

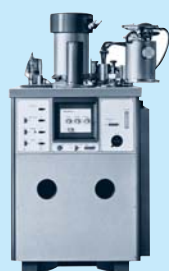
Thermische Analyse

Unter dem Begriff «Thermische Analyse» wird eine Gruppe von Messverfahren zusammengefasst, mit denen physikalische und/oder chemische Eigenschaft einer Substanz, eines Substanzgemisches oder von Reaktionsgemischen in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit gemessen werden. Dabei wird die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen. Die Methoden werden seit vielen Jahrzehnten erfolgreich eingesetzt, um Legierungen, Keramiken, Polymere, Gläser, Kompositmaterialien, Pharmazeutika und andere zu charakterisieren. Zur Ermittlung spezieller Stoffeigenschaften werden verschiedene Techniken eingesetzt.

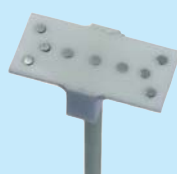
Methode	Symbol	Messergebnis
Thermogravimetrische Analyse	TGA	Masseänderung
Differenzthermoanalyse	DTA	Temperaturdifferenz zw. Probe und Vergleichsprobe
Dynamische Differenzkalorimetrie	DSC	Wärmestromdifferenz zw. Probe und Vergleichsprobe
Dynamisch mechanische Analyse	DMA	Modul, viskoelastische Eigenschaften
Thermomechanische Analyse	TMA	Dimensionsänderung
Thermooptische Analyse	TOA	Optische Eigenschaften



40er Jahre
Substitutionswaage



60er Jahre
Modulares TA1
Konzept



70er Jahre
Multipile TGA-DSC
Sensor



80er Jahre
Mikroprozessor
gesteuertes TA-System



1993
DSC Automatisierung

Cleverer Innovation

für modernste Materialuntersuchungen seit über 40 Jahren

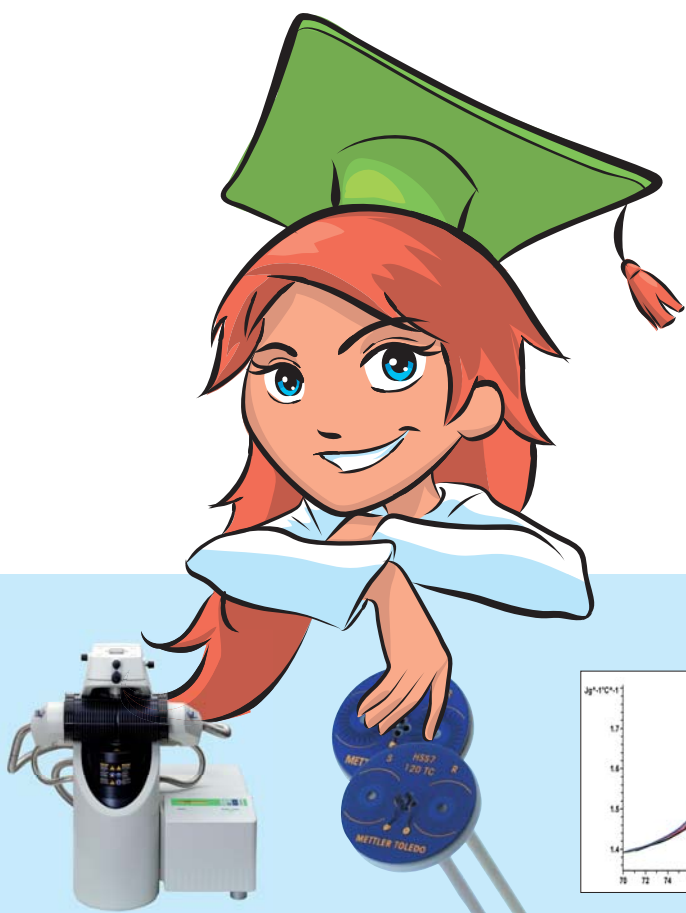
Die **Thermische Analyse (TA)** spielt seit Anfang der 60-er Jahre eine wichtige Rolle innerhalb von METTLER TOLEDO. Von Anfang an überzeugten die Produkte mit vielen Innovationen, immer kombiniert mit dem Wissen eines weltweiten Teams von in der Schweiz geschulten Verkaufs- und Serviceingenieuren.

Technologie und Innovation als treibende Kraft

Gleich das erste kommerzielle Thermoanalysen-System, das TA1, wurde zum durchschlagenden Erfolg. Dank einem modularen Aufbau konnte das System in unzähligen Gebieten eingesetzt werden. Ausdauer und Engagement von METTLER TOLEDO über viele Jahre hat die Thermische Analyse geformt und zu einzigartigen Produkten und Dienstleistungen geführt.

Excellence TA-Linie

Mit der Excellence TA-Linie von METTLER TOLEDO charakterisieren Sie Ihr Material in einem sehr weiten Temperaturbereich. Alle TA-Geräte werden von einer einfach zu bedienenden und flexiblen Software aus gesteuert. Jede Gerätekonfiguration verfügt über Messleistung auf höchstem Niveau. Sie können also Ihren Resultaten vertrauen.



2002
DMA mit hohen
Frequenzen

2004
MultiSTAR®
DSC-Sensoren

2005
TOPEM®
Software-Option



DSC – Differential Scanning Calorimetry

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) erlaubt den Wärmestrom zu messen, der vom Probenmaterial während des Erwärmens oder Kühlens aufgenommen oder abgegeben wird. Gemessen wird die Differenz der Wärmeströme vom Sensor zur Probe und vom Sensor zur Vergleichsprobe (Referenzprobe) als Funktion der Temperatur oder der Zeit.

