messbedingungen

Im Folgenden werden Messergebnisse für eine Polymerfolie aus Polyethylenterephthalat (PET), zwei Elastomerproben und Sorbitol, ein C6-Zucker, vorgestellt. Für alle Untersuchungen wurden Standardbedingungen verwendet, die in Tabelle 1 zusammengefasst sind.

## Messergebnisse

Für die Charakterisierung von Elastomeren ist die Untersuchung in einem Temperaturbereich unterhalb Raumtemperatur notwendig. Da Elastomere keine kristallinen Anteile besitzen, existiert für diese Substanzen kein Schmelzpunkt oder Schmelzbereich. Elastomere sind rein amorphe, also unstrukturiert erstarrte Festkörper. Dennoch lassen sich mit Hilfe der DSC wichtige Informationen über die Materialeigenschaften gewinnen, beispielsweise durch die Bestimmung der Glasübergangstemperatur. Bei dieser Temperatur ändern sich die mechanischen Eigenschaften der Probe drastisch. Bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) ist ein amorphes Material spröde und brüchig, oberhalb der Glasübergangstemperatur ist es hingegen elastisch und flexibel. Diese mechanische Eigenschaftsänderung ist sehr leicht mit mechanischen Testverfahren, wie DIL, TMA oder DMA messbar. Weil sich während dieser

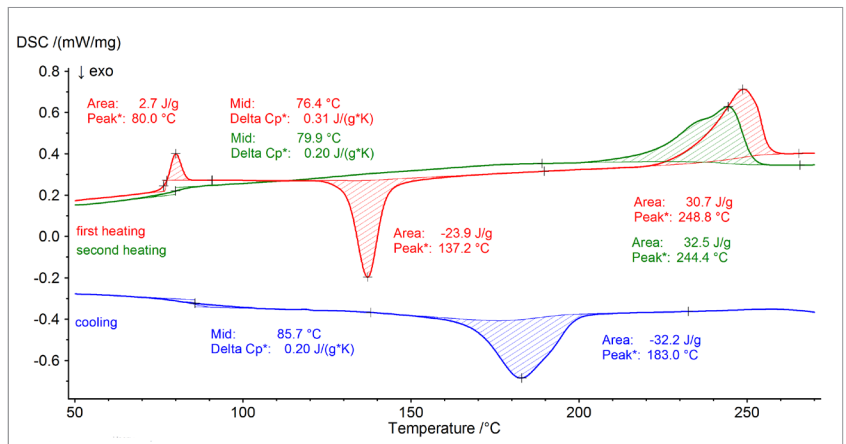


**3** Bestimmung der Glasübergangstemperaturen zweier Elastomere in einem Temperaturbereich von -80 °C bis 10 °C

mechanischen Eigenschaftsänderung auch die spezifischen Wärmekapazität der Probe ändert, ist auch eine kalorische Methode, wie die Differential Scanning Calorimetry (DSC) in der Lage, die Glasübergangstemperatur zu bestimmen. In den Ergebnissen einer DSC-Messung ist die Glasübergangstemperatur als Stufe zu erkennen, die Stufenhöhe gibt direkt die Änderung der spezifischen Wärme in der Einheit J/gK an.

Untersucht man Polyisopren (NR, natural rubber), so ist diese Glasübergangstemperatur bei etwa -50 °C zu erwarten. Je nach Gummimischung und der Auswahl von Additiven wie Weichmachern lässt sich diese Glasübergangstemperatur jedoch variieren und so den jeweiligen Einsatzbedürfnissen anpassen. Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung der Glasübergangstemperatur für zwei Elastomerproben.

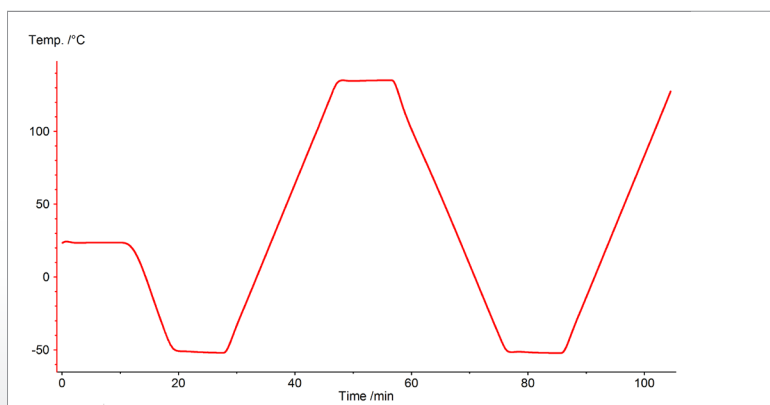
Bei teilkristallinen Materialien existieren amorphe Bereiche neben kristallinen Bereichen (Domänen). Die amorphen Bereiche werden durch die bereits beschriebene Glasübergangstemperatur charakterisiert, die kristallinen Bereiche zeichnen sich durch ihr Schmelzverhalten aus. Da mechanische und thermische Behandlungsschritte dieses Verhältnis von amorphen zu kristallinen Bereichen verändern können, werden im Rahmen von DSC-Untersuchungen meist zwei Aufheizsegmente miteinander verglichen. Zwischen diesen beiden



