

c_p "Schrittweise" nach DIN EN ISO 11357-4

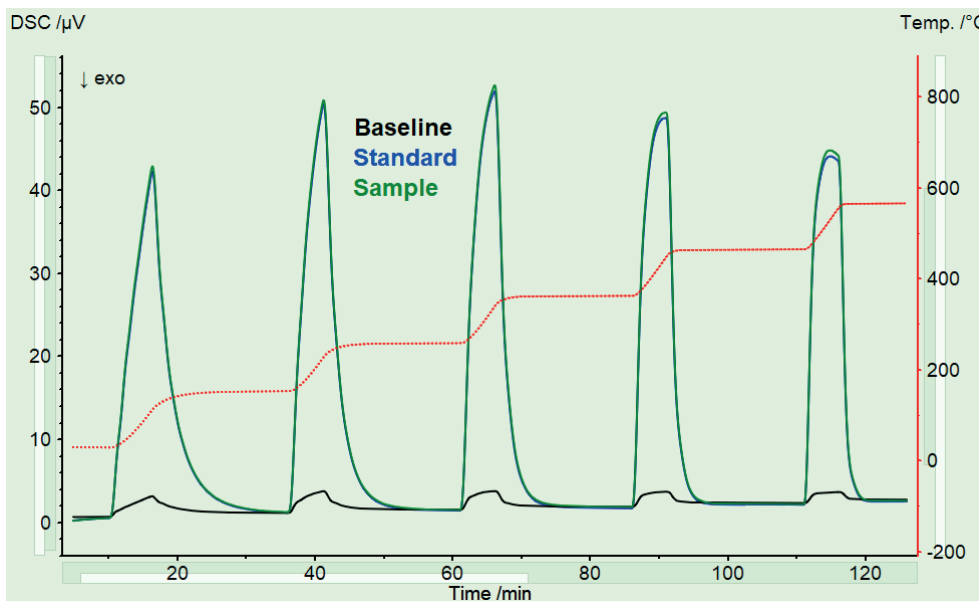
Dr. Alexander Schindler

In Abschnitt 4.3 der Norm DIN EN ISO 11357-4 [1] wird das sogenannte schrittweise Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität c_p aus DSC-Signalen beschrieben. Dieses Verfahren ist ab Version 9.0 in der *Proteus*[®]-Analyse verfügbar.

Es sind drei verschiedene DSC-Messungen erforderlich (siehe Abbildung 1). Eine Messung der Basislinie mit zwei leeren Tiegel, eine Messung einer c_p -Standardprobe und die Messung der Probe, deren spezifische Wärmekapazität bestimmt werden soll. Standard- und Probemessungen müssen mit derselben Basislinie korrigiert worden sein (Messmodus: „Korrektur+Probe“).

Die Temperaturprogramme sind folglich für alle drei Messungen gleich: Die Temperatur wird schrittweise

erhöht, was durch das Programmieren einer Abfolge isothermer und dynamischer Segmente erreicht wird. Die erste isotherme Temperatur wird meist ebenfalls durch ein dynamisches Segment erreicht. Die dynamischen Segmente sollten eine Heizrate von typischerweise 10 oder 20 K/min aufweisen, und die isothermen Segmente sollten etwa 10 Minuten dauern, so dass sich das DSC-Signal bei einem Wert nahe Null stabilisieren kann. Die Temperaturschritte bzw. Anstiege der Temperatur während der dynamischen Segmente sollten zwischen 20 und 100 K liegen. Es muss weiterhin betont werden, dass isotherme Segmente oberhalb 1000 °C nur so lange wie nötig, aber so kurz wie möglich sein sollten, um eine Schädigung des Tiegel-Sensor-Systems zu vermeiden.



1 Drei exemplarische DSC-Kurven (Basislinie, Messung des Standards und Messung der Probe).

SOFTWARE INNOVATION c_p "schrittweise" nach DIN EN IS11357-4

Die spezifische Wärmekapazität c_p^{pr} der Probe berechnet sich aus den Integralen $\Delta Q_i = \int DSC_i$ der peakförmigen DSC-Peaks während der Temperaturschritte gemäß

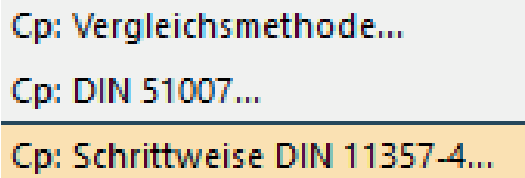
$$c_p^{pr} = c_p^{st} \cdot \frac{m_{st}}{m_{pr}} \cdot \frac{\Delta Q_{pr} - \Delta Q_{bl}}{\Delta Q_{st} - \Delta Q_{bl}}$$

wobei c_p^{st} die spezifische Wärmekapazität des Standards ist (Literaturwerte), und m_i die Massen des Standards und der Probe. Die Indizes pr , st und bl bezeichnen Probe, Standard und Basislinie. Die angegebene Temperatur jedes c_p -Ergebnisses entspricht jeweils der mittleren Temperatur eines Temperaturschrittes. Jeder c_p -Wert

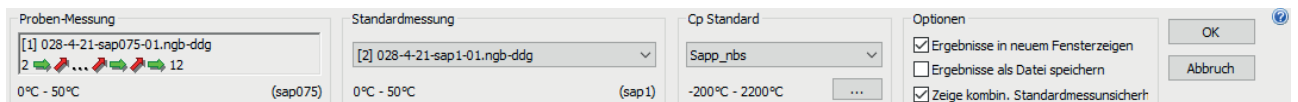
spiegelt jeweils eine Mittelung der spezifischen Wärmekapazität im Temperaturbereich des Temperaturschritts wider.