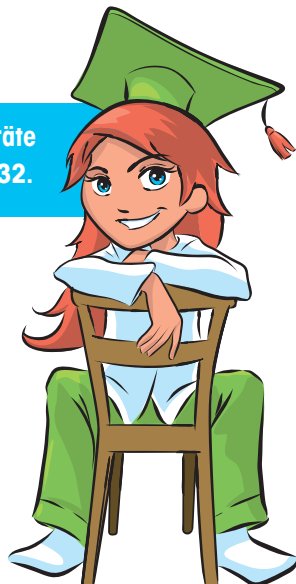
Wärmestromdifferenzen entstehen durch die von der Probe aufgenommene oder freigesetzte Wärme, bedingt durch thermische Effekte, wie beispielsweise Schmelzen, Kristallisieren, chemische Reaktionen, polymorphe Umwandlungen, Verdampfen und viele weitere. Auch spezifische Wärmekapazitäten und ihre Änderung – zum Beispiel während eines Glasübergangs – können über die Wärmestromdifferenz bestimmt werden.

Die Fläche unter einem Peak der aufgenommenen Kurve ist direkt proportional der aufgenommenen oder abgegebenen Wärme. Die DSC ist daher eine Methode zur quantitativen Bestimmung thermodynamischer Daten wie Mischungs-, Reaktions-, Umwandlungs- und Verdampfungsenthalpien oder Wärmekapazitäten.

Mit einem Photokalorimetrie-Zubehör ist es möglich, UV- und lighthärtende Systeme zu charakterisieren, z. B. die fotoinitierte Aushärtereaktionen während der UV-Belichtung, die Auswirkung von Belichtungsdauer, Lichtintensität und Temperatur.

Mit Hilfe der Hochdruck-DSC kann man den Einfluss von Temperatur und Druck auf physikalische Umwandlungen und chemische Reaktionen verfolgen.

Alle notwendigen Geräte
finden Sie ab Seite 432.



DSC – Anwendungsbeispiele

Die DSC wird in allen Bereichen eingesetzt, in denen thermische Größen bestimmt, thermische Prozesse untersucht sowie Materialien charakterisiert oder verglichen werden. Dabei werden Fragestellungen nach Stabilität, Einsatz- und Verarbeitungsbedingung, Fehlererkennung, Schadensanalyse, Materialidentifizierung, Stabilität, Reaktivität, chemischer Sicherheit und Reinheit von Materialien beantwortet. Es können unter anderem Thermoplaste, Duroplaste, Elastomere, Klebstoffe, aber auch Nahrungsmittel, Pharmazeutika, Chemikalien und Kompositwerkstoffe untersucht werden.

Mit DSC bestimmbare, thermische Ereignisse und Vorgänge (Auswahl)

- Schmelzverhalten
- Härtung
- Kristallisation und Keimbildung
- Stabilität
- Polymorphie
- Mischbarkeit
- Flüssigkristall-Umwandlungen
- Weichmachereffekte
- Phasendiagramme und Zusammensetzung
- Thermische Vorgeschichte
- Glasübergang
- Wärmekapazität und ihre Änderungen
- Reaktivität
- Reaktions- und Umwandlungsenthalpie
- Reaktionskinetik
- Reinheit

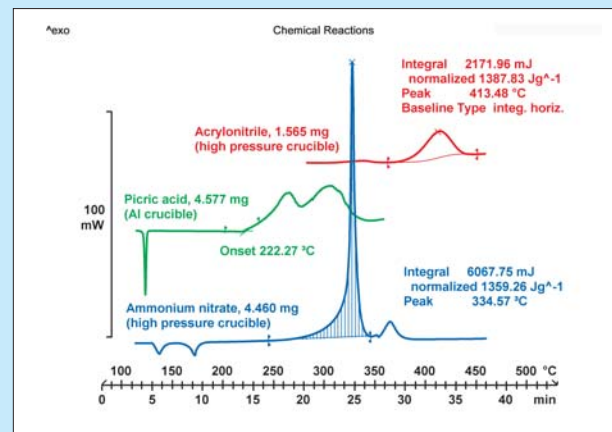
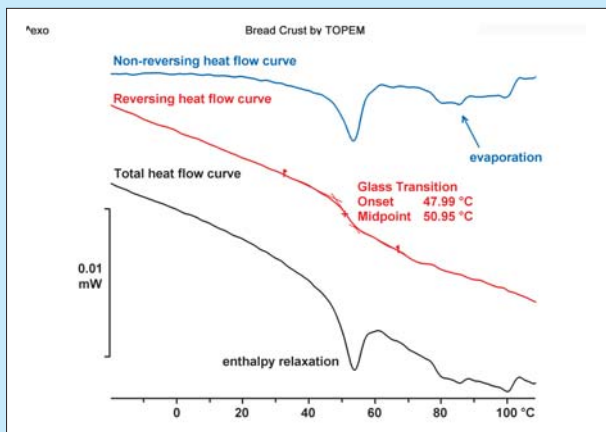


