

Prüfung von Kunststoffen und Elastomeren
Thermische Analyse
 Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)

DIN
53 765

Testing of plastics and elastomeres; Thermal analysis; DSC-method

Inhalt

	Seite		Seite
1 Anwendungsbereich und Zweck	1	6.2 Lösemittelhaltige Systeme	4
2 Begriffe und Verfahren	1	6.3 Tiegel	4
2.1 Allgemeine Begriffe	1	6.4 Referenz	4
2.2 Zusätzliche Begriffe dieser Norm	1	7 Durchführung der Prüfung	4
2.2.1 Glasübergang	2	7.1 Glasübergang	4
2.2.2 Schmelzen (Phasenübergang fest — flüssig)	2	7.2 Schmelzen und Kristallisation	5
2.2.3 Kristallisation	2	7.3 Chemische Reaktion, dynamisches Verfahren	5
2.2.4 Kristallumwandlung (Phasenübergang fest — fest)	2	7.4 Chemische Reaktion, isothermes Verfahren	5
2.2.5 Chemische Reaktion	2	7.5 Spezifische Wärmekapazität	6
2.2.5.1 Dynamisches Verfahren	2	8 Auswertung	6
2.2.5.2 Isothermes Verfahren	3	8.1 Glasübergang	6
2.2.6 Spezifische Wärmekapazität	3	8.2 Schmelzen	7
3 Beschreibung des Meßprinzips	3	8.3 Kristallisation	7
3.1 Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie	3	8.4 Chemische Reaktion, dynamisches Verfahren	7
3.2 Dynamische Leistungs-Differenzkalorimetrie	3	8.5 Chemische Reaktion, isothermes Verfahren	7
4 Bezeichnung der Verfahren	3	8.6 Spezifische Wärmekapazität	8
5 Geräte	3	9 Prüfbericht	8
6 Proben und Probenvorbereitung	3	Zitierte Normen	12
6.1 Probeneinwaage	3	Weitere Normen und andere Unterlagen	12
		Erläuterungen	12

1 Anwendungsbereich und Zweck

Das in dieser Norm festgelegte Prüfverfahren gilt für

- Thermoplaste (Polymere, Formmassen und Formstoffe, mit und ohne Füllstoff bzw. Verstärkungsmaterialien),
- Duroplaste (im ungehärteten und gehärteten Zustand, mit und ohne Füllstoff bzw. Verstärkungsmaterialien),
- Elastomere (mit und ohne Füllstoffe bzw. Verstärkungsmaterialien).

Es dient zur Bestimmung von thermischen Effekten, die mit

- physikalischen Umwandlungen wie Glasübergängen, Schmelz- und Kristallisationsvorgängen,
- chemischen Reaktionen, wie Vernetzungs- und Härtungsreaktionen von Duroplasten (Additions- und Kondensationssystemen) und Elastomeren

verbunden sind, sowie zur

- Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität.

Diese Norm bezieht sich auf die Durchführung standardisierter thermoanalytischer Messungen, wie sie z.B. im Rahmen der Qualitätssicherung, als Wareneingangskontrolle oder zur Ermittlung vergleichbarer Daten für Datenblätter und Datenbanken erforderlich sind, sofern nicht in speziellen Produktnormen von dieser Norm abweichende, materialspezifische Festlegungen getroffen sind. Für wissenschaftliche Untersuchungen und zur Lösung spezieller analytischer Probleme bleibt es dem Analytiker überlassen, außerhalb dieser Norm alle prüftechnischen Möglichkeiten seiner Thermoanalysegeräte auszuschöpfen.

2 Begriffe und Verfahren

2.1 Allgemeine Begriffe

Die allgemeinen Begriffe der thermischen Analyse sind in DIN 51 005 definiert.

