GEFTA-Fortbildungskurs „Praxis der Untersuchung von Phasenübergängen“
Ansbach, 30./31.10.2001

Methoden zur Untersuchung von Phasenübergängen

DSC und PDSC

Dr. Steffen Neuenfeld, Zentrale Verfahrensentwicklung

MERCK

Differenzthermoanalyse und Differenz-Scanning-Kalorimetrie

DTA
Methode zur Erfassung der Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einer Referenz in Abhängigkeit von Temperatur oder der Zeit (kontrolliertes Temperaturprogramm)

DSC
Methode zur Erfassung der Wärmestromdifferenz zwischen einer Probe und einer Referenz in Abhängigkeit von Temperatur oder der Zeit (kontrolliertes Temperaturprogramm)

Effekte:	- Phasenübergänge, Wärmekapazität - Chemische Reaktionen
Temperaturprogramme	lineares Aufheizen isotherm temperaturmoduliert

Arten der Differenz-Scanning-Kalorimetrie

Wärmestromprinzip

$$\Phi = dQ/dt = -K(T)*\Delta T_{PR}(T)$$

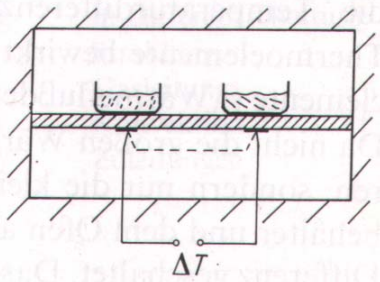
Kalibrierfaktor Meßgröße

Leistungskompensationsprinzip

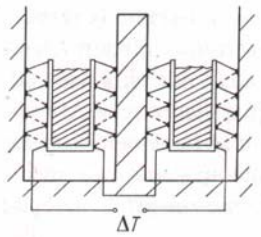
$$\Phi = P_P - P_R$$

Heizleistung an Probe Heizleistung an Referenz

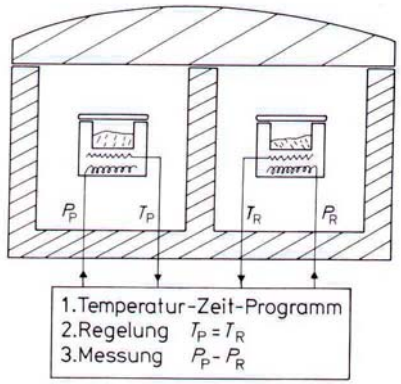
Scheibenmeßsysteme



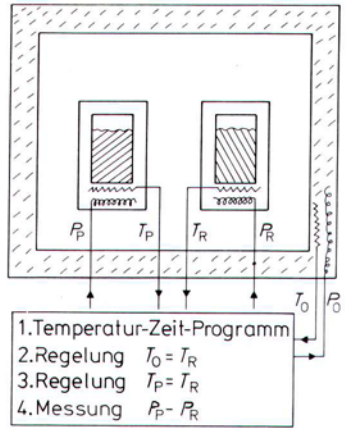
Zylindermeßsysteme (Tian-Calvet-Typ)



isoperibole Betriebsweise



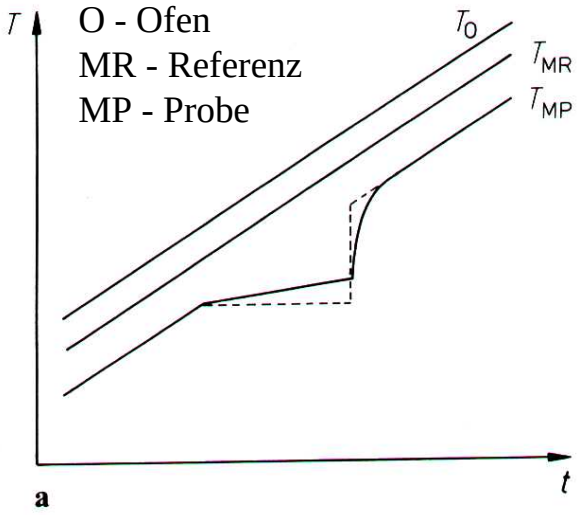
adiabatische Betriebsweise

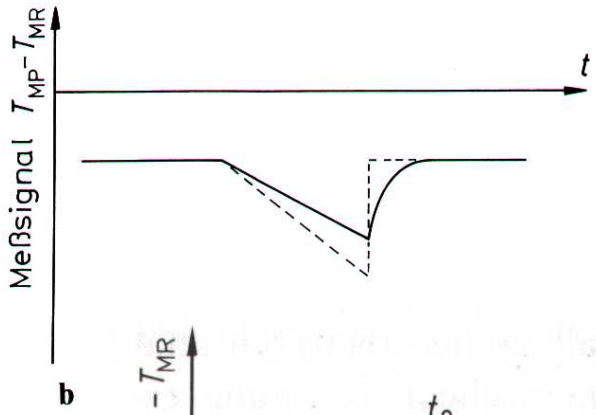


Quelle: Hemminger, W.F.; Cammenga, H.K.: Methoden der Thermischen Analyse, Springer 1989