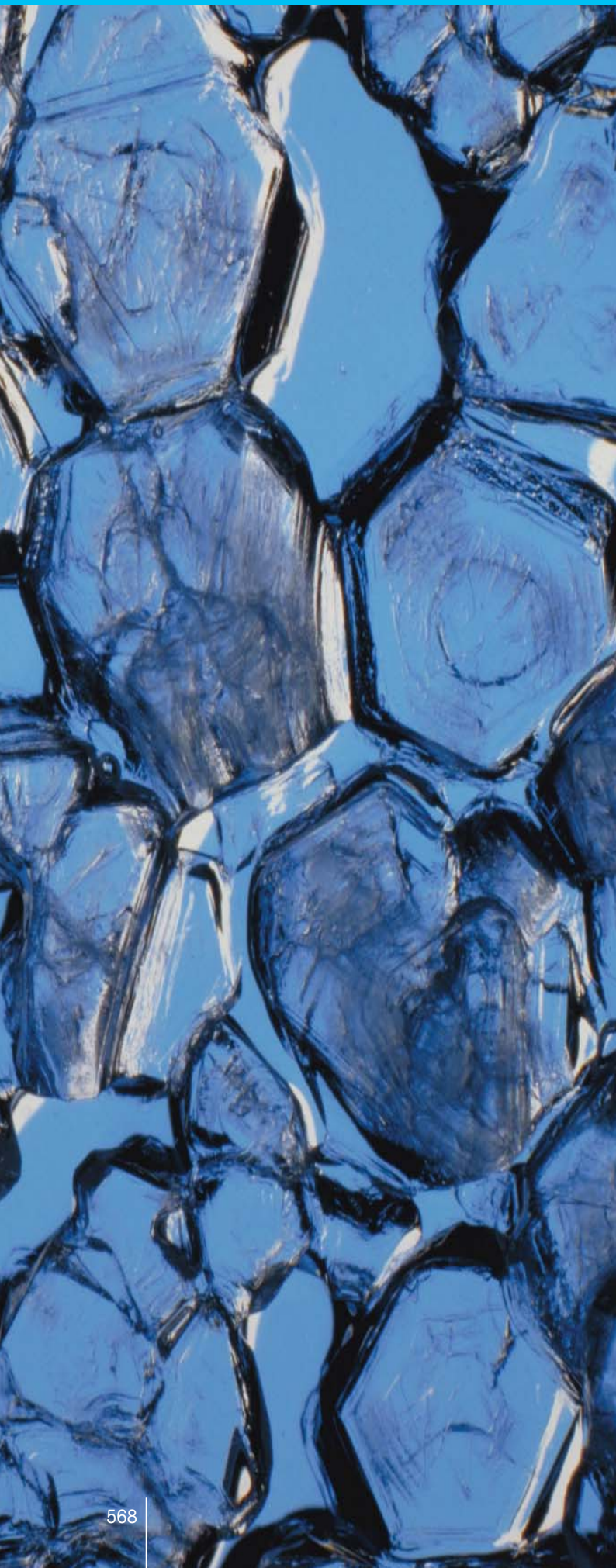
Brotkruste

Bei der Messung von komplexen Materialien kommt es häufig zu einer Überlagerung von verschiedenen Effekten. Bei der Separation der Einzeleffekte hilft TOPEM® (temperatur-modulierte Technik). Das ist am Beispiel einer Brotkruste dargestellt. Die Kurve des totalen Wärmestroms entspricht der Messkurve der konventionellen DSC. Bei dieser Kurve ist eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Effekte nicht möglich. Der reversierende Wärmestrom zeigt deutlich den Glasübergang bei 51 °C. Im nicht-reversierenden Wärmestrom ist der Peak der Enthalpielaxation und oberhalb 70 °C das Verdampfen von Feuchtigkeit zu erkennen.

Chemische Reaktion

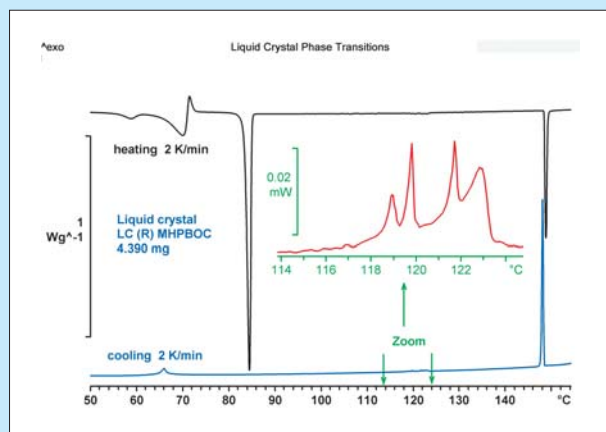
Bei der Einschätzung von Chemikalien ist die Frage nach der Reaktivität von zentraler Bedeutung. Dabei ist die Kenntnis wichtig bei welcher Temperatur, mit welcher Reaktionsgeschwindigkeit und welcher Energiefreisetzung die Reaktion abläuft. Die Kenntnisse der Zersetzungreaktion, wie sie aus DSC Kurven erhalten werden, sind für nachfolgende Sicherheitsuntersuchungen z.B. bei autokatalytischen Reaktionen nützlich.





Flüssigkristall

Materialien aus hinreichend steifen Molekülen können flüssigkristalline Phasen bilden. Das ist am Beispiel eines Materials (LC(R) MHPBOC) gezeigt, das fünf flüssigkristalline Umwandlungen oberhalb der Schmelztemperatur (bei 85 °C) aufweist. Die Umwandlungen bei etwa 120 °C sind sehr klein und deshalb am Beispiel der Kühlkurve vergrößert dargestellt. Da einige flüssigkristalline Umwandlungen mit sehr kleinen thermischen Effekten verbunden sind, ist für die Messung ein DSC mit sehr hoher Auflösung bei kleinem Rauschen notwendig.