2.2 Zusätzliche Begriffe dieser Norm

Zusätzlich zu den in DIN 51 005 genannten Begriffen werden in dieser Norm nachfolgende Begriffe und

Fortsetzung Seite 2 bis 12

Normenausschuß Kunststoffe (FNK) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
 Normenausschuß Luftfahrt (NL) im DIN

Formelzeichen verwendet. Neben den allgemein gültigen Begriffsdefinitionen für die thermischen Effekte werden charakteristische Temperaturwerte definiert, die sich auf das Meßverfahren der dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK) beziehen.

ANMERKUNG: Bei anderen Meßverfahren werden die charakteristischen Temperaturen verfahrensbezogen anders definiert, daher können die mit verschiedenen Meßverfahren ermittelten charakteristischen Temperaturwerte voneinander abweichen.

2.2.1 Glasübergang

Der Glasübergang ist der reversible Übergang in amorphen Materialien oder in den amorphen Bereichen teilkristalliner Materialien von einem harten und relativ spröden, eingefrorenen Zustand in den Zustand der Schmelze bzw. den gummiartigen Zustand.

ANMERKUNG: Beim Glasübergang ändern sich viele Materialeigenschaften, wie z. B. E-Modul, spezifische Wärmekapazität und Ausdehnungskoeffizient, deutlich stärker (sprunghaft), als in den unterhalb und oberhalb angrenzenden Temperaturbereichen.

Den Temperaturbereich, in dem der Glasübergang stattfindet, nennt man Glasübergangs- oder Einfrierbereich. Zur Charakterisierung des Glasübergangs wird die Glasumwandlungstemperatur T_g angegeben, bei der die Hälfte der Änderung der spezifischen Wärmekapazität erreicht ist. Zur Charakterisierung der Breite des Glasübergangsbereiches dienen (siehe Bild 1 und Bild 2):

- die Onsettemperatur T_{gO} bzw. die extrapolierte Onsettemperatur T_{gO}^E und
- die Endtemperatur T_{gE} bzw. die extrapolierte Endtemperatur T_{gE}^E oder
- die Differenz ΔT zwischen extrapolierter Onset- und extrapolierter Endtemperatur.

Eine wichtige Größe ist die Differenz der spezifischen Wärmekapazität Δc_p zwischen dem Zustand der Schmelze und dem eingefrorenen Zustand.

2.2.2 Schmelzen (Phasenübergang fest — flüssig)

Unter Schmelzen versteht man den Phasenübergang 1. Ordnung vom festen, kristallinen Aggregatzustand in den flüssigen Aggregatzustand ohne chemische Veränderung der Substanz und ohne Masseverlust.

Dieser Übergang ist mit einer endothermen Enthalpieänderung ΔH_S verbunden.

Zur Charakterisierung der Schmelztemperatur von Polymeren dient die Temperatur T_{SP} des Peak-Maximums (bzw. die Temperaturen T_{SP1} , T_{SP2} , ... der Peak-Maxima, falls mehrere Peak-Maxima vorhanden sind) der DDK-Kurve (siehe Bild 4). Zusätzliche Information liefert:

- die Onsettemperatur T_{SO} ,
- die extrapolierte Onsettemperatur T_{SO}^E ,
- die extrapolierte Endtemperatur T_{SE}^E und die Endtemperatur T_{SE} .

ANMERKUNG: Die Peakhöhe ist von Geräte- und Meßparametern (Einwaage, Heizrate) abhängig und daher nicht zur Charakterisierung einzelner Messungen geeignet. Zum Vergleich zweier unter identischen Bedingungen gemessenen Proben kann sie im Rahmen einer vereinfachten Auswertung herangezogen werden.

2.2.3 Kristallisation

Die Kristallisation stellt die Umkehrung des Schmelzens dar, d. h. den Phasenübergang 1. Ordnung vom amorphen

flüssigen Zustand der Schmelze in den kristallinen Zustand, der mit einer exothermen Enthalpieänderung ΔH_K verbunden ist.