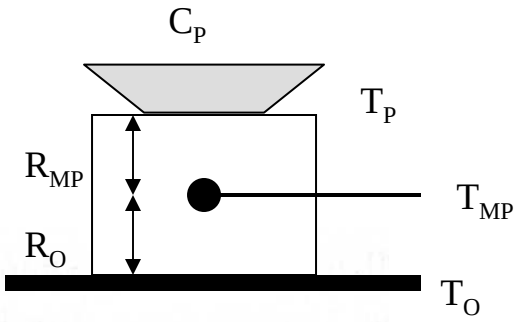
DSC - Wärmestromprinzip

Temperaturen
O - Ofen
MR - Referenz
MP - Probe

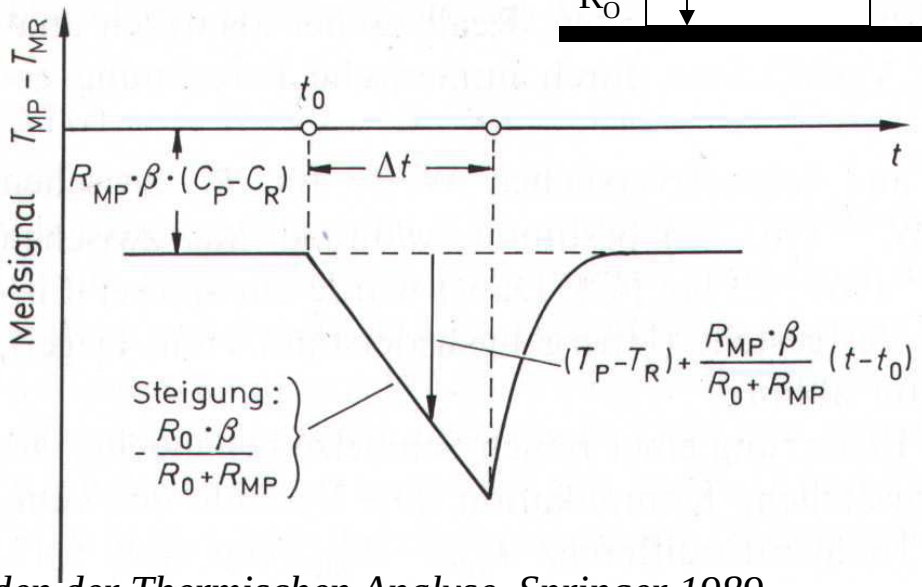




Wärmewiderstände
O - Ofen/Temperaturmeßstelle
MP - Temperaturmeßstelle/Probe



$$\Delta T(t) = \underbrace{-\Phi \cdot R}_{\text{Probe}} - \underbrace{R \cdot (c_P - c_R) \cdot \beta}_{\text{Basislinie}} - \underbrace{\tau \cdot (d\Delta T/dt)}_{\text{Verschmierung}}$$



Quelle: Hemminger, W.F.; Cammenga, H.K.: Methoden der Thermischen Analyse, Springer 1989

MERCK

Kalibrierung

- Temperaturkalibrierung

$$\Delta T_{korr} = \Delta T_{korr}(\beta = 0) + \beta \cdot \left(\frac{\Delta T_e}{\Delta \beta} \right)$$

Kalibriersubstanzen: Ga, In, Sn ....