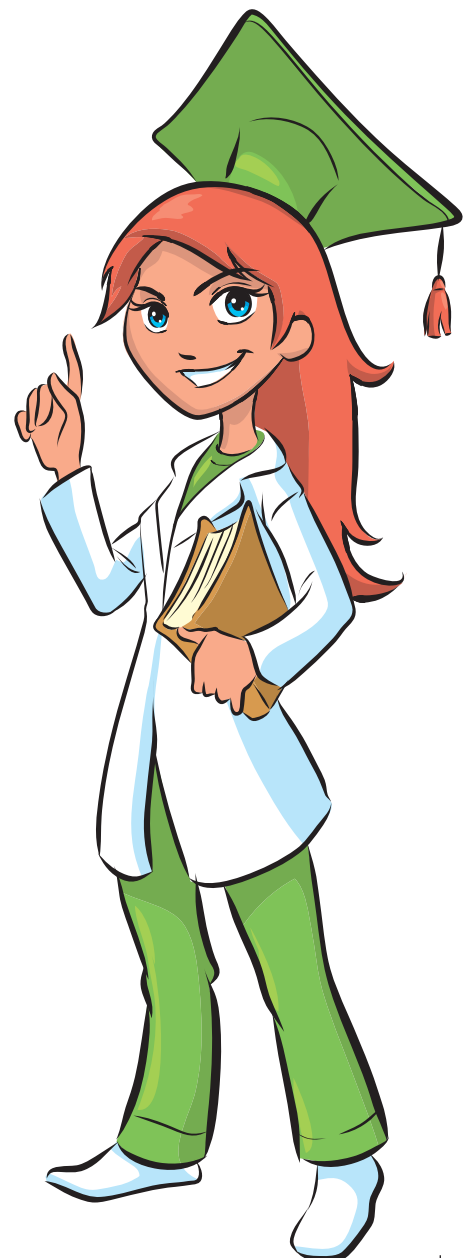
Tipps & Tricks

zur Thermischen Analyse

Seit über 40 Jahren überzeugt METTLER TOLEDO mit innovativen Produkten und umfangreichem Wissen rund um die Thermische Analyse. Nachfolgend aufgeführte Tipps & Tricks sollen Ihnen als Anwender helfen, aussagekräftige DSC – Messungen durchzuführen und möglichst umfangreiche Informationen zu gewinnen:

Probenentnahme und -vorbereitung

- 1.** Repräsentiert die entnommene Probe die Gesamtprobe?
Um zuverlässige Resultate zu erhalten sind evtl. mehrere Proben zu messen.
- 2.** Ziel ist, möglichst kleine Temperaturgradienten innerhalb der Probe sicherstellen, damit nahe beieinander liegende, thermisch induzierte Effekte, nicht verschmieren. Eine kleine Probenmasse und ein guter Kontakt des Materials mit dem Tiegelboden sind Voraussetzungen dafür. Die Probe sollte «so groß wie nötig aber so klein wie möglich» sein um beides, eine gute Auflösung und ein intensives Messsignal zu erreichen.
- 3.** Feste Probenkörper müssen vor der Messung häufig mechanisch bearbeitet werden (schneiden, schleifen, mahlen etc.) was aber unter Umständen zu Veränderungen der Probe führen kann.
- 4.** Der Probenkörper sollte sich im Tiegel nicht bewegen können (Änderung des Kontaktes zwischen Probe und Tiegelboden) um Messartefakte zu vermeiden.
- 5.** Durch Tempern bei geeigneter Temperatur wird die thermische Vorgeschichte der Probe gelöscht. In diesem Fall ergeben sich Informationen über das Material. Ohne Tempern hingegen ergeben sich auch Hinweise auf die Bedingungen unter denen die Probe hergestellt bzw. gelagert wurde.



Wahl geeigneter Messparameter

- Bei unbekanntenen Proben wählen Sie einen großen Temperaturbereich und eine relativ hohe Heizrate - 30 K/min - um alle Messeffekte erfassen zu können. Interessante Temperaturbereiche können in einer zweiten Messung mit kleinerer Heizrate nochmals genauer untersucht werden.
- Typischerweise sollte die Starttemperatur mindestens entsprechend 3 Messminuten vor dem ersten und die Endtemperatur 3 Minuten nach dem letzten Ereignis gewählt werden.
- Mit zunehmender Heizrate erhöht sich das Messsignal. Kleine Effekte, wie z.B. Glasumwandlungen können Sie verstärken, indem Sie eine größere Heizrate z.B. 20 K/min wählen.
- Mit abnehmender Heizrate verbessert sich die Auflösung. Für eine gute Peaktrennung ist eine kleine Heizrate erforderlich.
- Möglichst leichte und kleine Tiegel verwenden (z.B. Aluminium, 20µl) um bestmögliche Peaktrennung zu gewährleisten.
- Wenn Sie chemische Reaktionen des Tiegels mit der Probe befürchten, nehmen Sie beständigere Mitteldrucktiegel aus rostfreiem Stahl (auch vergoldet) oder Goldtiegel.
- Durch eine definierte Atmosphäre im Bereich der Probe (offener oder geschlossener Tiegel) lassen sich Messeffekte erst richtig interpretieren.
- Falls nur sehr kleine Messeffekte auftreten, subtrahieren Sie eine Blindkurve mit den gleichen Bedingungen und/oder benutzen Sie auf der Referenzseite des Sensors einen Tiegel mit inerter Probe. Die Probenmasse der Referenzprobe ergibt sich zu:

$$m_R = [c_{p, \text{Probe}}(T) * m_{\text{Probe}}(T)] / c_{p, \text{Referenz}}(T)$$

Als Referenzmaterial kann in vielen Fällen Aluminiumoxidpulver mit $c_p = 0,78 \text{ J/(g*K)}$ (bei Raumtemp.) verwendet werden.

