

Experimentelle Bestimmung der Wärmekapazität teilkristalliner Polymere und ihre Modellierung

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
genehmigte

Dissertation

von
Dipl.-Ing. Petia Dobрева
geboren am 21. August 1975 in Sliven, Bulgarien

2005

1. Referent:	Prof. Dr.-Ing. habil. S. Kabelac
2. Referentin:	PD Dr.-Ing. habil. A. Luke
3. Referent:	Prof. Dr.-Ing. habil. D. Mewes
Vorsitz der Prüfungskommission:	Prof. Dr.-Ing. habil. L. Schulze

Tag der Promotion: 06. April 2005

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Thermodynamik der Universität Hannover.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. S. Kabelac, dem ehemaligen Leiter des Instituts, für die freundliche Unterstützung und die Möglichkeit zur Promotion.

Mein besonderer Dank geht an Herrn Dr.-Ing. J. J. Schröder, dem damaligen Oberingenieur des Instituts, der diese Arbeit anregte und zu jedem Zeitpunkt konstruktiv und wohlwollend begleitete.

Frau PD Dr.-Ing. habil. A. Luke danke ich besonders herzlich für die freundliche Begleitung in der Endphase der Dissertation und für die Koreferentinnenarbeit. Ohne sie wäre die Arbeit in ihrer jetzigen Form nicht möglich gewesen.

Herrn Prof. C. Schick danke ich für die Ermöglichung der Durchführung einiger in dieser Arbeit dargestellten Experimente. Seine Anregungen und der Austausch mit seinen Mitarbeitern während meiner Aufenthalte in seiner Forschungsgruppe waren äußerst inspirierend.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. D. Mewes danke ich für die Übernahme des Koreferates dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. L. Schulze danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Einen besonderen Dank möchte ich allen Mitarbeitern, ehemaligen Kollegen und wissenschaftlichen Hilfskräften des Instituts für Thermodynamik, sowie meinen Studienarbeitern und Diplomanden, die mich bei meinem Projekt unterstützt haben, aussprechen. In unterschiedlicher Art und Weise haben sie alle zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Insbesondere bedanke ich mich bei Frau Dipl.-Ing. (FH) D. Alraun für die Korrektur des schriftlichen Teils der Arbeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Eltern und Freunden, die mir die ganze Zeit zur Seite standen.

Kurzfassung

Die Auslegung, Simulation und Überwachung von Prozessen der Kunststoffverarbeitung erfordert Kenntnis über die Vorgänge, die während der thermischen Beanspruchung stattfinden. Um diese beschreiben zu können, wird bei Polymeren die leistungskompensierende dynamische Differenzkalorimetrie eingesetzt.

Einblicke in den Zusammenhang zwischen Struktur und kalorischen sowie den resultierenden mechanischen Eigenschaften ermöglicht die Wärmekapazität. Prozesse, bei denen während der thermischen Behandlung der Probe Wärme freigesetzt oder zugeführt wird, erschweren die Bestimmung der "wahren" Wärmekapazität. Einflussfaktoren auf die Messung und die Messgenauigkeit wie probenspezifische Eigenschaften, Messprogramm, Messsignalaufbereitung sind Themen einer großen Anzahl wissenschaftlicher Diskussionen. Hilfreich sind dabei Erkenntnisse aus quasiisothermen Messungen und Messungen mit hohen Heizraten über 100 K/min.

Das kalorische Verhalten von Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polyoxymethylen (POM) und Ecoflex als Funktion der eingebrachten thermischen Vorgeschichte ist mittels eines leistungskompensierenden dynamischen Differenzkalorimeters untersucht worden. Hierbei wird der Einfluss der Probenvorbereitung, der Durchführung der experimentellen Untersuchungen und insbesondere des Temperns auf die Wärmekapazität dieser teilkristallinen Polymere aufgezeigt. Die Temperzeiten betragen von 2 min bis 120 min, vorwiegend 30 min, bei Temperaturen nahe dem Glasübergang bis zum Schmelzbereich.

Mit Zunahme der aufgenommenen Wassermenge vermindern sich im Allgemeinen Festigkeit und Härte, während sich die Zähigkeit meist erhöht. Die durchgeführte Studie hat gezeigt, dass Polymere, die zu einer Gruppe wie PET und PBT gehören, bei einem kleineren Kristallinitätsgrad mehr Wasser bzw. Feuchtigkeit aufnehmen können.

Die Basislinienwärmekapazität wird durch ein Zwei- und ein Dreiphasenmodell bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Kristallinität wurde in der für diese Zwecke entwickelten Matlab-Routine berücksichtigt. Zur Bestimmung des Anteils der beweglich-amorphen Phase des teilkristallinen Polymers wurde auch temperaturmodulierte Dynamische Differenzkalorimetrie (TMDSC) im Glasübergangsbereich eingesetzt. Das Kristallisationsverhalten von POM ist durch isotherme Kristallisation von 156 bis 159 °C ermittelt worden. Die Messergebnisse werden mit Literaturwerten von der ATHAS-Datenbank verglichen.

Schlagworte: Teilkristalline Polymere, Wärmekapazität, Dynamische Differenzkalorimetrie, Thermische Vorgeschichte

Abstract

The interpretation, simulation and monitoring of polymer processing require the knowledge of the processes taking place during the thermal stress. To describe this, for polymers often the achievement-compensating dynamic difference calorimetry is used. The thermal capacity makes it possible to see the correlation between structure, caloric and the resulting mechanical characteristics. Processes with latent heat set free during the thermal treatment of the sample make it more difficult to determine the "real" thermal capacity. Factors of influence on the measurement and the measuring accuracy like sample-specific characteristics, measuring program, separation of the measurement signal are thereby topics of a large number of scientific discussions. For this quasi isotherm measurements and measurements with high heating rates over 100 K/min are helpful.

The caloric behavior of polyethylene terephthalate (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polyoxymethylen (POM) and Ecoflex as a function of the thermal prehistory was examined using an achievement-compensating dynamic difference calorimeter of the company Perkin Elmer (DSC 7, Pyris DSC or Diamond DSC). Here the influence of sample preparation, measurement execution and in particular annealing on the thermal capacity of these semi-crystalline polymers is shown. The annealing times were from 3 over mostly 30 to 120 min at temperatures near the glass-transition up to the melting-area. The base line thermal capacity is determined by a two- and a three-phase model. The temperature dependence of crystallinity was considered in the Matlab routine developed for these purposes. For determination of the part of the mobile-amorphous phase of the semi-crystalline polymer the temperature-modulated dynamic difference calorimetry (TMDSC) was used in the glass transient area. The crystallization behavior from POM was determined by isotherm crystallization with temperatures from 156 to 159 °C. The results of the measurements were compared to literature values of the ATHAS data base.

Key words: semi-crystalline polymers, heat capacity, differential scanning calorimetry, thermal history

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Eigenschaften teilkristalliner Polymere	3
2.1	Teilkristalline Strukturen	3
2.2	Thermische Übergänge	8
2.2.1	Glasübergang	8
2.2.2	Kristallisation	23
2.2.3	Schmelzen	34
2.3	Kristallinitätsbestimmung	38
3	Messmethoden zur Wärmekapazitätsbestimmung	42
3.1	Konventionelle Dynamische Differenzkalorimetrie (Standard DSC) .	43
3.2	Temperaturmodulierte DSC (TMDSC)	52
3.3	Kombinierte DSC-TG-Analyse	59
4	Modellvorstellungen zur Wärmekapazität teilkristalliner Polymere	62
4.1	2-Phasen Modell zur Bestimmung der Basislinienwärmekapazität . .	62
4.2	3-Phasen Modell zur Bestimmung der Basislinienwärmekapazität . .	65
4.3	Gruppenbeitragsmethode	67
5	Durchführung der Messungen	71
5.1	Untersuchte Materialien	71
5.2	Ablauf der Messung	72
5.2.1	Vorbereitung einer Messung	73
5.2.2	Kalibrierung	75
5.2.3	Durchführung einer Nulllinienmessung	77
5.2.4	Probenvorbereitung	77
5.2.5	Durchführung einer Probenmessung	79
5.2.6	Messsignalauswertung	79

5.3 Fehleranalyse	82
6 Diskussion der Ergebnisse	84
6.1 Probenbehandlung	84
6.1.1 Mechanische Vorgeschichte	84
6.1.2 Wasseraufnahme	85
6.1.3 Alterung am Beispiel von PET	89
6.2 Tempern	90
6.2.1 Einfluss des Temperns auf den Glasübergang	91
6.2.2 Einfluss des Temperns auf das Schmelzverhalten	92
6.3 Isotherme Kristallisation	102
6.4 Das kalorische Verhalten von Ecoflex	105
6.5 Gruppenbeitragsmethode zur Wärmekapazitätsbestimmung	107
7 Zusammenfassung und Ausblick	111
Literatur	115
Anhang	127
A Experimentelle Ergebnisse	128
A.1 Messungen zur Bestimmung des kalorischen Verhaltens von PBT . .	129
A.2 Messungen zur Bestimmung des kalorischen Verhaltens von PET . .	132
A.3 Messungen zur Bestimmung des kalorischen Verhaltens von POM .	143
A.4 Messungen zur Bestimmung des kalorischen Verhaltens von Ecoflex	145

Formelzeichen, Indizes und Abkürzungen

Lateinische Formelzeichen

Die Temperaturen werden mit der gleichen Indizierung als Celsius-Temperaturen ϑ oder als thermodynamische Temperaturen T verwendet. Für die allgemeinen Darstellungen werden die thermodynamischen Temperaturen bevorzugt. Zur Darstellung der experimentell gewonnenen Ergebnisse werden wegen ihrer praktischen Handhabbarkeit die Celsius-Temperaturen verwendet.

Zeichen	SI-Einheit	Bedeutung
A, B, C, \dots	–	Koeffizienten bzw. Abkürzungen (allgemein mit entsprechender Einheit)
A_{HF}^*	W	komplexe Wärmestromamplitude
A_T	K	Temperaturamplitude
A	m^2	Fläche
b	–	Geschwindigkeitskonstante
C	J/K	Wärmekapazität (allgemein)
c	$J/(kg K)$	Spezifische Wärmekapazität (allgemein)
C_{MP}	J/K	Wärmekapazität des Probenmesssystems
C_{MR}	J/K	Wärmekapazität des Referenzmesssystems
c_p	$J/(kg K)$	spezifische isobare Wärmekapazität (allgemein)
$c_{p b}$	$J/(kg K)$	spezifische Basislinienwärmekapazität
$c_{p excess}$	$J/(kg K)$	spezifische Exzesswärmekapazität
$C_{p dyn}$	J/K	dynamische Wärmekapazität
$C_{p total}$	J/K	totale Wärmekapazität
$C_{p g}$	J/K	Wärmekapazität im Glaszustand
$C_{p l}$	J/K	Wärmekapazität der Flüssigkeit
$C_{p s}$	J/K	Wärmekapazität des Feststoffes
$c_{p red}$	$J/(kg K)$	spezifische reduzierte Wärmekapazität
C_p^*	J/K	komplexe Wärmekapazität
C_p'	J/K	Realteil der komplexen Wärmekapazität
C_p''	J/K	Imaginärteil der komplexen Wärmekapazität
c_v	$J/(kg K)$	Spezifische isochore Wärmekapazität (allgemein)
d	m	röntgenographische Langperiode
f	m^3	reduziertes freies Volumen
f_i	–	intensive Zustandsgröße (allgemein)
G	J	Freie Enthalpie (Gibbs-Funktion)
h	J/kg	Spezifische Enthalpie
H	J	Enthalpie
Δh^*	J/kg	scheinbare spezifische Aktivierungsenergie
ΔH_c	J	Kristallisationsenthalpie

Zeichen	SI-Einheit	Bedeutung
ΔH_m	J	Schmelzenthalpie
ΔH_{m^0}	J	Gleichgewichtsschmelzenthalpie
k	J/K	Geschwindigkeitskonstante
K	–	Kalibrierfaktor
k_B	J/K	Boltzmann-Konstante
l	m	Länge
L_a	m	Dicke der "amorphen" Deckschicht
L_c	m	Lamellendicke
m	kg	Masse
M	kg/mol	Molmasse
n	mol	Stoffmenge
n	–	Avrami-Exponent
N	–	Anzahl
p	Pa	Druck
ΔP	W	Differenzleistung
P_{MP}	W	Dem Probenmesssystem zugeführte Leistung
P_{MR}	W	Dem Referenzmesssystem zugeführte Leistung
Q	J	Wärmemenge
\dot{Q}	W	Wärmestrom
R	$J/(mol K)$	universelle Gaskonstante
$R_{MP \rightarrow U}$	K/W	Wärmewiderstand zwischen Probenmesssystem und Umgebung
$R_{MR \rightarrow U}$	K/W	Wärmewiderstand zwischen Referenzmesssystem und Umgebung
S	J/K	Entropie
S_c	J/K	Konfigurationsentropie
t	s	Zeit
t_0	s	Induktionszeit
T	K	Kelvintemperatur
T_c	K	Kristallisationstemperatur
T_{efc}	K	extrapolierte Endtemperatur einer Kristallisationskurve
T_{efg}	K	extrapolierte Endtemperatur des Glasübergangs
T_{efm}	K	extrapolierte Endtemperatur einer Schmelzkurve
T_{eic}	K	extrapolierte Anfangstemperatur einer Kristallisationskurve
T_{eig}	K	extrapolierte Anfangstemperatur des Glasübergangs
T_{eim}	K	extrapolierte Anfangstemperatur einer Schmelzkurve
T_f	K	"fiktive" Temperatur
T_{fc}	K	Endtemperatur einer Kristallisationskurve

Zeichen	SI-Einheit	Bedeutung
T_{fg}	K	Endtemperatur des Glasübergangs
T_{fc}	K	Endtemperatur einer Schmelzkurve
T_g	K	Glasübergangstemperatur
T_{ic}	K	Anfangstemperatur einer Kristallisationskurve
T_{ig}	K	Anfangstemperatur des Glasübergangs
T_{ic}	K	Anfangstemperatur einer Schmelzkurve
T_m	K	Schmelztemperatur
T_{m^0}	K	Gleichgewichtsschmelztemperatur
T_{mg}	K	Mittelpunktstemperatur des Glasübergangs
T_{MP}	K	Temperatur des Probenmesssystems
t_p	s	Modulationsperiode der Temperaturstörung
T_P	K	Temperatur des Probenkörpers
T_{pc}	K	Peaktemperatur einer Kristallisationskurve
T_{pm}	K	Peaktemperatur einer Schmelzkurve
T_R	K	Temperatur des Referenzmesssystems
T_U	K	Umgebungstemperatur
T_∞	K	Vogel-Temperatur
ΔT	K	Temperaturdifferenz (allgemein)
u	J/kg	Spezifische innere Energie
U	J	Innere Energie
V	m^3	Volumen
V_i	m^3	Teilvolumen
w	–	Massenanteil
W	–	Wahrscheinlichkeit
x_{rmi}	–	extensive Zustandsgröße (allgemein)

Griechische Formelzeichen

Zeichen	SI-Einheit	Bedeutung
α_p	m^3/K	Isobarer Volumenausdehnungskoeffizient
β_0	K/min	Temperaturänderungsrate (allgemein)
β_H	K/min	Heizrate (β ist positiv)
β_K	K/min	Kühlrate (β ist negativ)
κ	$1/Pa$	Isothermer Kompressionsmodul
ϑ	$^\circ C$	Celsiustemperatur, cf. Kelvintemperatur T
δ	rad	Phasenwinkel
$\Delta\vartheta$	K	Temperaturdifferenz, cf. Kelvintemperatur ΔT
η	$Pa\ s$	dynamische Viskosität
ξ	–	charakteristische Länge
ξ	–	Kristallinitätsgrad

Zeichen	SI-Einheit	Bedeutung
ξ	–	Innere Variable (mit entsprechender Einheit)
ω	1/s	Kreisfrequenz
ρ	kg/m ³	Dichte
τ	s	Zeitkonstante (allgemein)
τ	s	Relaxationszeit
τ_B	s	Referenzzeit
ϕ	–	Korrelationsfunktion
Φ_r	W	Reaktionswärmestrom
χ	–	Molanteil

Indizes und Abkürzungen

Abkürzung Bedeutung

a	amorph
Al	Aluminium
ATHAS	Advanced Thermal Analysis System
c	(crystal), kristalliner Aggregatzustand
CRR	cooperatively rearranging region
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DSC	Differential Scanning Calorimeter
dyn	dynamisch
EL	Gleichgewichtslinie
FDT	Fluktuations-Dissipations-Theorem
g	Gaspunkt
H	Heizen
HF	(heat flow), Wärmestrom
HF _{moduliert}	periodische Komponente des Wärmestroms
HF _{non reversing}	nicht reversierender Wärmestrom
HF _{reversing}	reversierender Wärmestrom
HF _{total}	totaler Wärmestrom
Hg	Quecksilber (Kalibriersubstanz)
K	Kühlen
l	(liquid), flüssiger Aggregatzustand
MP	Probenmesssystem
MR	Referenzmesssystem
P	Probenkörper
PBT	Polybuthylenterephthalat
PET	Polyethylenterephthalat

POM	Polyoxymethylen
R	Referenz
ra	(rigid amorphous) starr amorph
red	reduziert
s	(solid), fester Aggregatzustand
U	Umgebung
TA	Thermische Analyse
TGA	Thermogravimetrie
TMA	Thermomechanische Analyse
TMDSC	Temperaturmodulierte Dynamische Differenzkalorimetrie
TNM	Tool-Narayaswamy-Moynihan-Modell
VFT	Vogel, Fulcher und Tammann
WLF	Williams, Landau und Ferry
0	(tiefgestellt) Bezugspunkt

1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten ist die Bedeutung der Polymere durch die grössere Vielfalt ihrer Einsatzgebiete deutlich gestiegen. Neuere Forschungen haben das Ziel, ihre Eigenschaften zu definieren und technische Anwendungen vollständig nutzbar zu machen z.B. durch die Thermische Analyse. Die Methoden der Thermischen Analyse umfassen eine Vielzahl von Verfahren zur Messung von Stoffeigenschaften oder deren Änderung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit. Bei den hier betrachteten Untersuchungen der Eigenschaften teilkristalliner Polymere wird die dazu am besten geeignete Methode, die Dynamische Leistungskompensations-Differenzkalorimetrie, verwendet.

Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung kalorischer Stoffdaten und insbesondere die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität der Reinstoffe Polyethylterephthalat (PET), Polybutylterephthalat (PBT), Polyoxymethylen (POM) und vom Copolymer Ecoflex. Die Eigenschaften dieser teilkristallinen Polymere sind von der Art und dem zeitlichen Verlauf der auf sie wirkenden äußeren Beanspruchungen abhängig.

Die mittels eines kalorimetrischen Experiments gewonnenen Daten geben Informationen über Glasumwandlung, Schmelz- und (Re-)Kristallisationsvorgänge, anhand derer auch Kristallinitätsgrad und scheinbare spezifische Wärmekapazität bestimmt werden können. Diese Informationen dienen z.B. auch für das Aufstellen von "Stoffgleichungen" zum Zwecke der Modellierung von Produktionsprozessen oder der Überwachung von Produkteigenschaften. Bei der Durchführung der experimentellen Untersuchungen ist deswegen eine DIN-gerechte und präzise Arbeitsmethode anzuwenden.

Als Teil dieser Arbeit wird auch der Einfluss der verschiedenen Arten der Probenvorbereitung auf die Messergebnisse untersucht. Es sind die Probeneigenschaften und das Probenverhalten während einer thermischen Beanspruchung zu erforschen, sowie die Massenverluste und die Fähigkeit der untersuchten Materialien, Wasser/Feuchtigkeit aufzunehmen, zu bestimmen.

Durch viele Experimente ist ein Stützpunkt bei der Entwicklung einer allgemein anerkannten Theorie zur Beschreibung der Prozesse der Entstehung von teilkristallinen Strukturen und ihren Schmelzen zu finden. Notwendige Informationen zur Entwicklung eines universellen Modells für die teilkristalline Morphologie auf molekularer Ebene sind durch diese experimentelle Untersuchungen zu beschaffen.

Durch unterschiedlich langes Tempern bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich des Glasübergangs bis zum Anfang des Schmelzbereiches ist die Entstehung und Umorganisation von stabilen, instabilen und metastabilen Kristallen zu ermitteln. Im Weiteren sind Erkenntnisse über den Ablauf und die entstehende Morphologie nach isothermer Kristallisation zu sammeln.

Des Weiteren hat diese Arbeit zum Ziel, die Basislinienwärmekapazität zu bestim-

men. Dabei ist ein Vergleich zwischen einer zwei- und einer drei-Phasen-Modellvorstellung unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Kristallinitätsgrades durchzuführen. Eine direkte experimentelle Bestimmung der Basislinienwärmekapazität enthält Informationen über die Prozesse, die sie bestimmen, wie das Immobilisieren und Mobilisieren starr amorpher Bereiche teilkristalliner Polymere.

Zur Bestimmung des Anteils der starr amorphen Bereiche ist die Temperaturmodulierte Dynamische Leistungskompensations-Differenzkalorimetrie (TMDSC) anzuwenden. Diese Messmethode ermöglicht die Bestimmung der Exzesswärmekapazität und das Abgrenzen reversibel und irreversibel ablaufender Prozesse. Die Variation der Temperaturmodulation ist gegenüber der konventionellen Kalorimetrie ein neuer, unabhängiger Parameter.

Erkenntnisse aus der Literatur zur Anwendung eines erweiterten Tool-Narayanawamy-Moynihan-Modells zur Beschreibung von Strukturrelaxationen im Glasübergangsbereich bei einer weiten Vielfalt von experimentellen Bedingungen und thermischen Vorgeschichten für Polystyrol und Polycarbonat sind für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien zu verwenden.

Des Weiteren sind Standard-DSC-Experimente und Temperaturmodulierte-DSC-Experimente zu vergleichen. Diese Messverfahren sind darzustellen und deren Genauigkeiten, Vor- und Nachteile auszuarbeiten.

2 Eigenschaften teilkristalliner Polymere

Bei der Bestimmung physikalischer Eigenschaften teilkristalliner Polymere ist es unmöglich, deren Abhängigkeit von der Morphologie außer Acht zu lassen. Das folgende Kapitel enthält eine Darstellung der Struktur teilkristalliner Materialien und die zu beobachtenden Übergänge (Phasen- und Glasübergänge). Die Betrachtung des Glasübergangs bezieht sich auf die Arbeiten von Donth [1–3], Kovacs [4], Adam und Gibbs [5], bei der Erklärung der Entstehung von teilkristallinen Strukturen stehen die Theorien von Wunderlich [6], Gedde [7] und Strobl [8,9] im Vordergrund. Die in dieser Arbeit angewendete Methode zur Kristallinitätsbestimmung beruht auf der Darstellung von Mathot [10].

2.1 Teilkristalline Strukturen

Die Molekülketten in erstarrten Polymeren können in amorpher oder in kristalliner Form vorliegen. In der Regel liegen beide Zustände parallel vor, wobei der Anteil an kristallinem Erscheinungsbild Kristallinitätsgrad ξ genannt wird. Im Kapitel 2.3 wird näher auf die Definition, Bestimmungsmöglichkeiten und die Einflussparameter des Kristallinitätsgrades eingegangen.

Die teilkristallinen Strukturen können unterschiedliche Erscheinungsformen annehmen. Die stabilen teilkristallinen Strukturen entstehen in Abhängigkeit der Kristallisationsbedingungen nach genügend langer Zeit [11]. Diese Strukturen sind vom Polymertyp, von seiner Molekularmasse sowie von den Kristallisationsbedingungen abhängig und sind schematisch in Abb. 2.1 und 2.2 dargestellt.

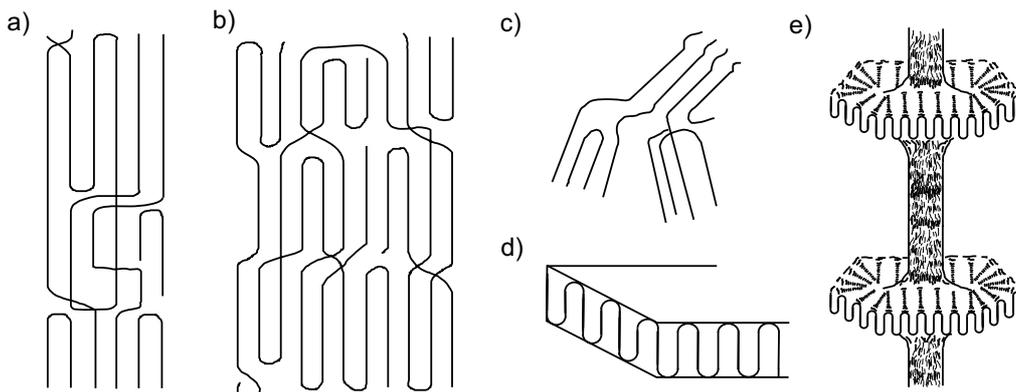


Abbildung 2.1: Kristallstrukturen in teilkristallinen Polymeren (schematisch)
a) Fibrillen, b) Kristalllamellen, c) Fransenmizellen, d) Einkristall, e) Shish-kebab-Struktur nach [12, 13]

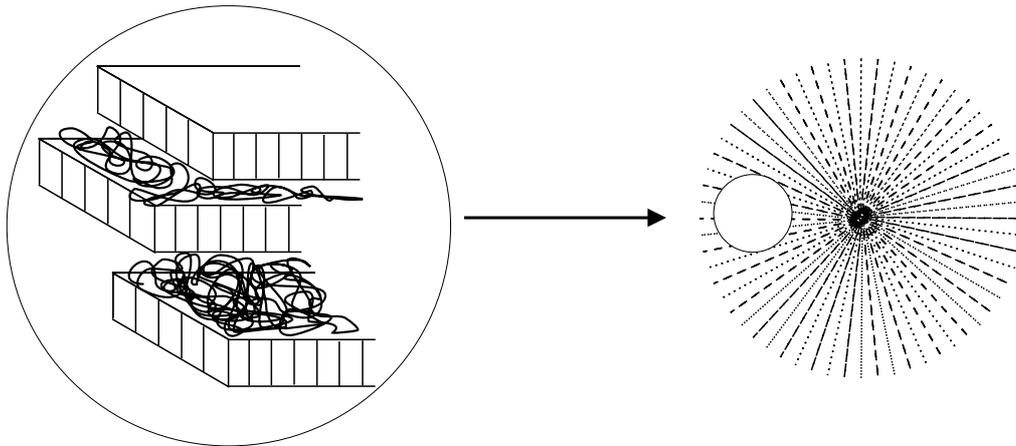


Abbildung 2.2: Polymer-Sphärolith nach [14]

Eine schnelle Abkühlung der Schmelze bedingt kleine Kristallite und somit geringe Steifigkeit und Festigkeit, aber oft größere Dehnbarkeit des Materials im Vergleich zu einem Kunststoff gleicher Zusammensetzung mit großer Kristallinität [12]. Durch Lichtmikroskopie lassen sich die supermolekularen Strukturen (Überstrukturen) wie Sphärolithe, Axialite oder Dendrite beobachten (Abb. 2.1 a), b), c) und Abb. 2.2). Deren Bestandteile, die Lamellenstapel, lassen sich mittels Transmissionselektronenmikroskopie bzw. Atomkraftmikroskopie nachweisen [11].

Im Folgenden werden die kristallinen Strukturen und Überstrukturen in teilkristallinen Polymeren näher diskutiert. Einkristalle (Abb. 2.1 d)) können unter idealen Bedingungen aus verdünnten Lösungen von Polymeren wie Polyethylen und Polyoxymethylen entstehen. Die Molekülketten in diesen Einkristallen liegen parallel zu deren Dickenrichtung und müssen an den Deckschichten der Kristalle rückgefaltet sein. Die Dicke der Kristalllamellen (Abb. 2.1 b)) entspricht der Dicke eines Einkristalles und wächst mit zunehmender Kristallisationstemperatur und -zeit sowie mit steigendem Druck [12].

Langgestreckte Fibrillen bilden die Moleküle in den kristallinen Bereichen verstreckter Fasern (Abb. 2.1 a)) bis Fransenmizellen (Abb. 2.1 c)) bei schlecht kristallisierenden Polymersystemen wie z.B. in Gelen oder oft auch in Faserstoffen wie in natürlicher Zellulose zu finden sind. Teile unterschiedlicher Moleküle lagern sich zu Stäbchen zusammen und wirken als Vernetzungspunkte für das übrige amorphe Material. Die Shish-kebab-(Schaschlik-)Strukturen (Abb. 2.1 e)) entstehen durch unterschiedliche Kristallisationsgeschwindigkeiten in axialer und in radialer Richtung bei gerührten, verdünnten, kristallisierenden Lösungen.

Die beobachteten dendritischen Strukturen vereinen zwei Kristalltypen [12]. Zwischen den Kristalllamellen sind nichtkristallisierte bzw. nichtkristallisierbare Segmente, Kettenenden und Verschlaufungen, die dem amorphen Material zuzuordnen sind (Abb. 2.2).

Anhand Abb. 2.3 ist die Struktur und die Entstehung von Fransenmizellen zu entnehmen. Die nach einer Abkühlung der Schmelze gebildeten Lamellen enthalten Moleküle, die statisch aus der geordneten Struktur ein- oder austreten. Beim Abschrecken der Schmelze können viele Ketten höherer Molekularmasse nicht in sich selbst zurückfallen und laufen durch mehrere Lamellen [13].

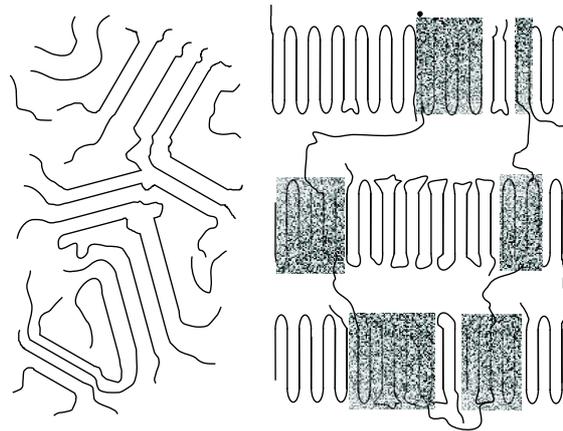


Abbildung 2.3: Links: Historische Darstellung der Struktur von Fransenmizellen. Rechts: "Statistische Knäuel" aus Kettenfaltungen und kurzen geknäuelten Segmenten in Faltungsmizellen nach [13]

In Abb. 2.4 ist die Kettenfaltung in Faltenmizellen dargestellt. Die Lamellen bestehen aus einem hochkristallinen Kern und zwei weniger gut geordneten Deckschichten. Anhand der Art der Faltungen kann der Wiedereintritt in der Kette scharf, durch lockere Schlaufen, zu weit entfernten Stämmen der eigenen Lamelle (Schaltbrett) oder durch Kristallbrücken zu fremden Lamellen erfolgen, wobei die letzten eine entscheidende Rolle bei den mechanischen Eigenschaften dieser Materialien haben. Die Dicken der Lamelle und der "amorphen" Deckschicht sind einem 2-Phasen-Modell entsprechend dargestellt.

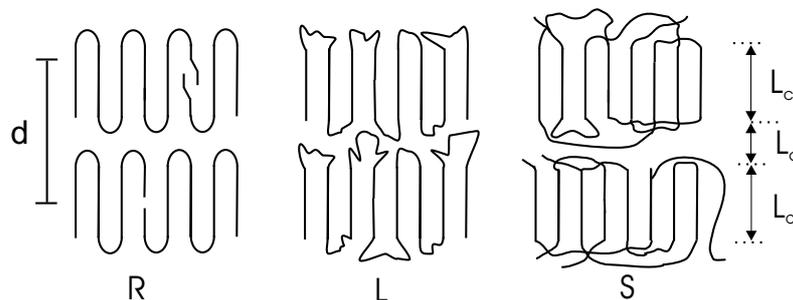


Abbildung 2.4: Kettenfaltung in Faltenmizellen. R: Lamellen mit scharfen Falten und Fehlstellen durch Kettenenden und Versetzungen; L: lockere Falten mit benachbartem Wiedereintritt; S: Schaltbrett mit weit entferntem Wiedereintritt. L_c - Lamellendicke, L_a - Dicke der "amorphen" Deckschicht, d - röntgenographische Langperiode nach [13]

Durch Kalorimetrie, Röntgenkleinwinkelbeugungsuntersuchungen, NMR-, Raman-, dielektrische- und mechanische Spektroskopie können Informationen über die amorphe Phase gewonnen werden, wobei dadurch die Existenz beweglicher und starr amorpher Bereiche nachgewiesen werden kann. Auf die Formen der Kristallisation und die Entstehung der Sphärolithen wird im Kapitel 2.2.2 näher eingegangen.

Abb. 2.5 bietet eine Übersicht aller möglichen makroskopischen Phasen (größer als $1 \mu m$) und die Mesophasen nach Wunderlich [15]. Unter den makroskopischen Phasen wird die noch aus der Antike stammende Teilung der Materie in feste, flüssige und gasförmige Phase verstanden. Die Existenz dreier Mesophasen (Flüssigkristalle, plastische Kristalle und konformativ-ungeordnete Kristalle) wurde erst in den letzten 100 Jahren nachgewiesen.

Die Mesophasen besitzen mikroskopische Strukturen, die zwischen den von Kristallen gebildeten Strukturen mit langreichender dreidimensionaler Ordnung und den Strukturen bei amorphen Festkörpern oder Flüssigkeiten ohne vorliegende Fernordnung einzuordnen sind [13]. Flüssigkristalle (Englisch: liquid crystals, LC) haben einen kleinen Orientierungsgrad und zeigen deswegen für Kristalle typische Ordnungserscheinungen, fließen aber wie Flüssigkeiten. Plastische Kristalle (E: plastic crystals, PC) sind dagegen durch einen großen Unordnungsgrad charakterisiert. Konformativ-ungeordnete Kristalle (E: condis crystals) sind Kristalle mit einer teilweisen oder vollständigen Konformationsunordnung.

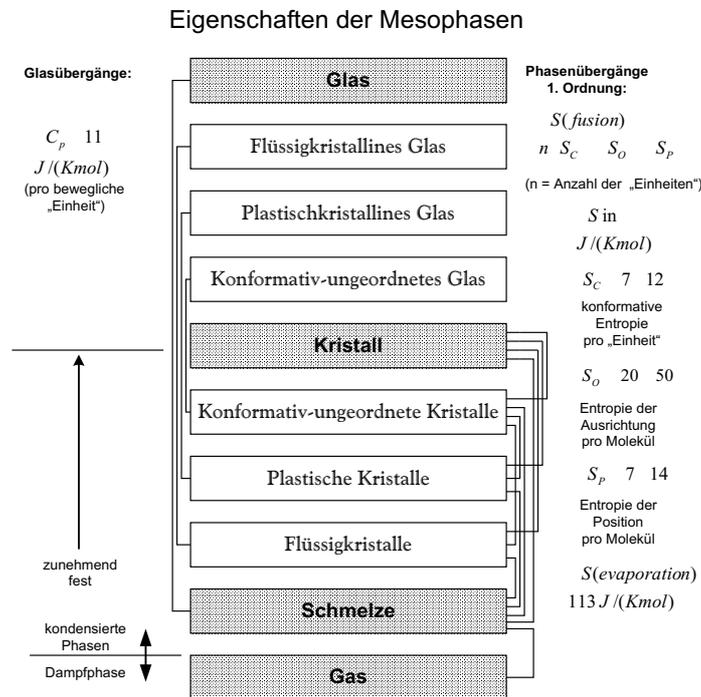


Abbildung 2.5: Mesophasen und klassische Phasen: schematische Darstellung der Phasenübergänge nach Wunderlich [15]

In Abb. 2.5 sind die drei Mesophasen und deren Zusammenhänge in Form von Phasenübergängen zusammengestellt. Ein Vergleich wichtiger Eigenschaften dieser Phasen ist Tabelle 2.1 zu entnehmen. Feststoffe können entweder Kristalle oder Gläser sein. Bei Entdeckung der Mesophasen konnten Glasübergänge beobachtet werden, wodurch sich diese Mesophasen nach aufsteigendem Ordnungsgrad in Glas, flüssigkristallines Glas (E: LC glass), plastischkristallines Glas (E: PC glass), konformativ-ungeordnetes Glas (E: CD glass) und Kristall unterteilen liessen.