Zur Charakterisierung des Kristallisationsvorganges (siehe Bild 5) dienen:

- die Temperatur des Peak-Maximums T_{KP} (bzw. der Peak-Maxima T_{KP1} , T_{KP2} , ...),
- die Onsettemperatur T_{KO} ,
- die extrapolierte Onsettemperatur T_{KO}^E ,
- die extrapolierte Endtemperatur T_{KE}^E und
- die Endtemperatur T_{KE} .

In der Praxis hat vor allem T_{KO}^E große Bedeutung.

ANMERKUNG: Aufgrund von Keimbildungsschwierigkeiten kann es bei der Messung der Kristallisation zu Kristallisationstemperaturverschiebungen (Unterkühlungen) kommen. Da der Kristallisationsprozeß mit Molekülmordnungsvorgängen gekoppelt ist, die entsprechende Diffusionszeiten beanspruchen (welche ihrerseits temperaturabhängig sind), sind Kristallisationsvorgänge zeit- und temperaturabhängig. Da die Kristallisation nicht im thermodynamischen Gleichgewicht abläuft, ergibt sich ein vom Kurvenverlauf des Schmelzvorganges abweichender Kurvenverlauf (abweichendes Peakprofil).

2.2.4 Kristallumwandlung (Phasenübergang fest — fest)

Einige polymere Materialien bilden verschiedene Kristallmodifikationen. Der Übergang von einer Kristallstruktur (Modifikation) in die andere wird als Kristallumwandlung bezeichnet. Im übrigen gelten die Ausführungen unter Abschnitt 2.2.2 und Abschnitt 2.2.3 sinngemäß. Die Kristallumwandlung ist mit einer Enthalpieänderung verbunden. Die Durchführung der Messung zur Analyse dieser Phasenübergänge erfolgt wie bei (endothermen) Schmelz- bzw. (exothermen) Kristallisationsvorgängen.

2.2.5 Chemische Reaktion

Chemische Reaktionen sind Vorgänge, die von stofflichen Änderungen begleitet sind. Sie werden anhand der mit ihnen verbundenen Enthalpieänderungen ΔH_R untersucht. Beim dynamischen Verfahren (Abschnitt 2.2.5.1) wird durch das verwendete Temperaturprogramm die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ständig erhöht; dadurch wird auch bei langsam ablaufenden Reaktionen ein Ausreagieren in praktikablen Meßzeiten erreicht. Beim isothermen Verfahren (Abschnitt 2.2.5.2) muß zur Wahl einer geeigneten Meßtemperatur die Reaktionstemperatur zumindest näherungsweise bekannt sein.

2.2.5.1 Dynamisches Verfahren

Beim dynamischen Verfahren wird mit einem Temperaturprogramm mit steigender Temperatur gemessen. Zur Charakterisierung der chemischen Reaktion dienen (siehe Bild 6):

- die Reaktionstemperatur T_{RP} definiert als die Temperatur des Peak-Maximums,
- die Onsettemperatur T_{RO} ,
- die extrapolierte Onsettemperatur T_{RO}^E ,
- die extrapolierte Endtemperatur T_{RE}^E und
- die Endtemperatur T_{RE} .

ANMERKUNG: Treten zwei verschiedene Reaktionen in ein und derselben Probe auf (und sind die dazugehörigen Peakmaxima deutlich getrennt), so kann zu einer vereinfachten Auswertung das Peakhöhen-Verhältnis herangezogen werden (Bild 10).