Nach der Messung und Auswertung

- Untersuchen Sie die Probe nach der Messung: Wie sieht die Probe aus? Farbänderung? Diese Informationen lassen sich dann zu den Messeffekten in Beziehung setzen.
- Vergleichen Sie das Tiegelgesamtgewicht vor und nach der Messung um etwaiges Freisetzen von Zersetzungsgasen, Lösungsmittel oder Wasserdampf feststellen zu können.
- Ein Abkühlen gefolgt von einem zweiten Aufheizen bringt häufig zusätzliche Informationen. Auch die Abkühlmessung selbst liefert weitere Erkenntnisse, da wegen unterschiedlicher Unterkühlungstendenz Effekte besser getrennt werden.
- Um Messergebnisse miteinander vergleichen zu können, ist es wichtig, die Messkurven immer auf die gleiche Art und Weise auszuwerten (gleicher Basislinientyp bzw. Tangentenwahl und ggf. gleiche Temperaturgrenzen).
- Auswertungen gemäß Normverfahren (ASTM, DIN etc.) liefern weitere Vergleichssicherheit auch zwischen verschiedenen Laboratorien.

Für weitere Informationen
www.mt.com/ta



**Alle notwendigen
Geräte dazu finden
Sie ab Seite 432.**

DTA – Differenzthermoanalyse

Bei der DTA wird die Temperatur der zu untersuchenden Probe im Vergleich zur Temperatur eines inerten, über den Temperaturbereich stabilen Referenzmaterials aufgenommen. Zwischen Raumtemperatur und 1200°C wird üblicherweise $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ verwendet, bei metallischen Proben kann entweder ein Referenztiegel oder ein Metall, z. B. Molybdän mit ähnlicher Masse wie die Proben verwendet werden. Aus der Temperaturdifferenz von Probe und Referenzprobe ergibt sich eine Messkurve, die Aussagen über Reaktionstemperatur und Reaktionsablauf erlaubt. Bei Wärmeverbrauch erhält man einen endothermen, bei frei werdender Wärme einen exothermen Wärmeeffekt. Die Messung findet meist unter Inertgasatmosphäre (Ar, He, N₂) statt, es können jedoch auch Reaktionen der Probe mit einem reaktiven Gas (O₂, Halogene) untersucht werden.

Die Kombination von DTA und TGA erlaubt die simultane Messung von Temperatureffekten und Masseänderungen. Die Anwendungsbereiche der Methode in Forschung und Industrie sind breit gefächert, vielfältig und dienen zur Untersuchung von:

- **Kristallisation, Schmelzen, Phasenübergänge, Zersetzung, Oxidation, Reduktion, Korrosion, Reinheitsprüfung.**
- **Kinetik und Optimierung von Reaktionen.**
- **Bestimmung von Komponenten in Gemischen.**
- **Bestimmung von Phasendiagrammen.**

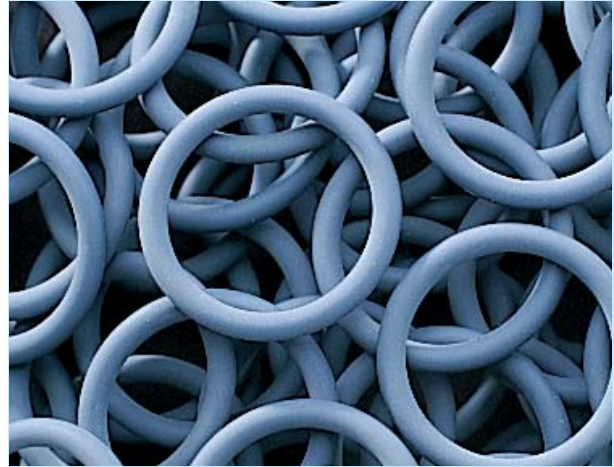
TGA – Thermogravimetrische Analyse

Bei der TGA wird die Masseänderung einer Probe gemessen, die mit einer bestimmten Aufheiz- oder Abkühlrate erfolgt. Dies geschieht unter einer definierten Gasatmosphäre (inert oder reaktiv), Gasströmungsbedingungen oder im Vakuum. Die Masseänderung wird mit einer hochempfindlichen Waage bestimmt. Oft wird die TGA mit der DTA oder DSC kombiniert.

Die TGA wird genutzt um die thermische Stabilität und z. B. das Oxidationsverhalten zu untersuchen. Außerdem können Zersetzungskinetiken, Zersetzungstemperaturen und die thermische Alterung charakterisiert werden.