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der typischen Eigenschaften der drei mobilen Mesophasen nach Wunderlich [15]

Flüssigkristalle	Plastische Kristalle	Konformativ- ungeordnete Kristalle
1. flüssig	1. plastisch	1. fest
2. Doppelbrechung	2. keine Doppelbrechung	2. Doppelbrechung
3. ΔS_i gering, häufig $2 - 5 J/(Kmol)$	3. ΔS_i : $7 - 14 J/(Kmol)$	3. ΔS_i : $7 - 12 J/(Kmol)$ für jede drehbare Bindung
4. 100 % kristallin	4. 100 % kristallin	4. eingeschränkte Kristallinität der Makromoleküle
5. kleine und große Moleküle	5. nur kleine Moleküle	5. kleine und große Moleküle
6. keine positionierte Anordnung, zum Teil ausgerichtete Anordnung	6. positionierte Anordnung, wenig bis keine ausgerichtete Anordnung	6. positionierte und ausgerichtete Anordnung
7. völlig ungeordnete Konformation (wie in der Schmelze)	7. völlig ungeordnete Konformation (wie in der Schmelze)	7. teilweise bis völlige konformative Unordnung
8. Mesophase: Stab, Plättchen, Scheibe	8. Mesophase nahezu kugelförmig	8. rotierende Isomere, deren Ketten größtenteils parallel verlaufen

Hierbei ist zu beachten, dass nicht alle Kombinationen von diesen neun Phasen, die in makroskopischen, mikroskopischen und Nanophasen auftreten können, für alle drei Arten von Molekülen nach Wunderlich ("kleine" Moleküle, bewegliche und starre Makromoleküle) möglich sind [16]. So können starre Makromoleküle (wie

Glas, Keramik und Polymere wie Polyacetylen und Poly-p-Phenylen) nur Feststoffe im glasigen oder kristallinen Zustand sein.

Die teilkristallinen Polymere stellen eine der interessantesten Materiearten. Die Länge eines Polymermoleküls hat die Größenordnung von $1 \mu m - 1 mm$ und somit kann eine Monomereinheit in unterschiedliche Nanophasen unterteilt werden [15]. Auf die thermodynamischen Eigenschaften dieser Strukturen, die sich nicht in einem Gleichgewichtszustand befinden, wird bei der Beschreibung der thermischen Übergänge im folgenden Kapitel 2.2 näher eingegangen.

2.2 Thermische Übergänge

Im folgenden Abschnitt werden die im experimentellen Teil dieser Arbeit beobachteten Übergänge in teilkristallinen Polymeren erläutert. Es handelt sich dabei um Phasenübergänge wie Kristallisieren und Schmelzen, sowie um Relaxationsprozesse wie der Glasübergang.

2.2.1 Glasübergang

Im Jahr 1933 hat Tammann die erste Veröffentlichung einer wissenschaftlichen Studie über den Glaszustand geschrieben und diesen als ein universelles Phänomen bezeichnet [17]. Seit dem wird am Glasübergang bzw. am Glaszustand geforscht. Es gibt eine Reihe von Vorstellungen aber keine geschlossene molekulare Theorie [1, 18, 19].

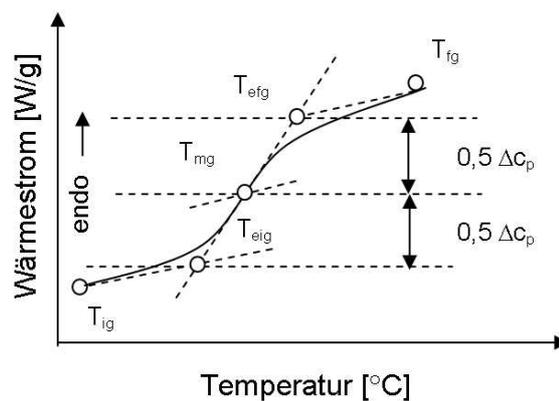
Beschreibung des Phänomens

Der Begriff Glasübergang gibt im Allgemeinen einen Einfrierprozess wieder, der eine Substanz von ihrem fließfähigen Zustand ohne Strukturänderung kontinuierlich in einen festen Zustand überführt. Dieses Relaxationsphänomen ist bei genügend tiefen Temperaturen in vielen Substanzen bzw. in den Unter- oder Teilsystemen einer Substanz unter der Voraussetzung nachweisbar, dass eine gewisse molekulare Beweglichkeit in positioneller oder orientierungsmäßiger Hinsicht vorhanden ist [1]. In den Publikationen von Donth [1–3, 20] wird bestätigt, dass der Glasübergang nicht nur in silikatischen Gläsern, sondern auch in amorphen und teilkristallinen Polymeren, anorganischen und metallischen Gläsern, Salzschnmelzen und in einer Reihe von niedermolekularen und oligomeren Flüssigkeiten sowie in flüssigen und plastischen Kristallen zu beobachten ist (siehe auch Abb. 2.5).

Von besonderem Interesse bei der Beschreibung des Glasübergangs ist der Zusammenhang zwischen den hervorgerufenen Störungen und den Reaktionen (Aktivitäten) des Phänomens während eines Experiments, der durch die

zugehörige Veränderung solcher thermodynamischer Größen wie Volumen, Wärmekapazität, Enthalpie und Entropie nachweisbar ist. Die Art der Veränderung der oben erwähnten Größen hat zur falschen Behauptung geführt, dass es sich um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt [12].

Ein Vergleich der Änderung einiger physikalischer Größen wie Volumen V , thermische Ausdehnung α , spezifische isobare Wärmekapazität c_p , Wärmeleitfähigkeit λ und G-Modul eines amorphen, eines kristallinen und eines teilkristallinen Kunststoffes im Glasübergangsbereich ist nach [21] in Abb. 2.7 dargestellt. Hierbei ist anzumerken, dass die Änderung z.B. des spezifischen Volumens eines amorphen oder teilkristallinen Polymers in einem diskreten Temperaturbereich erfolgt und nicht sprunghaft verläuft. Dieser Temperaturbereich wird durch die Glasübergangstemperatur T_{mg} charakterisiert. Durch die Methoden der Dynamischen Differenzkalorimetrie kann die Glasübergangstemperatur experimentell als die Temperatur bestimmt werden, bei der die Hälfte der Änderung der spezifischen Wärmekapazität erreicht ist, oder als die Temperatur des Schnittpunkts der Mittellinie zwischen den extrapolierten Basislinien vor und nach dem Glasübergang mit der Messkurve (siehe Abb. 2.6) [22]. In dieser Arbeit wird anstatt T_{mg} die englische Bezeichnung T_g verwendet.



T_{ig}	Anfangstemperatur
T_{eig}	extrapolierte Anfangstemperatur
T_{mg}	Mittelpunktstemperatur
T_{efg}	extrapolierte Endtemperatur
T_{fg}	Endtemperatur

Abbildung 2.6: Charakteristische Temperaturen eines Glasübergangs nach DIN EN ISO 11357-1 [22]

Grund zur Entstehung des Glasübergangs ist eine in der amorphen Phase vorhandene bestimmte orientierungsmäßige oder positionelle molekulare Beweglichkeit. Ein Glasübergang ist in Einkristallen, die nur um eine fest definierte Ruhelage schwingen können, ohne molekulare Beweglichkeit ihrer Teilchen unmöglich [1]. Der Zustand einer unterkühlten Schmelze entspricht einem metastabilen Gleichgewichtszustand, während der Glaszustand selbst einem Nichtgleichgewichtszustand zuzuordnen ist.

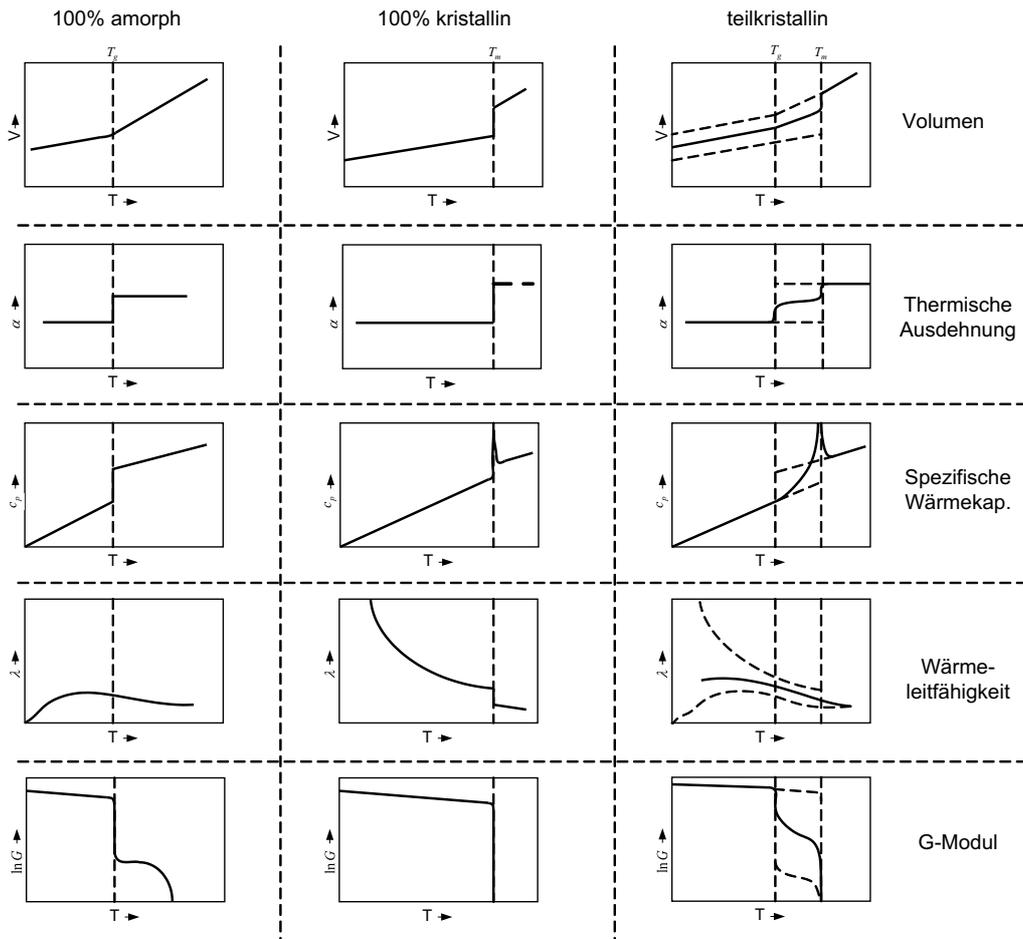


Abbildung 2.7: Änderung einiger physikalischer Größen eines amorphen, eines kristallinen und eines teilkristallinen Kunststoffes im Glasübergangs- und im Schmelzbereich [21]

Durch die Änderung der physikalischen Größen im Glasübergangsbereich können Rückschlüsse zur Beschreibung dieses Phänomens gezogen werden. Abb. 2.7 begründet die Entstehung der ersten Modellvorstellungen, nach der die Eigenschaften der teilkristallinen Polymere nach einem Zwei-Phasen-Modell aus den Eigenschaften der amorphen und kristallinen Materialien berechenbar sind. Die Unzulänglichkeit einer solchen Betrachtung ist in den Arbeiten von Donth

besonders gut wiedergegeben [1, 2]. Um den dynamischen Charakter des Prozesses hervorzuheben, werden die Begriffe des thermischen und dynamischen Glasübergangs eingeführt [1, 23, 24].

Abb. 2.8 beschreibt den thermischen Glasübergang. Wie in Abb. 2.7 gezeigt wurde, sind die Unterschiede zwischen dem glasartigen und dem kristallinen Zustand bedeutend. Der kristalline Zustand unterliegt einer Fernordnung und ist thermodynamisch stabil. Der Glaszustand hat wie eine Flüssigkeit nur eine Nahordnung und ist kein Gleichgewichtszustand, er ist weder stabil noch metastabil [25]. Der Glasübergang steht in Abhängigkeit zu der Geschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit abgekühlt wird. Das beim Glasübergang beobachtete "Einfrieren" der molekularen Beweglichkeit ist charakteristisch für amorphe Materialien und wird als *thermischer Glasübergang* bezeichnet [1].

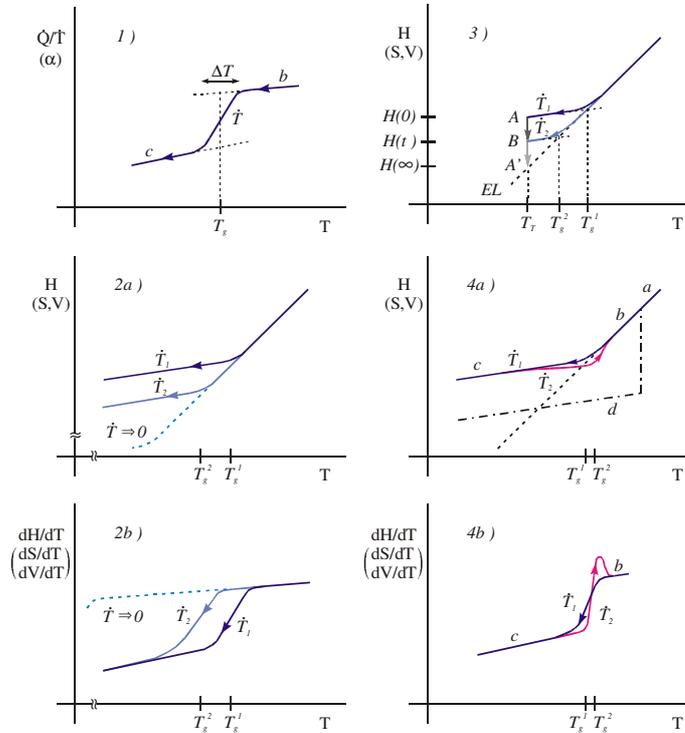


Abbildung 2.8: Thermischer Glasübergang. 1) Thermogramm für eine konstante Kühlrate $\dot{T} = |dT/dt|$: \dot{Q}/\dot{T} - Wärmekapazität, T_g - kalorimetrische Glastemperatur, ΔT - Übergangsintervall; 2) Thermischer Glasübergang in einem Enthalpie H (Entropie S , Volumen V) - Temperatur T - Diagramm (2a) und deren Ableitungen nach der Temperatur (2b) für unterschiedliche Kühlraten, $|\dot{T}_1| > |\dot{T}_2|$; 3) Instabilität des thermischen Glasübergangs (Erklärung siehe Text): EL - Gleichgewichtslinie; 4) Thermodynamischer Zyklus Flüssigkeit - Glaszustand - Flüssigkeit: a - Flüssigkeit (Schmelze), b - unterkühlte Schmelze, c - Glas, d - Kristall, $|\dot{T}_1| > |\dot{T}_2|$. Die Pfeile symbolisieren die Scanrichtung [3, 26].

Die Beispiele in Abb. 2.8 gelten für den Fall einer konstanten Heiz- bzw. Kühlrate. Beim Abkühlen mit einer konstanten Kühlrate β_K wird das charakteristische Verhalten des Volumens V im relevanten Temperaturbereich ΔT mit der deutlichen Abnahme des linearen Ausdehnungskoeffizienten α bei konstantem Umgebungsdruck p bei der Glasübergangstemperatur T_g (Abb. 2.8 2a)):

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.1)$$

Wie in Kapitel 2.1 erwähnt, ist so eine Änderung mit einer Änderung der mechanischen Eigenschaften dieser Stoffe verbunden, da die amorphe Phase bzw. die amorphen Bereiche teilkristalliner Polymere dazu beitragen, dass sich ein Material zäh und flexibel verhält.

Beim Übergang vom Zustand einer unterkühlten Schmelze im Glaszustand ändert sich die Wärmekapazität in einem Temperaturbereich ΔT . Die Glasumwandlungstemperatur lässt sich auf diesem Prinzip durch eine kalorimetrische Messung bestimmen [27, 28]. Abb. 2.8-2a) und 2.8-2b) geben die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie im Glasübergangsbereich wieder. Beim Abkühlen mit einer konstanten Abkühlrate ist ein Abknicken der Enthalpie zu beobachten und zwar an der Stelle, wo die Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur eine abfallende, stufenförmige Änderung aufweist.

Die praktische Bedeutung der Bestimmung des Glasübergangsbereiches ist durch die Anwendungsgrenzen der Materialien bedingt. So können Flaschen aus PET wegen Erweichens des Polymers nicht bei Temperaturen über der Glasübergangstemperatur angewendet werden. Dies beinhaltet die Lokalisierung der wichtigsten Faktoren, die zur Veränderungen im Glasübergangsbereich führen können. Die Glasübergangstemperatur T_g ist stoffspezifisch. Sie hängt vom Verzweigungs- und Vernetzungsgrad des Kunstoffs ab.

Abb. 2.8-3 zeigt die Instabilität des Glasübergangs. Der Punkt B kann durch unterschiedliche Möglichkeiten erreicht werden: Durch ein Temperexperiment von A nach B oder durch eine kleinere Kühlrate. In diesem Fall ist der Enthalpieverlauf im Bereich des thermischen Glasübergangs für zwei unterschiedliche Kühlraten und während einer Temperung (Halten der Temperatur für eine bestimmte Zeit) unterhalb T_g dargestellt. Verursacht durch noch vorhandene, jedoch eingeschränkte molekulare Beweglichkeit wird unterhalb T_g im Glaszustand ein struktureller Relaxationsprozess beobachtet, der als physikalisches Altern bezeichnet wird. Die in Abb. 2.8-3) dargestellte Enthalpieretardation ist ein typisches Beispiel für eine Annäherung der Zustandsgrößen an den zugehörigen Gleichgewichtswert (Abb. 2.8-3), gestrichelte Linie), die durch das physikalische Altern hervorgerufen wird. Die technisch wichtigen Polymere haben eine Molmasse, die größer ist als die kritische Molmasse, unter der eine Molmassenabhängigkeit von T_g zu beobachten ist [29]. So bleibt als einer der wichtigsten Faktoren die Abhängigkeit der Glasübergangs-

temperatur von der Temperatur und der Temperaturänderungsrate. In Abb. 2.8-4a) und 2.8-4b) ist die Kühlratenabhängigkeit von T_g wiedergegeben. Bei Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit verschiebt sich die Übergangstemperatur T_g zu höheren Temperaturen.

Experimentelle Untersuchungen von Weyer [26] haben die von Donth in [2] beschriebene Hysterese beim Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Enthalpie, Entropie oder Volumen in einem Zyklus "Flüssigkeit - Glaszustand - Flüssigkeit" (Kühlen - Heizen) bestätigt. Trotz der möglichen großen Unterschiede in der Nähe von T_g (Abb. 2.8-4a) und 2.8-4b)), müssen die Flächen zwischen der Abkühl- und der Aufheizkurve nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik gleich sein (Abb. 2.8-4b)). Wie oben erwähnt nimmt die molekulare Beweglichkeit am Glasübergang stark ab. Die entstehenden Energie- und Raumvorteile werden besser genutzt. Ein starker Anstieg ist bei der Kooperativität der molekularen Bewegung zu beobachten [1].

Modellvorstellungen zur Beschreibung des Glasübergangs

Es gibt bis heute noch keine befriedigende Theorie zur Beschreibung des Glasübergangs auf molekularer Ebene. Viele Autoren haben Modellvorstellungen und Konzepte veröffentlicht, welche das Phänomen über Struktur [17], Thermodynamik [25], Viskosität [30–33] oder fiktive Temperatur und Strukturrelaxation [34, 35] beschreiben. Jedoch sind die neueren Konzepte zur theoretischen bzw. phänomenologischen Beschreibung des Glasübergangs [3, 36–38] nicht allgemein anerkannt. Da der Glasübergang in einer Vielzahl von Stoffen, von niedermolekularen Substanzen über anorganische Gläser bis hin zu Oligomeren und Hochpolymeren, zu beobachten ist, ist es unwahrscheinlich, dass spezielle stoffspezifische Eigenschaften dessen Ursache sind. Folgende Aussagen gelten als erwiesen [39]:

- # Der Glasübergang ist ein universelles Phänomen in unterkühlten Flüssigkeiten und nicht an bestimmte Strukturen gebunden.
- # Der Glasübergang ist kein Phasenübergang im Sinne der Thermodynamik.
- # Die für den Glasübergang relevanten Umlagerungen beinhalten die Bewegung vieler beweglicher Einheiten (kooperativer Prozess).
- # Der thermische und der dynamische Glasübergang sind Ausdruck ein und derselben Relaxation.
- # Die für die Relaxation verantwortlichen molekularen Bewegungen finden im Sinne einer Brownschen Bewegung auch ohne äußere Störung statt.

Im Folgenden werden einige Modellvorstellungen zur Beschreibung des Glasübergangs näher vorgestellt.

- **VFT-Gleichung**

Vogel, Fulcher und Tammann (VFT) haben bei der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität η unabhängig voneinander eine Gleichung erstellt, die für viele leicht glasbildenden Materialien als Ursache für das Erstarren zum Glas eine zu große Viskosität $> 10^{12} \text{ Pa s}$ haben [1]:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_\infty}. \quad (2.2)$$

Die Parameter A , B und T_∞ (Vogel-Temperatur) sind stoffspezifische Konstanten [30–32].

Die Viskosität η stellt ein Maß für die molekulare Beweglichkeit in Flüssigkeiten dar. Die VFT-Gleichung (2.2) ermöglicht dadurch die qualitative Beschreibung der Glasbildung. Je geringer die molekulare Beweglichkeit ist, um so größer ist die Viskosität. Dementsprechend findet bei Abkühlvorgängen von Flüssigkeiten, bzw. Schmelzen mit einer sehr kleinen Abkühlrate ein Phasenübergang in einen kristallinen Zustand statt. Die Viskosität der Flüssigkeit wird dann unendlich groß. Die Kristallisation kann durch Abkühlung der Flüssigkeit mit einer hohen Abkühlrate unterhalb der Schmelztemperatur T_m verhindert werden. Diese Tatsache ist die Ursache für die Zunahme der Viskosität η im Glasübergangsbereich und die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_g von der Kühlrate. Der Bereich festkörperähnlicher, "unendlich" großer Viskosität wird nach Tammann *Glaszustand* genannt und der Übergang von der Flüssigkeit in den Glaszustand *Glasübergang* [17, 32].

Neben dem schon beschriebenen Begriff des thermischen Glasübergangs existiert der Begriff des *dynamischen Glasübergangs*. Der dynamische Glasübergang (auch *Relaxationsprozess*) gibt das dynamische Verhalten der Materialien im Glasübergangsbereich wieder. Dieses dynamische Verhalten kann durch isotherme, frequenzabhängige Messungen im Gleichgewichtszustand oberhalb von T_g beschrieben werden. In diesem Fall kann das Messsignal in einen Realteil (Speicheranteil) und einen Imaginärteil (Verlustanteil) gespalten werden. Im Realteil ist eine Stufe wie beim thermischen Glasübergang und im Imaginärteil einen Peak zu beobachten. Der Peak im Verlustanteil kennzeichnet dabei eine Dispersionszone im Arrhenius-Diagramm. Die Verschiebung dieser Dispersionszone bei höheren Temperaturen zu höheren Frequenzen hat Donth [3] in einen Frequenz-Temperatur ($\log \omega - T$)-Diagramm besonders gut veranschaulicht (Abb. 2.9).

- **WLF-Gleichung**

Die VFT-Gleichung (2.2) ist nicht geeignet, den dynamischen Charakter des Glasübergangs wiederzugeben. Das hat Williams, Landau und Ferry (WLF) [19, 33]

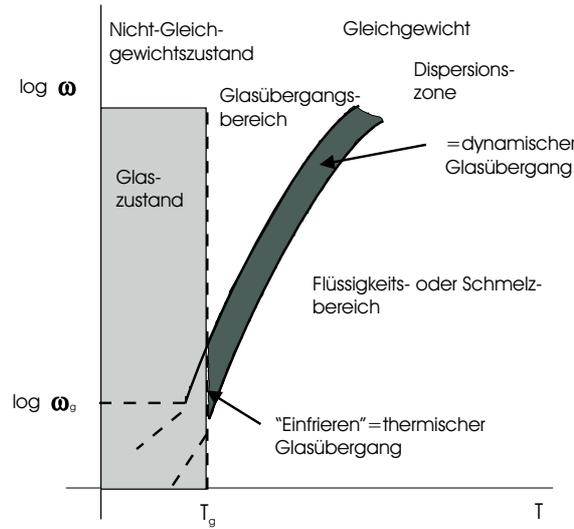


Abbildung 2.9: Dynamischer Glasübergang. Darstellung des Glasübergangs im Frequenz-Temperatur-Diagramm [3]. T_∞ -Vogel-Temperatur, ω_g -Grenzfrequenz, T_g -Glastemperatur. $\log\Omega$ und T_∞ beschreiben das asymptotische Verhalten der WLF-Gleichung nach Gl. (2.4).

bewegt, den Zusammenhang zwischen der Viskosität η aus der VFT-Gleichung 2.2 und dem Relaxationsgebiet (Dispersionszone) in Abb. 2.9 zu beschreiben:

$$\eta \sim \tau = \omega^{-1}. \quad (2.3)$$

τ ist die Relaxationzeit und ω die Frequenz. WLF haben dieses Relaxationsgebiet als universell und typisch für alle glasbildende Materialien betrachtet. Die Relaxationszeiten der WLF-Gleichung nehmen mit steigender Temperatur stark ab [1]:

$$\log \frac{\omega}{\omega_0} = \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 - T - T_0}. \quad (2.4)$$

Die WLF-Parameter C_1 und C_2 sind stoffspezifische Konstanten. Die Spurfrequenz ω_0 ist eine Bezugsfrequenz bei einer bestimmten Temperatur T_0 . Die bekannte Hyperbelform der WLF-Gleichung entsteht bei Einsetzen von $C_1 = \log(\Omega/\omega)$ und $C_2 = T_0 - T_\infty$:

$$(T - T_\infty) \log \frac{\Omega}{\omega} = (T_0 - T_\infty) \log \frac{\Omega}{\omega_0} = B_{WLF} = konst. \quad (2.5)$$

Die Parameter $\log\Omega$ und T_∞ entsprechen A und T_∞ aus der VFT-Gleichung (2.2), die das asymptotische Verhalten von (2.5) wiedergeben. Für hohe Temperaturen ist keine Frequenzverschiebung mehr zu beobachten. Der Grenzbereich für die Frequenz ω ist $\log(\Omega/\text{rads}^{-1}) \approx +12\dots+15$. Ab einer bestimmten Temperatur T_∞ geht die Relaxationszeit τ gegen unendlich. Wird das Material weiter abgekühlt, entstehen

keine äußere Änderungen und das System erscheint eingefroren. Die Temperaturasymptote T_∞ ist die Vogel-Temperatur ($T_\infty \approx T_g - 50$ K) und die Konstante B_{WLF} kennzeichnet die Krümmung der Hyperbel [26].

• Freies Volumen

Eine Erklärung zu den beim Glasübergang beobachteten Vorgängen gibt das freie Volumen. Die Abnahme der Relaxationszeiten mit der Zunahme der Temperatur nach der WLF-Gleichung (2.4) kann auch dadurch erklärt werden [1]. Modellvorstellungen nach dem Prinzip des freien Volumens beschreiben thermodynamisch den Glasübergang über das freie Volumen und erklären somit die Temperaturabhängigkeit der Viskosität. So wird die starke Abnahme der molekularen Beweglichkeit bei sinkender Temperatur darauf zurückgeführt, dass eine höhere lokale Dichte eine geringere lokale Beweglichkeit bewirkt. Nach Kovacs [4] gibt es zwei wesentliche Aspekte im Konzept des freien Volumens:

(1.) Es gibt eine Relation zwischen dem freien Volumen und der Relaxationszeit. Ausgehend vom Ansatz von Batchinski und Doolittle [55-57] kann die Viskosität η als Funktion einer einzigen Variablen f beschrieben werden:

$$\eta(V, T) \sim \tau \sim \omega^{-1} \sim \exp\left(\frac{B'}{f}\right), \quad (2.6)$$

mit B' als Konstante in der Größenordnung 1 und f als das mit dem Gesamtvolumen reduzierte freie Volumen. Das freie Volumen hat einen Einfluss auf die molekulare Beweglichkeit und stellt nur einen geringen Teil des Gesamtvolumens dar: $f \ll 1$. Der grösste Teil des Gesamtvolumens besteht aus dem Volumen der Moleküle selbst, deren Platzbedarf für hochfrequente Schwingungen und von den für relevante Umlagerungen nicht zugänglichen Volumenteilen [26]. Geht das freie Volumen gegen Null, konvergiert die Relaxationszeit gegen unendlich:

$$f \rightarrow 0 \Rightarrow \tau \rightarrow \infty. \quad (2.7)$$

(2.) Es gibt eine Relation zwischen dem freien Volumen und der Temperaturänderung. Ein Maß für die Vergrößerung des freien Volumens mit der Temperatur gibt die thermische Ausdehnung:

$$f = \alpha_f(T - T_\infty). \quad (2.8)$$

α_f ist der thermische Ausdehnungskoeffizient für f . Ist kein freies Volumen vorhanden, wird die Vogel-Temperatur erreicht:

$$f = 0 \Rightarrow T = T_\infty. \quad (2.9)$$

Die Gleichungen (2.6) und (2.8) über die Modellvorstellung des freien Volumens lassen sich auf die VFT- und die WLF-Gleichung zurückführen. Der zweite Aspekt zur Betrachtung des freien Volumens gründet auf der Modellvorstellung der fiktiven Temperatur, deren Wirkung etwa dem "eingefrorenen" freien Volumen entspricht. Nach Tool ähnelt das Momentbild der temporären Struktur der flüssigen Phase eines Materials im Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur, *fiktiver Temperatur* T_f , der fixierten Struktur im Glaszustand [1].

- **Kooperativitätszugang nach Adam und Gibbs**

Adam und Gibbs konnten durch die Einführung des Begriffes des kooperativen Umlagerungsbereiches eine Relation zwischen dem strukturellen, thermodynamischen und kinetischen Aspekt des Glasübergangs ziehen. Im $(\log \omega - T^{-1})$ -Diagramm entspricht das Verhalten der glasbildenden Medien nicht einer Geraden, sondern einer stark gekrümmten Kurven. Diese Tatsache lässt darauf schließen, dass die molekularen Bewegungen, die zu den unterschiedlichen Relaxationsfrequenzen gehören, nicht unabhängig von einander sind (Abb. 2.8 und 2.9) [1]. Bei geringen freien Volumina sind die lokalen molekularen Bewegungen nicht ausreichend. Ein Relaxationsprozess ist Folge von Umlagerungsbewegungen von Teilchen, wobei das einzelne Molekül sich gemeinsam mit seinen benachbarten Molekülen bewegt. Ein *kooperativer Umlagerungsbereich* (*cooperatively rearranging region* - CRR) entspricht einem Teilsystem, das bei ausreichenden thermischen Fluktuationen (chaotische Wärmebewegung von Teilchen bzw. Molekülen) unabhängig von der Umgebung des CRR's, Konfigurationsänderungen vornehmen kann [26]. Die Größe eines CRR's (Volumen V_a , Teilchenzahl N_a) ist durch den räumlichen Aspekt der statistischen Unabhängigkeit der thermischen Fluktuationen bestimmt [3]. Die Größe der CRR's steigt umgekehrt proportional zur Temperatur. Bei einer Anzahl der benachbarten Teilchen gegen unendlich ist die Vogel-Temperatur T_∞ erreicht:

$$N_a(T) \rightarrow \infty \text{ bei } T = T_\infty. \quad (2.10)$$

Wichtig für die Modellvorstellung von Adam und Gibbs ist die Definition von Teilsystemen. Die kooperative Umlagerungsbereiche stehen in mechanischem und thermischem Kontakt und bestehen aus unabhängigen Teilsystemen. Ein Teil von diesen erlaubt kooperative Umlagerungen, ein anderer nicht. Die Teilsysteme beinhalten die Wahrscheinlichkeit für kooperative Umlagerungen, die ihrerseits bei dynamischen Experimenten die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten bestimmen [5, 26]. Die Adam-Gibbs Korrelation besagt:

$$\tau = \tau_B \exp\left(\frac{C}{TS_c}\right). \quad (2.11)$$

τ_B ist die Referenzzeit, S_c die Konfigurationsentropie ($S_c = S(\text{liquid}) - S(\text{crystal})$). Bei $C = \text{konst.}$ und TS_c in $T - T_\infty$ geht Gleichung (2.11) in die WLF- bzw. VFT-Gleichung der Relaxationszeit τ über.

Die Konfigurationsentropie S_c der Adam-Gibbs Korrelation (2.11) ist durch die messbare Wärmekapazität des Materials direkt berechenbar:

$$S_c = \int^{equil} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT. \quad (2.12)$$

ΔC_p entspricht der Differenz zwischen der Wärmekapazität der Flüssigkeit $C_p(\text{liquid})$ und der des Kristalls $C_p(\text{crystal})$ [5].

• Fluktuationszugang nach Donth

Ausgehend von den Grundkonzepten des Kooperativitätszugangs nach Adam und Gibbs entwickelte Donth eine phänomenologische Theorie zum Glasübergang, die als Fluktuationszugang bekannt ist [1–3]. Die Fluktuationen beinhalten die spontan ablaufenden, irregulären Zufallsbewegungen als Folge der chaotischen Wärmebewegung der Teilchen bzw. der Moleküle. Diese Zufallsbewegungen sind im System vorhanden, auch bei der Abwesenheit einer äußeren Störung. Thermische Fluktuationen physikalischer Größen wie Volumen, Dichte, Temperatur usw. überwiegen im Größenordnungsbereich eines CRR's (nm -Bereich).

Die Teilsysteme werden in Teilvolumina V_i zerlegt. Die Verbindung der Teilvolumina mit den Fluktuationen erfolgt über eine charakteristische Frequenz ω_i . Durch die Verteilung aller Frequenzen entsteht ein Spektrum thermischer Fluktuationen innerhalb eines CRR's. Die Fluktuationen sind statistisch unabhängig von der Umgebung. Das charakteristische Volumen V_α berechnet sich zu:

$$V_\alpha = \xi_\alpha^3 = \frac{k_B T^2 \Delta(1/C_V)}{\rho \delta T^2}, \quad (2.13)$$

und die Teilchenanzahl N_α eines kooperativen Umlagerungsbereiches [3]:

$$N_\alpha = \frac{RT^2 \Delta(1/C_V)}{M_0 \delta T^2} \quad (2.14)$$

mit ξ als charakteristische Länge; C_v als spezifische isochore Wärmekapazität; ρ als Dichte; R als universelle Gaskonstante; M_0 als Molmasse der Teilchen und k_B als Boltzmann Konstante.

Das Schema der linearen Reaktion [40] und das Fluktuations-Dissipations-Theorem [41, 42] ermöglichen, aus den im System vorhandenen Fluktuationen Schlussfolgerungen über die makroskopischen Eigenschaften zu ziehen. Diese beiden Modellvorstellungen werden im Folgenden erläutert.