- Wärmekalibrierung/Enthalpiekalibrierung

$$Q_w = K_Q \cdot Q_m$$

Kalibriersubstanzen: Ga, In, Sn ....

$$K_Q \neq K_\Phi$$

- Wärmestromkalibrierung

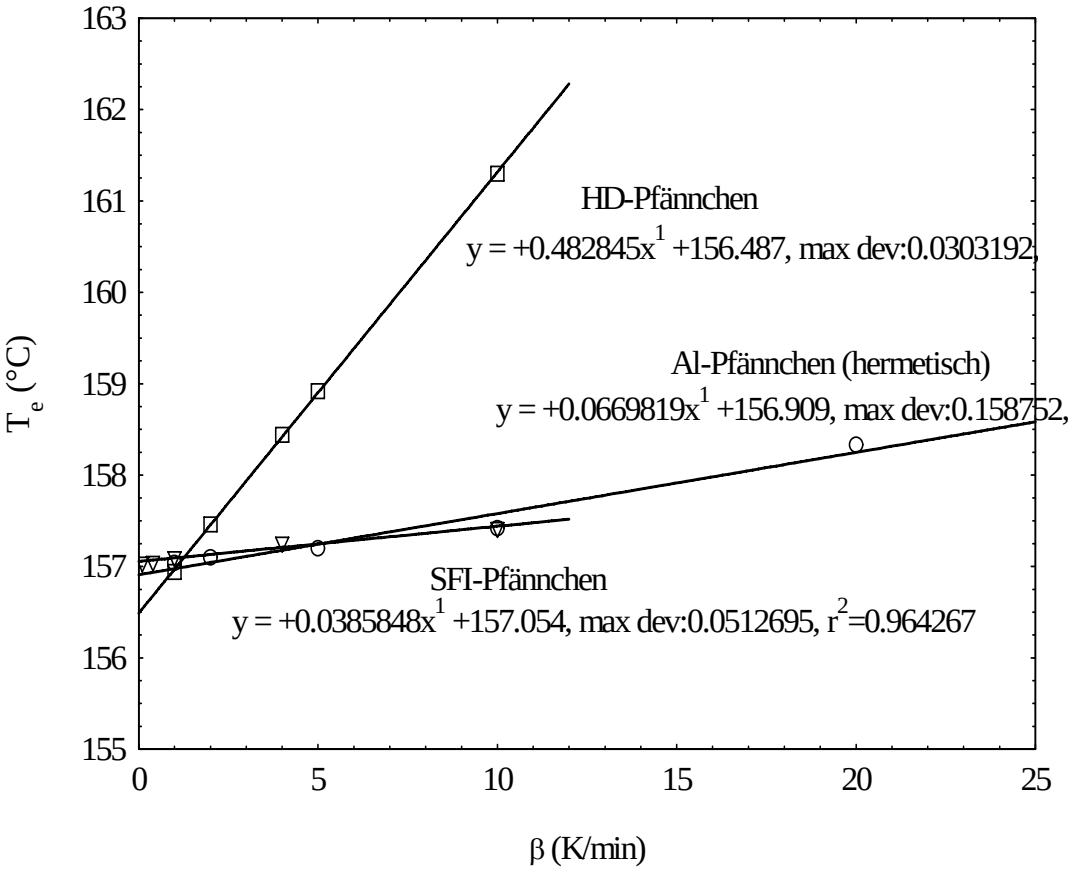
$$\Phi_w = K_\Phi \cdot \Phi_m$$

Kalibriersubstanzen: Saphir, Cu

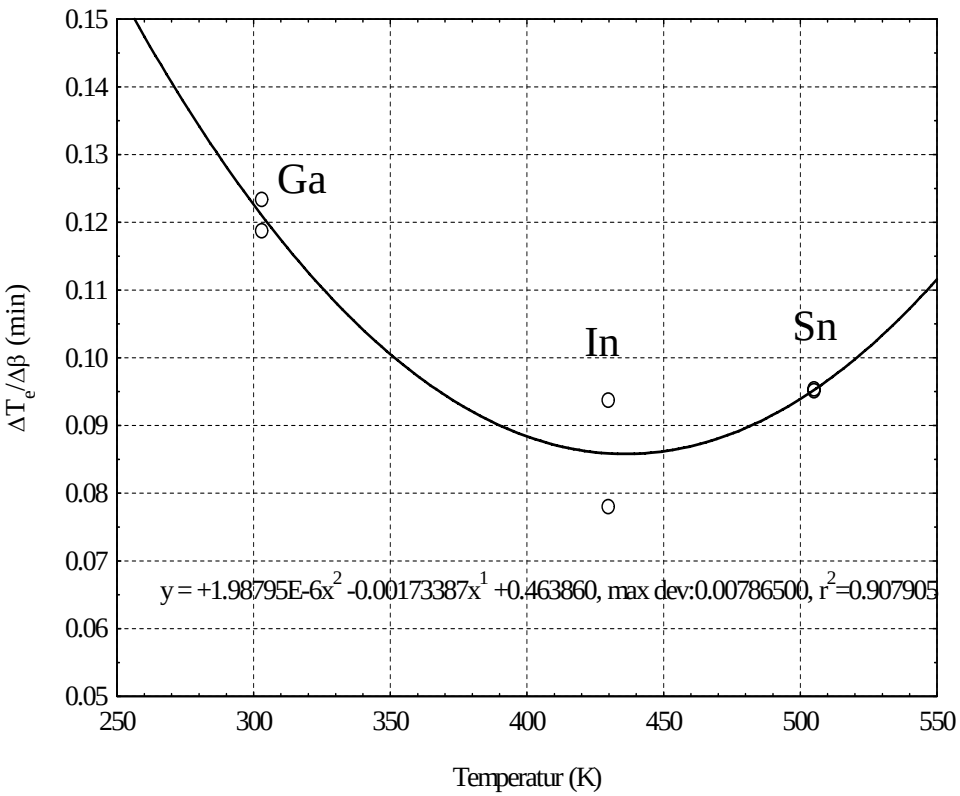