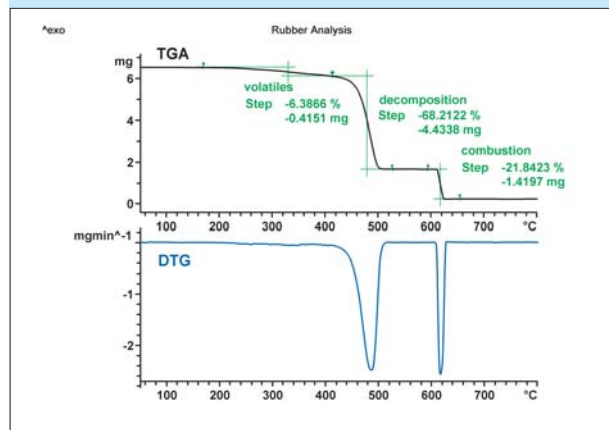
TGA – Anwendungsbeispiele

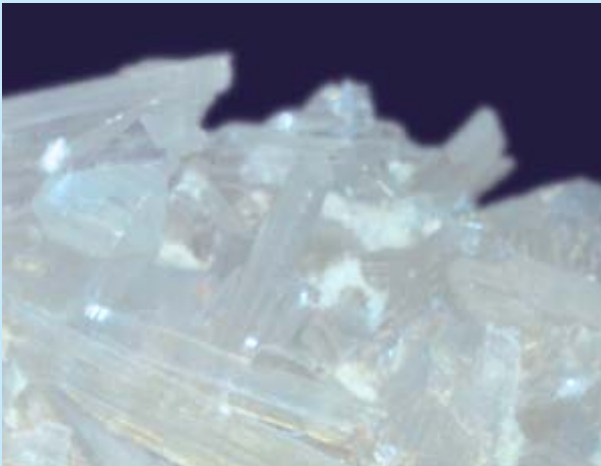
- Quantitative Gehaltsanalyse (Feuchtigkeit, Füllstoffe, Polymeranteil, etc.)
- Kinetik von Zersetzungsreaktionen
- Thermische Stabilität
- Adsorption und Desorption von Gasen
- Identifikation von Zersetzungsprodukten, Lösemitteln und Solvaten



Gummanalyse von SBR

Bei der Gummanalyse wird die Probe zunächst unter inertem Bedingungen auf 600 °C aufgeheizt. Dabei verdampfen die leicht flüchtigen Komponenten (Weichmacher, häufig Öle). Ab etwa 400 °C beginnt die Pyrolyse der Polymere. Bei 600 °C wird auf oxidative Atmosphäre umgeschaltet. In der Folge verbrennt der zugemischte Russ. Als Rest verbleiben die anorganischen Komponenten. Die im Beispiel untersuchte SBR-Probe enthält 6.4 % Weichmacher, 68.2 % Polymer und 21.8 % Russ. Der Rückstand (vor allem Zinkoxid) beträgt 3.6 %.



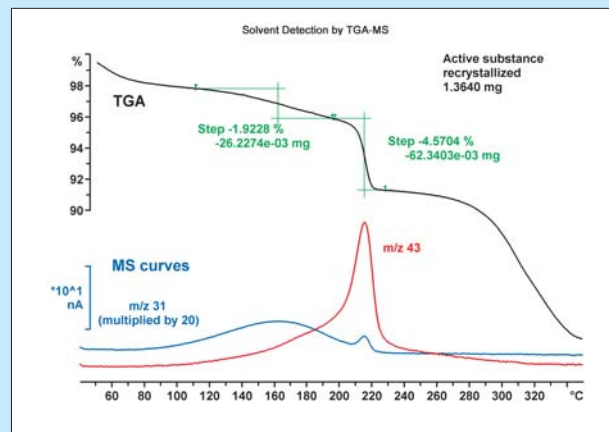
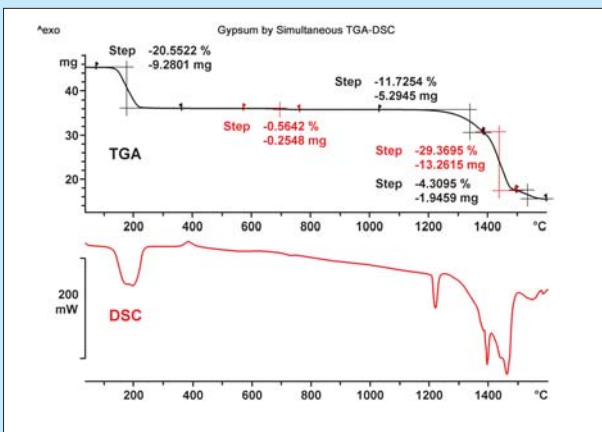


Thermische Analyse von Gips

Gips verliert unterhalb von 300 °C das Kristallwasser. Bei etwa 700 °C zersetzt sich Calciumkarbonat, das als Verunreinigung im Gips enthalten ist. Ab etwa 1200 °C erfolgt die Zersetzung des Calciumsulfats in mehreren Stufen. Auf der gleichzeitig mit dem Massesignal gemessenen DSC-Kurve können zusätzliche Effekte beobachtet werden: bei etwa 390 °C und 1236 °C erfolgen fest fest Umwandlungen von γ -CaSO₄ (Anhydrit III) zu β -CaSO₄ (Anhydrit II) bzw. von β -CaSO₄ zum α -CaSO₄ (Anhydrit I). Wenig unterhalb von 1400 °C schmilzt Anhydrit I, was zu einem scharfen endothermen Peak führt.

Restlösemittel in pharmazeutischen Wirkstoffen

Viele pharmazeutische Produkte werden in Lösemitteln umkristallisiert, wobei geringe Reste des Lösemittels im Produkt verbleiben können. Um derartige unerwünschte Restgehalte feststellen und identifizieren zu können, eignet sich eine kombinierte Technik wie TGA-MS. Im Beispiel wurde für die Umkristallisation des Wirkstoffes Methanol und Aceton verwendet. Im Massenspektrometer lassen sich diese Substanzen anhand der Massen 43 und 31 leicht identifizieren. Die Messergebnisse zeigen, dass die Gewichtsverluststufe bei 200 °C fast ausschließlich auf die Abgabe von Aceton zurückzuführen ist.