• Das Schema der linearen Reaktion

Kubo [40] hat das Schema der linearen Reaktion als Modellvorstellung eingeführt, um die Relation zwischen der Reaktion auf äußere Störungen und den Prozessen, die im Material in Abwesenheit dieser Störungen ablaufen, wie z.B. Fluktuationen infolge chaotischer Molekularbewegung, wiederzugeben. Eine lineare Reaktion entspricht einer so kleinen Störung des Materials durch eine thermodynamische Variable, dass die Antwort des Systems proportional zur Amplitude der Störung ist. Diese Modellvorstellung beruht auf folgenden Annahmen:

- # Berücksichtigt werden nur in der Vergangenheit liegende Ereignisse (Kausalität).
- # Die Gesamtreaktion des Systems besteht aus der Summe der Einzelreaktionen - Boltzmannsches Superpositionsprinzip (Linearität).

Das Schema der linearen Reaktion kann in die Fundamentalgleichung der Thermodynamik implementiert werden. Die Änderungen der inneren Energie dU sind mit Aktivitäten verbunden, welche Änderungen des Systems bezüglich kalorimetrischer (TdS), volumenspezifischer ($-pdV$), scherspezifischer ($-V\sigma d\gamma$), dielektrischer ($VE dP$) oder anderen Eigenschaften bewirken [26]:

$$dU = TdS - pdV - V\sigma d\gamma + VE dP + \dots = \sum i f_i dx_i. \quad (2.15)$$

f_i entsprechen den intensiven und x_i den zu f_i thermodynamisch konjugierten, extensiven Größen. Die linearen Reaktionen können unterschiedlich sein. Ausgleich von Störungen extensiver Größen wird als Retardation bezeichnet und der Ausgleich von Störungen intensiver Größen als Relaxation. Die Reaktion eines Mediums auf eine äußere Störung bei den oben aufgeführten Voraussetzungen führt zu folgenden Materialgleichungen:

$$x(t) = \int_{-\infty}^t \chi_C(t-t') \dot{f}(t') dt' \equiv \chi_C * \dot{f} \quad (2.16)$$

$$f(t) = \int_{-\infty}^t \chi_M(t-t') \dot{x}(t') dt' \equiv \chi_M * \dot{x}. \quad (2.17)$$

Wobei χ_C die Nachgiebigkeit bezüglich einer Störung, hervorgerufen durch eine intensive Variablen f , ist. χ_M entspricht dem Modul, das auf die Störung einer extensiven Variablen x zurückzuführen ist.

Eine lineare Beziehung zwischen Störung und Antwort wird durch die Zerlegung

einer zeitabhängigen periodischen Störung und der dazugehörigen Antwort in ihre Fourier-Komponenten ermöglicht:

$$x(\omega) = \chi_C f(\omega) \quad f(\omega) = \chi_M x(\omega) \quad (2.18)$$

χ_C und χ_M sind Proportionalitätsfaktoren und Funktionen der Frequenz der Störung ω sowie der Materialeigenschaften. Unter χ_C wird die verallgemeinerte dynamische Nachgiebigkeit und unter χ_M das verallgemeinerte dynamischen Modul verstanden. Bei $\tau = t - t' > 0$ lassen sie sich wie folgt darstellen:

$$\chi_C(\omega) = \int_0^{\infty} \dot{\chi}_C(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad \chi_M(\omega) = - \int_0^{\infty} \dot{\chi}_M(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (2.19)$$

und als komplexe Größen:

$$\chi_C^*(\omega) = \chi'_C(\omega) - i\chi''_C(\omega) \quad \chi_M^*(\omega) = \chi'_M(\omega) + i\chi''_M(\omega). \quad (2.20)$$

$\chi'_C(\omega)$ und $\chi'_M(\omega)$ entsprechen dem Realteil, $\chi''_C(\omega)$ und $\chi''_M(\omega)$ dem Imaginärteil. Real- und Imaginärteil sind durch die Kramers-Kronig-Relation [41] miteinander verbunden:

$$\chi'_C(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_C(\xi)}{\xi - \omega} d\xi \quad \chi''_C(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'_C(\xi)}{\xi - \omega} d\xi. \quad (2.21)$$

Der Realteil $\chi'(\omega)$ gibt die Beweglichkeit und $\chi''(\omega)$ die Energie wieder, die reversibel im System gespeichert wird. Der Realteil einer Suszeptibilität wird häufig als Speicheranteil und der Imaginärteil $\chi''(\omega)$ als Verlustanteil definiert. Der Imaginärteil ergibt sich von der dissipativen Arbeit, die zur Entropieänderung des Gesamtsystems führt.

• Das Fluktuations-Dissipations-Theorem (FDT)

Das Fluktuations-Dissipations-Theorem beschreibt makroskopische Systeme im Gleichgewicht und geht davon aus, dass die dieses System beschreibende thermodynamische Größen mit sehr großer Genauigkeit gleich ihren Mittelwerten sind. Durch die chaotische Bewegung der Teilchen entstehen kleinere Abweichungen vom Mittelwert. Die thermodynamischen Größen fluktuieren [41]. Das FDT stellt eine Verbindung zwischen den Phänomenen der linearen Reaktion und der Fluktuation dar.

In einem Teilsystem korreliert die Zeitabhängigkeit einer Fluktuation im Gleichgewicht, z.B. die einer extensiven, stochastischen, messbaren, physikalischen Größe $X(t)$ zu verschiedenen Zeitpunkten. Die folgende Beziehung zeigt diese Korrelation gemittelt über die Zeit:

$$\phi_x(\tau) \equiv \Delta x^2(\tau) = \overline{\Delta x(t) \Delta x(t + \tau)}, \quad (2.22)$$

$\phi_x(\tau)$ ist die Korrelationsfunktion und gibt die Korrelation zwischen Fluktuationen zum Zeitpunkt t zu denen zum Zeitpunkt $t + \tau$ wieder. Bei $\phi_x(\tau) = 1$ stimmen diese Fluktuationen überein und bei $\phi_x(\tau) = 0$ nicht.

Die Fourier-Komponente der Korrelationsfunktion legt die Spektraldichte der Fluktuationen fest:

$$\Delta x^2(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta x^2(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (2.23)$$

Aussagen über die Dynamik des molekularen Systems können durch $\phi_x(\tau)$ und $\Delta x^2(\omega)$ gemacht werden. Die obenbeschriebenen Beziehungen wurden für extensive Größen abgeleitet. In dieser Weise können Korrelationsfunktion $\phi_f(\tau)$ und Spektraldichte $\Delta f^2(\omega)$ für intensive Größen festgelegt werden.

Aus den Fluktuationen thermodynamisch extensiver bzw. intensiver Größen (molekulare Bewegungen) lassen sich makroskopische Messgrößen bestimmen:

$$\overline{\Delta x^2(\omega)} = \frac{k_B T}{\pi\omega} \chi_C''(\omega) \quad \overline{\Delta f^2(\omega)} = \frac{k_B T}{\pi\omega} \chi_M''(\omega). \quad (2.24)$$

Bei kleiner Störung des Systems gegenüber den Fluktuationen im kleinsten repräsentativen Teilsystem sind nur die systemeigenen Bewegungsmechanismen aktiv.

Die Störungen können unterschiedlicher Natur sein: thermisch, mechanisch, dielektrisch usw. und bewirken unterschiedliche Fluktuationen in einem Teilsystem. Das können z.B. Entropie-, Scherwinkel-, Polarisationsfluktuationen sein. Nachgiebigkeit und Modul sind über $\chi_C^* \cdot \chi_M^* = 1$ verbunden. Weil sie verschiedene kooperative Bewegungsmechanismen hervorrufen, sind unterschiedliche Aktivitäten im Arrhenius-Diagramm durch unterschiedliche Lage und Form der Maxima wiedergegeben [26].

- **Tool-Narayanaswamy-Moynihan-Modell (TNM)**

Es gibt zwei Aspekte bei der Betrachtung des Glasübergangs: der thermische und der dynamische Glasübergang. Bei der Beschreibung dieser beiden Seiten des Phänomens gewinnt in den letzten Jahren das Tool-Narayanaswamy-Moynihan-Modell [34, 35, 43, 44] mehr an Bedeutung, erfolgreich angewendet in [26, 45–49]. Wobei im Bereich der thermischen Glastemperatur nur wenige Messdaten mit Modellrechnungen verglichen worden sind.

Die Vorteile des TNM-Modells liegen in der Möglichkeit seiner Anwendung bei der Beschreibung von Nichtgleichgewichtsprozessen. Die komplexe Wärmekapazität lässt sich gut dadurch wiedergeben: die Stufe des Realteils der Wärmekapazität, den Peak des Imaginärteils der Wärmekapazität sowie deren Verschiebung mit der Frequenz sind gut zu erkennen. Das TNM-Modell ist ein phänomenologisches Modell und berücksichtigt sowohl die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit

als auch die fiktive Temperatur [26].

Um die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität des Materials zu beschreiben, wird im TNM-Modell die reduzierte Wärmekapazität $c_{p \text{ red}}$ eingeführt:

$$c_{p \text{ red}}(T) = \frac{c_p(T) - c_{p \text{ g}}}{c_{p \text{ l}} - c_{p \text{ g}}}. \quad (2.25)$$

$c_{p \text{ l}}$ ist die spezifische Wärmekapazität der Probe in der Flüssigkeit und $c_{p \text{ g}}$ die spezifische Wärmekapazität der Probe im Glaszustand. Δc_p entspricht der Stufe des Glasübergangs. Diese drei Größen sind notwendig für Berechnungen mit dem TNM-Modell.

Die Relaxationszeit τ_{TNM} berechnet sich zu:

$$\tau_{TNM} = \exp \left\{ \ln \tau_0 + \frac{x \Delta h^*}{R(T - T_\infty)} - \frac{(1-x) \Delta h^*}{R(T_f - T_\infty)} \right\}, \quad 0 < x \leq 1. \quad (2.26)$$

Die fiktive Temperatur T_f kann durch numerische Iteration in n Sequenzen und j geeignet gewählten Zeitintervallen bestimmt werden:

$$T_{f,n} = T_0 + \sum_{i=1}^n \Delta T_i \left[1 - \exp \left\{ - \left(\sum_{j=1}^n \frac{\Delta t_j}{\tau_{TNM,j}} \right)^\beta \right\} \right], \quad (2.27)$$

Δh^* ist die scheinbare Aktivierungsenergie. τ_0 ist ein Parameter des TNM-Modells mit der gleichen Bedeutung wie Ω^{-1} in der WLF-Gleichung. Δh^* , τ_0 und T_∞ sind weitere Ausgangswerte für Berechnungen nach dem TNM-Modell. Für ihre Bestimmung sind Anpassungen von VFT-Parametern an experimentell gewonnene Ergebnisse durch die Wärmekapazitätsspektroskopie notwendig. x und β sind Koeffizienten, die ebenfalls an experimentell gewonnenen Ergebnisse anzupassen sind. Die komplexe Wärmekapazität folgt nach einer Fourier-Transformation der Zeitabhängigkeit des Wärmestroms aus:

$$c_p^*(\omega) = \frac{A_{HF}^*(\omega)}{A_T^*(\omega)} = \frac{A_{HF}^*(\omega)}{-i\omega A_T^*(\omega)}. \quad (2.28)$$

$A_{HF}^*(\omega)$ ist die Fourier-Komponente des Wärmestroms, A_T^* - die Fourier-Komponente der Temperatur, $A_{\dot{T}}$ - die Fourier-Komponente der Heizrate (der zeitlichen Ableitung der Temperatur), und $A_{\dot{T}_f}$ die Fourier-Komponente der zeitlichen Ableitung der fiktiven Temperatur. Diese Größen werden über eine Modulationsperiode $\langle \rangle$ gemittelt. Dadurch lässt sich die totale Wärmekapazität $c_{p \text{ total}}$ berechnen:

$$c_{p \text{ total}} = \frac{\langle HF \rangle}{\beta_0} = c_{p \text{ g}} + \Delta c_p \frac{\langle \dot{T}_f \rangle}{\langle \dot{T} \rangle} = c_{p \text{ g}} + \Delta c_p \frac{\langle dT_f \rangle}{\langle dT \rangle}. \quad (2.29)$$

Das TNM-Modell lässt sich gut mit der Methode der Temperaturmodulierten Dynamischen Differenzkalorimetrie (TMDSC) kombinieren. So können der Betrag

der komplexen Wärmekapazität $|c_p^*(\omega)|$ und der Phasenwinkel zwischen Wärmestrom und Heizrate $\delta(\omega)$ nach (3.29) und (3.30) errechnet werden. Mehr Details über die Messgrößen eines TMDSC-Experiments enthält Kapitel 3.2.

2.2.2 Kristallisation

In diesem Abschnitt werden die theoretischen Vorstellungen zur Entstehung kristalliner Bereiche in teilkristallinen Strukturen erläutert. Im Kapitel 2.1 wurde auf die Arten von Kristalliten und die Methoden zu deren Charakterisierung eingegangen. In Abhängigkeit der beobachteten Kristallformen werden vereinfacht folgende Kristallisationsarten unterschieden [50]:

- # *Einkristalle* entstehen aus verdünnten Lösungen als plättchenartige Kristalle einer ganz bestimmten Stufenhöhe. Unter bestimmten Bedingungen werden auch Stäbchen (Whisker) erzeugt.
- # *Sphärolithe* entstehen bei Erstarrung aus der Schmelze. Diese kristalline Überstrukturpartikel bestehen aus Lamellen und haben eine Größe von bis zu $1/10 \text{ mm}$ Durchmesser.
- # *Verstreckungsgefüge* entstehen bei Verstreckung von teilkristallinen Kunststoffen im Bereich der Kristallisationstemperatur. Dabei können keine Sphärolithe entstehen, vorhandene werden zerstört. Trotz Abwesenheit einer Überstruktur wird ein höherer Kristallisationsgrad erreicht.
- # *Weitere Kristallisations- bzw. Überstrukturformen* können in verschiedenen Modifikationen in Abhängigkeit der Abkühlbedingungen entstehen.

Zahlreiche Kunststoffe sind wegen ihres regelmäßigen molekularen Aufbaus in der Lage zu kristallisieren. Bis zu welchem Grad das möglich ist, hängt von der chemischen Zusammensetzung, der Konfiguration und auch von der Konformation des betreffenden Kunststoffmoleküls ab. Am besten kristallisieren Kunststoffe mit unverzweigten Molekülketten und regelmäßig angeordneten Seitengruppen. Auch gut kristallisierende Kunststoffe kristallisieren nie vollständig, sondern immer nur partiell, weil sich ihre langen Kettenmoleküle im beweglichen Zustand der Schmelze gegenseitig durchdringen. Mit Hilfe der Nichtgleichgewichtsthermodynamik lässt sich der Kristallisations- oder Schmelzvorgang durch Einführung eines inneren Ordnungsparameter ξ deuten. Die Gibbsche Grundgleichung eines homogenen geschlossenen Einstoff-Systems lautet dann:

$$G = G(T, p, \xi). \quad (2.30)$$

Das System befindet sich im Gleichgewicht, wenn:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 G}{\partial^2 \xi} > 0. \quad (2.31)$$

Die erste Bedingung setzt den Gleichgewichtswert des Ordnungsparameters ξ als Funktion der unabhängigen Variablen T, p fest:

$$\xi_e = \xi_e(T, P). \quad (2.32)$$

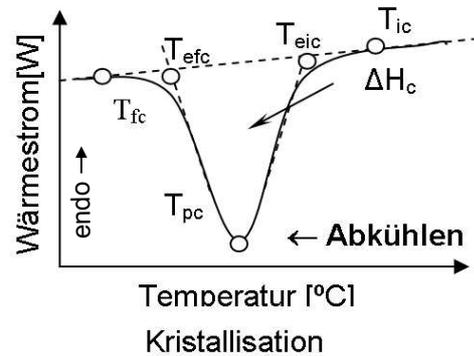
Werden zwei voneinander getrennte Phasen angenommen, kann der Ordnungsparameter zu:

$$\xi = \frac{N_C}{N_F + N_C} \quad \text{mit} \quad N_F + N_C = N = \text{konst} \quad (2.33)$$

definiert werden, wobei N_C die Stoffmenge der kristallinen Phase und N_F die der flüssigen Phase bezeichnen. Der Gleichgewichtswert beträgt oberhalb der Kristallisationstemperatur ($T > T_C$) $\xi_e = 0$ und unterhalb der Kristallisationstemperatur ($T < T_C$) $\xi_e = 1$.

An der Kristallisationstemperatur durchläuft das System eine Phasenumwandlung 1. Ordnung, der Ordnungsparameter nimmt einen beliebigen Wert zwischen 0 und 1 an. Aus der letzten Gleichung folgt, dass bei der Kristallisationstemperatur die flüssige und kristalline Phase im Gleichgewicht koexistieren können. Bei jeder anderen Temperatur kann nur eine Phase im Gleichgewicht sein. Die Kristallisation von teilkristallinen Polymeren wie z.B. von PET findet jedoch nicht bei einer bestimmten Temperatur statt, da sich unterschiedliche Kristallite unterschiedlicher Größe und Morphologie bilden. Bei zunehmender Kühlrate bilden sich Kristalle mit einem höheren Defektgrad, metastabile Kristalle deren Gibbs-Energie größer als die des perfekten Gleichgewichtskristalls ist. In kristallinen Bereichen der teilkristallinen Polymeren sind Lamellen aus gefalteten Molekülketten, zwischen denen Kettenschlaufen, freie Kettenenden und die Lamellen verbindende Kettenbögen, welche amorphe Bereiche bilden, zu finden. Eine häufige Erscheinung sind kristalline Strukturen in Form von Sphärolithen, in denen die Lamellen radial angeordnet sind. Thermodynamisch kann das Schmelzen bzw. Kristallisieren von Polymeren als Umwandlung erster Ordnung betrachtet werden, weil im Umwandlungsbereich zwei voneinander getrennte Phasen existieren. Eine solche Umwandlung erfolgt immer über eine Keimbildung, die zur Unterkühlung der Schmelze führen kann.

In dieser Arbeit wird der Verlauf folgender Kristallisationsarten dargestellt: Kristallisation in der Abkühlphase (bei isothermen und nicht isothermen Abkühlbedingungen) und Kristallisation in der Aufheizphase (Rekristallisation) [?]. In Abb. 2.10 und 2.11 sind die Umwandlungstemperaturen nach DIN EN ISO 11357-1 [22] dargestellt.



T_{ic}	Anfangstemperatur
T_{eic}	extrapolierte Anfangstemperatur
T_{pc}	Peaktemperatur
T_{efc}	extrapolierte Endtemperatur
T_{fc}	Endtemperatur

Abbildung 2.10: Charakteristische Temperaturen einer Kristallisationskurve nach DIN EN ISO 11357-1 [22]

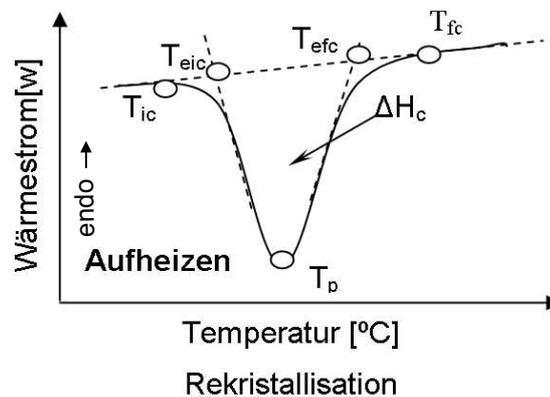


Abbildung 2.11: Charakteristische Temperaturen einer Rekristallisationskurve nach DIN EN ISO 11357-1 [22]

Bei der Anfangstemperatur T_{ic} beginnt die Kristallisation bzw. die Kaltkristallisation. In der Praxis wird die extrapolierte Anfangstemperatur T_{eic} als die wichtigste Temperatur der Kristallisationskurve herangezogen. Die Peaktemperatur T_{pc}

kennzeichnet die Temperatur, bei der die Kristallisationsgeschwindigkeit maximal ist. Die extrapolierte Endtemperatur T_{efc} und die Endtemperatur T_{fc} kennzeichnen das detektierbare Ende der Kristallisation. Die Menge, die bei der Kristallisation freigesetzten Wärme ΔH_c wird aus der Fläche zwischen der Messkurve und der Basislinie zwischen der Anfangstemperatur T_{ic} und der Endtemperatur T_{fc} berechnet. Die Lage der Kristallisationskurve auf der Temperaturskala und die daraus bestimmten Kennwerte werden von der Abkühlrate beeinflusst. Mit zunehmender Abkühlrate wird die Kristallisationskurve in Richtung niedriger Temperatur verschoben [51].

Eine Kristallisation aus der Schmelze ist nur bei Unterkühlung möglich. Die notwendigen Kristallisationskeime bilden sich entweder selbst, und/oder werden durch bewusste Zugabe bestimmter Substanzen initiiert.

Während einer DSC-Messung wird die Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit registriert. Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeitsprozesse laufen parallel und sind stark von der Unterkühlung $\Delta T = T_m^0 - T_c$ abhängig, wobei T_m^0 die theoretische Schmelztemperatur ist [29]. Sogar nach langen Temperzeiten ist die Gleichgewichtsschmelztemperatur eines vollkommen kristallinen Polymers T_m^0 unerreichbar. Für den Schmelzpunkt dieses perfekten, unendlich großen Kristalls sind die Temperaturen T_m und T_c gleich, dies ermöglicht eine Ermittlung der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 anhand DSC-Messungen.

Kristallisationskinetik

Im Abschnitt "Kristallbildung" werden die neuen Modelle zur Beschreibung der Kristallisationskinetik dargestellt. Vollständigkeitshalber wird im Folgenden auch der Hintergrund der Avrami-Gleichung erläutert, die eine verbreitete Methode zur Schätzung der Kristallisationskinetik darstellt.

Hierbei lässt sich die Kristallisation in drei zeitlich aufeinanderfolgende Phasen einteilen:

- # Die Induktionsphase (Keimbildung, thermisch oder athermisch),
- # Die Hauptkristallisation (wesentlicher Prozess, beschreibbar durch spezielle Ansätze der Kristallisationskinetik),
- # Die Nachkristallisation (Temper- und Relaxationsprozesse, langsame Umordnung fehlgeordneter Bereiche, vorzugsweise an den Deckflächen kristalliner Bereiche).

Die Kristallisationskinetik beschreibt die zeitliche Änderung des Kristallinitätsgrades proportional zu einer treibenden Kraft. Ein häufig untersuchter Spezialfall

ist die isotherme Kristallisation. Das polymere System wird aus einem Gleichgewichtszustand oberhalb des Schmelzbereiches schnell auf die gewünschte Kristallisationstemperatur abgekühlt und die zeitliche Änderung des Kristallinitätsgrades bestimmt. Die isotherme Kristallisation ist durch eine s-förmige Zunahme des Kristallinitätsgrades über dem Logarithmus der Kristallisationszeit gekennzeichnet (siehe Abb. 2.12).

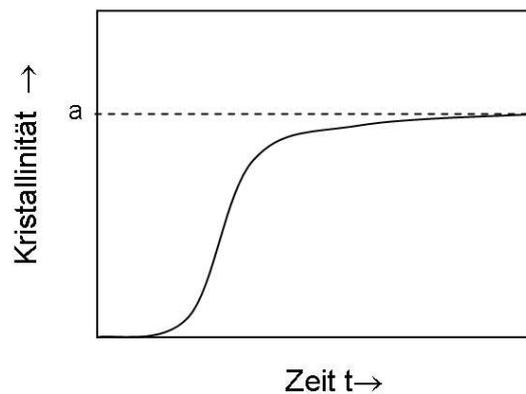


Abbildung 2.12: Zeitliche Zunahme der Kristallinität eines teilkristallisierenden Polymers

Zwei Hauptfaktoren beeinflussen die Geschwindigkeit der Kristallisation bei einer gegebenen Temperatur, nämlich die Geschwindigkeit der Keimbildung und die Geschwindigkeit, mit der das sich hieran anschließende Wachstum der Keime zu makroskopischen Dimensionen abläuft. Die Bildung geordneter Wachstumszentren aus der Schmelze durch die Parallelisierung von Kettenstücken wird als spontane (thermische) Keimbildung bezeichnet [52]. Liegt die Temperatur bei der Kristallisation sehr nahe an der Schmelztemperatur, so tritt die Keimbildung nur vereinzelt auf und nur sehr wenige, große Sphärolithe wachsen unter diesen Bedingungen. Bei niedrigen Temperaturen verläuft die Keimbildung sehr schnell. Diese kann in einer, zwei oder auch drei Dimensionen ablaufen. Die Geschwindigkeit des radialen Wachstums wird bei jeder Temperatur als linear angenommen.

Die Avrami-Gleichung ist ein guter Ausgangspunkt für die näherungsweise Beschreibung der Kristallisationskinetik. Sie stellt eine Beziehung zwischen der Dichte der kristallinen und geschmolzenen Phase und der Zeit dar. Diese liefert ein Maß der Bruttokristallisationsgeschwindigkeit. Es wird vorausgesetzt, dass die Sphärolithe ausgehend von Keimen wachsen, die ihre relative Lage in der Schmelze nicht ändern. Ein eventueller Zusammenstoß zweier wachsender Scheiben wird jedoch berücksichtigt. Die Avrami-Gleichung, die diesen Prozess beschreibt, kann

in folgender Form zusammengefasst werden:

$$\frac{w_L}{w_0} = \exp(-kt^n), \quad (2.34)$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante und w_0 und w_L die Masse der Schmelze zum Zeitpunkt Null bzw. nach Ablauf der Zeit t sind. Der Exponent n wird Avrami-Exponent genannt. Er ist immer eine gerade Zahl und liefert Informationen über die geometrische Form des Wachstums. Der Avrami-Exponent ist die Summe aus der Ordnung des Geschwindigkeitsprozesses und der Anzahl an Dimensionen, welche die morphologische Einheit besitzt. Der sekundäre Kristallisationsprozess, der bei Polymeren beobachtet wird, entspricht einer langsamen Umorientierung der kristallinen Bereiche, die zur Ausbildung wesentlich vollkommenerer Kristallite führt.

Eine Anpassung der Parameter der Avrami-Gleichung, sowie eine Validierung seiner Anwendung zur Beschreibung von Kristallisationsprozessen bei PET, ist in der Dissertationsschrift von Adamietz [53] ausführlich beschrieben.

Kristallbildung

Die Modelle zur Beschreibung der Kristallisation geben diesen Prozess entweder als einschrittigen oder als mehrschrittigen Prozess wieder [54]. Arbeiten von Wurm und Schick [11, 55, 56] zeigen, dass die Beschreibung der Kristallisation als mehrschrittiger Prozess genauer ist. Als wichtig wird das Strobl-Modell erachtet. In diesem Modell wird die Stabilisierung des Kristallwachstums hinter der Wachstumsfront berücksichtigt.

Von den vielen Modellen, die die Kristallisationsmechanismen von Makromolekülen beschreiben, wird im Folgenden auf die Modelldarstellungen von Hoffmann und Lauritzen, Wunderlich, Sadler und Strobl näher eingegangen.

• Modellvorstellung von Hoffmann und Lauritzen

Das Modell von Hoffmann und Lauritzen stammt aus dem Jahr 1960 [57] und dominiert bis heute. Die Kristallisation wird in diesem Modell als ein zweistufiger Prozess beschrieben. Im ersten Schritt werden durch heterogene bzw. homogene Keimbildung stabile, primäre Keime gebildet. Im zweiten Schritt wächst der Kristall mit der sekundären Keimbildung an. Zum einen durch Bildung einer glatten Wachstumsfront und zum anderen durch laterales Wachstum (Abb. 2.13). Die Kristalloberfläche wird durch seitliches Anlagern und Rückfalten der Polymerkette abgeschlossen.

Die Freie Enthalpie kann in diesem Fall folgendermaßen dargestellt werden:

$$\Delta G_n = 2bl\gamma_s + 2nab\gamma_e + nabl\Delta g_V, \quad (2.35)$$

mit Δg_V als Änderung der Freien Enthalpie per Volumeneinheit während der Keimbildung des Kristallisationskerns und γ_e und γ_s als Oberflächenenergien der gefalteten Polymermoleküle bzw. jeder Lamelle, die sich auf einem Sphärolithen befindet. Hierbei sind n Moleküle auf der Länge l aneinander gebunden. Im Falle einer Unterkühlung lässt sich die Freie Enthalpie zu:

$$\Delta G_n = 2bl\gamma_s + 2nab\gamma_e - nablL_f \frac{\Delta T}{T_m^0} \quad (2.36)$$

bestimmen. Bei einer "kritischen" Länge l_0 ist $\Delta G_0 = 0$:

$$l_0 = \frac{2\gamma_e T_m^0}{H_m \Delta T}. \quad (2.37)$$

Die experimentellen Ergebnisse zum Kristalllamellendickenwachstum, der Einschubkristallisation und dem reversiblen Schmelzen können durch dieses Modell nicht ausreichend beschrieben werden.

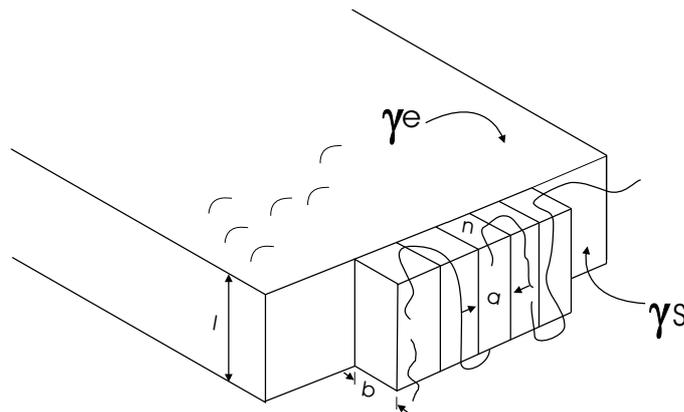


Abbildung 2.13: Modell nach Hoffmann und Lauritzen [57, 58] zur sekundären Oberflächenkeimbildung und zum Wachstum der Kristalle zu rückgefalteten Ketten

• Modellvorstellung von Wunderlich

Die Modellvorstellung von Wunderlich konzentriert sich auf den Einfluss der molekularen Fraktionierungseffekte, welche die Polymerkristallisation oft begleiten. Im Unterschied zum oben vorgestellten Modell nach Hoffmann und Lauritzen nimmt jedes einzelne Molekül vor der Kristallisation an einer sekundären Keimbildung teil. Dabei muss nicht ein sekundärer Keim für jede Ebene an der Wachstumsfront vorhanden sein. Die Keimbildung kann heterogen oder homogen sein. Eine *heterogene Keimbildung* erfordert das Vorhandensein von Keimen in der Schmelze oder in der Lösung, bis die *homogenen Keime* spontan entstehen.

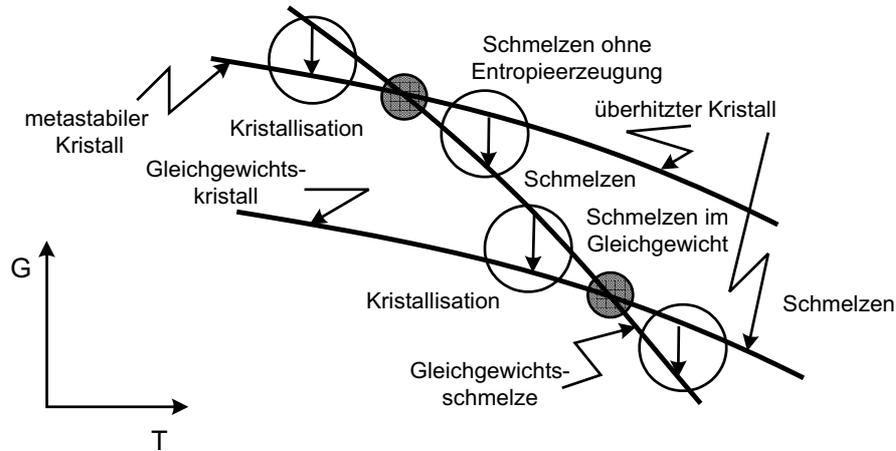


Abbildung 2.14: Abhängigkeit der Freien Enthalpie von der Temperatur beim Kristallisieren und Schmelzen von Polyethylen nach Wunderlich [16]

In seinen Veröffentlichungen hebt Wunderlich [6,15,16,59,60] die Unterschiede zwischen der Reaktionskinetik und der Kinetik zur Beschreibung des Kristallwachstums hervor. Dieser Prozess, der in mindestens zwei Schritten - Keimbildung und Kristallwachstum - verläuft, kann durch einen dritten Schritt der Kristallperfektionierung begleitet werden. Ein Beispiel hierfür wäre die niedermolekulare Verbindung $LiPO_3$ [16]. In diesem Fall beginnt die Kristallisation mit der homogenen Keimbildungsphase. Nach einer gewissen Zeit, entstehen langsam die ersten Keime, die wie im Falle einer heterogenen Kristallisation eine maximale Anzahl in der Schmelze erreichen. Danach erfolgt die Phase des Kristallwachstums. Bevor aus jedem Keim eine Struktur entsteht, die fähig ist zu einem makroskopischen Kristall zu wachsen, vergeht einige Zeit.

Es wird zwischen *thermischer* und *athermischer* Keimbildung unterschieden. Bei der thermischen Keimbildung entstehen neue Kristalle in der Phase, in der Kristallwachstum in der Schmelze beobachtet wird. Sie wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$N = b(t - t_0), \quad (2.38)$$

wobei N die Anzahl der Keime, t_0 die Induktionszeit und b die Geschwindigkeitskonstante der Keimbildung ist. Im Falle einer athermischen, heterogenen Keimbildung ist $N = konst.$

Eine schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie beim Kristallisieren und Schmelzen enthält Abb. 2.14. Die Differenz zwischen den Kurven der Gleichgewichts- und metastabilen Kristallen wird durch folgenden Term beschrieben, der die freie Oberflächenenergie σ enthält:

$$G_c = m_c g_c + \frac{2m_c \sigma}{\rho l}, \quad (2.39)$$

wobei G_c, G_a die Freie Enthalpie des Kristalls bzw. der Schmelze, m_c, m_a die Masse der Kristalle bzw. der Schmelze, ρ die Kristalldichte und l die Lamellendicke ist. Die durch ein DSC-Experiment bestimmte Schmelzentropie lässt sich durch:

$$d_e S = \frac{dQ_c + dQ_a}{T} \quad (2.40)$$

beschreiben.

Die "wahre" Entropieproduktion $d_i S$ ist nicht direkt messbar. Sie kann durch drei Terme bestimmt werden, die ersten beiden geben den Aufschmelzvorgang bis zur letzten Reorganisation der Moleküle wieder:

$$d_i S = \frac{\Delta g_m dm_c}{T} - \frac{2\sigma dm_s}{T\rho l} + \frac{2m_c \sigma dl}{T\rho l^2}, \quad (2.41)$$

mit

$$\Delta q_m = \frac{\Delta h_m \Delta T}{\Delta T_m^0}. \quad (2.42)$$

Ohne Rekristallisation, Reorganisation oder Überhitzung:

$$\Delta q_m = \frac{2\sigma}{\rho l} \quad (2.43)$$

so dass sich

$$\Delta T = \frac{2\sigma \Delta T_m^0}{\Delta h_m \rho l} \quad (2.44)$$

ergibt.

In Abhängigkeit der Lamellendicke l und der Werte für $d_i S$ können folgende Grenzfälle unterschieden werden (siehe Abb. 2.14):

1 große Lamellendicke l :

Schmelzen und Kristallisation unter Gleichgewichtsbedingungen ($d_i S = 0$)

Kristallisation bei Unterkühlung ($d_i S > 0$)

Schmelzen bei Überhitzung ($d_i S > 0$)

2 kleine Lamellendicke l :

nur Reorganisation ($d_i S > 0$)

Kristallisation und Schmelzen ($d_i S > 0$)

Schmelzen ohne Entropieerzeugung ($d_i S = 0$)

Die kleinen Kreise geben die Prozesse wieder, bei denen $d_i S = 0$ ist. In analoger Weise gilt Abb. 2.15 für Prozesse, bei denen zusätzlich Tempern, Reorganisation, Rekristallisation und Deformation stattfinden.