2.2.5.2 Isothermes Verfahren

Beim isothermen Verfahren wird der Ablauf der chemischen Reaktion bei konstanter Temperatur als Funktion der Zeit untersucht. Die Zeit wird vom Zeitpunkt des Erreichens der Meßtemperatur an gemessen. Zur Charakterisierung der chemischen Reaktion bei konstanter Temperatur dienen (siehe Bild 7):

- die Reaktionszeit t_{RP} , definiert als die Dauer vom Erreichen der Meßtemperatur bis zum Reaktionsmaximum,
- Onsetzeit t_{RO} ,
- extrapolierte Onsetzeit t_{RO}^E ,
- extrapolierte Endzeit t_{RE}^E und
- Endzeit t_{RE}

sowie

- der relative Reaktionsfortschritt R_{RX} bis zur Zeit t_{RX} , ermittelt aus dem Verhältnis der Reaktionsenthalpie ΔH_R^N bis zum Zeitpunkt t_{RX} zur Gesamtreaktionsenthalpie ΔH_R .

ANMERKUNG: Die Onsetzeit ist im allgemeinen gleich null, es sei denn, die Reaktion ist z.B. durch einen flüchtigen Inhibitor unterdrückt und setzt erst nach Verdampfen des Inhibitors ein.

2.2.6 Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p gibt an, um welchen Betrag in J die Enthalpie steigt, wenn 1 g einer Substanz um 1 K erwärmt wird. Diese Definition gilt nur in Temperaturbereichen, in denen keine Phasenumwandlungen oder chemische Reaktionen auftreten.

ANMERKUNG: Die spezifische Enthalpiedifferenz zwischen 2 Temperaturen kann mit denselben Meßverfahren wie die spezifische Wärmekapazität bestimmt werden.

3 Beschreibung des Meßprinzips

Bei den bekannten Verfahren der dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK) werden die Probe und die Referenz einem Temperaturprogramm unterworfen, dabei sind zwei Meßprinzipien zu unterscheiden.

3.1 Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie

Die bei einer Aufheizung, Abkühlung oder bei isothermem Betrieb¹⁾ an Probe und Referenz auftretenden Wärmeströme führen zu Temperaturdifferenzen ΔT , die als Funktion der Temperatur der Referenz T_{Ref} gemessen und aufgezeichnet werden. Die aus den $\Delta T T_{Ref}$ -Kurven entnommenen charakteristischen Temperaturen müssen auf Probertemperaturen umgerechnet werden:

$$T_{Pr} = T_{Ref} + \Delta T$$

Aus den Integralen der $\Delta T T_{Ref}$ -Kurve können Enthalpieänderungen der Probe berechnet werden.

3.2 Dynamische Leistungs-Differenzkalorimetrie

Die bei einer Aufheizung, Abkühlung oder bei isothermem Betrieb an Probe und Referenz auftretende Temperaturdifferenz wird durch eine zusätzliche Heizung auf annähernd null geregelt. Die dafür notwendige elektrische Heizleistung wird als Funktion der Probertemperatur gemessen und aufgezeichnet.

4 Bezeichnung der Verfahren

Thermische Analyse DIN 53 765 — X — Y

Kennbuchstabe für das Verfahren nach Tabelle 1

Heiz-/Kühlrate in K/min, für alle Verfahren, ausgenommen Verfahren E; für Verfahren E Meßtemperatur in °C

BEISPIEL 1:

Thermische Analyse DIN 53 765 — B — 10

Bestimmung des Schmelzverhaltens

Heiz-/Kühlrate von 10 K/min

BEISPIEL 2:

Thermische Analyse DIN 53 765 — E — 170

Bestimmung des Ablaufs chemischer Reaktionen mit dem isothermen Verfahren

Meßtemperatur 170 °C

Tabelle 1

A	Bestimmung des Glasübergangs
B	Bestimmung des Schmelzverhaltens
C	Bestimmung des Kristallisationsverhaltens
D	Bestimmung des Ablaufs chemischer Reaktionen mit dem dynamischen Verfahren
E	Bestimmung des Ablaufs chemischer Reaktionen mit dem isothermen Verfahren
F	Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität

5 Geräte

Für Prüfungen nach dieser Norm werden Thermoanalysegeräte eingesetzt, die typischerweise für den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 500 °C bzw. bei Geräten mit Tieftemperatureinrichtung für den Temperaturbereich von -180 °C bis 700 °C geeignet sein. Im übrigen müssen die Geräte die Anforderungen erfüllen, die in DIN 51 007²⁾ für den Tieftemperaturbereich festgelegt sind.