DMA – Dynamisch mechanische Analyse

Mit der DMA werden die viskoelastischen Eigenschaften über Zeit, Temperatur und Frequenz gemessen, während das Material unter periodischer Last deformiert wird. Die dynamisch-mechanische Analyse ist eine Messtechnik, die wertvolle Informationen liefert über das Elastizitätsmodul, das Dämpfungsverhalten, Informationen zum Aufbau und der Struktur von Polymeren und über das Fließ- und Relaxationsverhalten von Stoffen.

TMA – Thermomechanische Analyse

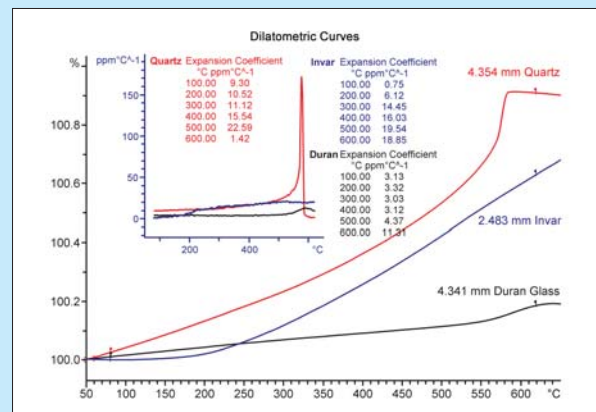
Mit der TMA werden Dimensionsänderungen einer Probe gemessen, wenn diese erwärmt oder gekühlt wird. Die thermische Ausdehnung und die Erweichungstemperatur bestimmen die Einsatzmöglichkeiten eines Werkstoffs und geben wichtige Hinweise auf dessen Zusammensetzung. Die TMA-Meßtechnik ergänzt die DSC und eignet sich neben der Messung des Ausdehnungskoeffizienten zur Bestimmung von Glasübergängen, die mit DSC nicht mehr messbar sind.

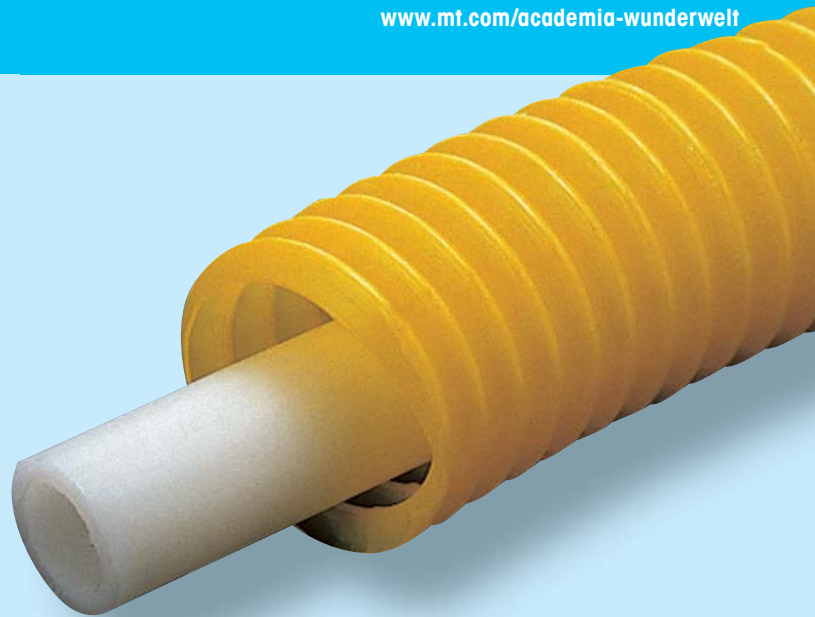
Einsatzgebiete sind Kunststoffe, Farben und Lacke, Verbundwerkstoffe, Folien, Fasern, Keramik, Gläser, Legierungen, Beschichtungen und Klebstoffe.



Anorganische Materialien

Proben unter vernachlässigbarer Druckspannung ergeben Ausdehnungskurven, aus deren Steigung der lineare **Ausdehnungskoeffizient** bestimmt werden kann. Vorbedingungen für genaue Resultate sind eine nicht zu hohe Heizrate ($< 10 \text{ K/min}$) sowie die Blindkurvensubtraktion. Besonders interessant sind Stoffe mit ungleichförmiger Wärmeausdehnung, wie z.B. Invar mit 36 % Nickel, welches sich im Bereich der Raumtemperatur praktisch nicht ausdehnt. Duranglas hat – wie alle Mineralgläser – einen sehr niedrigen Ausdehnungskoeffizienten, welcher allerdings beim Glasübergang stark ansteigt. Der Quarzkristall dehnt sich entlang seiner c-Achse bis zur Fest-Fest-Umwandlung bei 575 °C aus, um anschließend zu schrumpfen.