MERCK

Temperaturkalibrierung

In-Schmelze β-Funktion

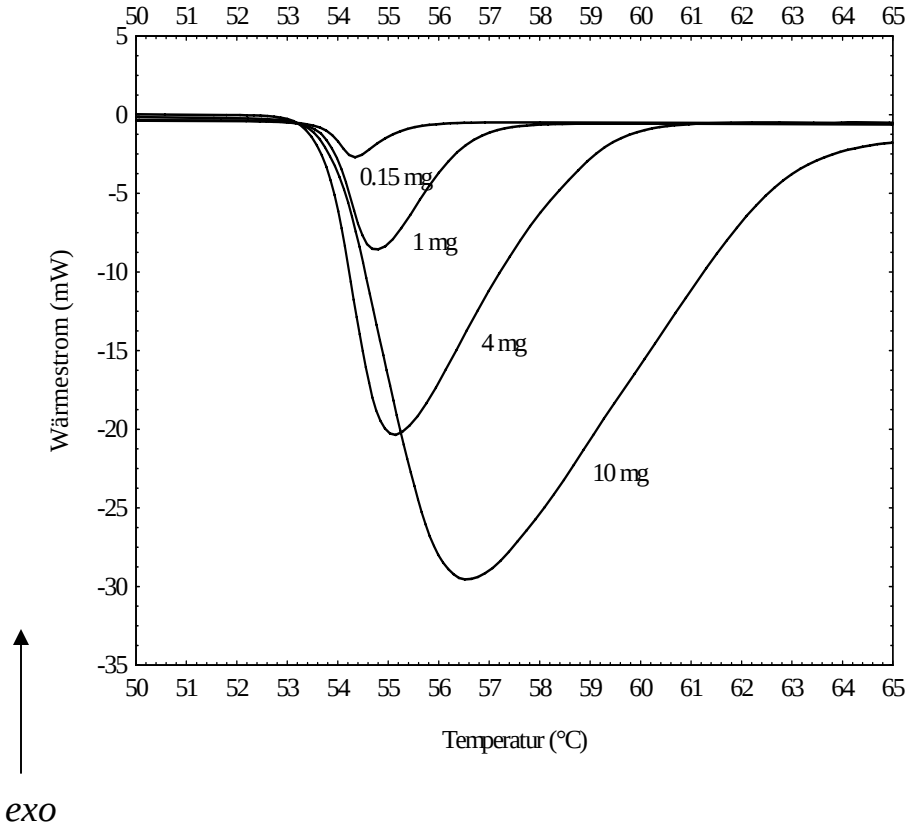


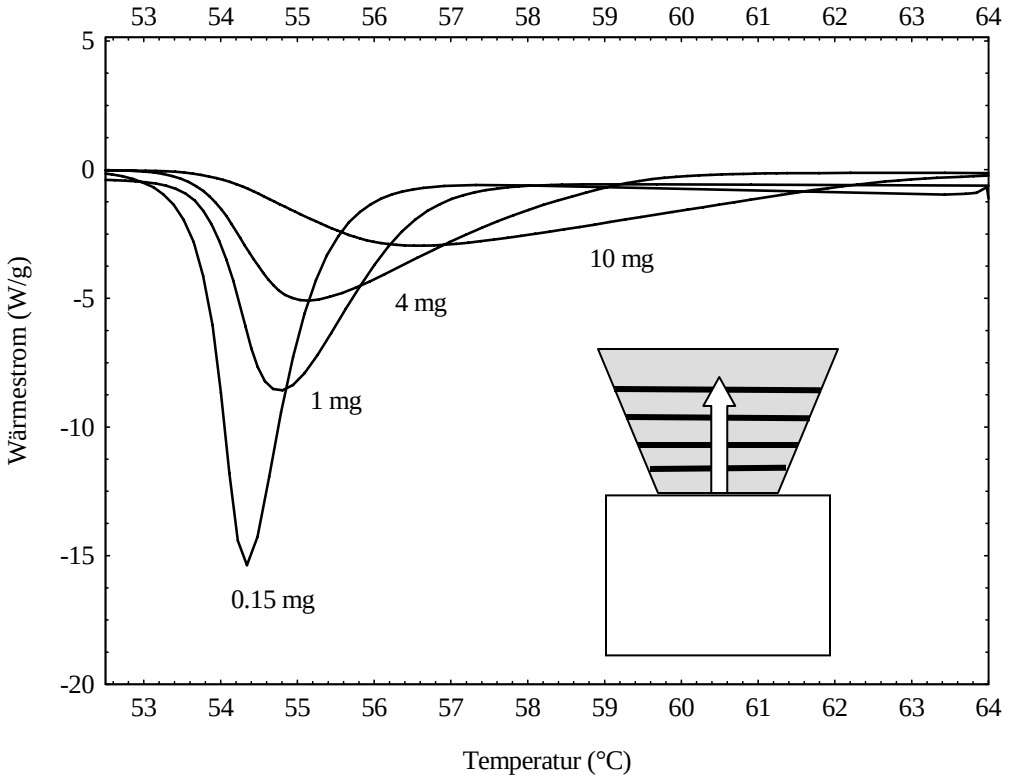
Anstieg dT/dβ T-Funktion



Dr. Steffen Neuenfeld, Zentrale Verfahrensentwicklung 2001

DSC - Probeneffekte



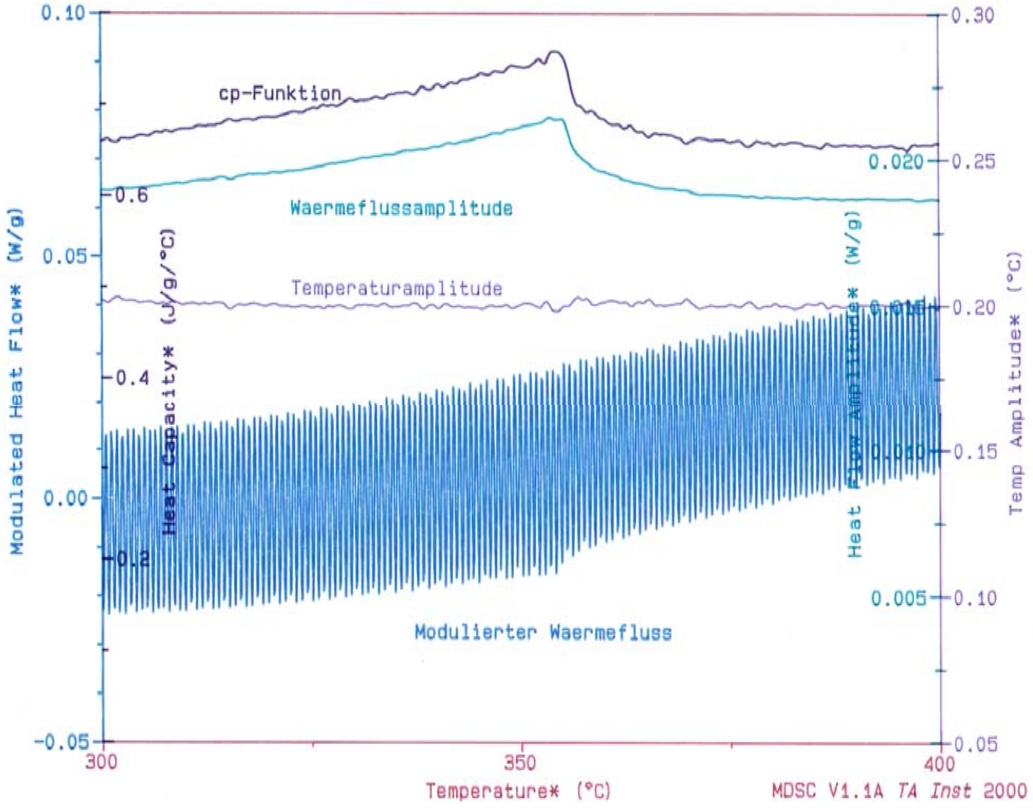