4 Messergebnisse einer Polyethylenterephthalatfolie (PET), 1. Aufheizung (rot), zweite Aufheizung (grün) und Abkühlung (blau)

Aufheitzschritten werden die Proben in der DSC-Apparatur mit einem geregelten Abkühlprogramm linear abgekühlt, um keine neuen Spannungszustände in das Material einzubringen. Abbildung 4 beschreibt den Vergleich der beiden Aufheizsegmente (rot: erste Aufheizung, grün: zweite Aufheizung) sowie das zeitlich zwischen diesen beiden Aufheizungen durchgeführte Abkühlsegment (blau).

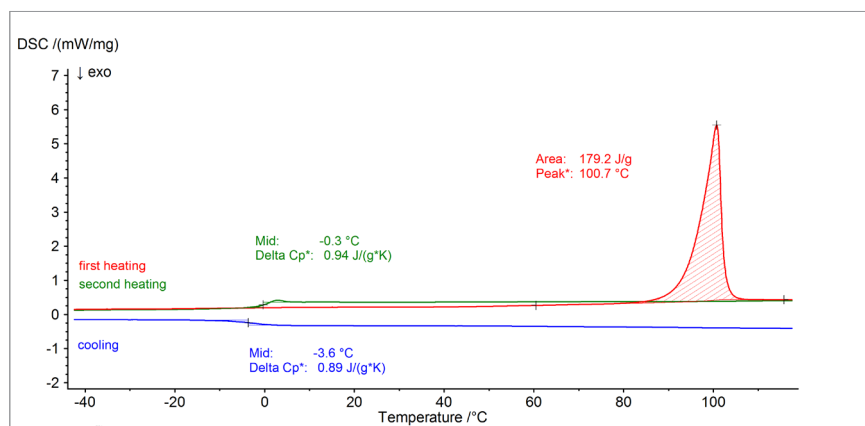
Es ist deutlich zu erkennen, dass die transparente PET-Folie vor der ersten Aufheizung weitgehend amorph vorlag und sich nach der geregelten Abkühlung mit einer Abkühlrate von 10 K/min durch einen größeren kristallinen Anteil auszeichnet.



5 Temperaturprogramm für die Untersuchung von Sorbitol, bestehend aus den Segmenten Aufheizung-Abkühlung-Aufheizung im Temperaturbereich zwischen -50 °C und 150 °C

Ein typischer Temperatur-Zeit-Verlauf für eine solche zyklische Behandlung der Probe ist für die Untersuchung von Sorbitol in Abbildung 5 dargestellt.

## APPLICATIONNOTE STA-Messungen mit Stahlofen



6 Messergebnisse einer Sorbitolprobe, erste Aufheizung (rot), zweite Aufheizung (grün) und Abkühlung (blau)

Die Messergebnisse der Sorbitolprobe sind in Abbildung 6 gezeigt. Die Substanz war vor der Untersuchung vollständig kristallin, weshalb während der ersten Aufheizung (rot) kein Glasübergang im Bereich um 0 °C zu erkennen ist. Das Schmelzen der Probe wird bei einer Peaktemperatur von 101 °C detektiert. Die Abkühlung (blau) der flüssigen Sorbitolprobe zeigt keine Kristallisation, stattdessen erstarrt die Probe amorph, was durch den bei -3,6 °C (Midpoint) detektierten Glasübergang angezeigt wird. Während der zweiten Aufheizung (grün) wird erneut der Glasübergang (Midpoint: -0,3 °C) detektiert, die nun vollständig amorphe Probe zeigt folglich kein Schmelzen. Durch die zyklische

Temperaturbehandlung mit Aufheiz- und Abkühlraten von 10 K/min änderte sich der Zustand der Probe von vollständig kristallin zu vollständig amorph.

### Fazit

Anhand der Messbeispiele konnte gezeigt werden, dass mit einer STA, die vorrangig für den Hochtemperaturbereich konzipiert ist, durch Wechseln des Ofens auch Proben untersucht werden können, für die üblicherweise eine DSC 204 **F1 Phoenix**® oder eine DSC 200 **F3 Maia**® zum Einsatz käme.