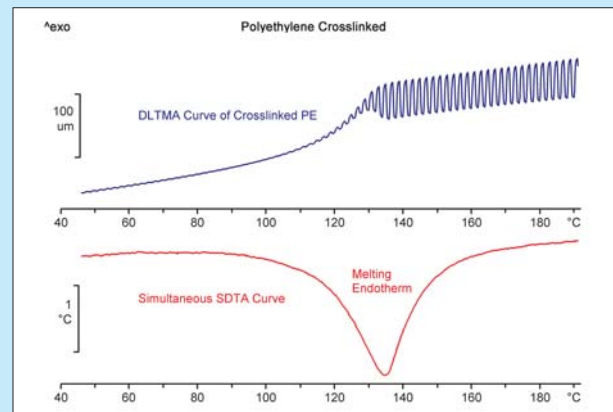
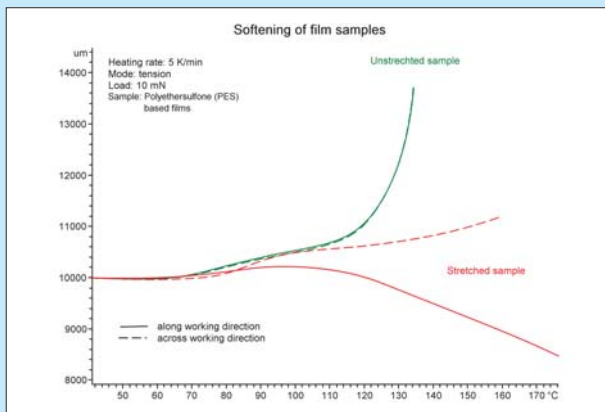


Kunststofffolien

Folien haben häufig Vorzugsrichtungen und somit **anisotrope mechanische Eigenschaften**, die sich aufgrund des unterschiedlichen Ausdehnungsverhaltens mit der TMA untersuchen lassen. In der Abbildung sind TMA-Kurven von zwei unterschiedlich uniaxial verstreckten Folien auf PES-Basis dargestellt. Die ungestreckte Probe ist isotrop und zeigt in beiden Testrichtungen ein identisches Verhalten. Bei der zweiten Probe sind Verhaltensunterschiede in Streckrichtung und senkrecht dazu erkennbar. In Streckrichtung schrumpft die Folie ab etwa 100 °C, während sie senkrecht zur Streckrichtung mit höherer Temperatur länger wird. Die gestreckte Probe zeigt eine grössere thermische Stabilität.

Vernetztes Polyethylen

ist unterhalb seines Kristallitschmelzbereiches so hart wie Standard-PE. Beim Schmelzen nimmt das Volumen zu, und das Verhalten wird gummiartig. Die gleichzeitig gemessene SDTA®-Kurve zeigt den endothermen Schmelzpeak bei 135 °C. Die PE-Probe von 2,28 mm Dicke ist mit einem Quarzglas-scheibchen zugedeckt worden, um die Druckspannung gleichmässig zu verteilen. Oberhalb 140 °C beträgt die elastische Deformation 2,5 % unter der Wechsellast von 0,02/0,50 N. Heizrate: 10 K/min. Im Gegensatz zum vernetzten Polyethylen würde gewöhnliches PE nach dem Schmelzen plastisch deformieren und somit ausgepresst.



Thermische

Der Schmelzpunkt und seine Detektion

Am Schmelzpunkt, einer charakteristischen Stoffeigenschaft, geht die kristalline Phase eines Stoffes in den flüssigen Zustand über. Reine Substanzen besitzen in der Regel einen scharfen Schmelzpunkt, verunreinigte Stoffe schmelzen im Vergleich zur Reinsubstanz bei tieferen Temperaturen innerhalb eines Schmelzintervalls (Schmelzpunktniedrigung). Organische Verbindungen schmelzen zum Teil nicht reproduzierbar unter Zersetzung. Der Schmelzpunkt wird in Forschung und Entwicklung für die Identifikation und zur Prüfung der Reinheit verschiedener Substanzen benutzt.

Wird eine Probe in einer Kapillare mit konstanter Heizrate aufgeheizt, so ändert sich mit zunehmender Temperatur die Lichtdurchlässigkeit und damit die durch einen Sensor gemessene Lichtintensität. Bei einer vorher definierten Lichtdurchlässigkeit wird die Probe als geschmolzen angesehen.



Alle notwendigen Geräte
finden Sie ab Seite 424.

Kennzahlen

Thermooptische Analyse (TOA)

«Machen Sie sich ein besseres Bild von Ihrer Probe»

Thermooptische Analyse wird auch als Heitzschmikroskopie bezeichnet. Die Probe wird einem definierten Temperaturprogramm unterworfen und dabei durch ein Mikroskop visuell beobachtet oder von einer Videokamera gefilmt. So können Informationen über chemische oder physikalische Veränderungen der Probe gewonnen werden. Das sind z.B. Farbänderungen, Polymorphie von pharmazutischen Wirkstoffen, Phasenumwandlungen von Flüssigkristallen und viele mehr! Letztere finden vielfältigen Einsatz z.B. bei allen Arten von LCD-Monitoren. Sie durchlaufen beim Erwärmen

oder beim Anlegen einer Spannung Phasenumwandlungen. Als Beispiel ist nachfolgend eine flüssigkristalline Substanz (Cholesterinmyristat) gezeigt. Betrachtet man diese unter polarisiertem Licht erscheint das Material wie in Abbildung (a) gezeigt. Bei 71°C findet die Umwandlung in die smektische Form statt, die in Abbildung (b) zu sehen ist. Durch weiteres Aufheizen erzeugt man die cholesterische Phase (c). Diese Phase vollzieht letztlich eine Umwandlung in eine isotrope Flüssigkeit, die das polarisierte Licht nicht länger passieren lässt und daher schwarz erscheint.