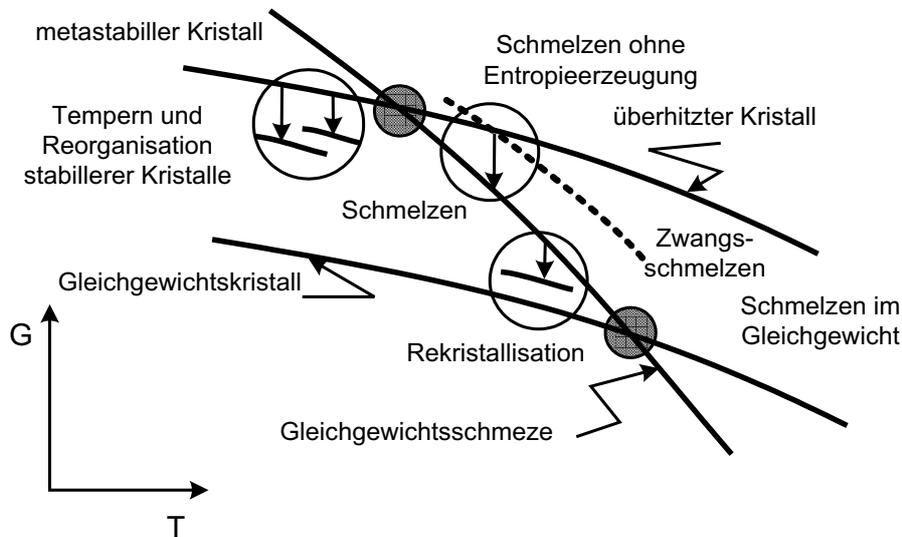


Abbildung 2.15: Abhängigkeit der Freien Enthalpie von der Temperatur bei Tempern, Reorganisation, Rekristallisation und Deformation von Polyethylen nach Wunderlich [16]

• Modellvorstellung von Sadler

Für Sadler besteht das Polymermolekül aus kristallisierbaren Einheiten, welche aneinander angeordnet sind. Die Kettensegmente sind als unabhängige Einheiten zu betrachten, weil sie in der Regel aus einigen Monomeren gebildet sind. Es ist nach dieser Modellvorstellung nicht zu erwarten, dass sich die Kettensegmente während der Kristallisation bevorzugt an der Wachstumsfront anlagern. Es ist sogar möglich, dass bereits angelagerte Segmente sich von der Wachstumsfront ablösen. Diese

Betrachtungsweise stellt die Kristallisation als ein dynamischen Prozess dar, bei dem oftmals "falsch" eingebaute Kettensegmente nach dem Ablösen "richtig" an den Kristall angelagert werden können. An der Wachstumsfront fluktuieren die Segmente so lange zwischen Kristall und Schmelze, bis sie eine thermodynamisch stabile Position eingenommen haben [11]. Diese Fluktuationen sind bei der Beschreibung des reversiblen Schmelzens von Bedeutung (siehe Kapitel 2.2.3).

• Modellvorstellung von Strobl

Nach Strobl entstehen die Kristalllamellen während eines dreistufigen Prozesses (siehe Abb. 2.16). Als Erstes entsteht aus nicht vollständig gestreckten und rückgefalteten Ketten eine Schicht mit mesomorpher innerer Struktur, welche in ihren thermodynamischen Eigenschaften eher der isotropen Schmelze als dem Kristall ähnelt. Wenn eine Mindestdicke dieser Schichten vorhanden ist, sind sie in

der umgebenden Schmelze stabil. Das Wachsen dieser Schichten in lateraler Richtung findet durch Anlagerung teilweise gestreckter Kettensegmente entsprechender Länge statt. Durch kontinuierliche Umlagerungen von beweglichen Ketten werden die Schichten dicker und perfekter. Nach einer kritischen Dicke erstarrt die Schicht und das Dickenwachstum endet [11].

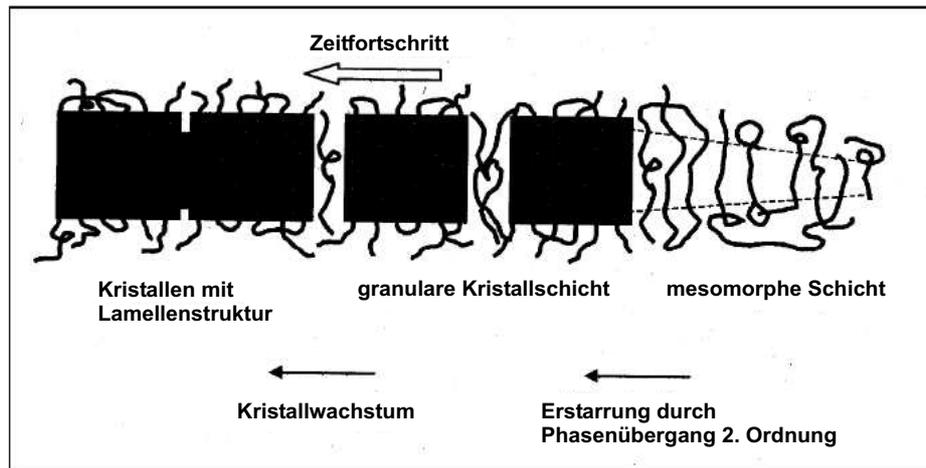


Abbildung 2.16: Skizze des Mechanismus zur Bildung einer Kristalllamelle nach Strobl [61]

In der zweiten Stufe werden granulare, blöckchenartige Schichten gebildet. Diese Annahme wird durch kraftmikroskopische Untersuchungen (AFM) unterstützt [62]. Nach Strobl handelt es hierbei um einen Phasenübergang 2. Ordnung, der spontan und ohne Keimbildung ablaufen kann. Die gebildeten Strukturen befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit der sie umgebenden Schmelze. Polymersegmente können zwischen Schmelze und Blöckchen bei konstanter Temperatur wechseln. Die dritte Stufe der Kristallisation beinhaltet das Zusammenwachsen der im zweiten Schritt entstandenen Blöckchen. Durch die Stabilisierung der Struktur kann die Erhöhung der Schmelztemperatur im Vergleich zur Kristallisationstemperatur erklärt werden.

Die Annahme von lokalen Gleichgewichten zwischen Kristall und Schmelze, in den frühen Stadien der Kristallisation ist ein wichtiger Schritt bei der Beschreibung von Effekten wie Einschubkristallisation, Dickenwachstum der Kristalllamellen mit Erhöhung der Temperatur und reversiblen Schmelzen.

Beim Schmelzen bzw. Kristallisieren von Polymermolekülen oder Kettensegmenten ändert sich die Zahl der inneren Freiheitsgrade des Systems. Durch die Wärmekapazität lassen sich Aussagen über die inneren Freiheitsgrade eines Systems und über die molekulare Beweglichkeit der Polymerketten machen. Demzufolge können

reversible und irreversible Schmelz- bzw. Kristallisationsprozesse auf molekularer Ebene durch die Wärmekapazität erklärt werden [11].

2.2.3 Schmelzen

Das Schmelzen einer völlig kristallinen Substanz entspricht einem Gleichgewichtsprozess und kann wie die Kristallisation nach Ehrenfest durch eine Umwandlung 1. Ordnung wiedergegeben werden [?, ?, 63]. Das Schmelzen findet immer bei gleicher Temperatur statt und äußert sich durch eine deutliche Volumenänderung.

Bedingt durch die Polymorphologie kann das Schmelzen nicht durch die Ansätze der klassischen Thermodynamik beschrieben werden. Ein idealer Polymerkristall, der sich im inneren Gleichgewicht befindet, besteht aus ausgedehnten, parallel geordneten Molekülen. Bei hohen Temperaturen wird die Anzahl der entropiebedingten Defekte größer. In makroskopischen Dimensionen ist es nicht möglich, solche Kristalle zu erzeugen. Die Polymermoleküle sind lang und beweglich und kristallisieren in der Wirklichkeit bei normalen Bedingungen nie ganz. Der Kristallinitätsgrad liegt normalerweise zwischen 40 % und 75 %. Polymere wie Polytetrafluorethylen können einen Kristallinitätsgrad von 90 % erreichen, während Polyvinyl Chlorid oft nur ca. 15 % erreicht [64].

Führt man einem festen Polymer, das aus unvernetzten Makromolekülen besteht, Wärmeenergie zu, so schmilzt es nicht wie eine niedermolekulare Verbindung bei einer bestimmten Temperatur (dem Schmelzpunkt), sondern es erweicht allmählich. Die Formbeständigkeit nimmt fortschreitend ab. Es werden Zustände unterschiedlicher Verformbarkeit durchlaufen, bis schließlich eine klare Schmelze (Flüssigkeit mit noch hoher Viskosität) vorliegt. Diese Zustandsänderungen laufen beim Abkühlen einer Schmelze in umgekehrter Reihenfolge ab.

Das Schmelzen von Polymeren entspricht einer Umwandlung 1. Ordnung, trotzdem lassen sich nicht alle experimentellen Befunde mit der Gleichgewichtsthermodynamik beschreiben. Infolge ihrer geringen Beweglichkeit erreichen die langen Kettenmoleküle ihre Gleichgewichtskonfiguration nicht innerhalb endlicher Zeiten. Zur vollständigen Zustandsbeschreibung sind daher neben den üblichen Zustandsvariablen noch innere, von der thermischen Vorgeschichte abhängige Ordnungsparameter erforderlich. Der Gleichgewichtszustand eines gleichzeitig isothermen und isobaren Systems ist durch ein Minimum der freien Enthalpie gekennzeichnet:

$$G = H - TS \quad \rightarrow \quad \textit{Minimum}, \quad (2.45)$$

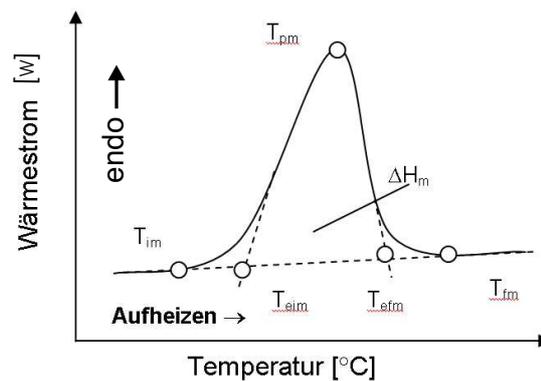
$$dG = dH - TdS = 0. \quad (2.46)$$

Dieser Zustand kann auf zwei verschiedene Weisen erreicht werden: durch Minimierung der inneren Energie (bzw. der Enthalpie H) oder durch Maximierung der Entropie S . Im Festkörperzustand einer kristallisierbaren Substanz überwiegt

die Tendenz zur Minimierung der inneren Energie, während im Schmelzzustand das Bestreben zur Maximierung der Entropie dominiert. Aus der Gleichgewichtsbedingung folgt, dass unterhalb des Schnittpunktes nur der Kristall und oberhalb nur die Schmelze stabil ist. Die Temperatur, bei der beide Phasen stabil sind, wird als Gleichgewichtsschmelzpunkt T_m^0 bezeichnet:

$$T_m^0 = \frac{\Delta H_0}{\Delta S_0}. \quad (2.47)$$

Die Schmelzwärme ΔH_0 bzw. die Schmelzentropie ΔS_0 stellen die Änderungen der Zustandsgrößen beim Übergang eines Mols aus dem Kristall- in den Schmelzzustand dar. Teilkristalline Polymere befinden sich gewöhnlich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Ein Schmelzpeak ist ein endothermer Peak, der sich auf der Aufheizkurve befindet. In Abb. 2.17 ist ein Schmelzpeak mit den charakteristischen Temperaturen nach DIN EN ISO 11537-1 dargestellt.



T_{im}	Anfangstemperatur
T_{eim}	extrapolierte Anfangstemperatur
T_{pm}	Peaktemperatur
T_{efm}	extrapolierte Endtemperatur
T_{fm}	Endtemperatur

Abbildung 2.17: Charakteristische Temperaturen einer Schmelzkurve nach DIN EN ISO 11537-1 [22]

Im Gegensatz zu Metallen haben Kunststoffe einen relativ breiten Schmelzbereich (siehe Abb. 2.17). Bei der Anfangstemperatur T_{im} beginnt der Schmelzvorgang,

d.h. die dünneren oder weniger perfekt aufgebauten Kristallite beginnen zuerst zu schmelzen. Die Anfangstemperatur T_{im} ist die erste nachweisbare Abweichung von der Nulllinie. Die extrapolierte Endtemperatur T_{efm} , ist der Schnittpunkt des extrapolierten linearen Teils der aufsteigenden Peakflanke mit der oberhalb des Peaks extrapolierten Nulllinie. Die Temperatur des Peakmaximums T_{pm} kennzeichnet die Temperatur, bei der die meisten Kristallite aufschmelzen. Die extrapolierte Endtemperatur wird durch den Schnittpunkt der abfallenden Peakflanke mit der unterhalb des Peaks extrapolierten Nulllinie dargestellt. Der messbare Endpunkt des Schmelzens, bei dem alle Kristallite aufgeschmolzen sind und die kristalline Ordnung aufgelöst ist, ist die Endtemperatur T_{fm} . Diese wird auch experimentelle Schmelztemperatur T_m genannt.

Bestimmung der Schmelzenthalpie

Die Schmelzenthalpie kennzeichnet die notwendige Energie, um vorhandene kristalline Anteile aufzuschmelzen. Sie wird aus der Fläche zwischen der Messkurve und der Basislinie zwischen der Anfangstemperatur und der Endtemperatur berechnet. Die Heizrate hat einen Einfluss auf den Schmelzpeak. Mit erhöhten Heizraten wandert der Peak in Richtung höherer Temperatur mit Einfluss auf die aus der Schmelzkurve zu bestimmenden Kennwerte.

Van Krevelen [21] und insbesondere die Arbeitsgruppe von Wunderlich (E: Advanced THERmal Analysis System (ATHAS)-Datenbank) [65] haben für viele zu 100 % kristallisierte Polymere die Schmelzenthalpien aufgelistet. Diese Werte lassen sich anhand präziser DSC-Messungen in Analogie zur Bestimmung der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 ermitteln (siehe Kapitel 6).

Die ATHAS-Datenbank ist eine freizugängliche Online-Datenbank [65] mit dem Ziel die Wärmekapazität einer großen Anzahl von Polymeren zu beschreiben. Sie enthält Informationen über die spezifischen molaren Wärmekapazitäten der kristallinen und amorphen Phasen (experimentell oder berechnet), sowie deren Enthalpien und Entropien, Glasübergangstemperaturen und andere wichtige Parameter wie Gleichgewichtsschmelztemperatur oder -enthalpie.

Das Schmelzen ist von der Heizrate β_H des DSC-Experiments im großen Maße abhängig. Kleine Heizraten begünstigen die Reorganisation von metastabilen Kristallen und führen zu multiplen Schmelzpeaks. Die in diesem Fall ablaufenden Prozesse lassen sich mit der Thermodynamik irreversibler Prozesse beschreiben.

Der Begriff "*reversibles Schmelzen*" hat Wunderlich [15] eingeführt bei dem Versuch durch quasi-isotherme Messungen die Basislinienwärmekapazität (die "wahre" Wärmekapazität der Probe) zu bestimmen (Näheres zur Basislinienwärmekapazität ist Kapitel 4.2 zu entnehmen). Es sind keine reversiblen Prozesse an den Phasengrenzflächen zwischen den amorphen und den kristallinen Phasen eines Polymers zu erwarten. Es existiert kein Gleichgewicht an diesen Grenzflächen aufgrund der erforderlichen Unterkühlung für die Kristallisation. Alle ablaufenden irreversiblen

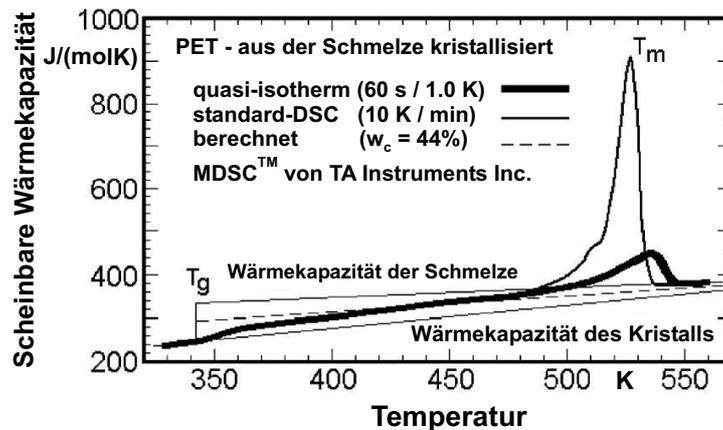


Abbildung 2.18: Reversibles Schmelzen von PET, kristallisiert nach Abkühlen aus der Schmelze zu 44 % nach Wunderlich [15]

Prozesse werden nach genügend langer Zeit bei einer bestimmten Temperatur beendet und die gemessene Wärmekapazität entspricht dann der Basislinienwärmekapazität. Das Abklingverhalten der irreversiblen Prozesse enthält Aussagen über die bei dieser Temperatur und Vorgeschichte eingestellten Morphologie der Probe. Abb. 2.18 enthält das Ergebnis der ersten quasi-isothermen TMDSC-Messung im Schmelzbereich von PET, die Wunderlich und Mitarbeiter im Jahre 1996 durchgeführt haben [15]. Es ist zu sehen, dass die quasi-isotherm bestimmte Wärmekapazität im Schmelzbereich von PET nicht nur durch die Basislinienwärmekapazität bestimmt wird. Durch die Existenz mindestens eines zusätzlichen reversiblen Prozesses, der eine Exzesswärmekapazität liefert, lässt sich der höhere als der erwartete Wert der Basislinienwärmekapazität ab einer Temperatur von 470 K im gesamten Schmelzbereich erklären. Ab einer Temperatur von 500 K ist die gemessene Wärmekapazität bei den genannten Bedingungen höher als die Wärmekapazität der Schmelze bei der selben Temperatur. Die Ursache und der molekulare Prozess des reversiblen Schmelzens sind seitdem Gegenstand der Forschung verschiedener Arbeitsgruppen [11, 55, 66–68].

Einige Arbeitsgruppen suchen den Grund im so genannten "reversiblen Oberflächenschmelzen". So Strobl und Mitarbeiter bei Polymeren, die einen α -Prozess aufweisen [9, 61, 69]. Bei einem α -Prozess ist eine gleitende Diffusion von gestreckten Ketten durch den Kristall senkrecht zum Lamellenstapel zu beobachten. Bei Polyethylen und Polyethylenoxid konnte dieser Prozess anhand von Vergleichen von Röntgenbeugungsexperimenten gezeigt werden [70, 71]. Da diese Hypothese nur eine begrenzte Anzahl von Polymeren betrifft, die diesen α -Prozess aufweisen, forschen andere Gruppen [11, 55, 67, 72, 73] auf dem Gebiet der lokalen Gleichgewichte an den Grenzflächen zwischen Kristall und amorpher Phase.

2.3 Kristallinitätsbestimmung

In Abhängigkeit der Abkühlbedingungen entstehen bei den Polymeren unterschiedliche Morphologien. Ein Maß für die Kristallisierbarkeit der Polymere ist der Kristallinitätsgrad. Mit steigender Molmasse nimmt der Kristallinitätsgrad ab. Die Ursache liegt in den zunehmenden kinetischen Schwierigkeiten, aus den in der Schmelze vorliegenden, miteinander verhakten, ungeordneten Knäueln regelmäßige Strukturen wie z.B. Faltenmizellen zu bilden. Der Kristallinitätsgrad kann nach einem 2-Phasen-Modell berechnet werden. In dieser Modellvorstellung besteht der polymere Werkstoff aus perfekt kristallinen Bereichen und ungeordneten Strukturen [13]. In Abhängigkeit vom Messverfahren lässt sich der Kristallinitätsgrad auf unterschiedliche Weise bestimmen [13, 29, 74, 75].

Der Kristallinitätsgrad kann durch den Massen-, bzw. Volumenanteil des kristallisierten Bereiches zu der Gesamtmasse bzw. dem Gesamtvolumen bestimmt werden. Ebenso ist in der Kalorimetrie das Verhältnis der experimentell bestimmten Kristallisations- bzw. Schmelzenthalpie zu der Kristallisations- bzw. Schmelzenthalpie eines zu 100 % kristallisierten Polymers zu berechnen. Der Kristallinitätsgrad wird oft in Prozent angegeben:

$$\chi = \frac{\Delta h_m}{\Delta h_m^\circ} 100 [\%]. \quad (2.48)$$

Die spezifische Schmelzenthalpie des 100 %-igen kristallinen Materials ist für eine große Anzahl von Polymeren schon bestimmt. Solche Werte sind in der ATHAS-Datenbank zu finden oder nach der Gruppenbeitragsmethode von van Krevelen [21] abzuschätzen. Durch Extrapolation der linearen Abhängigkeit der spezifischen Schmelzenthalpie von der Kristallisationstemperatur nach einer isothermer Kristallisation lassen sich die Werte der spezifischen Schmelzenthalpie der 100 %-igen kristallinen Phase anhand kalorimetrischer Untersuchungen ermitteln. Der so bestimmte Kristallinitätsgrad ist temperaturunabhängig und wird als "Standard"-Kristallinitätsgrad bezeichnet. Tabelle 2.1 enthält die Werte dieser Schmelzenthalpien für die in dieser Arbeit untersuchten Stoffe.

Oft verändert sich die Kristallinität während des Aufheiz- oder Abkühlvorganges eines Messprogramms, so dass es notwendig ist, ihre Temperaturabhängigkeit zu bestimmen. In dieser Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit der Kristallinität durch die Pyris-Software der Firma Perkin Elmer ermittelt. Das von Mathot [10] entwickelte Auswerteverfahren berechnet die massebezogene Kristallinität nach einem 2-Phasen-Modell ($w_a(T) + w_c(T) = 1$) mittels der spezifischen Enthalpien der kristallinen und amorphen Phase aus der ATHAS-Datenbank und der gemessenen Enthalpie des teilkristallinen Polymers.

Tabelle 2.2: Gleichgewichtsschmelzenthalpien und Gleichgewichtsschmelztemperaturen nach [76]

Polymer	Gleichgewichtsschmelz-	Gleichgewichtsschmelz-
	enthalpie	temperatur
	$\Delta h_m^0,$	$\Delta T_m^0,$
	[J/g]	[K]
PET	140,0	553,0
PBT	145,5	518,2
POM	326,3	457,2

Die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie der Probe kann nach diesem Prinzip durch folgende Beziehung wiedergegeben werden:

$$h(T) = w_a(T)h_a(T) + w_c(T)h_c(T). \quad (2.49)$$

Der Index a steht für die amorphe und c für die kristalline Phase.

Es muss gewährleistet werden, dass die Änderung des gemessenen Wärmestroms mit der Temperatur keine gerätespezifischen Eigenschaften beherbergt, sondern nur eine Funktion der Veränderungen in der Probe ist. Nach der Nulllinienkorrektur muss der Teil der Messung nach dem Beenden des Schmelzens oder Kristallisierens eine lineare Abhängigkeit des Wärmestroms von der Temperatur aufweisen [10]. Der Massenanteil der kristallinen Phase wird von der spezifischen Enthalpie des Stoffes aus der DSC-Messung und der spezifischen Enthalpie zweier Bezugzustände gebildet. Die 100 %-ig amorphe und 100 %-ig kristalline Phase werden zu:

$$w_c(T) = \frac{h_a(T) - h(T)}{h_a(T) - h_c(T)} 100 [\%] \quad (2.50)$$

bestimmt. Mathot zeigt in [10], dass die Enthalpiedifferenz im Zähler von Gleichung 2.50 aus den Flächen der Wärmekapazitätskurven durch Extrapolation der Schmelze bestimmt werden kann.

$$h_a(T) - h(T) = [A_1 - A_2]_T \quad (2.51)$$

In Abb. 2.19 ist diese Abhängigkeit schematisch dargestellt.

Die Extrapolation kann durchgeführt werden auch wenn keine Wärmekapazitätsbestimmung erfolgt ist, sondern nur die nulllinienkorrigierte Abhängigkeit des Wärmestroms von der Temperatur bekannt ist. In diesem Fall ist es unbedingt notwendig, dass im Messsignal kein gerätespezifischer Einfluss vorhanden ist, bis

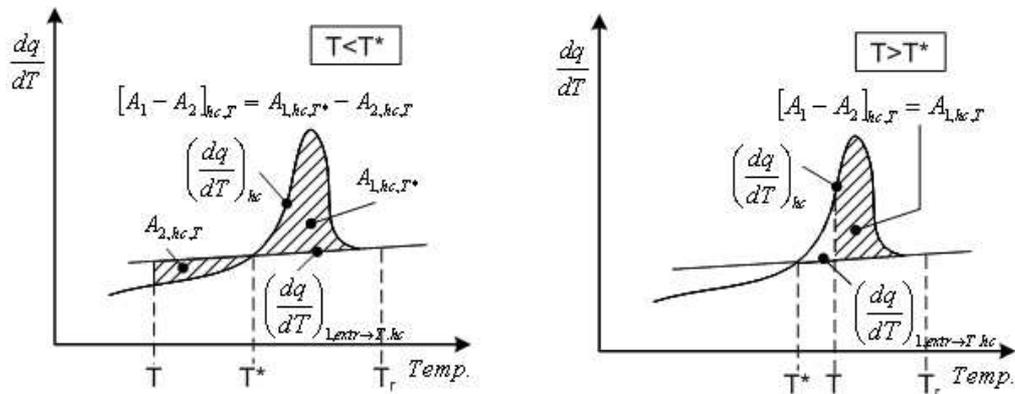


Abbildung 2.19: Kristallinitätsbestimmung nach Mathot [10]

das Messsignal eine lineare Temperaturabhängigkeit aufweist.

In dieser Arbeit wird durch Extrapolation aus der Schmelze der Massenanteil der kristallinen Phase anhand der Änderung des gemessenen Wärmestroms während eines Heizvorganges mit der Temperatur bestimmt (siehe Kapitel 3). Berechnungen in analoger Weise können auch beim Abkühlen durchgeführt werden.

Bei einer bestimmten Temperatur T wird für den Fall, dass $T > T^*$ (T^* entspricht dem Schnittpunkt der extrapolierten Linie aus der Schmelze mit dem Messsignal der Aufheizkurve) die Fläche $A_1 - A_2$ bestimmt als $[A_1 - A_2]_{hc,T} = A_1, h_c, T$ und bei $T < T^*$ $[A_1 - A_2]_{hc,T} = A_1, h_c, T^* - A_2, h_c, T$. $T = T^*$ entspricht $[A_1 - A_2]_{hc,T} = A_1, h_c, T^*$, was $h_a(T^*) - h_c(T^*)$ liefert (siehe Abb. 2.19). Es ist zu bemerken, dass sich diese Methode von der üblichen Methode der Flächenbestimmung unterscheidet. Bei der sonst üblichen Methode werden zwei Punkte vor und nach dem Peak ausgesucht und verbunden und die Peakfläche als Fläche zwischen der DSC-Kurve und dieser Linie bzw. Kurve bestimmt.

Bei der Anwendung der Auswertemethode von Mathot ist Folgendes zu berücksichtigen:

- # Ein kritischer Schritt dieser Methode ist die Korrektur der gerätespezifischen Einflüsse. Die Praxis hat bewiesen, dass das Abziehen einer Nulllinienmessung mit leeren Tiegeln von der Probenmessung oft nicht genügt. Es muss eine isoperibole Umgebung gewährleistet sein. Dies beinhaltet eine konstante Labortemperatur, keine Temperaturschwankungen der Kühleinheit so wie ein ordnungsgemäß kalibriertes DSC-Gerät.
- # Aufgrund der Extrapolation aus der Schmelze ist ein breiter Teil der Messung im Schmelzbereich durchzuführen.
- # Es müssen chemische Reaktionen (wie Veresterung und Amidierung), die das Aufheizen bzw. das Abkühlen begleiten können, berücksichtigt werden.

-
- # Wenn möglich muss die Anfangstemperatur eines Aufheizvorganges bzw. die Endtemperatur eines Abkühlvorganges so gewählt werden, dass ein Zustand mit einem konstanten Kristallinitätsgrad erreicht wird, um eine Überprüfung des Kristallinitätsgrades bei diesen tiefen Temperaturen zu gewährleisten.

3 Messmethoden zur Wärmekapazitätsbestimmung

Im folgenden Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden zur Wärmekapazitätsbestimmung vorgestellt. Als Messmethode wurde die Thermische Analyse (TA) gewählt, die gemäß DIN 51007 der Oberbegriff der Methoden ist, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften eines Stoffes als Funktion der Temperatur und der Zeit gemessen werden. Der Stoff ist einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen. Das Temperaturprogramm besteht aus einer vorgewählten Aufeinanderfolge von Stufen, die Messungen beim Aufheizen, Abkühlen oder bei konstanter Temperatur umfassen [77]. Zu den thermo-analytischen Methoden gehören: die Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK), die Thermogravimetrie (TGA), die Thermomechanische Analyse (TMA) die Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) und die Thermodielektrometrie (Dielektrische Analyse DEA). Die Thermoanalytischen Verfahren haben nach [78] gegenüber anderen analytischen Verfahren folgende wichtige Vorteile:

- # das Verhalten der Probe kann über einen großen Temperaturbereich studiert werden, indem sie unterschiedlichen Temperaturprogrammen unterworfen wird,
- # die Vielfalt der Probenbehälter und des Messgerätezubehörs ermöglichen das Vermessen von Proben fast aller physikalischer Formen,
- # es werden nur kleine Probenmengen benötigt.

Die Dynamische Differenzkalorimetrie hat sich bei der Bestimmung von Schmelztemperaturen, Schmelzwärmen, Kristallinität, Kristallisationstemperaturen, Kristallisationswärmen, Glasübergangstemperaturen und spezifischen Wärmekapazitäten bewährt. Eine vereinfachte Betrachtung des Hintergrundes der Kalorimetrie ist die Messung von Wärme mittels Kalorimeter. Die breite Anwendung dieser Geräte erklärt die Entwicklung unterschiedlicher Kalorimeterausführungen. Sie können je nach Arbeitsprinzip in zwei Gruppen aufgeteilt werden: Geräte, bei denen die Zeitabhängigkeit (z.B. standard DSC, adiabate, isotherme Kalorimeter) im Vordergrund steht und Geräte, bei denen die Frequenzabhängigkeit (z.B. TMDSC, AC-, 3ω -Kalorimeter) im Vordergrund steht.

Bedingt durch das Messprinzip der Thermischen Analyse kann während einer Messung ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand des Messsystems angenähert aber nie erreicht werden. Die experimentell gewonnenen Ergebnisse sind demzufolge von den Versuchsbedingungen abhängig. Als unvermeidbar erweisen sich wegen der endlichen Abmessung, der Wärmeleitfähigkeit und der Wärmekapazität der Probe

Temperaturgradienten und bei chemischen Reaktionen Konzentrationsgradienten innerhalb der Probe. Eine Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit oder der Probenmasse oder eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Materialien führen generell zu einer Erhöhung dieser Gradienten [79].

Im Folgenden werden die Messprinzipien der in dieser Arbeit angewendeten Messmethoden erläutert. Im Kapitel 5.3 wird näher auf die möglichen Fehlerquellen während einer Messung eingegangen.

3.1 Konventionelle Dynamische Differenzkalorimetrie (Standard DSC)

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK) ermöglicht die Messung der Wärmekapazität in einem großen Temperaturbereich von ca. -150 °C bis zu 600 °C . Im Folgenden wird anstelle der Abkürzung DDK die englische Variante DSC (differential scanning calorimetry) benutzt.

Während bei der Dynamischen Wärmestrom-Kalorimetrie die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Vergleichsprobe ein Maß für die Wärmestromdifferenz ist, wird bei der Dynamischen Leistungskompensierenden-Differenzkalorimetrie die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Vergleichsprobe elektrisch kompensiert und auf nahezu Null geregelt. Die Wärmestrom-Differenzkalorimeter weisen häufig eine

robuste Bauart auf, so dass große Probenmassen (ca. 150 mg) und ausgasende Proben untersucht werden können. Sie werden durch eine große Zeitkonstante und eine kleine Heiz- bzw. Kühlrate charakterisiert. Weiter ermöglicht die leistungskompensierende DSC die schnelle Untersuchung von kleinen Probenmengen (ca. 10 mg). Die Masse der Probe ist in Abhängigkeit der zu bestimmenden Größe genormt. Beim Vermessen von Umwandlungstemperaturen sind das $5\text{-}10\text{ mg}$ bei Wärmekapazitätsmessungen $10\text{-}20\text{ mg}$ [80]. Die Probenmasse hat einen Einfluss auf die zu wählende Heizrate.

Messgrößen eines Standard DSC-Experiments

Die in dieser Arbeit verwendeten leistungskompensierenden Kalorimeter sind Geräte der Firma Perkin Elmer (DSC 7, Pyris DSC und Diamond DSC). Die Messzelle besteht aus zwei getrennten kleinen Öfen, die unabhängig voneinander nach einem definierten Grundleistungsheizprogramm: $T(t) = T_0 + \beta_0 t$ geregelt werden. Mit diesem Programm können geheizte, gekühlte oder isotherme Bereiche ausgewählt werden. Kommt es beim Aufheizen durch eine exotherme (z.B. Kristallisation, Härungsverlauf, Zersetzen) oder endotherme (z.B. Schmelzen, Verdampfen, Glasübergang) Reaktion der Probe zu einer Temperaturdifferenz ΔT zwischen

Referenz- und Probenofen, wird diese durch stärkeres oder schwächeres Heizen des Probenofens idealerweise zu Null ausgeglichen [29, 81]. Die gegenüber der Referenzheizleistung P_R ermittelte Heizleistungsdifferenz ΔP entspricht der Wärmestromänderung $\Delta \dot{Q}$. Die Wärmekapazität der Probe ergibt sich aus der Differenz der Wärmeströme:

$$C_p(T) = K(T) \frac{\dot{Q}(T)}{\beta_0}, \quad (3.1)$$

wobei $K(T)$ der Kalibrierfaktor, $\dot{Q}(T)$ der korrigierte Wärmestrom und β_0 der konstanten Rate der Temperaturänderung dT/dt entspricht. Beim Heizen ist das die positive Heizrate β_H und beim Kühlen die negative Kühlrate β_K .

Die Proben- und Referenzmesssysteme bestehen aus kleinen Öfen was eine kleine Zeitkonstante (ca. 1-2 s) bedingt, die das Vermessen schneller Reaktionsabläufe ermöglicht. Das Proben- und Referenzmesssystem müssen gleich sein. In der Praxis existiert immer eine Unsymmetrie zwischen beiden, die durch eine Nulllinienmessung ausgeglichen wird. Die Nulllinienmessung entspricht einer Leermessung. Die Vergleichsprobe, auch Referenz genannt, kann ein Stoff mit bekanntem thermischen Verhalten oder wie in dieser Arbeit ein leerer Tiegel sein. Bei der Leermessung wird in diesem Fall anstatt der Probe ein leerer Tiegel identisch mit der Vergleichsprobe vermessen. Um höchste Präzision zu erzielen ist es erforderlich, Tiegel gleicher Art und Masse zu benutzen. Durch das Abziehen des gemessenen Differenzwärmestroms der Nulllinienmessung von der Probenmessung wird die Unsymmetrie des Messsystems korrigiert.