Die Wahl der Geräte richtet sich nach der Temperaturlage des zu untersuchenden, thermischen Effektes.

Die Kalibrierung der Geräte erfolgt nach DIN 51 007²⁾.

6 Proben und Probenvorbereitung

6.1 Probeneinwaage

Die Probeneinwaage richtet sich nach dem zu untersuchenden thermischen Effekt. Falls nicht in den Produkt- oder Erzeugnisnormen andere Einwaagen vorgeschrieben sind, werden die in Tabelle 2 aufgeführten Mengen empfohlen.

¹⁾ Mit dem Verfahren der dynamischen Differenzkalorimetrie können auch isotherme Messungen durchgeführt werden. Die Nomenklatur ist in diesem Fall nicht treffend, aber üblich.

Tabelle 2

Thermischer Effekt	Einwaage in mg
Glasübergang	10 bis 20
Schmelzvorgänge	5 bis 10
Kristallisationsvorgänge	5 bis 10
Chemische Reaktionen	10 bis 20
Spezifische Wärmekapazität	20 bis 40

Falls bei hochgefüllten Materialien der Füll- bzw. Verstärkungsstoffanteil genau bekannt ist, bezieht sich die Einwaage auf den Polymeranteil bzw. Anteil an reaktivem Material. Gegebenenfalls muß der Füllstoffanteil mit einem eigenen Analysenverfahren bestimmt werden.

Flüssige und pulverförmige Proben werden ohne weitere Vorbehandlung eingewogen.

Aus Fertigteilen und Granulaten werden Teile derart abgeschnitten, daß sie der empfohlenen Einwaage möglichst entsprechen und möglichst gut in die Probenpfännchen passen.

Beim Verschließen der Probenpfännchen ist darauf zu achten, daß ein guter thermischer Kontakt zwischen der Probe und dem Pfännchen hergestellt wird. Der Boden des Pfännchen darf dabei nicht deformiert werden.

Bei nicht sichergestellter Homogenität des zu untersuchenden Materials müssen Homogenisierungsmaßnahmen ergriffen werden, mit deren Hilfe sichergestellt wird, daß die eingewogene Probenmenge ein repräsentatives Muster des zu untersuchenden Materials darstellt.

In der Regel muß die Probe frei von flüchtigen Bestandteilen sein. Flüchtige Bestandteile müssen durch eine geeignete Probenvorbehandlung eliminiert werden.

Abweichend davon sind Proben, deren flüchtige Bestandteile essentieller Bestandteil der Proben sind, unter Einschuß dieser Bestandteile in einem gas- und druckdichten Tiegel (siehe Abschnitt 6.3) zu messen.

Durch Rückwiegen der Proben(-tiegel) ist gegebenenfalls nachzuweisen, daß während der Messung kein Massenverlust eingetreten ist. Abweichend davon sind bei technischen Produkten geringe Mengen flüchtiger Bestandteile zulässig, sofern der gesuchte thermische Effekt durch deren Verdampfen nicht beeinträchtigt wird.

ANMERKUNG: Flüchtige Substanzen beeinflussen die Ergebnisse der thermischen Analyse über zwei Wirkungsmechanismen:

- durch Verschiebung des thermischen Effektes selbst (z.B. T_g -Absenkung aufgrund der weichmachenden Wirkung von Lösemitteln oder Feuchtigkeit),
- durch Überlagerung des Meßsignals für den gesuchten thermischen Effekt mit dem Verdampfungspeak der flüchtigen Bestandteile (die Verdampfungsenthalpie flüchtiger Bestandteile ist im allgemeinen wesentlich höher als die Enthalpieänderungen bei Phasenumwandlungen, so daß schon geringe Mengen ausreichen können, den zu untersuchenden thermischen Effekt zu überdecken).