Wenn das Temperaturprogramm geeignet ist (siehe oben) und die Segmente der DSC-Messungen verbunden sind, kann " c_p : Schrittweise DIN 11357-4 ..." vom Menü Auswertung aus durchgeführt werden, wie in Abbildung 2 illustriert.

In dem in Abbildung 3 gezeigten Dialog müssen die Standard-Messung und das Standardmaterial ausgewählt werden.



2 Ausschnitt aus dem Menü Auswertung der *Proteus*®-Analyse.



3 Dialog zu " c_p Schrittweise" in der der *Proteus*®-Analyse.

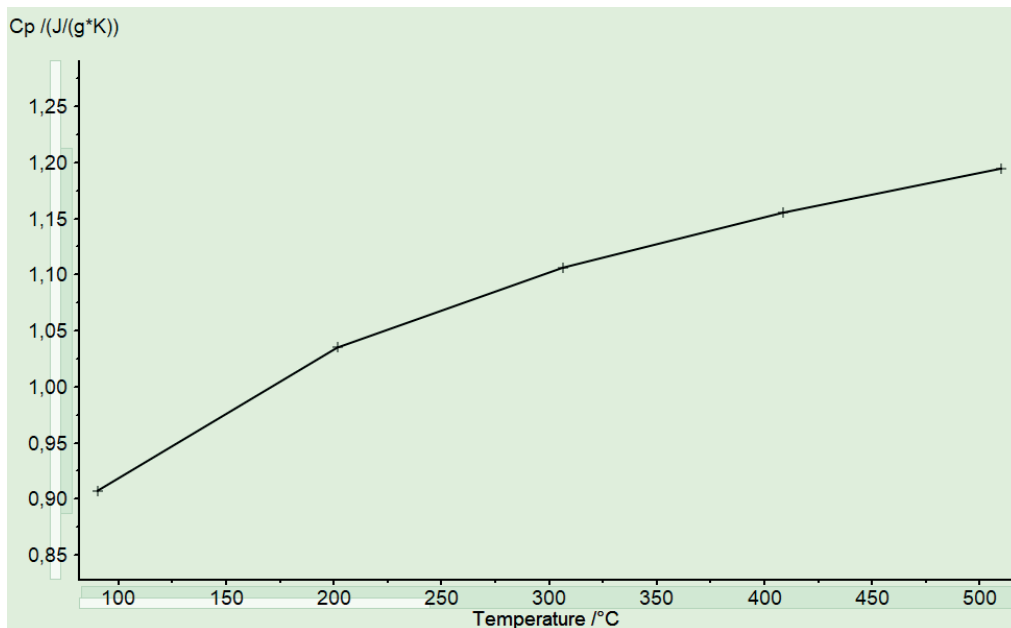
Die automatisch berechneten Werte der spezifischen Wärmekapazität, die in einem neuen Fenster des Analysezustands angezeigt werden können, sind für dieses Beispiel in Abbildung 4 zu sehen. In diesem Fall gibt es fünf c_p -Werte entsprechend den fünf Temperaturschritten (siehe Abbildung 1).

Die Wärmekapazitäten $m \cdot c_p$ des Standards und der Probe sollten möglichst ähnlich sein, um optimale Ergebnisse zu erzielen; im vorliegenden Fall haben die DSC-Peaks des Standards und der Probe, wie in Abbildung 1 zu sehen, eine ähnliche Höhe und Fläche. Außerdem ist die Genauigkeit der c_p -Ergebnisse umso besser, je größer die DSC-Signale des Standards und der Probe im Vergleich zum DSC-Signal der Basislinie sind. Dies erfordert typische Massen von Standard und Probe von etwa 20...100 mg. Die Proben sollten flache Scheiben sein, die einen guten thermischen Kontakt zum Tiegelboden aufweisen. Geeignete Tiegel sollten mit dem Material des Standards und der Probe kompatibel sein und die Massen des probenseitigen Tiegels und des Referenztiegels sollten möglichst gleich sein. Weiterhin sollte für die Messungen der Basislinie, des

Standards und der Probe wenn möglich immer das gleiche Paar Tiegel für Proben- und Referenzseite verwendet werden. Wenn man mehrere Proben misst, müssen manchmal mehrere Tiegel (gleichen Typs) verwendet werden. In diesem Fall ist es von Vorteil, dass bei der Berechnung der spezifischen Wärmekapazität der Probe die individuellen Wärmekapazitäten der verwendeten Tiegel berücksichtigt werden können. Die Art der Berücksichtigung der Tiegelmassen wird in DIN EN ISO 11357-4 empfohlen [1].

Zusammenfassend ist das schrittweise Verfahren zur c_p -Berechnung nach der Norm DIN EN ISO 11357-4 eine Alternative zu den existierenden kontinuierlichen Verfahren, die auf dem Verhältnis der DSC-Signale von Probe und Standard bei jeweils linearer Aufheizung basieren. Die kontinuierlichen Verfahren liefern die c_p -Ergebnisse im Vergleich zum schrittweisen Verfahren als kontinuierliche Kurven und in einer wesentlich kürzeren Zeit.

[1] DIN EN ISO 11357-4:2021, Kunststoffe – Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) – Teil 4: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität.



4 Werte für die spezifische Wärmekapazität, erhalten mittels " c_p Schrittweise"