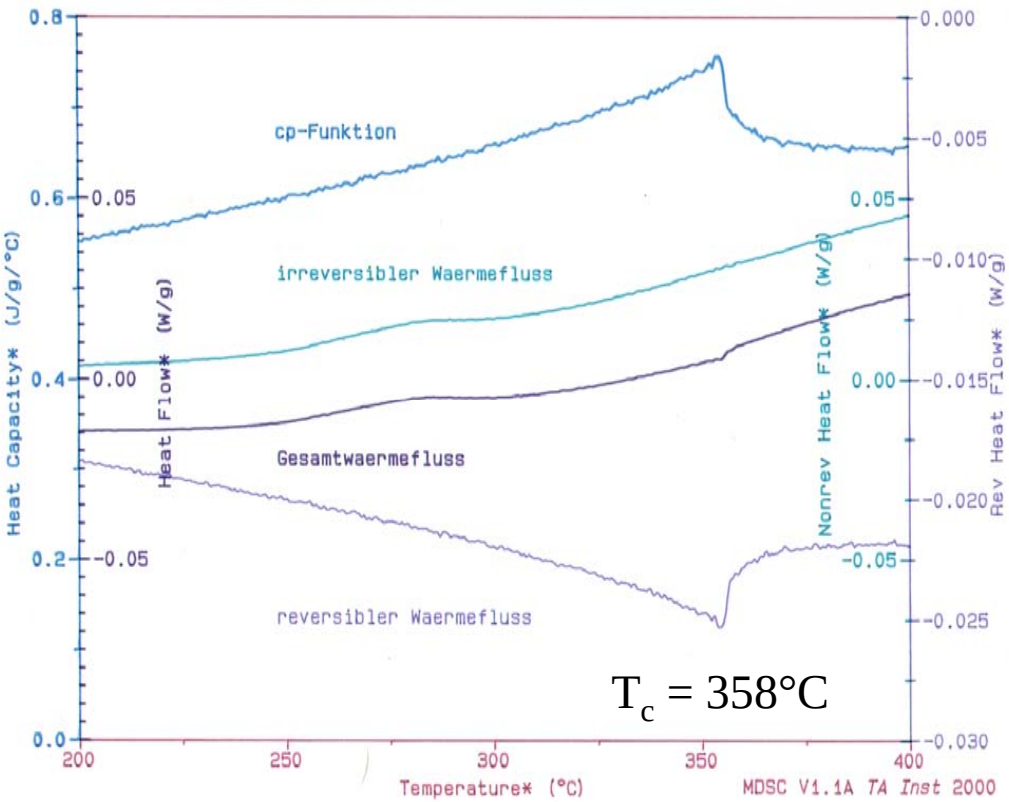
Schmelze von M 24

Variablen:
Heizrate, Probemasse, Probenhabitus

Temperaturmodulierte DSC (TMDSC)

$$T(t) = T_0 + \beta t + A\sin\omega t \Big/ \frac{dT}{dt} = \beta + A\omega\cos\omega t \quad \Rightarrow \quad c_p = K_{cp} \cdot \frac{A_{(dH/dt)}}{A_T} \cdot \frac{p}{2\pi}$$





Curie-Umwandlung von Nickel

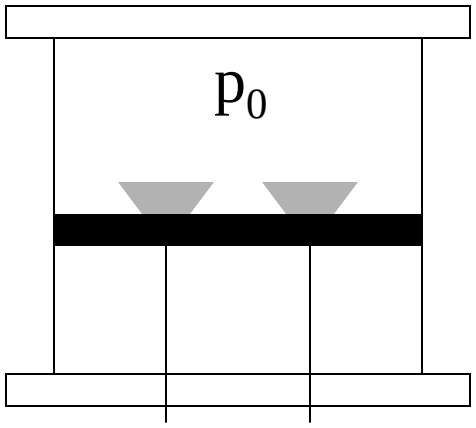
Dr. Steffen Neuenfeld, Zentrale Verfahrensentwicklung 2001

MERCK

Druck-DSC (PDSC)

- Erweiterung der herkömmlichen DSC durch die Variable Druck
- Meßzelle in druckfester Zelle/Autoklav