Eine schematische Darstellung des Messkopfes eines DSC 7 Gerätes der Fa. Perkin Elmer ist in Abb. 3.1 dargestellt. Die neueren Geräte der Firma Perkin Elmer (Pyris 1 DSC und Pyris Diamond DSC) unterscheiden sich vom DSC 7 vor allem in der regelungstechnischen Ausführung und des Messkopfberteils, weswegen auf ein Schema der Funktionsweise dieser Geräte verzichtet wurde. Der Messkopf stellt eine isoperibole Umgebung für die Messzellen dar. Die Zwischenräume zwischen den Messzellen und dem Messkopf sind mit einem Spülgas beaufschlagt, um eine bestimmte Atmosphäre einzustellen. Standardmäßig werden die Zwischenräume mit Stickstoff inertisiert. Näheres über das Spülgas als Einflussfaktor auf die Messung ist im Kapitel 5.2.1 und unter 5.3 zu entnehmen. Die Eintrittsöffnungen des Spülgases befinden sich unterhalb der Messzellen. Der Austritt ist als zusammenhängende Nut im Messkopfberteil ausgeführt. Zwischen den Messzellen und dem Messkopf befinden sich Schutzringe, die die mechanisch empfindlichen elektrischen Zuleitungen zu den Messzellen schützen. Das Messkopfunterteil steht über eine Koppelplatte mit einem Kühlkopf in thermischen Kontakt. Mit Hilfe einer Regelung und eines externen Kühlsystems (siehe Kapitel 5.2.1) wird das Messkopfunterteil auf einer einstellbaren konstanten Temperatur gehalten.

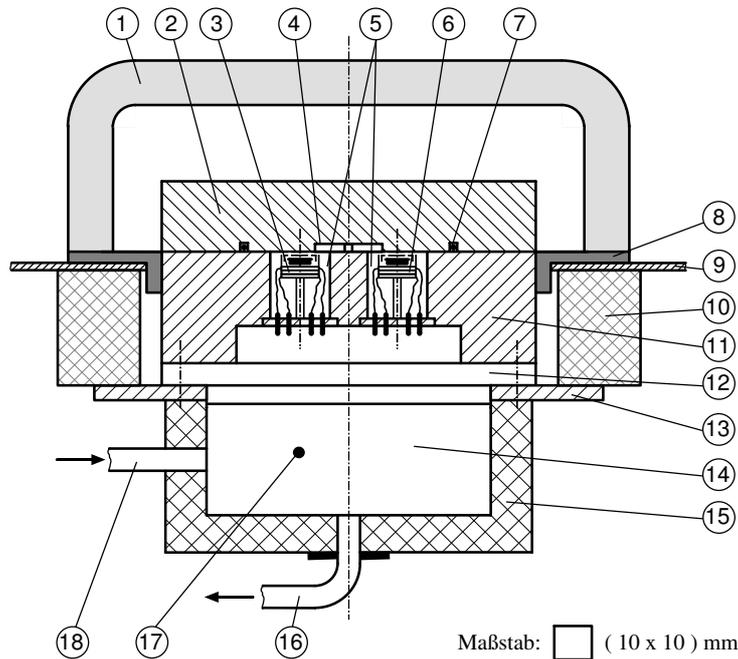


Abbildung 3.1: Messkopf des DSC 7 bestehend aus den Komponenten: 1 Isolierhaube, 2 Messkopfoberseite, 3 Probenmesssystem, 4 Spülgasaustritt, 5 Schutzringe (nicht dargestellt), 6 Referenzmesssystem, 7 O-Ring, 8 Manschette, 9 Gehäusedeckel, 10 Isolierung, 11 Messkopfunterseite, 12 Koppelplatte, 13 Halteplatte, 14 Kühlkopf, 15 Isolierung, 16 N₂-Auslaß (Kühlung), 17 Temperaturmessstelle, 18 N₂-Zufuhr (Kühlung, Darstellung 90° gedreht) nach [53].

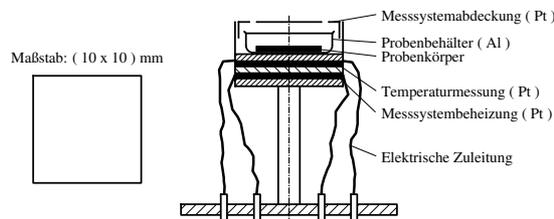


Abbildung 3.2: Prinzipieller Aufbau des Probenmesssystems mit Probenbehälter und Probenkörper. Das Referenzmesssystem soll vollkommen symmetrisch zum Probenmesssystem aufgebaut sein [53].

Zwischen dem System, bestehend aus Mess- und Kühlkopf, und dem Laborraum sind Elemente zur Wärmeisolierung angeordnet. Ein vorgegebenes Temperaturprogramm wird durch eine Messsystemtemperaturregelung realisiert. Diese Regelung besteht aus zwei alternierend arbeitenden Regelkreisen:

- # dem Mittelwertregelkreis, der dafür sorgt, dass beide Messzellen dem Temperaturprogramm folgen, indem ihnen jeweils die gleiche Leistung zugeführt wird und

dem Differenzregelkreis, der die Gleichheit der Temperaturen der Messsysteme bewirken soll.

Eine prinzipielle Wirkungsweise der Messsystemtemperaturregelung ist in der Arbeit von Adamietz [53] beschrieben.

Einige der wichtigsten Einflussfaktoren der Messung sind die Einwaage der Proben, die Heizrate, die Spülgasart, oder -strom, die Probenvorbehandlung, die Start- bzw. Endtemperatur, der Tiegel und die Referenzsubstanz. Im Kapitel 5.3 sind diese potenziellen Fehlerquellen beschrieben. Mittlerweile sind durch Normen und Richtlinien die Probenvorbehandlung, das Kalibrieren der Geräte und die Durchführung der Messungen normiert [?, ?, ?, 22, 77, 80]. Die deutschen Normen besagen, dass die Wiedergabe von endothermen Effekten in positiver Achsenrichtung erfolgen muss, während die ISO- und ASTM-Normen das Aufzeichnen von endothermen Effekten in negativer Achsenrichtung vorschreiben. In dieser Arbeit werden die endothermen Prozesse in positiver Achsenrichtung dargestellt. In DIN EN ISO 11357-1 [22] ist bei der Definition von endothermen und exothermen Peaks ausdrücklich hingewiesen, dass nach der Konvention der Thermodynamik eine negative Enthalpieänderung bei exothermen Reaktionen oder Umwandlungen zu verzeichnen ist und die Richtungen exotherm und/oder endotherm an der DSC-Kurve anzugeben sind.

In Abb. 3.3 ist das erste Aufheizen einer PET-Probe dargestellt. Es werden Glasübergang, Rekristallisation und Schmelzen detektiert. Die DIN-normgerechte Bezeichnung dieser Vorgänge wurde im Kapitel 1 erläutert.

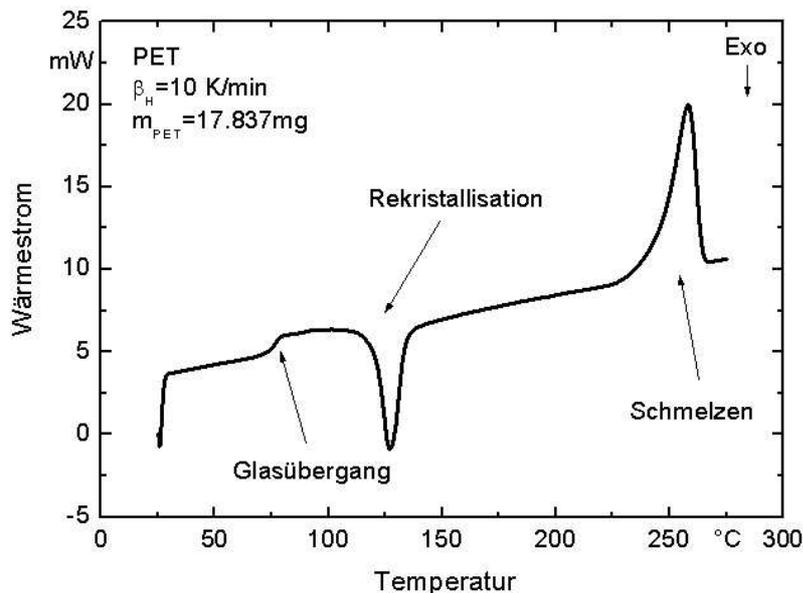


Abbildung 3.3: Erstes Aufheizen von PET, aufgenommen nach DIN 53765 [80]

Ziel dieser Arbeit ist es nicht messtechnische Unvollkommenheiten zu lokalisieren und zu diskutieren, sondern möglichst genaue Messungen mit der vorhandenen Messtechnik zu erzielen. Nähere Information über die messtechnische Ausführung, den gerätespezifischen Fehlerquellen und Möglichkeiten zur Verbesserung der Messgenauigkeit ist Kapitel 5.3 und der Dissertationschrift von Adamietz [53] zu entnehmen.

Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. In letzter Zeit erhöht sich die Anzahl der Veröffentlichungen über Messungen mit hoher Heizrate. Der ursprüngliche Zustand der Probe soll während der Messung nicht beeinflusst werden und um Prozesse kinetischer Natur, wie Kaltkristallisation, zu unterdrücken, eine Umorganisation in der Probe zu verhindern, eine kurze Versuchsdauer oder herstellungsnahe Bedingungen zu erzielen. Auf solche Anwendungen wurde in dieser Arbeit verzichtet.

Die Abwesenheit von Normen für Messungen mit hohen Heizraten ist ein Grund für die Grenzen dieser Anwendung. Andere wichtige Nachteile sind:

- # die hohen Temperaturgradienten in der Probe und die dadurch resultierende geringe Probenmenge, die nicht unbedingt die Eigenschaften des Probenmaterials wiedergibt,
- # der größere Einfluss des Kontaktes zwischen Probe und Tiegel,
- # die erforderliche kleinere Tiegelmasse,
- # das Verschieben der Peaks zu höheren Temperaturen, was zur Zersetzung der Probe führen kann.

Bilanzierung des Messsystems

Die Bilanzierung des Messsystems erfolgt nach [81] und [53]. Gleichzeitig wird genauer auf das Messprinzip der Dynamischen Leistungskompensierenden Differenzkalorimeter eingegangen.

Im Kalorimeter sind innerhalb einer temperaturkonstanten (isoperibolen) Umgebung zwei gleichartige Heizelemente mit je einem Temperaturfühler angeordnet. Diese scheibenförmigen Elemente dienen als Auflage für die Probe P und die Vergleichsprobe R . Über den Regler wird die elektrische Heizleistung P_P und P_R eingestellt, die notwendig ist, um die gewählte Heizrate einzuhalten und die Temperaturen der beiden Proben T_P und T_R auszugleichen.

Bei thermischer Symmetrie gilt $P_P = P_R$. Gibt die untersuchte Probe aufgrund einer Reaktion oder Umwandlung einen Wärmestrom frei, so nimmt der Regler die elektrische Leistung P_P automatisch um den Betrag Φ_r zurück. So werden die Temperaturen von Probe und Vergleichsprobe immer gleich gehalten. Diese Änderung von P_P entspricht dem zu messenden Reaktionswärmestrom. Es wird nicht die

Änderung von P_P gemessen, sondern die Differenz $P_P - P_R$. Somit wird die "Grundlast" der Heizleistung unterdrückt, die zum Aufheizen von Probe, Vergleichsprobe, Halterungen und Zuführungen benötigt wird. Die Heizleistungsdifferenz ΔP wird als elektrische Spannung angezeigt. Sie ist das Messsignal und kann analog oder digital aufgezeichnet werden.

Das Messprinzip wird durch zwei Regelkreise apparativ realisiert. Der erste Kreis (Mittelwertregler) sorgt dafür, dass die mittlere Temperatur von Probe und Vergleichsprobe dem gewählten Programm entspricht. Dabei wird beiden Proben dieselbe Leistung zugeführt. Der zweite Regelkreis gleicht auftretende Unsymmetrien aus. Die Differenzleistungen, die der zweite Regelkreis steuert, sind viel kleiner als die Basisheizleistung, die mit zunehmender Temperaturdifferenz zwischen Messsystem und isoperiboler Umgebung stark anwachsen muss (Strahlung).

Der Wärmetransport zwischen den Messsystemen und der Umgebung soll nur von der Temperaturdifferenz abhängen, um den Einfluss anderer Zustandsgrößen, die sich mit dem Wechsel der Probensubstanz ändern können, auszuschliessen. Beide Regelkreise arbeiten alternierend mit einer hohen Umschaltfrequenz. Bei der thermischen Trägheit der Messsysteme wirkt dies wie eine kontinuierliche Heizung. Die Leistungsbilanz für das Probenmesssystem lautet:

$$P_{MP} = C_{MP} \frac{dT_{MP}}{dt} + P_P + R_{MPU}^{-1}(T_{MP} - T_U), \quad (3.2)$$

mit P_{MP} - dem Probenmesssystem zugeführte Heizleistung; C_{MP} - Wärmekapazität des Probenmesssystems ohne Probe; $\frac{dT_{MP}}{dt}$ - Heizrate β_H ; P_P - Wärmestrom, der aus dem Messsystem in die Probe fließt; R_{MPU} - pauschaler "Wärmewiderstand" zwischen Probenmesssystem und Umgebung; T_{MP} - Temperatur des Probenmesssystems (Messfühler); T_U - Temperatur der Umgebung (wird als konstant angenommen).

Die allgemeine Funktion $f(T_{MP}, T_U)$, die den Wärmestrom zwischen dem Messsystem und der Umgebung beschreibt, wurde hier für Wärmeleitung mit $R_{MPU} = konst$ in Näherung als $(T_{MP} - T_U)$ angesetzt. Bei Konvektion oder Strahlung ist der Wärmestrom höherer Potenzen der Temperaturen proportional. In diesen Fällen ist der Wärmewiderstand temperaturabhängig. Es gilt für den Strahlungswärmestrom:

$$\Phi_S = B(T_{MP}^4 - T_U^4) \approx 8B\left(\frac{T_{MP} + T_U}{2}\right)^3(T_{MP} - T_U). \quad (3.3)$$

Der gesamte Ausdruck $8B\left(\frac{T_{MP} + T_U}{2}\right)^3$ kann wiederum als reziproker Wärmewiderstand interpretiert werden. Es kann für Wärmeleitung und Strahlung mit einem pauschalen Wärmewiderstand R_{MPU} gearbeitet werden, der von T_{MP} und T_U abhängt. Dann ist:

$$P_{MP} = C_{MP}\beta_H + P_P + R_{MPU}^{-1}(T_{MP}, T_U)(T_{MP} - T_U). \quad (3.4)$$

Analog gilt für das Vergleichsprobenmesssystem:

$$P_{MR} = C_{MR}\beta_H + P_R + R_{MRU}^{-1}(T_{MR}, T_U)(T_{MR} - T_U). \quad (3.5)$$

Für die Heizleistungsdifferenz beider Messsysteme (die als elektrische Spannung gemessen wird) gilt mit $T_{MP} = T_{MR} = T$:

$$\Delta P = P_{MP} - P_{MR} \quad (3.6)$$

$$\Delta P = (C_{MP} - C_{MR})\beta_H + (P_P - P_R) + (R_{MPU}^{-1}(T, T_U) - R_{MRU}^{-1}(T, T_U))(T - T_U) \quad (3.7)$$

Sind die Wärmeströme in die Probe und in die Vergleichsprobe Null oder gleich groß, so ergibt sich ein Messsignal ΔP , das sich aus 2 Beiträgen zusammensetzt: erstens ein Beitrag, der aus dem Unterschied der Wärmekapazitäten der leeren Messsysteme resultiert und mit der Heizrate zunimmt; zweitens ein mit der Mess-temperatur zunehmender Beitrag, der vom Unterschied der Wärmewiderstände R_{MPU} und R_{MRU} abhängig ist. Dabei sind die Wärmewiderstände temperaturabhängig. Beide Beiträge können elektronisch kompensiert werden, so dass eine temperaturunabhängige Nulllinie $\Delta P = 0$ aufgezeichnet wird. Voraussetzung ist, dass die Geräteeigenschaften von reproduzierbaren Betriebsparametern abhängen. Für die folgende Betrachtung liegt eine ideal symmetrische Konstruktion mit $C_{MP}(T) = C_{MR}(T)$ und $R_{MPU}(T) = R_{MRU}(T)$ oder eine elektronische Unterdrückung der Grundlinie vor. Dann ist das Messsignal:

$$\Delta P = P_P - P_R. \quad (3.8)$$

Der Wärmestrom in der Probe ist im Falle einer Reaktion insgesamt:

$$P_P = C_P \frac{dT}{dt} + \Phi_r, \quad (3.9)$$

wobei C_P die Wärmekapazität der Probe und Φ_r der Reaktionswärmestrom (negativ bei exothermer Reaktion) ist. Für die inerte Vergleichsprobe gilt:

$$P_R = C_R \frac{dT}{dt} = C_R \beta_H \quad (3.10)$$

mit C_R als Wärmekapazität der Vergleichsprobe. Damit wird:

$$\Delta P = P_P - P_R = C_P \frac{dT_P}{dt} + \Phi_r - C_R \beta_H \quad (3.11)$$

Da während einer Reaktion $\frac{dT_P}{dt} \neq \beta$ ist, muss diese Unbekannte eliminiert werden. Dazu wird berücksichtigt, dass die Differenzleistung ΔP als Wärmestrom vom Heizelement des Probenmesssystems zum Temperaturfühler (Temperatur T_{MP}) und von dort über einen Wärmewiderstand R_{MP} zur Probe fließt:

$$\Delta P = \frac{T_{MP} - T_P}{R_{MP}}. \quad (3.12)$$

Wird diese Beziehung nach der Zeit abgeleitet, ist die Elimination von $\frac{dT_P}{dt}$ erlaubt. Mit der Näherung $\frac{dT_{MP}}{dt} = \beta_H$ ergibt sich:

$$\Delta P = \Phi_r + (C_P - C_R)\beta_H - C_P R_{MR} \frac{d\Delta P}{dt}. \quad (3.13)$$

Das ist die Grundgleichung des idealen leistungskompensierenden Differenzkalorimeters. Das Messsignal ΔP setzt sich aus drei Teilen zusammen. Erstens aus dem Reaktionswärmestrom Φ_r , zweitens einem Beitrag, der von der Differenz der Wärmekapazitäten von Probe und Vergleichsprobe abhängt und drittens einem Beitrag, der von der Zeitkonstanten $\tau = R_{MP}C_P$ und der Steigung der Messkurve $\frac{d\Delta P}{dt}$ abhängt. Der dritte Beitrag berücksichtigt die zeitliche Verzögerung zwischen dem Reaktionswärmestrom und der Leistungsänderung im Heizelement. Bei leistungskompensierenden Differenzkalorimetern, die adiabatisch betrieben werden, hat der Unterschied der Wärmewiderstände keine Bedeutung mehr. Aus der Grundgleichung folgt, dass bei positivem Wärmestrom (endotherme Reaktion) die Änderung des Messsignals ΔP positiv ist.

Bestimmung der Wärmekapazität der Probe

Die Wärmekapazität der Probe geht aus der Messkurve hervor. Aus der Messung von Enthalpiedifferenzen lässt sich die mittlere spezifische Wärmekapazität der Probe bestimmen [82]. Ein Messsystem enthält in einem Tiegel die Probe, das andere einen gleichartigen leeren Tiegel oder eine Vergleichsprobe. Von der Messtemperatur T_0 aus wird die Programmtemperatur um ΔT erhöht. Der Regler heizt die Messsysteme auf die neue Temperatur $T_0 + \Delta T$ auf. Die Peakfläche, der sich dabei ergebenen Messkurve, entspricht der der Probe zugeführten Wärme $\Delta q = C_P \Delta T$. Dabei ist C_P die mittlere Wärmekapazität der Probe zwischen den Temperaturen T_0 und $T_0 + \Delta T$. Nach Erreichen des neuen Gleichgewichtszustands bei $T = T_0 + \Delta T$ wird die Solltemperatur stufenweise erhöht.

Wird eine Vergleichsprobe bekannter Wärmekapazität verwendet, so lassen sich Differenzmessungen vornehmen. So kann entweder mit dem geschilderten stufenweisen Aufheizverfahren die mittlere Wärmekapazität in einem kleinen Temperaturintervall ΔT bestimmt werden oder mit kontinuierlichem Aufheizbetrieb wird die Wärmekapazität als Funktion der Temperatur aufgenommen. Das zweite Verfahren wird im folgenden beschrieben.

Wenn keine Probenreaktion auftritt, ist:

$$\Delta P = (C_P - C_R)\beta_H + (C_{MP} - C_{MR})\beta_H. \quad (3.14)$$

Es wird zunächst die Grundlinie ΔP_0 ohne Probe gemessen. Sie spiegelt die Unsymmetrie der Wärmekapazitäten beider Messsysteme wieder. Die zweite Messung wird mit Probe durchgeführt. Das zweite Messsystem bleibt entweder leer oder enthält

eine Vergleichsprobe bekannter Wärmekapazität. Daraus ergibt sich:

$$C_P = \frac{\Delta P - \Delta P_0}{\beta_H} \quad \text{bzw.} \quad C_P = C_R + \frac{\Delta P - \Delta P_0}{\beta_H}. \quad (3.15)$$

Durch Integration der gemessenen $C_P(T)$ - Funktion werden Enthalpiedifferenzen aus Flächenmessungen bestimmt:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) dT. \quad (3.16)$$

Das Messverfahren für C_P lässt sich mehrfach variieren:

- a) Die erste Messung mit Vergleichsprobe, die zweite mit Probe und Vergleichsprobe. Es ist:

$$C_P = \frac{\Delta P - \Delta P_0 R}{\beta_H}. \quad (3.17)$$

- b) Erste Messung ohne Probe, zweite Messung mit Probe im Probenmesssystem, dritte Messung mit Vergleichsprobe im Probenmesssystem und jeweils leerem Vergleichsprobenmesssystem. Dann gilt:

$$\frac{C_P}{C_R} = \frac{\Delta P - \Delta P_0}{\Delta P_R - \Delta P_0}. \quad (3.18)$$

Die Messung von C_P erfolgt hier über die Messung des Verhältnisses zweier Messsignale. Unsicherheiten unter 0,5% werden als erreichbar angegeben. Eine Verringerung der Messunsicherheit durch eine bessere Festlegung der Basislinie ist möglich, wenn bei jeder Messung mit niedriger Heizrate kleine Temperaturintervalle nacheinander durchfahren werden. Nach jedem durchlaufenen Intervall wird die Rückkehr des Messsignals zur Basislinie abgewartet.

- c) Durch Verwendung zweier Vergleichsproben lässt sich die Messgenauigkeit erhöhen. Die Vergleichsproben und die Probe sollen in etwa die gleiche Wärmekapazität haben. Dann ist bei jeder der beiden Differenzmessungen das Messsignal klein, so dass es mit hoher Empfindlichkeit registriert werden kann. Es gilt dann:

$$\Delta P_1 = (C_{R1} - C_{R2})\beta_H - \Delta P_0 \quad (3.19)$$

$$\Delta P_2 = (C_P - C_{R2})\beta_H - \Delta P_0 \quad (3.20)$$

daraus folgt:

$$C_P = C_{R1} - \frac{\Delta P_1 - \Delta P_2}{\beta_H}. \quad (3.21)$$

3.2 Temperaturmodulierte DSC (TMDSC)

Eine Erweiterung der DSC ist die Temperaturmodulierte DSC (TMDSC). Die ersten TMDSC-Experimente wurden von Gobrecht und Mitarbeitern im Jahre 1971 durchgeführt [83]. Die verbreitete Anwendung dieser Methode gelang nach 1993, als Reading und TA Instruments die Kombination aus linearer Aufheizung und periodischer Temperaturstörung anboten [84]. Durch die TMDSC wurde das Trennen von sich überlagernden Effekten möglich [73, 85–87]. So kann diese Methode auch bei schlecht definierbaren (schlecht sichtbaren) Glasübergängen angewendet werden. Ein Ausblick auf die fortschrittliche Einführung der TMDSC gegenüber der konventionellen DSC ist [68] zu entnehmen.

Es geht hierbei nicht um eine neue Geräteausführung, sondern um eine Messroutine, die das Trennen von reversibel und irreversibel verlaufenden Prozessen in der Probe ermöglicht und dadurch wichtige Informationen bei der thermodynamischen Charakterisierung des Materials liefert. Die Einführung der TMDSC mit dem Ziel, die wahre Wärmekapazität der Probe zu bestimmen, wirft eine Reihe von Fragestellungen bei der Interpretation der Messsignale und der Kalibrierung der Geräte auf [88–95]. Dieses Messverfahren ist daher noch nicht normiert. Wegen der sehr begrenzten Möglichkeit mit dem am Institut vorhandenen Gerät TMDSC-Messungen durchzuführen, wurde die konventionelle DSC-Methode bevorzugt.

Dem linearen Temperaturprogramm einer Standard DSC Messung wird bei der TMDSC eine periodische Temperaturänderung hinzugefügt. Das erlaubt das Trennen beider Aspekte des Glasübergangs (siehe Kapitel 2.2). Der thermische Glasübergang ergibt sich als Antwort auf die lineare Temperaturstörung. Der dynamische Glasübergang ist eine Reaktion auf die Temperaturmodulation. Durch Fourier-Analyse wird aus dem gemessenen periodischen Differenzwärmestrom die Amplitude des Wärmestroms der betrachteten Frequenz errechnet [96]. Diese frequenzselektive Auswertung des Messsignals verbessert das Verhältnis zwischen Messsignal und Rauschen. Die Messung kann als nahezu unabhängig von der Stabilität der Basislinie betrachtet werden [26]. Für die Interpretation der Messdaten eines TMDSC-Experiments sind aus der Literatur unterschiedliche Auswerteroutinen bekannt wie die Separation der Daten in reversierende und nicht reversierende Komponenten [97] oder die Bestimmung der komplexen Wärmekapazität [26, 98, 99]. Nachfolgend werden die TMDSC-Messmethode und die in dieser Arbeit verwendeten Auswerteroutinen der experimentell gewonnenen Ergebnisse beschrieben.

Messgrößen eines Temperaturmodulierten DSC-Experiments

Bei der Beschreibung der Messgrößen eines TMDSC-Experiments stehen die Mess- und Auswertungsmöglichkeiten im Vordergrund. Diese sind ein Teil der Pyris Software der Firma Perkin Elmer. Wie bereits erwähnt ermöglicht eine TMDSC-Messung

die Bestimmung der Frequenzabhängigkeit der Wärmekapazität, indem das lineare Temperaturprogramm eines Standard DSC-Experimentes durch eine periodische Temperaturänderung überlagert wird. In der Pyris Software ist die Durchführung einer TMDSC-Messung in einem StepScan-Modus oder im StepIso-Modus vorprogrammierbar. Messungen im StepScan-Modus verlaufen nach dem StepScan-DSC-Prinzip der Firma Perkin Elmer, das vereinfacht folgendermaßen dargestellt werden darf:

$$HF = c_p \frac{dT}{dt} + f(T, t). \quad (3.22)$$

In Analogie zu den zahlreichen Bezeichnungen dieser Messtechnik existieren für die erlangten Messgrößen eine Vielzahl von Namen. Diese sind anhand [26] im Folgenden zusammengefasst und erläutert:

- # **Totaler Wärmestrom** HF_{total} (E: total heat flow rate) bzw. **totale Wärmekapazität** $C_{p\ total}$, (E: total heat capacity): Der totale Wärmestrom entspricht dem über eine Periode der Modulation gemittelten Wärmestrom. Die totale Wärmekapazität ist die daraus wie beim DSC berechnete Wärmekapazität. Beide Größen sind im Allgemeinen heiz- bzw. kühlratenabhängig.

- # **Betrag der komplexen Wärmekapazität** $|C_p^*|$, **komplexe Wärmekapazität** C_p^* , **dynamische Wärmekapazität** $C_{p\ dyn}$, (E: reversing heat capacity $C_{p\ reversing}$): Diese Größe ist als Quotient der Amplitude des periodischen Teils des Wärmestroms und der Amplitude der periodischen Heizrate zu bestimmen. Im Allgemeinen hängt sie von der Modulationsfrequenz ab. Durch Multiplikation von $|C_p^*|$ mit der unterliegenden Heizrate kann der **reversierende Wärmestrom** $HF_{reversing}$, (E: reversing heat flow) berechnet werden. Diese formale Vergleichbarkeit mit HF_{total} erlaubt durch die Differenz zwischen HF_{total} und $HF_{reversing}$ die Berechnung des **nicht reversierenden Wärmestroms** $HF_{non\ reversing}$, (E: non-reversing heat flow). Der Begriff "reversing" darf nicht mit dem thermodynamischen Begriff "reversibel" verwechselt werden. Er wird als "reversierend" übersetzt und beschreibt die Umkehrbarkeit eines Prozesses im Zeitrahmen der Modulationsperiode.

- # **Phasenwinkel** (E: phase angle): Der Phasenwinkel gibt die zeitliche Verschiebung zwischen Störung (Heizrate, Temperatur) und Antwort (Wärmestrom) wieder. Ein Phasenwinkel entsteht einerseits durch mit dem Wärmetransport verbundene Probleme und andererseits durch zeitabhängige Prozesse in der Probe selbst. Er ist immer frequenzabhängig. Durch Multiplikation des Betrages der komplexen Wärmekapazität mit dem Kosinus bzw. dem Sinus des Phasenwinkels können **Real-** (C_p') bzw. **Imaginärteil** (C_p'') der komplexen Wärmekapazität bestimmt werden. Wenn der Phasenwinkel sehr klein ist, z.B. am Glasübergang, entspricht C_p' etwa $|C_p^*|$.

In Abb. 3.4 ist ein Auszug einer TMDSC-Messung zur Veranschaulichung des Temperaturprogramms eines solchen Experiments im StepScan-Modus der Pyris Software dargestellt. Der Unterschied zwischen Programm- und Proben temperatur ist in diesem Fall gut zu erkennen.

Zur vereinfachten Erklärung wird bei der folgenden Betrachtung die Temperaturänderungsrate β_0 durch die Heizrate β_H ersetzt. Das Temperaturprogramm eines TMDSC-Experiments lässt sich beschreiben durch:

$$T(t) = T_0 + \beta_H t + A_T \sin \omega t. \quad (3.23)$$

T_0 ist die Starttemperatur, ω die Frequenz und A_T die Temperaturamplitude des modulierten Signals. Die Amplitude muss so gewählt werden, dass sie ausreichend klein ist und die Grundvoraussetzungen der linearen Antwort beibehalten werden. Die Heizrate $\beta_H(t)$ kann analog zur Temperaturänderung $T(t)$ dargestellt werden als :

$$\beta_H(t) = \beta_H + \omega A_T \cos \omega t. \quad (3.24)$$

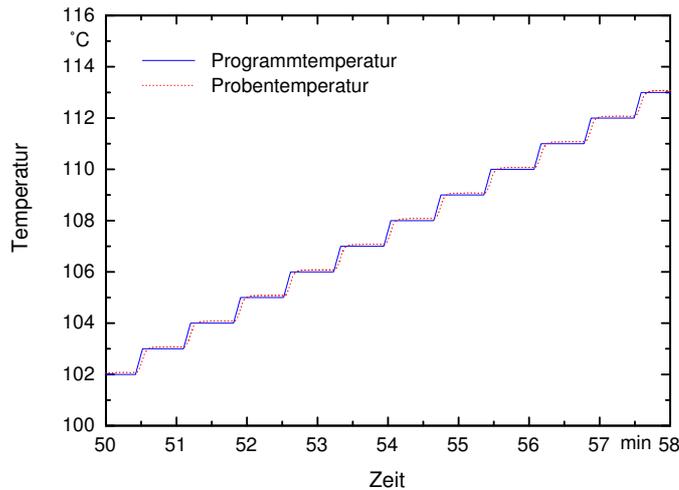


Abbildung 3.4: Temperaturprogramm eines TMDSC-Experiments

β_H ist eine nicht oszillierende Komponente der Heizrate und $\omega A_T \cos \omega t$ eine oszillierende, periodische Komponente der Heizrate $\beta_H(t)$. Der gemessene Wärmestrom HF kann analog in eine nicht oszillierende Komponente HF_{total} (Antwort auf die Heizrate β_H) und eine oszillierende, periodische Komponente $HF_{moduliert}$ (Antwort auf die Temperaturmodulation der Frequenz ω) unterteilt werden [26, 98, 99]:

$$HF = HF_{total} + HF_{moduliert}. \quad (3.25)$$

Abb. 3.5 zeigt einen Auszug des gemessenen Wärmestroms. Die periodische Komponente des Wärmestroms $HF_{moduliert}$ kann nach zwei Auswerterroutinen bestimmt werden: durch die Auswertung des gemessenen Gesamtwärmestroms HF oder durch die getrennte Auswertung der Komponenten HF_{total} und $HF_{moduliert}$. Die zweite Auswerterroutine ist von Schawe [26, 98, 99] aus den Überlegungen der Superposition der Komponenten entwickelt worden.