6.2 Lösemittelhaltige Systeme

Lösemittelhaltige Systeme müssen vor der Messung vom Lösemittel befreit werden. Hierzu kann auf einer geeigneten Unterlage ein möglichst dünner Film gegossen werden, der bei erhöhter Temperatur und/oder unter Vakuum getrocknet wird. Dabei ist zu berücksichtigen, daß beim

Trocknen bei erhöhter Temperatur bereits unerwünschte chemische Reaktionen ablaufen können (Härtung, Vernetzung) bzw. die Systemzusammensetzung durch Abdampfen reaktiver Komponenten verändert werden kann.

6.3 Tiegel

Die Proben sind im Aluminiumtiegel mit perforiertem Deckel zu messen, um einen Druckaufbau zu verhindern. Abweichend davon sind für Messungen von chemischen Reaktionen mit flüchtigen Reaktionsprodukten (z. B. Kondensationssysteme) gas- und druckdichte Tiegel zu verwenden (sogenannte Hochdrucktiegel), oder die Messung ist mit den üblichen Aluminiumtiegeln in einer Druck-DDK durchzuführen, wobei die Druckdichtigkeit der Aluminiumtiegel durch hinreichend großen äußeren Druck in der DDK erreicht wird (dabei ist die Kalibrierung des Gerätes für den vorgesehenen Druck erforderlich).

ANMERKUNG: Bei der Verwendung von sogenannten Hochdrucktiegeln oder Glasampullen ist deren relativ große Masse im Vergleich zur Probeneinwaage und die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Tiegelmaterials zu berücksichtigen. Art und Konstruktion der Hochdrucktiegel können die Ergebnisse beeinflussen.

6.4 Referenz

Als Referenz dient in der Regel ein leerer Tiegel. Bei großen Einwaagen, wie sie z. B. bei der Messung hochgefüllter Materialien erforderlich sein können, wird eine geeignete, inerte Referenzsubstanz verwendet. Die Einwaage der Referenzsubstanz ist so zu wählen, daß Probe und Referenz näherungsweise gleiche Wärmekapazität aufweisen. Übliche Referenzsubstanzen sind Aluminiumoxid, Quarzpulver und Aluminium.

7 Durchführung der Prüfung

Sofern in einzelnen Produkt- oder Erzeugnisnormen oder in technischen Lieferbedingungen nicht abweichende Analysenparameter (insbesondere Heiz- und Kühlraten) festgelegt sind oder materialspezifische Gründe abweichende Analysenparameter erfordern, gelten die in dieser Norm festgelegten Parameter.

Die Messungen sind vorzugsweise unter Inertgasspülung (N_2 , He, Ar) durchzuführen (etwa 20 ml/min), gegebenenfalls mehr, je nach Herstellerangaben). Das DDK-Gerät muß für das verwendete Spülgas kalibriert werden. Die Analysenparameter richten sich nach dem zu untersuchenden thermischen Effekt.

In der Regel reicht bei homogenen Materialien die Messung einer Probe aus. Bei inhomogenen Materialien (z. B. grob strukturierte, verstärkte Materialien) empfiehlt es sich, die Ergebnisse durch Mehrfachmessungen statistisch abzusichern. Die Anzahl der durchzuführenden Messungen und die Probenahme ist in Produkt- bzw. Erzeugnisnormen und technischen Lieferbedingungen festzulegen.

7.1 Glasübergang

Im ersten Meßlauf wird die Probe im Anlieferungszustand gemessen und bis in den Zustand der Schmelze erhitzt, wo sie sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Aus diesem Zustand wird sie mit definierter Kühlrate bis unterhalb der Glas temperatur abgekühlt und so einer definierten und reproduzierbaren thermischen Vorbehandlung unterzogen.

²⁾ Z. Z. Entwurf