Effekte:
- Druckabhängigkeit von Phasenübergängen
- Druckreaktionen



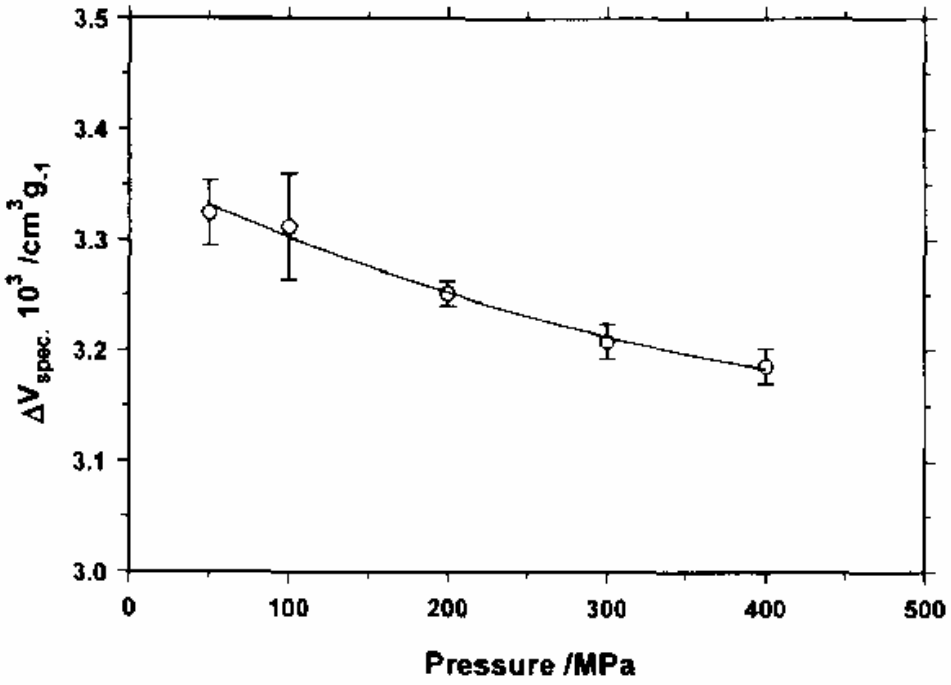
Vakuumbetrieb möglich
Kalibrierung für jeden Druck notwendig

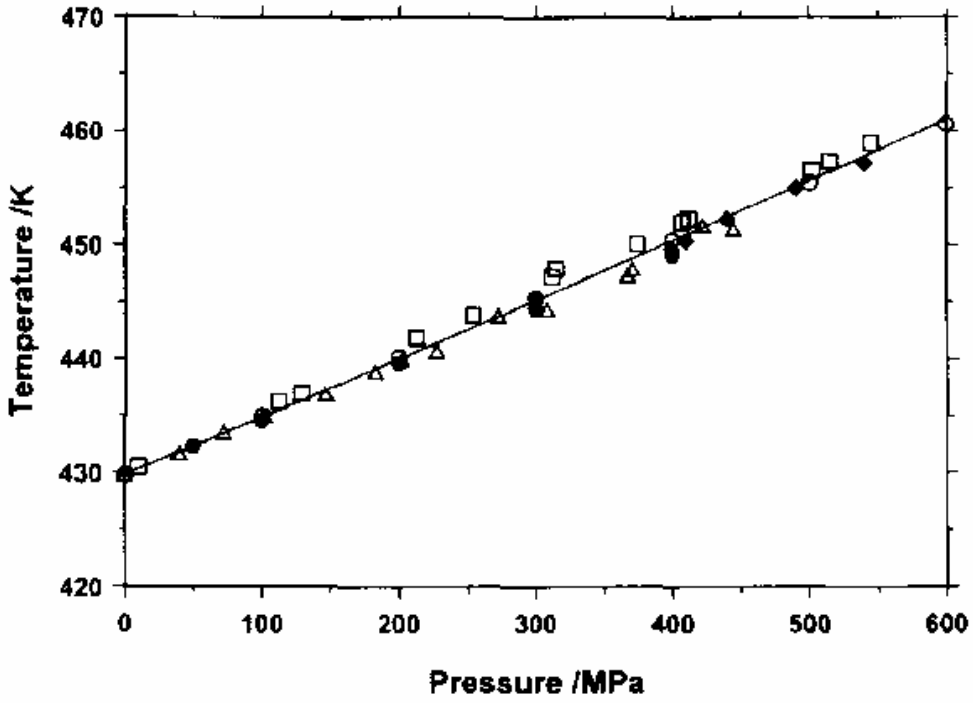
Druckabhängigkeit des Siedepunktes
0.1 mbar - 70 bar
Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes
bis 600 Mpa (6000 bar)