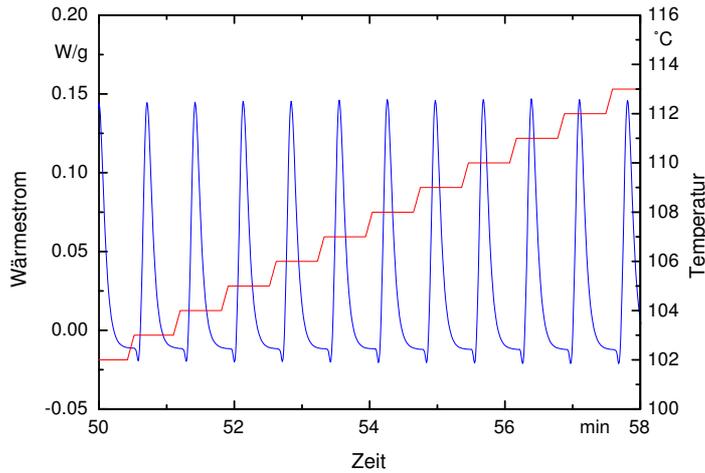


Abbildung 3.5: Temperaturprogramm eines TMDSC-Experiments

Die experimentell gewonnenen Ergebnisse der oben gezeigten Messung sind in Form der Temperaturänderung des Wärmestroms bzw. der totalen Wärmekapazität einer PBT-Probe in Abb. 3.6 dargestellt. Der gemessene totale Wärmestrom HF_{total} entspricht dem Wärmestrom eines Standard DSC-Experiments mit der Heizrate β_H . Er kann aus dem gemessenen Differenzwärmestrom HF gemittelt über eine Modulationsperiode errechnet werden:

$$HF_{total} = \int_{\frac{t-t_p}{2}}^{\frac{t+t_p}{2}} HF(t) dt. \quad (3.26)$$

Die totale Wärmekapazität $C_{p \text{ total}}$ kann dargestellt werden als:

$$C_{p \text{ total}} = \frac{\langle HF \rangle}{\beta_0} = \frac{HF_{total}}{\beta_0}. \quad (3.27)$$

$C_{p \text{ total}}$ ist in guter Näherung mit der Wärmekapazität, die in einem Standard DSC-Experiment mit gleicher Kühl- bzw. Heizrate β_0 gemessen wird, gleichzusetzen. $HF_{moduliert}$ entspricht der Differenz zwischen dem gemessenen Wärmestrom

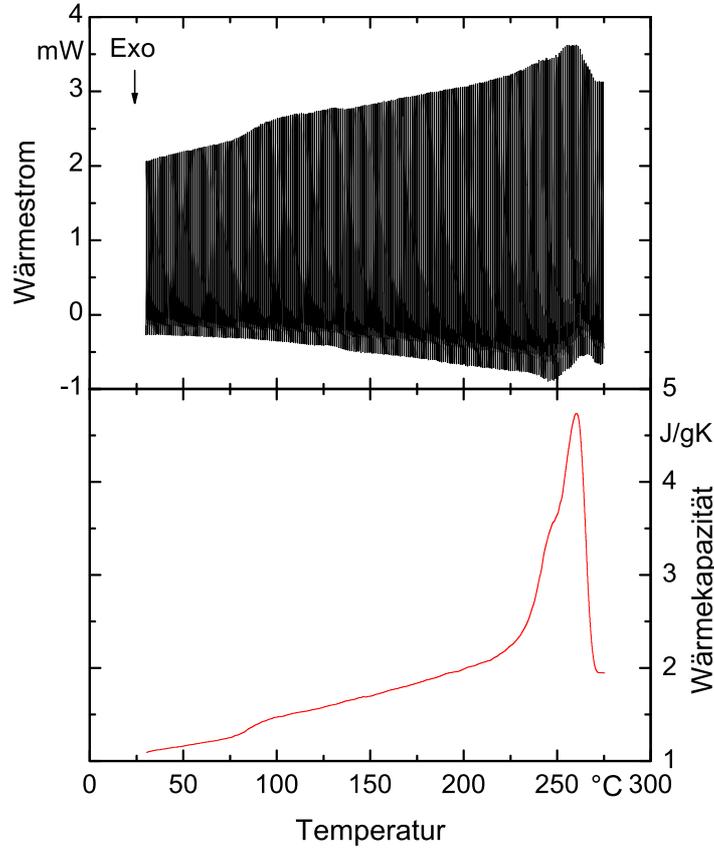


Abbildung 3.6: Ergebnisse einer TMDSC-Messung, vorprogrammiert im StepScan-Modus

HF und HF_{total} . Die komplexe Wärmestromamplitude $A_{HF}^*(\omega)$ ist durch Fourier-Transformation des Wärmestroms $HF_{moduliert}$ zu bestimmen. Gleichermäßen ergibt sich die komplexe Heizratenamplitude $A_{\beta_H}^*(\omega)$ durch Auswertung der Heizrate β_H . Bei bekannten $A_{HF}^*(\omega)$ und $A_{\beta_H}^*(\omega)$ kann die komplexe Wärmekapazität $C_p^*(\omega)$ berechnet werden nach:

$$C_p^*(\omega) = \frac{A_{HF}^*(\omega)}{A_q^*(\omega)} = \frac{A_{HF}^*(\omega)}{-i\omega A_T^*(\omega)}. \quad (3.28)$$

Für den Betrag der komplexen Wärmekapazität $|C_p^*(\omega)|$ und des Phasenwinkels $\delta(\omega)$ zwischen Wärmestrom und Heizrate gilt:

$$|C_p^*(\omega)| = \text{mod} \left\{ \frac{A_{HF}^*(\omega)}{A_q^*(\omega)} \right\} = \text{mod} \left\{ \frac{A_{HF}^*(\omega)}{-i\omega A_T^*(\omega)} \right\}, \quad (3.29)$$

$$\delta(\omega) = \arg \left\{ \frac{A_{HF}^*(\omega)}{A_q^*(\omega)} \right\} = \arg \left\{ \frac{A_{HF}^*(\omega)}{-i\omega A_T^*(\omega)} \right\}. \quad (3.30)$$

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Auswertung der TMDSC-Experimente nach der Auswerterroutine von Schawe [98, 99] vollbracht. Die TMDSC-Experimente wurden vorwiegend im Glasübergangsbereich durchgeführt. Das von Weyer [26] entwickelte Auswertungsprogramm, das einen Abzug der Leermessung vom periodischen Wärmestrom vorsieht, wurde hier aufgegriffen. Nach dieser Methode werden die Amplitude des Wärmestroms und die der Heizrate bestimmt. Anschließend können aus diesen Daten der Betrag der komplexen Wärmekapazität und der Phasenwinkel zwischen Wärmestrom und Heizrate bzw. der Real- und Imaginärteil der komplexen Wärmekapazität errechnet werden.

Im Folgenden wird die Auswertung der Messgrößen im Glasübergangsbereich erläutert. In dieser Arbeit werden nur einige wenige TMDSC-Messungen diskutiert, so dass auf eine ausführliche Beschreibung der Hintergründe verzichtet wurde. Näheres zur Messungsdurchführung und Gerätekalibrierung ist [26, 92] zu entnehmen.

Die TMDSC-Experimente geben die Antwort der Probe auf zwei unabhängige Störungen wieder. Die Antwort auf die Temperaturänderung ist $C_{p \text{ total}}$. Sie ist kühl- bzw. heizratenabhängig. Die Antwort auf die periodische Heizratenänderung ist in C_p^* zu finden, sie ist frequenzabhängig. Messungen im Glasübergangsbereich veranschaulichen diese deutlichen Unterschiede [49, 56, 100]. Der Imaginärteil der komplexen Wärmekapazität C_p'' wird im Glasübergangsbereich durch einen Peak dargestellt. Die für den Glasübergang charakteristische Stufe ist bei der totalen Wärmekapazität $C_{p \text{ total}}$ und dem Realteil der komplexen Wärmekapazität C_p' zu finden. Beide Stufen sind auf der Temperaturskala versetzt. Das wird durch die unterschiedlichen Zeitskalen der zugehörigen Störungen hervorgerufen. Beim thermischen Glasübergang bestimmt die Kühl- bzw. die Heizrate β_0 und beim dynamischen Glasübergang die Modulationsperiode der Temperaturstörung t_p ($t_p = 2\pi\omega^{-1}$) die Lage des Glasübergangs. Der für dieses Phänomen charakteristische Einfriervorgang wird durch $C_{p \text{ total}}(T)$ wiedergegeben und hängt von der Temperaturänderungsrate ab $T_g(\beta_0)$. Der durch die komplexe Wärmekapazität beschriebene dynamische Glasübergang hängt von der Frequenz $T_g(\omega)$ ab.

Die konventionelle Heizrate β_H hängt von der ihr zugeordneten Frequenz im Glasübergangsbereich ω nach der Fluktuationstheorie von Donth [3] ab [2, 26, 101]:

$$\omega = 2\pi f = \frac{\beta_H}{a\delta T}. \quad (3.31)$$

Die mittlere Temperaturfluktuation wird maßgeblich durch die Konstante a und δT charakterisiert. Gleichung (3.31) vereinigt die Zeitskalen vom dynamischen Glasübergang (α -Prozess) und dem thermischen Glasübergang (Einfrierprozess). Somit ist δT direkt aus der Dispersionszone des dynamischen Glasübergangs und der Breite ΔT des Einfriervorgangs zu errechnen [27, 56]. In der Arbeitsgruppe von Schick

und Mitarbeitern [26, 27, 56] ist für eine Reihe von Stoffen a mit 6 ± 3 bestimmt worden. In anderen Literaturquellen wie in Publikationen von Hutchinson und Mitarbeitern [46, 102] weichen diese Werte ab.

Die so genannte "fiktive" Temperatur T_f kann als thermische Glastemperatur der TMDSC- bzw. Standard DSC-Messungen betrachtet werden [34, 103, 104]. Über die Regel der Flächengleichheit [103, 104] ist T_f berechenbar. Dabei ist die Wahl der oberen und unteren Temperaturgrenze so zu treffen, dass die Tangenten ober- bzw. unterhalb des Übergangsintervalls die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität in der Flüssigkeit $C_{pl}(T)$ und im Glaszustand $C_{pg}(T)$ ausreichend genau wiedergeben. Folgende Abhängigkeit ist zu gewährleisten [26]:

$$\int_{T_g}^{T \gg T_g} (C_{pl} - C_{pg}) dT = \int_{T \ll T_g}^{T \gg T_g} (C_p - C_{pg}) dT, \quad T_f = T_g. \quad (3.32)$$

Der gebildete Mittelwert aus den fiktiven Temperaturen der Kühl- und Heizmessung ergibt die heizratenabhängige Glastemperatur. Das gilt bei betragsmäßig gleich großer Temperaturverschiebung beim Kühlen und Heizen [81]. Die Kalibrierung der angewendeten Kalorimeter ist auf eine zu 0 K/min extrapolierte Heiz- bzw. Kühlrate durchzuführen. Im Gleichgewicht kann der Verlauf des Imaginärteils, des Phasenwinkels der komplexen Wärmekapazität und die Ableitung $d|c_p^*|/dT$ in guter Näherung durch eine Gauss-Kurve wiedergegeben werden:

$$c_p''(T) = \frac{A}{2\delta T \sqrt{\pi/2}} \exp \left\{ -2 \left(\frac{T - T_\alpha}{2\delta T} \right)^2 \right\}. \quad (3.33)$$

A entspricht der Fläche unter der Gauss-Kurve und T_α die zum Maximalwert der Gauss-Kurve gehörige Temperatur (T_α und $T_g(\omega)$ sind identisch). δT ist gleich der halben Dispersionsbreite der Gauss-Kurve bei 60 % des Maximalwertes [2]. Als dynamische Glastemperatur kann in Analogie zu den Auswerterroutinen anderer dynamischer Messverfahren die Temperaturlage des Peakmaximums von c_p'' bzw. δ_s angenommen werden [26].

Das gleichzeitige Erfassen bei den TMDSC-Messungen des thermischen und dynamischen Glasübergangs erfordert eine gute Kenntnis der Einflussfaktoren auf die Messung. Der dynamische Glasübergang kann bei partiellen Einfrierungen in Folge von hohen Kühlraten beeinflusst werden. Eine genaue Bestimmung der dynamischen Glastemperatur ist nur dann möglich, wenn die Gaussionpassung in einem Temperaturbereich erfolgt, der nicht durch das partielle Einfrieren der Probe beeinträchtigt wird. Als Alternative kann bei der $T_g(\omega)$ -Bestimmung die Halbstufenregel angewendet werden. In diesem Fall ist $T_g(\omega)$ durch die halbe Stufenhöhe des Betrages bzw. des Realteils der komplexen Wärmekapazität vorgegeben (siehe Kapitel 2.2.1). Diese Methode ist von Vorteil, wenn das Rauschen kleine Absolutwerte des Imaginärteils bzw. des Phasenwinkels überdeckt. Ein Nachteil der Halbstufenregel birgt die Tatsache, dass das Anlegen der Tangenten der Wärmekapazitäten in der Flüssigkeit C_{pl} bzw. im Glaszustand C_{pg} vom Anwender abhängt.

3.3 Kombinierte DSC-TG-Analyse

Um Fragestellungen bezüglich Einflussfaktoren bei der Probenvorbereitung für die DSC-Experimente zu beantworten wurde die Thermogravimetrie (TG) angewendet. Als eine der Methoden, die zur Thermischen Analyse gehören, lässt sich die TG mit DSC durch simultane Thermowaagen technisch kombinieren.

Abb. 3.7 enthält eine schematische Darstellung des benutzten Gerätes STA 449 Jupiter der Firma NETZSCH und Abb. 3.8 zeigt eine Darstellung des benutzten Satzes zur Wärmekapazitätsmessungen für diesen Gerätetyp.

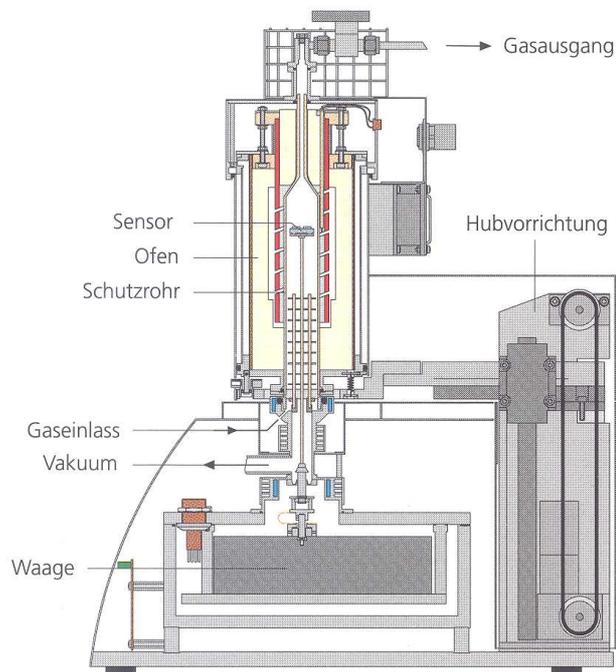


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des STA 449 Jupiter der Firma NETZSCH [?]

Messgrößen eines kombinierten TG-DSC-Experiments

Bei der Thermogravimetrie wird auf die Probe ein Temperaturzeitprogramm aufgeprägt und aufgenommen, welche Massenänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit in der Probe auftreten. Wichtige Normen für dieses Messverfahren sind DIN EN ISO 11358 [22] und DIN 51006 [77]. Ursachen für Massenänderungen können z.B. Verdampfung, Zersetzung, chemische Reaktionen, magnetische oder elektrische Umwandlungen sein. Durch das kombinierte Messverfahren und die aufgenommene Wärmestromänderung während des Aufheizens lässt sich die festgestellte Massenänderung leichter zuordnen.

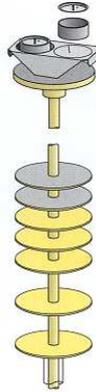


Abbildung 3.8: Satz zur Wärmekapazitätsmessungen STA 449 Jupiter der Firma NETZSCH [?]

Wegen der untergeordneten Rolle der TG im experimentellen Teil dieser Arbeit wird auf eine ausführliche Beschreibung dieser Methode verzichtet. Nähere Informationen über mögliche Fehlerquellen, Probenvorbereitung und Messungsdurchführung können [29] entnommen werden.

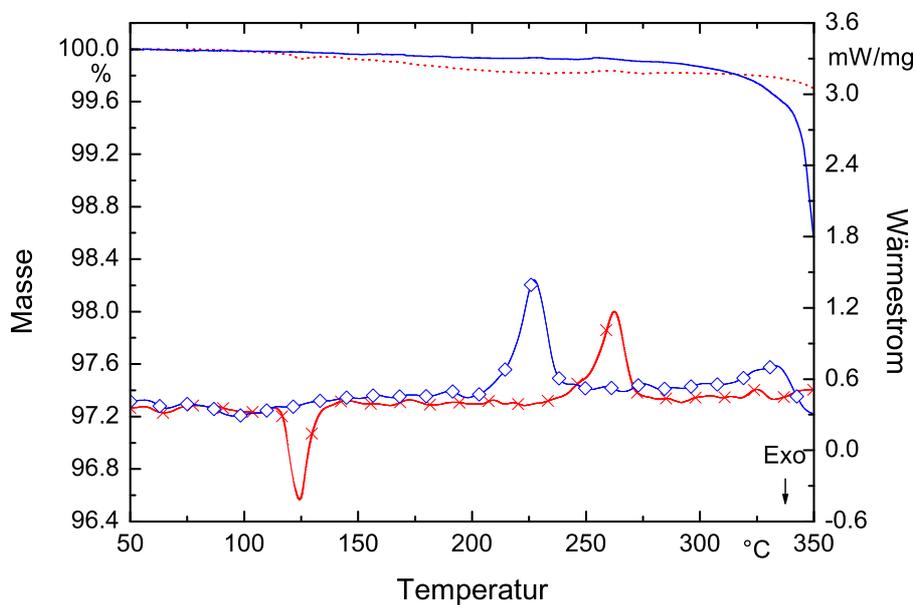


Abbildung 3.9: Kombiniertes TG-DSC Signal beim Aufheizen einer PET- und einer PBT-Probe in Granulatform ohne Vorbehandlung

In Abb. 3.9 ist das erste Aufheizen zweier Proben teilkristalliner Polymere darge-

stellt. Die Proben aus PET und PBT sind ohne Vorbehandlung in Granulatform bis 350 °C erwärmt worden. Über 300 °C ist eine Zersetzung der PBT-Probe zu beobachten während die PET-Probe erst bei 330 °C erste Zersetzungsmerkmale andeutet. Die Massenverluste bei niedrigeren Temperaturen sind auf das Ausdampfen von eingeschlossenem Wasser zurückzuführen. Es ist festzustellen, dass das vorliegende DSC-Signal aufgrund der höheren Empfindlichkeit des Gerätes ein stärkeres Rauschen aufweist, als das Signal eines konventionellen DSC-Gerätes. Per Definition beinhaltet die Thermogravimetrie die Messung der Änderung der Probenmasse während des Aufheizens in einem geeigneten Heizsystem unter definierter Atmosphäre [105]. Die Massenabnahme M_L in % bei einer einstufigen Massenänderung kann berechnet werden nach:

$$M_L = \frac{m_s - m_f}{m_s} 100[\%]. \quad (3.34)$$

m_s ist die Masse der Probe vor dem Aufheizen und m_f die Masse der Probe nach der einstufigen Massenänderung bestimmt nach DIN EN ISO 11358 [106]. Analog wird der Massenverlust bei einer mehrstufigen Massenänderung als Summe der Massenänderungen der einzelnen Stufen errechnet.

Ziel dieser Arbeit ist, mögliche Massenänderungen im relevanten Temperaturbereich der Experimente festzustellen. In diesem Bereich finden keine stufenförmige Massenänderungen statt. Beobachtete Massenänderungen hervorgerufen z.B. durch Wasseraufnahme wurden nach Gleichung (3.34) aus der Masse der Probe vor und nach der Messung beurteilt. Weitere Messergebnisse sind im Anhang zu finden.

4 Modellvorstellungen zur Wärmekapazität teilkristalliner Polymere

Die Wärmekapazität, die durch DSC-Messungen bestimmt wird, wird auch scheinbare Wärmekapazität genannt. Sie hat die Einheit einer Wärmekapazität, ist aber eine komplexe Größe, die nicht der wahren Wärmekapazität der Probe entspricht. Die scheinbare Wärmekapazität entspricht der Auswirkung aller gleichzeitig ablaufender Prozesse reversibler und irreversibler Natur, wie z. B. Glasübergang, Kristallisation und Schmelzen. Dabei sind die schnell ablaufenden Prozesse auf molekularem und atomarem Niveau (Vibrationen, Rotationen und interne Rotationen von Atomen bzw. Molekülen im Frequenzbereich von 10^{12} bis 10^{14} Hz [11]) nicht zu vernachlässigen.

Bei der Beschreibung von Phasenübergängen wie Kristallisation und Schmelzen ist es notwendig, die Anteile dieser Prozesse in der gemessenen Wärmekapazität zu unterscheiden. Das wird möglich durch die Bestimmung der Basislinienwärmekapazität $c_{p\ b}$, der Wärmekapazität, die durch die Wärme berechnet wird, welche nur zur Erhöhung der Temperatur der Probe gebraucht wird [107]. Dabei werden der Beitrag der Schmelzenthalpie, bzw. der Kristallisationsenthalpie so wie die Enthalpieänderungen aller ablaufenden Vorgänge, die zusätzlich zu Temperaturänderungen in der Probe führen können, beim Kristallisieren und Aufschmelzen nicht berücksichtigt. Das bedeutet, dass der Kristallinitätsgrad der Probe unverändert bleibt. Die Beiträge, die nicht zur Basislinienwärmekapazität $c_{p\ b}$ gehören, summieren sich zur Exzesswärmekapazität $c_{p\ excess}$. Die gemessene Wärmekapazität c_p entspricht der Summe aus Basislinienwärmekapazität und Exzesswärmekapazität:

$$c_p(T, t) = c_{p\ b}(T, t) + c_{p\ excess}(T, t). \quad (4.1)$$

In diesem Sinne entspricht die scheinbare Wärmekapazität der totalen Wärmekapazität, beschrieben in Kapitel 3.2. Wichtige Einflussfaktoren auf die Basislinien- und Exzesswärmekapazität sind die Temperatur, das aufgeprägte Messprogramm und die thermische und mechanische Vorgeschichte der Probe. Zur Berechnung der Basislinienwärmekapazität werden zwei Modellvorstellungen (das 2-Phasen und das 3-Phasen Modell) benutzt, die im Folgenden erläutert werden. Mehr Information über die Anwendung dieser Modellvorstellungen ist [11, 55, 67, 72] zu entnehmen.

4.1 2-Phasen Modell zur Bestimmung der Basislinienwärmekapazität

Beim so genannten 2-Phasen Modell wird die Probe als nur aus amorphen und kristallinen Bereichen bestehend betrachtet. Im Temperaturbereich oberhalb der

Glasumwandlungstemperatur T_g ist die Basislinienwärmekapazität durch den Anteil und die Wärmekapazität der jeweiligen Phase zu errechnen:

$$c_{p\ b}(T, t) = \chi(T, t)c_{p\ c}(T) + (1 - \chi(T, t))c_{p\ l}(T). \quad (4.2)$$

χ entspricht dem Kristallinitätsgrad der Probe. Die Wärmekapazitäten des flüssigen $c_{p\ l}(T)$ bzw. kristallinen Materials $c_{p\ c}(T)$ können für eine Reihe von Polymeren in einem breiten Temperaturbereich der ATHAS-Datenbank [15] entnommen werden.

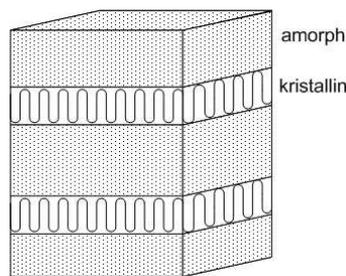


Abbildung 4.1: Die Struktur eines teilkristallinen Polymers nach dem 2-Phasen Modell

Bei der Bestimmung der Wärmekapazitäten der unterschiedlichen Phasen sind drei Temperaturbereiche zu differenzieren:

- # unterhalb der Glasumwandlungstemperatur,
- # oberhalb der Glasumwandlungstemperatur und unterhalb der Schmelztemperatur,
- # oberhalb der Schmelztemperatur.

Im Folgenden wird die Quantifizierung der Wärmekapazität in jedem dieser Bereiche erläutert. Unterhalb der Glasumwandlungstemperatur unterscheiden sich die Wärmekapazitäten des Glases (amorphen Festkörpers) und des kristallinen Polymers weniger als die vorgegebene Unsicherheit in der ATHAS-Datenbank von 5 % und können als gleich angenommen werden. Die Gültigkeit dieser Annahme wird durch Abb. 4.2 bestätigt, wo die spezifischen Wärmekapazitäten der amorphen und kristallinen Phasen einiger in dieser Arbeit untersuchten Polymere über einer normierten Temperaturachse dargestellt sind. Die spezifische Wärmekapazität des amorphen Polymers entspricht bei positiven normierten Temperaturen der Wärmekapazität der Flüssigkeit und bei negativen der des Glases. Neben den Werten für die Wärmekapazität der Schmelze und des amorphen Festkörpers können aus der ATHAS-Datenbank Werte für die Wärmekapazitäten der Kristalle entnommen werden. Schwierigkeiten kann die Bestimmung der Wärmekapazität der kristallinen Phase bereiten, weil sie aufgrund der unvollständigen Kristallisation der

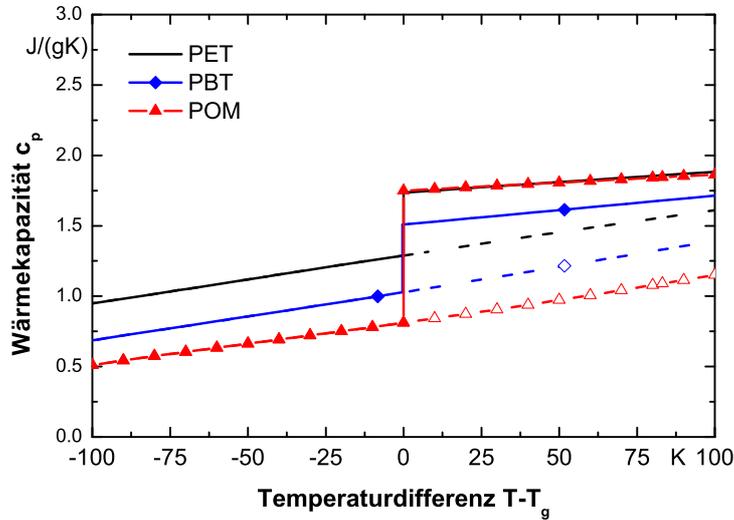


Abbildung 4.2: Spezifische Wärmekapazität für amorphe (—) und kristalline (- -) Zustände verschiedener Polymere [68]

meisten Polymere nicht messbar ist. In diesem Fall kann die unterhalb der Glasumwandlungstemperatur gemessene Wärmekapazität bis unterhalb der Schmelztemperatur extrapoliert werden. Die Bestimmung der Wärmekapazität der amorphen Phase im Bereich zwischen Schmelztemperatur und Glasübergangstemperatur, falls nicht direkt messbar, erfolgt in analoger Weise durch Extrapolation der gemessenen Wärmekapazität der Flüssigkeit nach dem vollständigen Aufschmelzen des Materials zu tieferen Temperaturen.

Die Wärmekapazitäten des flüssigen (amorphen) und des kristallinen Materials können bei Bedarf aus Messungen der Wärmekapazitäten unterhalb der Glasumwandlungstemperatur und oberhalb der Schmelztemperatur näherungsweise bestimmt werden. Dies ist von besonderem Interesse bei Polymeren, die in der ATHAS-Datenbank nicht enthalten sind. Es ist aber zu prüfen, ob in den oben erwähnten Temperaturbereichen keine Prozesse stattfinden, die nicht zur Basislinienwärmekapazität zugeordnet werden können.

Wenn für die Wärmekapazitäten $c_{p,l}(T)$ und $c_{p,c}(T)$ die ATHAS-Datenbankwerte benutzt werden, ist bei der Berechnung der Basislinienwärmekapazität die Berechnung des Kristallinitätsgrades entscheidend. In dieser Arbeit wurde der Kristallinitätsgrad anhand des Gesamtenthalpieverfahrens bestimmt (siehe Kapitel 2.3).

$$\chi(T) = \frac{h_l(T) - h(T)}{h_l(T) - h_c(T)}. \quad (4.3)$$

Die Differenz $h_l(T) - h(T)$ kann durch Integration der experimentell gewonnenen Wärmekapazitätsdifferenz zwischen Schmelze und Probe errechnet werden. Die spe-

zifischen Enthalpien der amorphen und kristallinen Referenzzustände $h_l(T)$ bzw. $h_c(T)$ können der ATHAS Datenbank entnommen werden.

4.2 3-Phasen Modell zur Bestimmung der Basislinienwärmekapazität

Kalorimetrische Untersuchungen an teilkristallinen Materialien haben gezeigt, dass die infolge des amorphen Anteils eines 2-Phasen-Modells bestimmte Glasübergangsstufe, oft höher ist als die gemessene Stufe der Wärmekapazität (siehe Abb. 4.2). Um diesen Unterschied zu erklären, wurde ein dritter Anteil eingeführt - der so genannte "starr amorpher Anteil" - der das 2-Phasen-Modell zu einem 3-Phasen-Modell erweitert [108]. Dieser Anteil hat keinen Einfluss auf die Kristallisations- bzw. Schmelzwärme und wird im Bereich des Glasübergangs nicht immobilisiert bzw. mobilisiert. Die Einführung eines starr amorphen Anteils beruht auf der Annahme, dass die Mobilität der Moleküle bzw. Molekülsegmente, die diesem amorphen Anteil angehören, eingeschränkt ist und sie somit keinen Beitrag zur Wärmekapazitätsstufe im Glasübergangsbereich liefern [11, 109]. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch Röntgenbeugungsuntersuchungen bestärkt [110]. Diese Messungen belegen, dass die ungeordnete Struktur dieses Anteils der amorphen Phase ähnelt [23, 39, 111–113]. Diese Tatsache zeigt, dass dieser Anteil beim Schmelzen während eines DSC-Experiments nicht zur Schmelzwärme beiträgt [114, 115]. In einem 3-Phasen-Lamellenstapelmodell, als Erweiterung des 2-Phasen-Lamellenstapelmodells (siehe Abb. 4.1) ist dies an den Faltenoberflächen der Kristalle gewährleistet. Die dritte Phase, die "starr amorphe Phase", verhält sich wie die eingefrorene Flüssigkeit (siehe Abb. 4.3).

An dieser Stelle muss folgende Bemerkung gemacht werden: Die übliche Bezeichnung des starr amorphen Anteils der amorphen Phase als starr amorphe Phase ist thermodynamisch gesehen nicht korrekt.

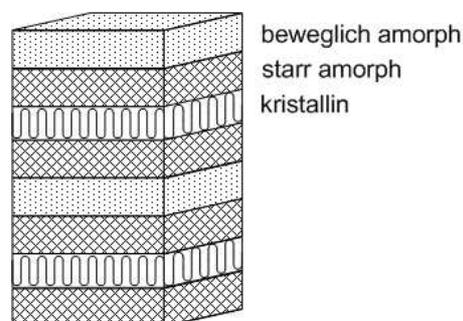


Abbildung 4.3: Die Struktur eines teilkristallinen Polymers nach dem 3-Phasen Modell

Die Wärmekapazität des starr amorphen Anteils $c_{p\ r\ a}$ (E: rigid amorphous) entspricht der Wärmekapazität des Glases $c_{p\ g}$. Es gilt also wieder die Annahme, dass die Wärmekapazitäten $c_{p\ s} = c_{p\ c} = c_{p\ r\ a} = c_{p\ g}$ unterhalb der Glasumwandlungstemperatur in guter Näherung gleich sind. Unter dieser Voraussetzung kann ein fester Anteil χ_s als Summe der kristallinen Anteile χ_c und der starr amorphen Anteile $\chi_{r\ a}$ definiert werden:

$$\chi_s = \chi_c + \chi_{r\ a}. \quad (4.4)$$

Der Anteil χ_s dieser festen Phase am Polymer ergibt sich zu:

$$\chi_s = 1 - \chi_l. \quad (4.5)$$

Der Anteil der beweglich amorphen Phase kann aus dem Verhältnis der Stufenhöhen der Wärmekapazität des teilkristallinen Δc_p und des vollständig amorphen Polymers $\Delta c_{p\ a}$ am Glasübergang errechnet werden:

$$\chi_l = \frac{\Delta c_p}{\Delta c_{p\ a}}. \quad (4.6)$$

Der starr amorphe Anteil ist aus dem experimentell bestimmten kristallinen Anteil und den beweglich amorphen Anteil nach folgender Beziehung darzustellen:

$$\chi_{r\ a} = 1 - \chi_c - \chi_l. \quad (4.7)$$

Nach einem 3-Phasen-Modell lässt sich die Basislinienwärmekapazität eines teilkristallinen Polymers aus der Wärmekapazität des flüssigen und der des festen Anteils berechnen:

$$c_{p\ b}(T, t) = \chi_s(T, t)c_{p\ s}(T) + (1 - \chi_s(T, t))c_{p\ l}(T). \quad (4.8)$$

Bei genauer Kenntnis des Verlaufs der Basislinienwärmekapazität können Schlussfolgerungen über die Exzesswärmekapazität gemacht werden. Die Funktion für die Exzesswärmekapazität lässt sich aus der gemessenen Wärmekapazität und der Basislinienwärmekapazität errechnen und hängt entscheidend von der Vorgeschichte des vermessenen Materials und den Messbedingungen ab.

In Abb. 4.4 ist die spezifische Wärmekapazität einer schnell abgekühlten Probe aus Polybutylenterephthalat (PBT) in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Die Vorteile der Verwendung eines 3-Phasen-Modells werden bei der Basislinienwärmekapazitätsbestimmung sichtbar. PBT kristallisiert schnell. Eine vorgegebene Abkühlrate von $300\ K/min$ ist nicht groß genug, um eine Probe mit einem kleineren Kristallinitätsgrad und einer besser ausgeprägten Glasübergangsstufe zu erzeugen. Die Höhe der Glasübergangsstufe deutet auf einen kleinen Anteil der beweglich amorphen Phase hin. Der zwischen den Kristallen eingeschlossene starr

amorphe Anteil wird erst bei 130 °C beweglich. Die Vorstellung, dass die Probe nur aus amorphen und kristallinen Bereichen besteht, führt in diesem Fall zu einem um 0,3 $J/(gK)$ erhöhten Wert der Basislinienwärmekapazität nach dem Glasübergang.

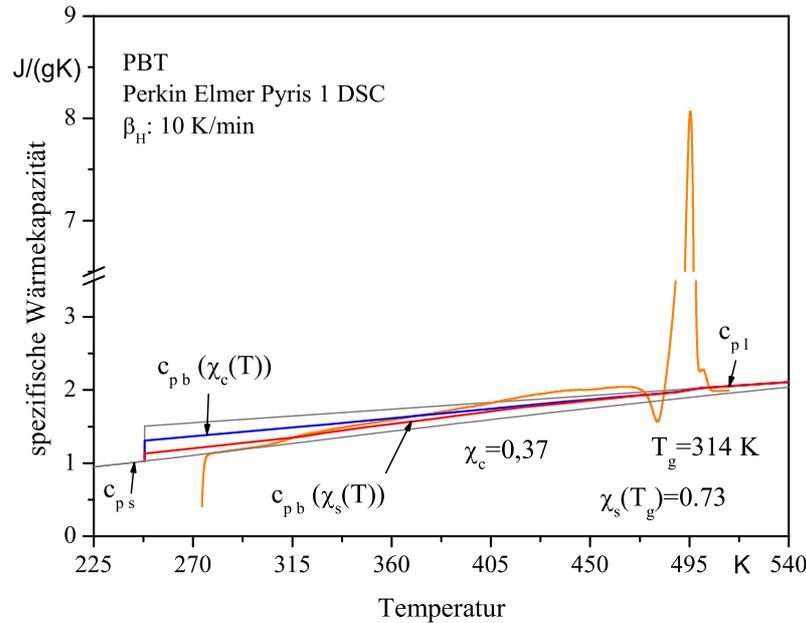


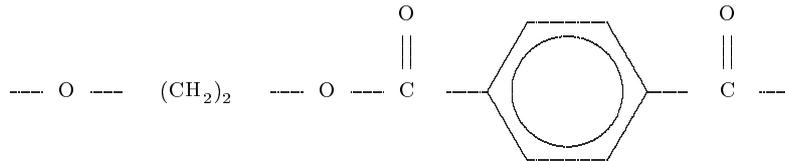
Abbildung 4.4: Darstellung der spezifischen Wärmekapazität als Funktion der Temperatur für eine PBT-Probe beim Aufheizen nach vorheriger Abkühlung mit 300 K/min

4.3 Gruppenbeitragsmethode

Nach der Gruppenbeitragsmethode, beschrieben von van Krevelen [33], werden die Polymere anhand deren chemischer Zusammensetzung als bestimmte Grundgruppen betrachtet. Die stoffspezifischen Eigenschaften werden nach dem Additionsprinzip bestimmt. Diese Methode ist eine Näherungsmethode. Sie ermöglicht die schnelle und einfache Bestimmung von Stoffdaten ohne zusätzliche Experimente. Ein großer Nachteil der Methode ist, dass die Wirkung einer Gruppe in einer bestimmten Verbindung mit anderen Gruppen nicht zwingend die gleiche ist wie in einer anderen Umgebung. Das Additionsprinzip ist nur dann gültig, wenn von Seiten der anderen Gruppen in der Verbindung keine Wirkung zu beobachten ist. Bei der Bestimmung der Wärmekapazität nach der Gruppenbeitragsmethode, werden zuerst die Werte der molaren Wärmekapazität bei 25 °C für das Polymer im festen (c_p^s) und flüssigen (c_p^l) Zustand berechnet. Die Vorhersage der Gruppen-

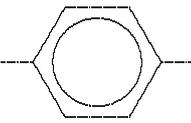
beiträge für die molare Wärmekapazität des Feststoffes erfolgt nach der im Jahre 1948 entwickelten Methode von Satoh und für die Schmelze nach der Methode von Shaw (1969). Die relative Abweichung zwischen den vorhergesagten und experimentell gewonnenen Werten der Gruppenbeiträge zur Bestimmung der molaren Wärmekapazität sind 2 % für c_p^s und 3,5 % für c_p^l .

Die Monomereinheit eines Makromoleküls aus Polyethylterephthalat ist:



Die daraus resultierenden Gruppen und deren Beiträge zur Berechnung der molaren Wärmekapazität dieses Polymers sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Gruppenbeiträge zur Berechnung der molaren Wärmekapazität eines PET-Moleküls bei 25 °C

Gruppe	Anzahl	$c_p^s(298)$, [J/[molK]]	$c_p^l(298)$, [J/[molK]]
---COO---	2	(46)	65,0
	1	78,8	113,1
---CH ₂ ---	2	25,35	30,4
Summe	-	221,5	303,9

Es wird im Weiteren von einem 2-Phasen Modell ausgegangen. Das Polymer besteht nur aus amorphen und kristallinen Bereichen mit der molaren Wärmekapazität c_p^l

bzw. c_p^s . Bei einem Kristallinitätsgrad von 37 % kann die molare Wärmekapazität der Probe nach Gleichung (4.9) berechnet werden.

$$c_p^{PET}(298) = 0,37 * 221,5 + (1 - 0,37) * 303,9 = 273,4 \text{ J/(molK)} \quad (4.9)$$

Durch die Molmasse einer Monomereinheit lässt sich die spezifische Wärmekapazität der Probe bestimmen:

$$c_p^{PET}(298)/M_{PET} = 273,4/192,17 = 1,42 \text{ J/(gK)}. \quad (4.10)$$

Eine Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität nach dieser Methode ist mit einer Erhöhung der relativen Abweichung zwischen experimentellen und vorhergesagten Werten verbunden. Für die Wärmekapazität der Schmelze kann wegen der verallgemeinerten Vorgabe der Steigung der Änderung der Wärmekapazität mit der Temperatur diese Abweichung 30 % oder mehr betragen. Die Wärmekapazität im festen Zustand wird im Gegensatz dazu mit einer relativen Abweichung von 5 % vorhergesagt. Anhand dessen ist diese Methode in diesem allgemeinen Fall nur dann anzuwenden, wenn keine experimentell gewonnenen Daten vorhanden oder nur schwer zu gewinnen sind.

Eine Erweiterung dieser Berechnungsroutine ist von Wunderlich im Jahre 1988 [16] erarbeitet worden. Er hat die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität der flüssigen Phase für unterschiedliche Strukturgruppen in linearen Makromolekülen bestimmt. Eine tabellarische Darstellung dieser Ergebnisse ist [21] zu entnehmen.

$$c_p^s(T) = c_p^s(298)[1 + 3 * 10^{-3}(T - 298)] = c_p^s(298)[0,106 + 3 * 10^{-3}T] \quad (4.11)$$

$$c_p^l(T) = c_p^l(298)[1 + 1,2 * 10^{-3}(T - 298)] = c_p^l(298)[0,64 + 1,2 * 10^{-3}T] \quad (4.12)$$

Basierend auf der Löchertheorie der Flüssigkeiten hat Wunderlich [6] angenommen, dass die Differenz $c_p^l - c_p^s$ bei der Glasumwandlungstemperatur für eine Struktureinheit konstant sein muss. In diesem Fall wird die Struktureinheit als der kleinste Teil eines Moleküls angesehen, der sich als eine Einheit in Innenrotation bewegt. Dabei existieren "kleine" und "große" Struktureinheiten. Die ersten (wie O-, COO-, CH₂) weisen eine Änderung der molaren Wärmekapazität um 11,3 J/(Kmol) auf, die zweiten (wie C₆H₄-, C₆H₄O-) verursachen eine zwei- oder dreimal so große Änderung.

Ergebnisse der Berechnungen anhand der Gruppenbeitragsmethode für die in dieser Arbeit untersuchten Polymere sind im Kapitel 6.5 aufgelistet. Trotz ihrer Einfachheit ist diese Methode nicht zu unterschätzen. Sie hat eine empirische Natur, die durch einige fundamentale Regeln wie die Anwendung der Ansätze von Debye und Einstein [16] bei tiefen Temperaturen, Ergebnisse mit einer akzeptablen Ungenauigkeit liefern. Die Idee von den Gruppenbeiträgen bildet auch die Grundlage zur Berechnung der in dieser Arbeit verwendeten Literaturwerte für die Wärmekapazität

nach der ATHAS-Datenbank [76]. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Arten von Vibrationen und Rotationen der Moleküle und der Strukturgruppen, der Anwendung der Funktion von Debye und der Gleichung von Tarasov zur Berechnung der Vibrationen des Skeletts des Polymermoleküls, lässt sich die Wärmekapazität dieser Stoffe bestimmen. Die Genauigkeit beträgt 3 % für die Wärmekapazität des Feststoffes und 5 % für die Wärmekapazität der Flüssigkeit. Die ATHAS-Datenbank enthält auch Werte für die Tarasov-Parameter und Informationen über die Strukturgruppen und die Anzahl der Zustände der Vibrationen des Molekülskeletts. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Arten der Wärmekapazität für Polyethylen und aliphatische Polyoxide in Form von Feststoffen ist Abb. 4.5 zu entnehmen.

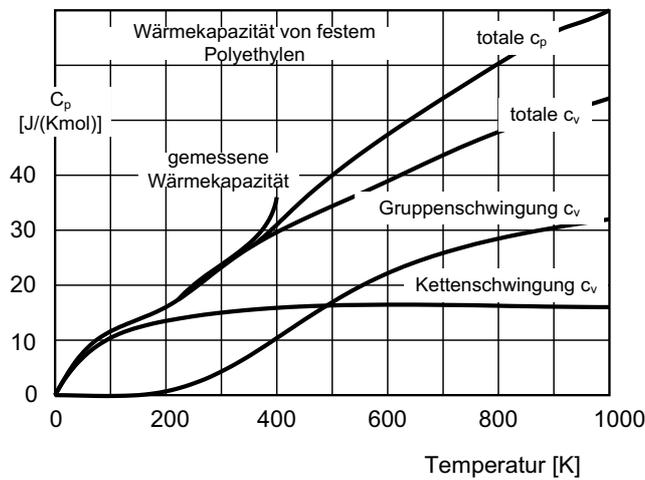


Abbildung 4.5: Ergebnisse der Berechnung der Wärmekapazität von Polyethylen und aliphatischen Polyoxide im festen Aggregatzustand nach [16]

5 Durchführung der Messungen

Im folgenden Kapitel wird der experimentelle Hintergrund dieser Arbeit diskutiert. Neben den untersuchten Materialien wird die Durchführung der Messungen näher erläutert, sowie eine Fehleranalyse vorgenommen. Bei der Durchführung der Messungen wurden die aktuellen DIN-Normen und Standards beachtet [22, 77].

Einige Messungen wurden in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. C. Schick durchgeführt. Der größte Teil der Auswertungen stammt von dem am Institut für Thermodynamik vorhandenen Kalorimeter DSC 7 der Firma Perkin Elmer, weshalb sich die ausführliche Beschreibung und Fehlerbetrachtung vor allem auf die mit diesem Gerät durchgeführten Messungen beziehen.

5.1 Untersuchte Materialien

Zur Bestimmung der Wärmekapazität teilkristalliner Polymere wurden folgende Stoffe ausgesucht: PET, PBT, POM und Ecoflex. Alle Materialien liegen in Granulatform vor.

PET ist ein gut bekanntes und weit verbreitetes Polymer, das eine gut ausgeprägte Glasübergangsstufe nachweist. Es kristallisiert nicht so schnell aus und es sind keine besonders hohen Abkühlraten beim Aufprägen der thermischen Vorgeschichte notwendig. Es kann mehrmals aufgeschmolzen und abgekühlt werden ohne dabei strukturelle Veränderungen und/oder Zersetzung zu erfahren.

PET wird seit den fünfziger Jahren mit großem anwendungstechnischen und wirtschaftlichen Erfolg produziert. Es wird u.a. zur Herstellung von Verpackungen, maßhaltigen, technischen Funktionsteilen mit guten Gleiteigenschaften bei geringem Verschleiß in der Feinwerktechnik, sowie im Maschinen- und Fahrzeugbau verwendet.

PET und PBT sind Vertreter einer Funktionalgruppe, charakterisieren sich aber durch unterschiedliche thermische und mechanische Eigenschaften. Diese beide Materialien wurden ausgesucht, um den Einfluss der kleinen, strukturellen Unterschiede auf das kalorimetrische Verhalten dieser beiden Polymere zu zeigen.

POM hat eine einfache Struktur. Als Strukturgruppe ist er in den oben erwähnten Materialien (sowie Ecoflex) zu finden. Das Material hat hohe Kristallinität, die beim Homopolymerisat etwa 80 % beträgt und zeichnet sich durch hohe Festigkeit, Härte, Steifigkeit, Wärmeformbeständigkeit, Abriebfestigkeit, niedriger Reibungskoeffizient und geringe Wasseraufnahme. POM ist ein verbreiteter technischer Werkstoff besonders für Schnapp- und Pressverbindungen im Maschinen- und Gerätebau wie Gehäuseteile, Zahnräder, Lager, Muttern, Pumpenteile usw. In der Elektrotechnik findet er Ansatz als Isolator, in Kleinmotorteilen, Steckverbindungen. Andere Anwendungsgebiete kommen aus dem Bereich des Fahrzeug- und Möbelbaus sowie

in der Verpackungsindustrie wie bei Aerosoldosen, Gasampullen und Feuerzeugtanks [116].

Ecoflex ist ein Copolyester, das biologisch abbaubar ist und ähnliche mechanische Eigenschaften wie die Polymere aus der Gruppe der Terephthalate hat, sich aber durch seine thermischen Eigenschaften ähnlich wie POM verhält. Es besteht aus PBT und Adipinsäure mit einem Zusatz von Kettenverlängerer oder -verzweiger. In Tabelle 5.1 sind Eigenschaften und Herstellerdaten dieser Polymere aufgelistet. Eine Molmassenbestimmung wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Die fehlenden Werte für die Glasumwandlungstemperatur für POM und Ecoflex sind bei der Diskussion der experimentell gewonnenen Ergebnisse in Kapitel 6 zu finden.

Tabelle 5.1: Details zum Probenmaterial

Polymer	Abk.	Hersteller	Trade name	M_w [g/mol]	T_g [K]	T_m [K]
Polyethylen-terephthalat	PET	KOSA ^a	PET	43560	342	553
Polybutylen-terephthalat	PBT	BASF ^b	Ultradur B 4500	k.A.	248	518
Polyoxymethylen	POM	BASF	Ultraform N 2320003	k.A.	k.A.	440
Ecoflex		BASF	Ecoflex FBX 7011	k.A.	k.A.	363

Die Proben wurden freundlicherweise zur Verfügung gestellt von:

^aT. Wehrmeister, KOSA GmbH & Co. KG, Gersthofen, Deutschland

^bI. Henning, BASF, Ludwigshafen, Deutschland

5.2 Ablauf der Messung

Im Folgenden wird der Ablauf einer Messung mit dem am Institut vorhandenen DSC 7 beschrieben. Unterschiede der neueren Perkin Elmer DSC-Geräte sind in der Genauigkeit und beim Kalibrieren der Kalorimeter aber nicht während der Messung festzustellen und werden an den entsprechenden Stellen vermerkt. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt mit der Software der Firma Perkin Elmer Pyris Version 3.8.

Die praktische Durchführung einer Messung besteht aus folgenden Schritten:

- # *Vorbereitung einer Messung*: Inbetriebnahme des Kalorimeters, Wahl des zu untersuchenden Materials, Probenvorbereitung, Massenbestimmung, Vorbereitung der Proben- und Referenztiegel, Wahl des Temperaturprogramms, des Spülgases sowie die zu den experimentellen Zwecken passende Kühlung
- # *Kalibrierung oder Überprüfung der Temperatur- und Enthalpiekalibrierung des Gerätes*
- # *Vermessen einer Substanz mit bekannter spezifischer Wärmekapazität*: im Falle einer Messung zum Zwecke der Wärmekapazitätsbestimmung werden als Kalibriersubstanzen Materialien vermessen, deren spezifische Wärmekapazität bekannt ist. Das meist verwendete Material ist synthetischer Saphir ($\alpha - Al_2O_3$) wegen der guten Übereinstimmung der Ergebnisse verschiedener Autoren [81].
- # *Nulllinienmessung*
- # *Probenmessung*
- # *Messsignalauswertung*: Bildung der Differenz zwischen Probenmessung und Nulllinienmessung, Bestimmung der Umwandlungstemperaturen und Enthalpien und des Kristallinitätsgrades, Berechnung der spezifischen Wärmekapazität der Probe oder Auswertung der Messergebnisse zum Zwecke der Untersuchung anderer Abhängigkeiten.

5.2.1 Vorbereitung einer Messung

Die Vorbereitung einer Messung wird in Abhängigkeit des zu untersuchenden Materials durchgeführt. Der in Frage kommende Temperaturbereich bedingt die Wahl der Kühlung und somit die Wahl des Spülgases.

Kühlung

Für Anwendungen, bei denen keine hohen Kühlraten benötigt werden und die Messung ab Raumtemperatur starten kann, wird das DSC 7 mit Glysantin gekühlt, dessen Temperatur mit Hilfe eines Lauda RK20 Thermostats geregelt wird. Auf diese Art werden Messungen in einem Temperaturbereich unterhalb der Labortemperatur und die Realisierung verschiedener Kühlraten möglich. An Pyris 1 DSC und Diamond DSC wurde eine Kühlung eingebracht, die eine Kühkopftemperatur von -80 °C gewährleistet und somit Messungen ab -50 °C möglich waren. Messungen

mit flüssiger N_2 -Kühlung weisen bei DSC 7 ein hohes Rauschen auf und werden bei der Diskussion der Messergebnisse ausgeschlossen.

Spülgas

Das Verwenden von Spülgas verhindert Reaktionen, wie z.B. Oxidation, zwischen der Probe und der Umgebung. Die inerte Atmosphäre, die durch die Verwendung von Stickstoff als Spülgas geschaffen wird, verhindert die Zersetzung der untersuchten polymeren Werkstoffe. Diese Zersetzung kann sonst bei einigen Werkstoffen bereits während oder kurz nach Abschliessen des Schmelzvorgangs beginnen (z.B. PET). Der Spülgasdruck und damit die Durchflussmenge sind je nach Gerät unterschiedlich. Nach [29] haben experimentelle Untersuchungen ergeben, dass dieser Unterschied einen geringen Einfluss auf die Peaktemperatur und die Schmelzenthalpie hat. Die spezifische Wärmekapazität dagegen ist definitionsgemäß vom Druck abhängig, also auch vom Spülgasdruck. Temperaturgradienten durch das Spülgas werden verhindert, indem das Gas vor dem Einströmen in die Messzelle vorgewärmt wird. Für Tieftemperaturmessungen wird Helium anstelle von Stickstoff benutzt. Aufgrund seiner günstigeren Wärmeleitung im Tieftemperaturbereich, ermöglicht dieses Gas eine schnellere Temperaturkonstanz in der Messzelle.

Massenbestimmung

Die Massenbestimmung ist ein wichtiger Punkt im Bezug auf die Erhöhung der Messgenauigkeit. In der Kalorimetrie werden die gemessenen Größen spezifisch dargestellt, um den Einfluss der Masse auf das Messsignal auszuschließen und den Vergleich von Experimenten zu ermöglichen. Benutzt wurde eine Waage der Firma Mettler AT 261 DeltaRange mit einer Ablesgenauigkeit von 0,01 *mg* bis zu einer Höchstlast von 62,0 *g*. Die Standardabweichung der Reproduzierbarkeit beträgt 0,015 *mg* im Lastbereich von 0 bis 50 *g*. Bei den Messungen in der Arbeitsgruppe von Prof. Schick stand eine analytische Sartorius OmniLab Waage mit einer Genauigkeit von 0,001 *mg* zur Verfügung.

Die Massenbestimmung erfolgte nach den Empfehlungen des Herstellers Mettler Toledo. Durch eine Einwaage der abgekühlten Probe wurden mögliche Massenverluste aufgenommen.

Auswahl der Tiegel

Bedingt durch das Temperaturprogramm und die Masse der Probe sind passende Tiegel auszuwählen. Die Tiegel dienen als Schutz für die Messsysteme. Sie ermöglichen den leichten Umgang mit den Proben und verwirklichen die thermische An-

kopplung von Probe und Messsystem.

Alle Gerätehersteller bieten eine Palette unterschiedlicher Tiegelarten. Es gelten folgende Grundprinzipien bei der Auswahl:

- # Bei Messungen unterhalb 600 °C bis zu Drücken von 2 bar werden standardmäßig Tiegel aus Aluminium verwendet.
- # Bei Messungen oberhalb 200 °C sind perforierte Tiegel zu empfehlen.
- # Um die Messgenauigkeit zu erhöhen sind möglichst kleine Massendifferenzen zwischen den Massen der Tiegel im Probe- und Referenzmesssystem, sowie bei einer Nulllinien- und einer Probenmessung zu gewährleisten.
- # In Abhängigkeit der Probenmasse ist der passende Tiegel zu wählen. Bei Messungen im Glasübergangsbereich ist die empfohlene Masse der Probe 10-20 mg. Bei Wärmekapazitätsmessungen sind das 20-40 mg. Gerätespezifisch kann die Masse der Probe von über 1 mg bis zu 100 mg variieren, was eine Variation der Masse der Tiegel von 25 mg bis zu 1000 mg entspricht [29].

5.2.2 Kalibrierung

Bei der Kalibrierung wird zwischen Temperatur-, Enthalpie- und Wärmestromkalibrierung unterscheiden. Das DSC 7 bietet in seiner Standardausführung softwarebedingt die Möglichkeit der so genannten "Zweipunkttemperaturkalibrierung" und "Einpunktenthalpiekalibrierung". Bei der Temperaturkalibrierung wird die Schmelztemperatur zweier Kalibriersubstanzen gemessen, wobei die Schmelztemperatur der einen Substanz möglichst am oberen Rand des relevanten Temperaturbereichs angesiedelt sein sollte und die andere am unteren. Die bestimmten Umwandlungstemperaturen werden in der Kalibrierdatei angegeben und durch den Unterschied zu den Literaturwerten wird der Kalibrierfaktor bestimmt. Die neueren Perkin Elmer Geräte ermöglichen eine Kalibrierung im ganzen Temperaturbereich, was den GEFTHA-Empfehlungen entspricht. Diese Wärmestromkalibrierung wurde mit synthetischem Saphir durchgeführt.

Die Kalibriermessung ist von der Heizrate abhängig. Um Messungen heizratenunabhängig durchzuführen ist es notwendig, einen heizratenunabhängigen Kalibrierfaktor zu errechnen. Um die Genauigkeit dieser Messungen beizubehalten, wurden die Messungen vorwiegend mit der Standard Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Auf eine Kalibrierung beim Kühlen wurde verzichtet, da nach dem nach den Empfehlungen von Sarge [117–119] kontrolliert wurde, ob die Kühlvorgänge mit einer Ungenauigkeit von weniger als 5 % verlaufen, was hier der Fall war.

Neben der Kalibrierung der Temperatur erfolgt auch eine Kalibrierung der gemessenen Enthalpien. Die Enthalpiekalibrierung beinhaltet die Bestimmung der Kalibrierfunktion oder der Geräteempfindlichkeit als Funktion der Temperatur. Die

Geräteempfindlichkeit gibt an, wie stark sich das elektrische Ausgangssignal des Gerätes bei einer Änderung des von der Probe abgegebenen oder aufgenommenen Wärmestroms ändert. Der reziproke Wert der Empfindlichkeit ergibt den Kalibrierfaktor. Die Linearität des Messsystems kennzeichnet den funktionalen Zusammenhang zwischen dem Messsignal und der Messgröße - bei Kalorimetern zwischen der Ausgangsspannung des Messsystems und dem zu messenden Wärmestrom. Wenn der Kalibrierfaktor eine Konstante ist, so verhält sich das Messsystem "ideal linear". In der Praxis hängt der Kalibrierfaktor von der Temperatur ab.

Dem Messsignal bzw. der Peakfläche soll durch die Enthalpiekalibrierung der wahre Reaktionswärmestrom bzw. die wahre Reaktionswärme zugeordnet werden. Da die Reproduzierbarkeit der Reaktionsenthalpiemessung im Bereich von 1 % liegt, sollten die Stoffwerte der Kalibriersubstanzen auf 0,1 % genau sein. Die wichtigsten apparativen Voraussetzungen der Kalibrierung sind:

- # gleich bleibende Geometrie des Messsystems,
- # nur von der Temperatur abhängige, thermophysikalische Eigenschaften des Messsystems,
- # präzise Temperaturmessungen und
- # möglichst weitgehende Unabhängigkeit des Messsignals von Probenparametern.

Die in dieser Arbeit benutzten Kalibriersubstanzen sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Für die Enthalpiekalibrierung wurde nur Indium benutzt. Die Umwandlungsenthalpien der anderen Kalibriersubstanzen sind vollständigshalber angegeben [120]. Die Kalibrierung wird beendet, wenn die Messwerte und Literaturwerte mit weniger als 1 % übereinstimmen. Die Wiederholgenauigkeit der Temperatur- und Enthalpiekalibrierung sollte besser als 2 % sein, sonst ist eine neue Kalibrierung des Gerätes notwendig.

Tabelle 5.2: Verwendete Kalibriersubstanzen

Kalibriersubstanz	Abk.	Schmelztemperatur [°C]	Schmelzenthalpie [J/g]
Quecksilber	Hg	-38,1	11,715
Galium	Ga	29,78	80,12
Indium	In	156,6	28,45
Bismut	Bi	271,4	53,1
Zinn	Sb	231,88	60,46
Zink	Zn	419,47	108,37

Indium ist als Kalibriersubstanz bestens geeignet. Kalibriersubstanzen wie Galium, Zinn und Bismut reagieren in der Schmelze mit Aluminium. Sie dürfen nicht mehrmals verschmolzen werden. Quecksilber und Zink sind nicht geeignet für eine Enthaltpiekalibrierung. Je mehr Kalibriersubstanzen vermessen werden, desto genauer ist die Kalibrierung. Mit jeder Kalibriersubstanz sind mindestens jeweils zwei Probenmessungen durchzuführen. Weitere Regeln zum Kalibrieren sind [10, 29, 81, 121] zu entnehmen.

5.2.3 Durchführung einer Nulllinienmessung

Es gibt drei Begriffe, die das Verhalten des Messsystems eines Kalorimeters wiedergeben: Nulllinie, Grundlinie und Basislinie. Die *Nulllinie* entspricht einer Messkurve bei leerem Gerät (ohne Proben und Probenbehälter) und repräsentiert somit das thermische Verhalten des Messsystems allein. Die Nulllinie ist temperaturabhängig und ihr Wiederholstreubereich (Reproduzierbarkeit) kann bei bestimmten Messungen als Unsicherheit in das Messergebnis eingehen. Die *Grundlinie* ist die Messkurve des Geräts mit leeren Probenbehältern [81]. Der Begriff wird heutzutage seltener angewendet und anstelle der Grundlinienmessung wird von Nulllinienmessung gesprochen. In dieser Arbeit wird unter Nulllinienmessung eine Messung mit einem bestimmten Temperaturprogramm und leeren Probenbehälter verstanden. Das Ergebnis ist eine temperatur- bzw. zeitabhängige Differenzleistung, welche die thermische, kalorische Unsymmetrie des Messaufbaus wiedergibt. Sie repräsentiert das thermische und kalorische Verhalten des Messsystems. Obwohl die Wärmeübergänge zwischen den Messsystemen und dem Messkopf und die Wärmekapazitäten der Messsysteme (kalorischer Anteil) nicht genau gleich sind.

Die *Basislinie* im Gegensatz zur Nulllinie ist Teil einer Probenmessung und entspricht erstens dem Teil der Messkurve, bei dem keine Probenreaktionen stattfinden und zweitens dem Kurventeil, der im Bereich einer Reaktion (Peak) interpoliert wird und der die Messkurve vor und nach dem Peak so verbindet, als wäre keine Reaktionswärme freigesetzt worden. Bei Verwendung von Proben- und Vergleichsprobensubstanzen aus einem inerten Material wie Al_2O_3 können Aussagen über die Temperaturabhängigkeit und Konstanz der Geräteeigenschaften in Anwesenheit von Probenbehältern und Proben durch den Verlauf der Basislinie im gesamten Temperaturbereich und ihre Streuung bei Wiederholungsmessungen gemacht werden [81].

5.2.4 Probenvorbereitung

Alle Proben sind in Granulatform vorhanden. Für diese Arbeit wird vorausgesetzt, dass sie homogen in ihrer Struktur sind. Im untersuchten Temperaturbereich sind

keine Zersetzungsvorgänge beobachtet worden. Die festen Granulatkörper (Masse ca. 30-35 mg) werden mechanisch zerkleinert, um Probenkörper mit einer Masse von 10-15 mg zu erhalten. Diese Probenkörper werden anschließend in einem Zylinder mit beweglichem Kolben und Gewicht entweder über die Glasübergangstemperatur erwärmt und gepresst oder aufgeschmolzen, damit sie die Form einer Scheibe mit dem Durchmesser des Tiegels und einer Höhe von ca. 1-2 mm annehmen. Das Einschmelzen der Probenkörper vor dem Verschließen der Probenbehälter (Tiegel) gewährleistet eine gute und auf optischem Wege überprüfbare Ankopplung der Probenkörper an die Probenbehälter. Nach dem Einschmelzen wurden die Behälterunterteile (aus Aluminium, perforiert bei Messungen über 200 °C, Volumen in Abhängigkeit der Probe meistens 30 μl) mit Behälteroberteilen (Al, Dicke 0,1 mm) unter Verwendung einer Verschlusspresse kalt verschweißt.

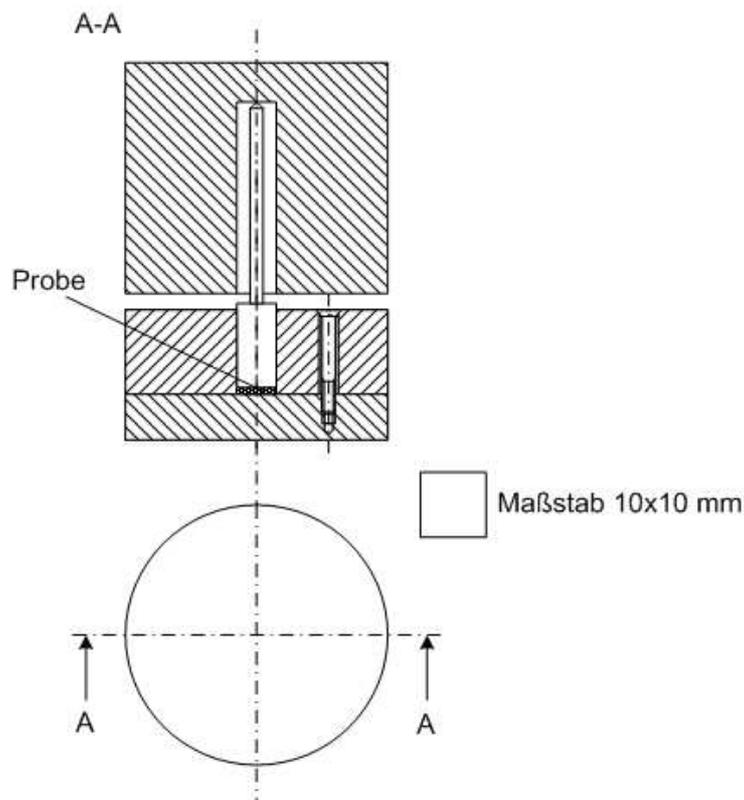


Abbildung 5.1: Probenvorbereitungssatz zum Erstellen von Proben gleicher Geometrie mit guter Kontaktfläche

Behälterunterteil, Behälteroberteil, verschlossene Probe und der beim Kaltverschweißen abgescherte Al-Ring werden je fünf mal gewogen und anschließend die empirische Standardabweichung berechnet. Als Messwert wird der Mittelwert dieser Mes-

sungen genommen. Bei den Messungen in Rostock wurden oft Tiegel verwendet, bei denen kein Ring abgeschert wurde und dadurch die Unterschiede zwischen den Proben- und Referenzmessbehälter leichter zu minimieren waren.

5.2.5 Durchführung einer Probenmessung

Unter Probenmessung wird das Einbringen des Probenbehälters mit Probenkörper und des Referenzbehälters in die jeweiligen Messsysteme und die Durchführung der Probenmessung mit dem Temperaturprogramm der Nulllinienmessung verstanden. Die Ofentemperatur steigt während eines Heizlaufs linear mit der Zeit. Da die Wärme eine gewisse Zeit benötigt, um vom Ofen über die wärmeleitende Scheibe an die Probe und die Vergleichsprobe zu gelangen, sind deren Temperaturen im dynamischen Betriebszustand niedriger als die Ofentemperatur. Die Differenz ist der Heizgeschwindigkeit direkt proportional. Solange in der Probe weder Wärmeverbrauch noch Wärmeproduktion stattfindet, ist während des Heizens (Kühlens) die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz konstant und nahezu Null. Findet in der Probe ein endothermes oder exothermes Ereignis (Phasenumwandlung oder chemische Reaktion) statt, entsteht zwischen Probe und Referenzprobe eine Temperaturdifferenz. Während des endothermen Schmelzens einer Probe muss deren Temperatur solange konstant bleiben (2. Hauptsatz der Thermodynamik), bis die gesamte Probe geschmolzen ist. Da während dieser Zeit die Temperatur der Referenzsubstanz weiter der des Ofens folgt, nimmt diese linear zu. Nach beendetem Schmelzen nimmt diese wieder ab, die Temperatur der Probe nähert sich asymptotisch (gemäß einer Exponentialfunktion) der Temperatur der Referenzsubstanz. Näheres über die Funktion eines DSC-Gerätes und die Auswertung der Messdaten ist Kapitel 3 zu entnehmen.

5.2.6 Messsignalauswertung

Während der Messsignalauswertung wird mit der gemessenen Differenzleistung die Wärmekapazität der Probe berechnet. Dies erfolgt mit Hilfe der Software des Geräte-Herstellers und durch eine selbst entwickelte Matlab-Routine. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte der Messsignalauswertung näher erklärt.

Die praktische Erfahrung hat gezeigt, dass das Abziehen der Werte der experimentell gewonnenen Nulllinie während der Messung zu einer Erhöhung der Messunsicherheit führt. Deshalb wurde die Nulllinienkorrektur erst bei der Berechnung der Wärmekapazität der Probe durchgeführt. Die Durchführung einer Messung mit Saphir als Referenzsubstanz hat sich als notwendig zur Bestimmung der Wärmekapazität der Probe erwiesen. Über die nulllinienkorrigierten Werte des gemessenen Wärmestroms wurde der Kristallinitätsgrad berechnet.

In dieser Arbeit wurde ein Matlabprogramm zur Berechnung der Basislinienwärmekapazität mit einem 2- und einem 3-Phasen Modell unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Kristallinitätsgrades entwickelt. Diese Temperaturabhängigkeit erfolgt nach der von Mathot [10] entwickelten Methode, basierend auf Flächenbestimmung durch Extrapolation der Wärmekapazität des Probenmaterials oder des gemessenen Wärmestroms aus der Schmelze (siehe Kapitel 2.3). In Abb. 5.2 ist die Temperaturabhängigkeit des Kristallinitätsgrades einer 120 *min* bei 200 °C getemperten PBT-Probe dargestellt.

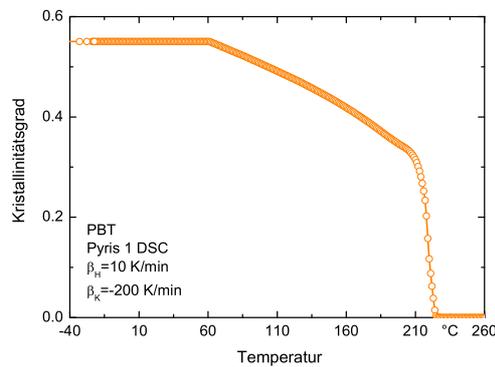


Abbildung 5.2: Temperaturabhängigkeit des Kristallinitätsgrades einer PBT-Probe nach 120 *min* Temperzeit bei 200 °C

Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Kristallinitätsgrades wird durch das Vorhandensein von zusätzlichen Rekristallisations- oder multiplen Schmelzpeaks erschwert. Der errechnete Kristallisationsgrad nach der oben beschriebenen Methode folgt in diesem Fall dem Verlauf des Peaks. In dieser Matlab-Auswerterroutine wird die charakteristische Stufe des Kristallinitätsgrades beim Schmelzen bzw. Kristallisieren durch Extrapolation der Wärmekapazität der Probe vor und nach dem Peak und Bestimmung des Wendepunkts zwischen den beiden extrapolierten Linien bestimmt.

Das Auswertungsprogramm ist über das Institut für Thermodynamik zu beziehen. Es ermöglicht neben der grafischen Darstellung der experimentell gewonnen Ergebnisse den Vergleich mit Literaturwerten der ATHAS-Datenbank. Für diese Zwecke wird eine Interpolation der Wärmekapazitätswerte der ATHAS-Datenbank, die in einem Schritt von 10 *K* aufgelistet sind, zwischen den Temperaturänderungsschritten des Messprogramms gemacht .

Ein Teil dieses Programms ist die Berechnung des Anteils der "starr amorphen Phase" (siehe Abb. 5.3). Damit kann das Immobilisieren und Mobilisieren dieses Anteils näher untersucht werden.

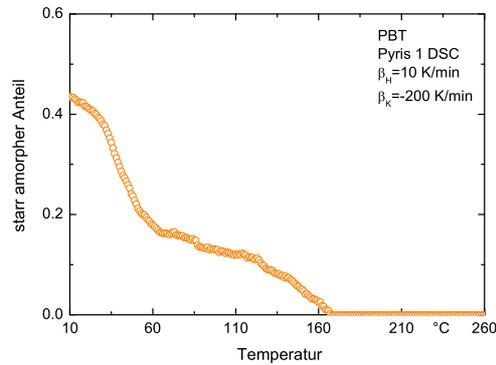


Abbildung 5.3: Starr amorpher Anteil einer PBT-Probe nach 120 *min* Temperzeit bei 200 °C

Eingangsdaten für die Berechnung sind Werte über die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität der Probe, möglichst in einem breiten Bereich ab unterhalb der Glasumwandlungstemperatur bis min. 10 K oberhalb des Schmelzbereichs (siehe Abb. 5.4).

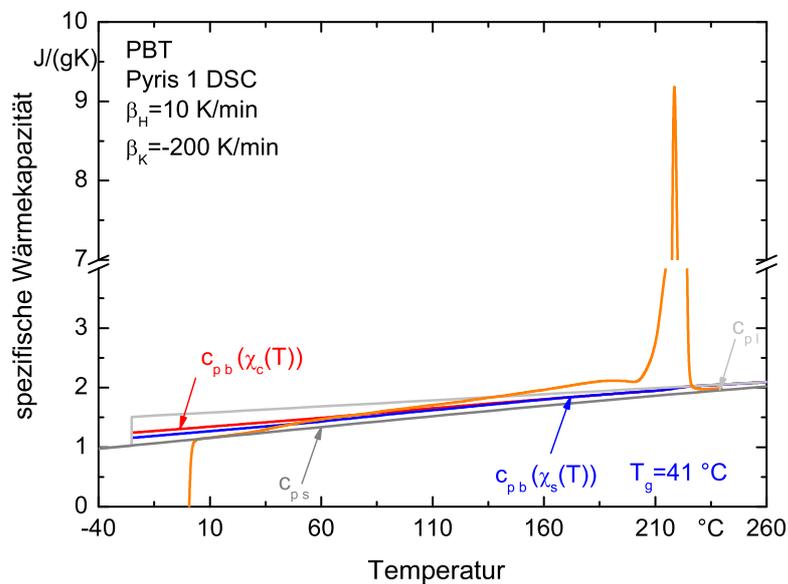


Abbildung 5.4: Scheinbare spezifische Wärmekapazität einer PBT-Probe nach 120 *min* Temperzeit bei 200 °C

Die bestimmten Werte der Wärmekapazität der Probe unterhalb des Glasübergangs und in der Schmelze dienen als Maß für die erzielte Messgenauigkeit. Bei Abweichungen dieser Werte von den Literaturwerten der ATHAS-Datenbank für das untersuchte Material ist die Durchführung einer neuen Messreihe empfehlenswert.