MERCK

Druckabhängigkeit des Schmelzens von Indium

Clausius-Clapeyron $$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}$$





Quelle: Höhne, G.W.H.; Dollhopf, W.; Blankenhorn, K.; Mayr, P.U: Thermochim. Acta 273 (1996) 17-24

MERCK

Druckabhängigkeit des Schmelzens von n-Alkanen und Polymeren

$$\frac{dT_{tr}}{dp} = \frac{\Delta_{tr}V}{\Delta_{tr}S} = T_{tr}\frac{\Delta_{tr}V}{\Delta_{tr}H}.$$

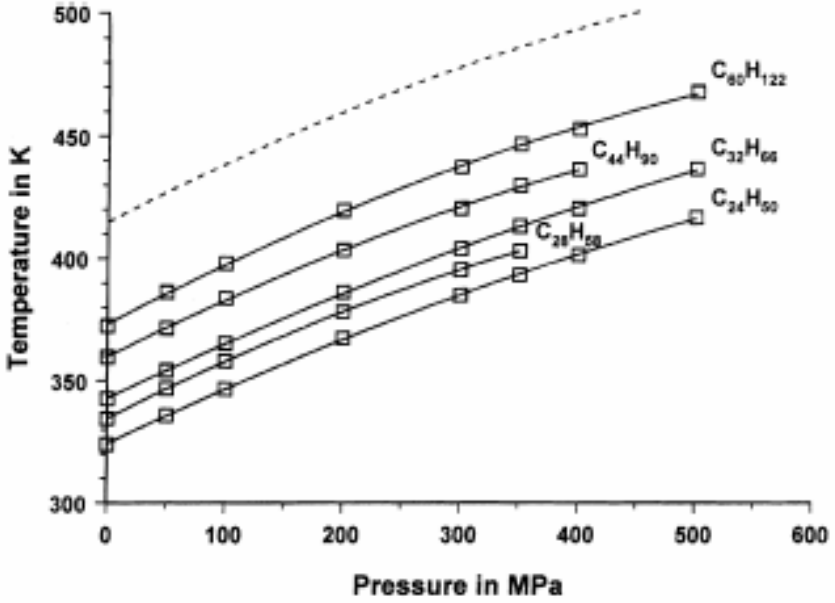


Fig. 5. Pressure dependence of the melting temperature of *n*-alkanes. Mass: 2–7 mg, heating rate 10 K min^{-1}. The dashed line characterizes the extrapolated melting temperature for infinite *n*.

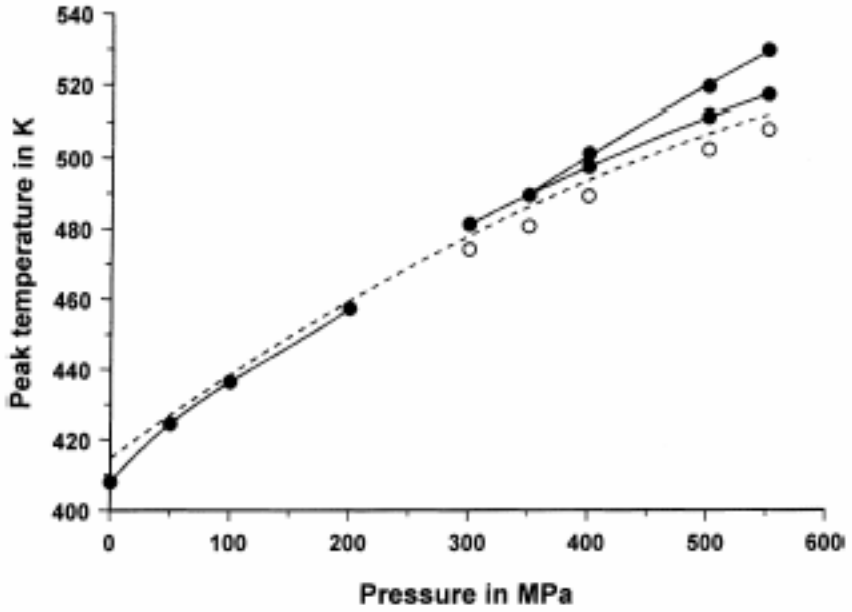


Fig. 11. Peak maximum temperatures of HDPE (Lupolen 6011, M_w: 63 kg mol^{-1}, M_w/M_n: 2). Mass: 7–12 mg, heating rate: 10 K min^{-1}. The open symbols at higher pressure mark a small pre-peak (phase separation?). Dashed line as in [5].

Quelle: Höhne, G.W.H.: Thermochim. Acta 332 (1999) 115-123