Präzise Messungen sind wichtig für die Fehlerreduzierung der Berechnung, da die Basislinienwärmekapazität aus den experimentell gewonnenen Ergebnissen berechnet wird. Im Folgenden wird auf die Fehlerquellen einer DSC-Messung eingegangen.

5.3 Fehleranalyse

Das Messprinzip der leistungskompensierenden Kalorimeter ist einfach, die apparative Realisierung aufwendig. Da die gesamte Heizleistung für das Aufheizen der Proben, der Behälter und der Auflagen sowie für die Wärmeverluste zur isoperibolen Umgebung von den Auflagenheizungen erbracht wird, müssen die kleinen Änderungen der Heizleistungsdifferenz, die aus einer Probenreaktion resultieren, möglichst genau gemessen werden.

Einige der wichtigsten Einflussfaktoren bei der Messung sind die Einwaage der Probe, die Heizrate, Spülgasart/-strom, die Probenvorbehandlung, die Start-/Endtemperatur, der Tiegel und die Referenzsubstanz. Im Folgenden werden diese näher diskutiert.

- # *Einwaage*: Die Einwaage der Probe und des Tiegels ist von großer Bedeutung für die Messgenauigkeit. Die maximale Abweichung der Einwaage darf $\pm 0,01 \text{ mg}$ nach [22] nicht überschreiten. Damit sind die, durch die am Institut vorhandene analytische Waage gewonnenen Werte an der Grenze der vorgeschriebenen Messgenauigkeit. Die analytische Waage von Sartorius OmniLab mit einer Genauigkeit von $0,001 \text{ mg}$ übertrifft die vorgegebenen Anforderungen. Mit dieser Waage lassen sich auch Abweichungen in der Masse der Tiegel sicher bestimmen und die Unsymmetrie des Messsystems kann somit korrigiert werden.
- # *Probenvorbereitung*: Durch die Vorbereitung von Proben nach einer bestimmten Probenvorbereitungsroutine wird eine höhere Reproduzierbarkeit der Messergebnisse gewährleistet. Einflüsse der mechanischen und thermischen Vorgeschichte der Proben, so wie der Wasser- und Feuchtigkeitsaufnahme werden im folgenden Kapitel erläutert. Bis die Wirkung der thermischen und mechanischen Vorbehandlung der Probe nach dem ersten Aufheizen abgeklungen ist, kann die durch Massenverluste aufgrund flüchtiger Komponenten verursachte Änderung der Probenmasse während der Messung nicht korrigiert werden. Um den Einfluss solcher Faktoren zu umgehen, wurden die Proben in

dieser Arbeit 8 Stunden unter Vakuum getrocknet. Für diese Zwecke wurde folgende Vakuumpumpe verwendet: XDC10 der Firma BOC Eduards.

- # *Empfindlichkeit des Gerätes:* Vom Gerätehersteller wird die Empfindlichkeit, das kleinste messbare Signal, vorgegeben. Damit ein Effekt erkennbar ist, muss das Rauschverhalten des Gerätes bekannt sein. Das Rauschen ist temperaturabhängig. Für das DSC 7 liegt der Wert bei $10 \mu W$ für einen Temperaturbereich oberhalb $250 \text{ }^\circ\text{C}$ [122]. Für Pyris 1 DSC und Diamond DSC beträgt das Rauschen $1 \mu W$.
- # *Kalibrierung:* Um eine Reproduzierbarkeit der Reaktionsenthalpien um 1 % zu gewährleisten, sollten die Stoffwerte der Kalibriersubstanzen mit einer Unsicherheit von 0,1 % gemessen werden.
- # *Spülgas:* Temperaturänderungen im Labor bewirken eine Änderung des Volumenstroms des Spülgases, falls keine geeignete Regelung vorliegt. Der Einfluss des Spülgases ist bei der Bestimmung von Umwandlungstemperaturen und Enthalpien gering. Bei Messungen zur Bestimmung der Wärmekapazität der Probe hingegen ist dieser Einfluss bedeutsam und kann bis zu 0,5 % die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse verschlechtern.

Tabelle 5.3: Liste der benutzten Messgeräte und deren Genauigkeit

Messgerät	Hersteller	Genauigkeit
Mettler AT 261 DeltaRange	Mettler Toledo	0,01 im Lastbereich 0 - 50g
Sartorius OmniLab	Sartorius	0,001
DSC7	Perkin Elmer	$10 \mu W$ oberhalb $250 \text{ }^\circ\text{C}$
Pyris 1 DSC	Perkin Elmer	$1 \mu W$
Pyris Diamond DSC	Perkin Elmer	$1 \mu W$
STA 449 Jupiter	NETZSCH	0,001 g

Die durchgeführte Fehleranalyse hat gezeigt, dass die Werte der Reaktionsenthalpien beim Aufheizen im Temperaturbereich von -30 bis $300 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Genauigkeit von ca. 2 % bei Verwendung des DSC 7 und 1 % bei Pyris 1 DSC oder Pyris Diamond DSC bestimmt worden sind.

6 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Erkenntnisse, die durch die durchgeführten Messungen gewonnen worden sind, diskutiert. Im Anhang der vorgelegten Arbeit befindet sich zusätzlich eine Auflistung ausgewählter Messungen, die einen guten Ansatzpunkt für weitere Forschungsarbeiten darstellen.

6.1 Probenbehandlung

Trotz einigen Normen und Richtlinien so wie Empfehlungen von Geräteherstellern, existiert keine universelle Lösung für die Vorbereitung der zu vermessenden Proben. Besonders Materialien in Granulatform bereiten einige Schwierigkeiten, so auch die Herstellung einer Probe, die mit einer zylindrischen Form der Abmessungen $2,5 \times 4,5 \times 1 \text{ mm}^3$ (L x B x H) genau den Boden des Tiegels bedeckt. In Kapitel 5.2.4 wurde ein Probenvorbereitungssatz bestehend aus einem Zylinder mit einem beweglichen Kolben bereits vorgestellt. Für Materialien wie PET, die nicht so schnell kristallisieren und somit einen gut ausgeprägten Glasübergang nachweisen, genügt ein Erwärmen bis zu einer Temperatur knapp oberhalb der Glasumwandlungstemperatur, um den gewünschten Probenkörper zu bekommen. Bei anderen Stoffen wie PBT, POM und Ecoflex ist ein deutliches "Erweichen" der Probe nicht festzustellen. Sie können nicht auf diese Weise verformt werden. Diese Materialien müssen im Probenvorbereitungssatz aufgeschmolzen werden. Dabei besteht Zersetzungsgefahr bei zu langen Haltezeiten im Schmelzbereich, falls keine Schutzatmosphäre vorhanden ist.

6.1.1 Mechanische Vorgeschichte

Die mechanische Vorgeschichte gibt die mechanische Beanspruchung der Probe vor der Messung wieder. Während eines DSC-Experiments selbst findet keine zusätzliche mechanische Beanspruchung statt. In den Arbeiten von Ehrenstein und Mitarbeitern [29] sind Einflüsse der mechanischen Präparation von Proben einer Polyethylenplatte bezüglich der Schmelzenthalpie beschrieben. Im Zuge der Probenvorbereitung wurde festgestellt, dass eine mechanische Behandlung der Probe einen größeren Einfluss auf die kalorischen Eigenschaften von PET-Proben hat als erwartet.

Die Messsignale des ersten Aufheizens einer gequetschten, einer geraspelten und einer längsgeschnittenen Probe werden miteinander in Abb. 6.1 verglichen. Dabei wird deutlich, dass die mechanische Behandlung der Probe sich kaum beim Schmelzen sondern eher im Glasübergangsbereich bemerkbar macht. Die geraspelte Probe

weist eine gute Verteilung im Tiegel auf. In diesem Fall wird die niedrigste Glasübergangstemperatur detektiert. Der Schmelzpeak ist 3 K niedriger im Vergleich zu anderen Proben, die ähnliches Kristallisations- und Schmelzverhalten aufweisen. Die längsgeschnittene Probe hat allerdings den höchsten Wert der spezifischen Enthalpie beim Rekristallisieren.

Durch Quetschen der Probe entsteht eine gute Auflagefläche, wie es nach [22] empfohlen ist. Allerdings ist dadurch im Glasübergangsbereich ein Rauschen des Messsignals zu beobachten. Das Aufheizen von solchen Proben in einem geöffneten Tiegel zeigt, dass in diesem Bereich durch ein so genanntes "Erinnerungsvermögen" die Probe ihre ursprüngliche Form anstrebt bzw. annimmt [123].

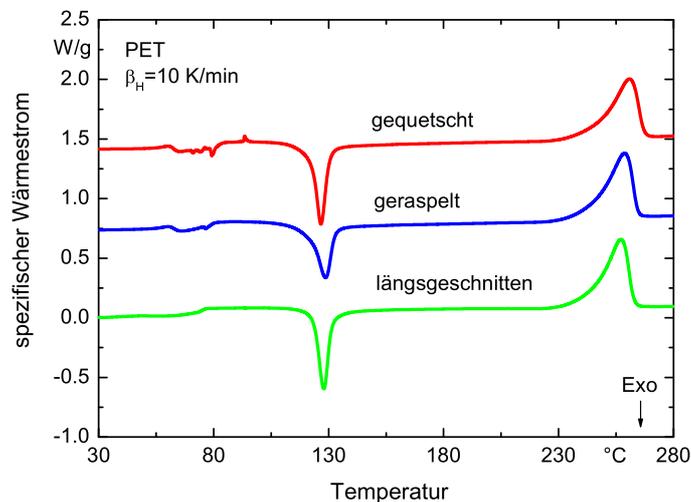


Abbildung 6.1: Vergleich der Messsignale des ersten Aufheizens einer gepressten, einer geraspelten und einer längsgeschnittenen PET-Probe

6.1.2 Wasseraufnahme

Bei Einwirkung von Wasser oder feuchter Luft nehmen die Polymere Wasser auf, wobei die aufgenommene Wassermenge stark vom chemischen Aufbau und der Zusammensetzung des Polymers abhängt [124]Jabarin:87. Die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme ist erheblich vom Verhältnis Oberfläche zu Volumen des Polymers abhängig [125,126]. Daher müssen bei Vergleichsversuchen die Probenabmessungen genau eingehalten werden. Das gleiche gilt für die Beschaffenheit der Oberfläche. So nehmen durch spanende Bearbeitung entstandene Oberflächen schneller Wasser auf als durch Spritzgießen oder Pressen entstandene, dichte Oberflächen. Mit steigender Temperatur erhöht sich ebenfalls die Wasseraufnahme. Auch eine schon

im Probekörper oder Formteil enthaltene Feuchte beeinflusst das weitere Eindringen von Wasser, so dass der Zustand des Prüfobjekts vor der Bestimmung der Wasseraufnahme festgehalten sein muss, z.B. Anlieferungszustand, Trockenzustand oder Zustand nach einer bestimmten Lagerung oder Konditionierung [127]. Durch Aufnahme von Wasser ändern sich die Eigenschaften der Polymere. Im Allgemeinen sinken die Festigkeitseigenschaften und die Härte, während die Zähigkeit meist steigt. Das Aussehen des Polymers kann durch die Bildung von matten oder milchigen Stellen beeinträchtigt werden. Die elektrischen Isolierungseigenschaften werden verschlechtert. Nicht zuletzt führt die Wasseraufnahme zu Quellung und damit zur Masseänderung. Durch Herauslösen von Bestandteilen aus dem Polymer kann es zum Auftreten von Oberflächenrauigkeiten und Poren kommen.

Die Wasseraufnahme einer PET-Probe bei 25 °C entspricht ca. 0,5 % ihres Gewichts. Wasser auf der Oberfläche des Probenkörpers tritt besonders beim ersten Aufheizen der Probe auf. Das Verdampfen des Wassers führt nicht zu zusätzlichen Peaks im Messsignal führt. Die dadurch entstehende Masseänderungen erhöhen die Messungenauigkeit. Die am Anfang der Messung eingegebene Masse der Probe kann bei der Auswertung mit der Software des Geräteherstellers nicht mehr korrigiert werden, so dass alle spezifischen Größen fehlerhaft sind.

In Abb. 6.2 ist das kalorimetrische Verhalten dreier unterschiedlicher, in Bezug auf die Wasseraufnahme, behandelter Proben dargestellt. Das vom Polymer aufgenom-

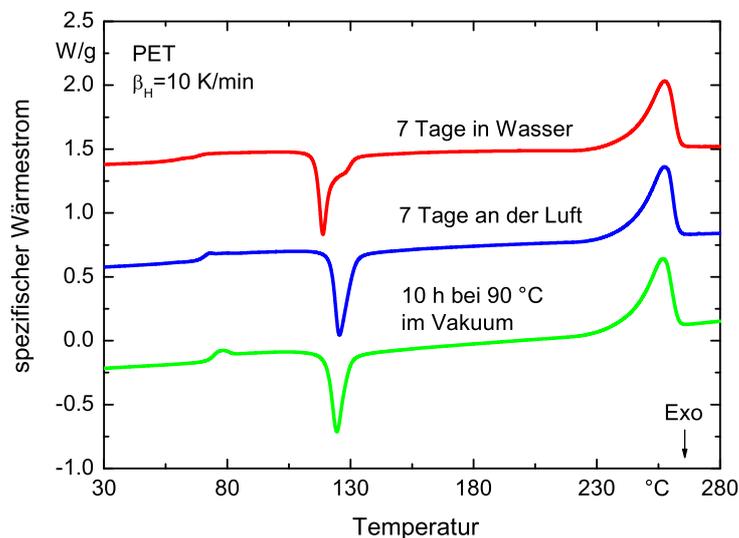


Abbildung 6.2: Erstes Aufheizen von drei PET-Proben mit unterschiedlicher Proben-
vorbereitung: Lagerung 7 Tage in Wasser, 7 Tage an der Luft und 10 Stunden im Vakuum
bei 90 °C getrocknet

mene Wasser hat einen Einfluss auf den Glasübergang, der zu tieferen Temperaturen verschoben wird, vor allem aber auf die Rekristallisation der Probe. Die Form des Rekristallisationspeaks ändert sich. Der Peak wird breiter und die Phase des Kristallwachstums und der Perfektionierung ist besser ausgeprägt. Der in Abb. 6.2 gezeigte Trend wurde durch Vergleichsmessungen mit Proben, die unterschiedlich lange mit Wasser in Kontakt waren näher untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 6.3 dargestellt.

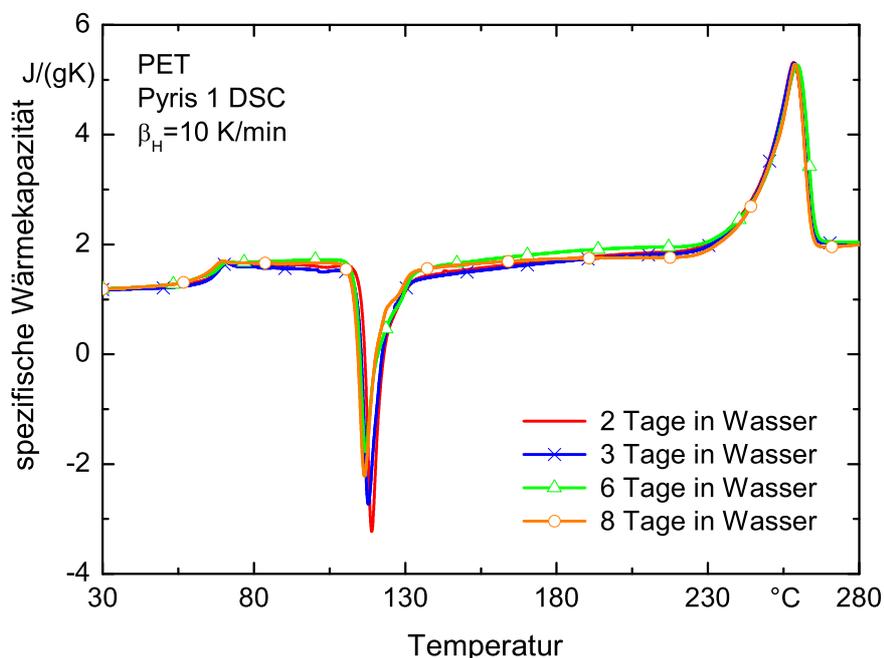


Abbildung 6.3: Erstes Aufheizen von drei PET-Proben mit unterschiedlicher Probenvorbereitung: Lagerung 2, 3 und 6 Tage in Wasser bei Raumtemperatur; Gerät Perkin Elmer Pyris 1 DSC; $\beta_h = 10 \text{ K/min}$

In dieser Studie wurde teilweise auf die Berechnung der scheinbaren spezifischen Wärmekapazität verzichtet, weil das Interesse auf die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen und -enthalpien gerichtet war. Im Anhang der vorgelegten Arbeit sind weitere Messungen zu diesem Thema aufgelistet. Wie stark der Einfluss von Wasser auf das kalorische Verhalten von PET ist, zeigt Abb. 6.4. Diese Probe wurde nach zwei Tagen in Wasser vermessen. Vor dem Verschliessen im Tiegel wurde das Material nur mit Filterpapier getrocknet. Das nah an der Probenoberfläche vorhandene Wasser verursacht einen kleinen exothermen Peak bei ca.

Tabelle 6.1: Auswertung der Messsignale der PET-Proben nach unterschiedlich langer Wasseraufnahme

Dauer der Wasseraufnahme	Wassergehalt, [%]	T_g , [°C]	$\Delta c_p(T_g)$, [J/(gK)]	$T_{pm\ rekr}$, [°C]	Δh_{rekr} , [J/g]
8 Tage	0,69	64,5	0,297	116,5	-32
6 Tage	0,71	67,3	0,276	116,9	-36
3 Tage	0,63	66,9	0,311	117,8	-44
2 Tage	0,54	67,0	0,291	118,9	-42

105 °C. Ein zweites Aufheizen dieser Probe nach Abkühlen mit 50 K/min weist einen um 12 °C höhergelegenen Glasübergang. Die Höhe der Glasübergangsstufe ist in diesem Fall kein Maß für den Einfluss der Wasseraufnahme, da die gewählte Abkühlgeschwindigkeit nicht groß genug ist um ein fast 100 %-ig amorphes Material entstehen zu lassen. Mit den konventionellen Geräten ist so eine Abkühlung zur Zeit noch nicht möglich.

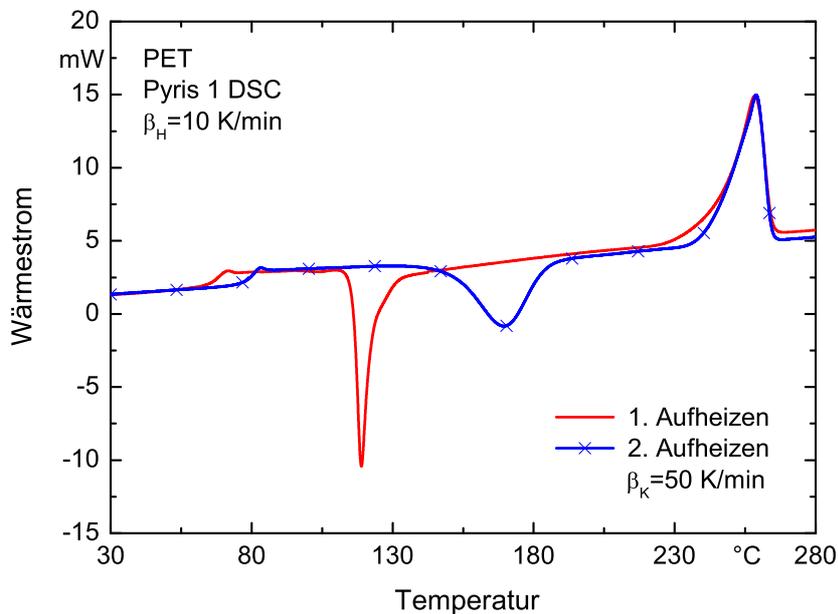


Abbildung 6.4: 1. und 2. Aufheizen einer PET-Probe, die 7 Tage in Wasser bei Raumtemperatur gelagert wurde

Trotz des erhöhten Kristallinitätsgrades beim zweiten Aufheizen der Probe, wird eine höhere Glasübergangsstufe detektiert als beim ersten Aufheizen der Probe. Durch einen Vergleich der Rekristallisations- und Schmelzenthalpien beider Aufheizvorgänge wird deutlich, dass durch die Wasseraufnahme die Rekristallisation gefördert wurde.

Die Wasseraufnahme ist einer der wichtigen Faktoren, die zur Alterung des Materials führen. Wissenschaftliche Studien dauern häufig Jahre und es werden häufig nicht die notwendigen Maßnahmen getroffen, um diesen Prozess zu verlangsamen. Das folgende Kapitel 6.1.3 befasst sich deshalb mit der Fragestellung, was für kalorische Eigenschaften von einem Polymer zu erwarten sind, das vor über fünf Jahren hergestellt worden ist und keine gesonderte Lagerung erfahren hat.

6.1.3 Alterung am Beispiel von PET

Die im Laufe der Zeit in einem Material irreversibel ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge werden als Alterung bezeichnet. Es wird zwischen innerer und äußerer Alterung unterschieden. Die innere Alterung, wie Abbau von Eigenspannungen, Nachkristallisation, Phasentrennung bei Mehrstoffsystemen, oder Weichmacherwanderung, sind auf thermodynamische, instabile Zustände im Polymer zurückzuführen. Die äußere Alterung, wie Spannungsrissbildung, Ermüdungsrisse, thermooxidativer Abbau oder Quellung beruht auf physikalischen oder chemischen Einwirkungen der Umgebung auf den Kunststoff. Die Alterung wird unter Anderem nach chemischen oder physikalischen Vorgängen unterschieden. Ursachen, wie erhöhte Temperatur verursachen physikalische Effekte (Nachkristallisation) und chemische Effekte (Kettenspaltung) [128, 129]. Physikalische Alterung kann durch Verdampfen oder Austreten flüchtiger Bestandteile und durch die Wasseraufnahme oder Quellung erfolgen. Nach [29, 130] erfolgt die chemische Alterung meistens durch die Einwirkung von Wärme, allein oder mit Sauerstoff, durch aggressive Chemikalien und Strahlung, (insbesondere UV-Strahlen), indem die chemische Struktur des Polymers verändert wird.

Es wird beobachtet, dass die Schmelzenthalpie der "alten" Probe einen höheren Wert als bei der "neuen" Probe aufweist. Diese experimentell gewonnenen Ergebnisse stimmen mit den Erkenntnissen der von Canadas und Mitarbeitern durchgeführten Studie zur physikalischen Alterung von PET [131] überein. Während der Lagerung der Probe hat Nachkristallisation bei Raumtemperatur stattgefunden. Eine weitere Untersuchung zur Bestimmung des Wassergehaltes der Probe hat gezeigt, dass die Proben einen Massenverlust in Folge der Trocknung um 0,78 % bei "altem" Granulat bis zu 0,35 % bei "neuem" aufweisen.

Tabelle 6.2: Auswertung der Messsignale einer PET-Probe aus "altem" und "neuem" Granulat

Probenvorbereitung	"alte" PET-Probe	"neue" PET-Probe
Glasübergang, °C	80,3	81,404
Rekristallisation		
Onsettemperatur, °C	121,42	142,12
Peaktemperatur, °C	126,43	148,20
Enthalpie, J/(gK)	-26,43	-28,70
Schmelzen		
Onsettemperatur, °C	245,75	243,24
Peaktemperatur, °C	259,9	264,60
Enthalpie, J/(gK)	47,87	38,014

6.2 Tempern

Temperversuche ermöglichen einen Einblick in die Morphologie der untersuchten Materialien. Durch die Wahl der Tempertemperatur und Temperzeit werden unterschiedliche Stufen des mehrstufigen Prozesses der Kristallisation gefördert oder unterdrückt. Es werden mehr oder weniger stabile Kristalle gebildet oder vernichtet. Das Messsignal eines Standard-DSC-Experiments entspricht einer Summe von gleichzeitig ablaufenden Vorgängen. Die Temperexperimente ermöglichen eine teilweise Separation dieser Einflussfaktoren.

Weil Nachkristallisation auch bei tieferen Temperaturen möglich ist, wie die Alterungsversuche im vorherigen Kapitel gezeigt haben, wurden Proben auch bei Temperaturen nah am Glasübergang getempert. Die Diskussion der Ergebnisse solcher Messungen wurde in zwei Kapitel geteilt, in Abhängigkeit deren Einflusses auf den Glasübergang oder auf das Schmelzen der untersuchten Materialien.

In der Literatur sind einige Veröffentlichungen auf dem Gebiet des Temperns zu finden [15], trotzdem sind sie weiterhin von Interesse, weil sie das Erforschen teilkristalliner Materialien vorantreiben. Durch solche Messungen werden Informationen über die Kinetik von Kristallisations- und Schmelzvorgängen gewonnen, die das Erstellen und Erweitern von Modellen ermöglichen.

6.2.1 Einfluss des Temperns auf den Glasübergang

Um den Einfluss von Tempervorgängen im Glasübergangsbereich zu bestimmen sind am besten temperaturmodulierte Messungen geeignet. Diese Messungen, wie bereits in Kapitel 3.2 erklärt, ermöglichen die Trennung von frequenzunabhängigen und frequenzabhängigen Prozessen. Dadurch können auch Informationen gewonnen werden, wann der starr amorphe Anteil mobilisiert und immobilisiert wird [11, 55, 67, 73, 87, 132]. Gut geeignet sind auch Untersuchungen mittels Dynamisch-Mechanischer Analyse, weil im Glasübergangsbereich die "kleinen" Änderungen in den kalorischen Eigenschaften der Polymere "große" Änderungen der mechanischen Eigenschaften verursachen [110, 133].

Temperaturmodulierte Messungen im Glasübergangsbereich sind nach dem Tempern bei Temperaturen von 70 bis 190 °C für PBT in Abb. 6.5 dargestellt [134].

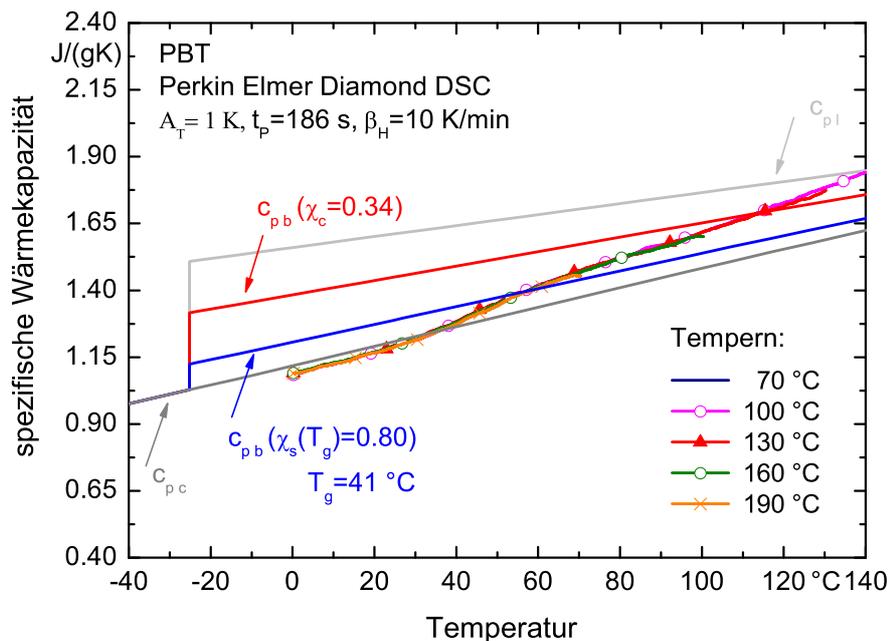


Abbildung 6.5: TMDSC-Messung im Glasübergangsbereich einer PBT-Probe nach 30 *min* Temperzeit bei unterschiedlichen Temperaturen

Trotz der guten Übereinstimmung der experimentell gewonnenen Ergebnisse mit den Literaturwerten und dem breiten Bereich der Temperen ist kein Unterschied im kalorischen Verhalten der Probe am Glasübergang festzustellen. Der Grund hierfür ist im hohen Kristallinitätsgrad der Probe zu suchen. PBT kristalli-

siert schnell, selbst wenn die Kühkopftemperatur des Kalorimeters -90 °C beträgt und die Abkühlgeschwindigkeit nicht hoch genug ist, um in den Proben den Anteil der amorphen Phase, die am Glasübergang teilnimmt, zu erhöhen [135].

In Abb. 6.6 sind die Ergebnisse einer analogen Messreihe durchgeführt mit PET dargestellt [123]. Durch das schnelle Abkühlen, mit gleichzeitiger Erhöhung des amorphen Anteils, steigt die Höhe der Glasübergangsstufe und die Glasübergangstemperatur wird erhöht. Ähnliche Ergebnisse zeigen durchgeführte Studien von Schick und Mitarbeitern [23, 113, 115, 136]. Diese Studien enthalten auch Werte, gewonnen durch spektroskopische Untersuchungen über die Dicke der einzelnen Schichten der Lamellen. Anhand dieser zusätzlichen Informationen lässt sich die Morphologie nach dem, im theoretischen Teil dieser Arbeit vorgestellten, 3-Phasen-Modell berechnen.

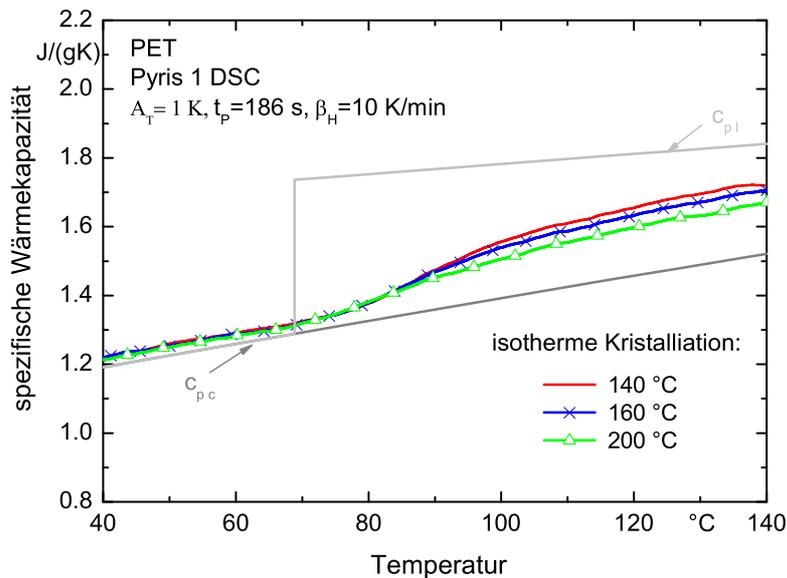


Abbildung 6.6: TMDSC-Messung im Glasübergangsbereich einer PET-Probe nach einer Temperzeit von 30 min bei 140 °C , 160 °C und 200 °C , $A_T=1\text{ K}$, $t_p=186\text{ s}$

6.2.2 Einfluss des Temperns auf das Schmelzverhalten

Eine Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur ist nach dem Tempern bei hohen Temperaturen nicht uneingeschränkt empfehlenswert, da sich die eingeprägte thermische Vorgeschichte der Probe verändern kann. Abb. 6.7 zeigt das Aufheizen einer PBT-Probe.

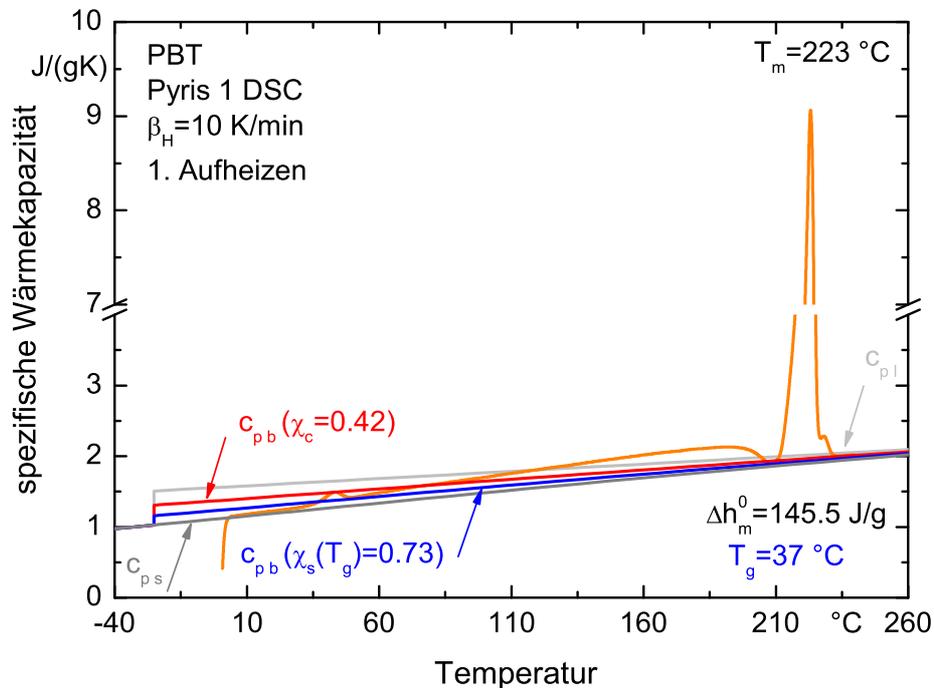


Abbildung 6.7: Scheinbare spezifische Wärmekapazität einer PBT-Probe beim ersten Aufheizen

Im Unterschied zu PET findet in diesem Fall keine Rekristallisation bei tieferen Temperaturen statt. Im Temperaturbereich vor dem Schmelzen ist eine Rekristallisation zu beobachten, die die Auswertung des Schmelzpeaks erschwert. Dabei stellt sich die Frage, ist dieser metastabile Bereich durch die thermische Beanspruchung des Materials zu anderen Temperaturen zu verschieben oder sogar ganz zu umgehen? Um diese Frage zu beantworten wurde eine Messreihe von Temperversuchen gestartet, die nach folgendem Schema der Temperaturänderung durchgeführt wurde:

1. Nach dem Tempern, bei ausgewählter Temperatur, wurde die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und im Anschluss daran aufgeschmolzen. Dies ermöglicht eine Auswertung des Glasübergangs, die Bestimmung des Anteils der starr amorphen Phase und die Anwendung eines 3-Phasen-Modells zur Bestimmung der Basislinienwärmekapazität der Probe.
2. Eine unter gleichen Bedingungen wie in 1. beschriebene, abgekühlte Probe wird aufgeheizt, danach getempert und anschließend bis zum Aufschmelzen

erwärmt. Diese Messroutine ermöglicht das Aufschmelzen von noch nicht perfekten Kristallen.

3. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, was würde mit der Probe passieren, wenn das Tempern beim Abkühlen stattfindet und dabei die Probe nicht bis auf Raumtemperatur abgekühlt wird? Das darauf folgende Aufschmelzen der Probe würde diesen instabilen Zustand, bei dem Kristalle entstehen und auch verschwinden, am wenigsten beeinflussen.

In Abb. 6.8 ist eine Messung dieser Reihe dargestellt. Die Wahl der Temperzeit erfolgte nach Empfehlung von [15]. Diese Zeit war aber nicht lange genug, um einen Einfluss auf die Rekristallisation der Probe vor dem Schmelzen zu haben.

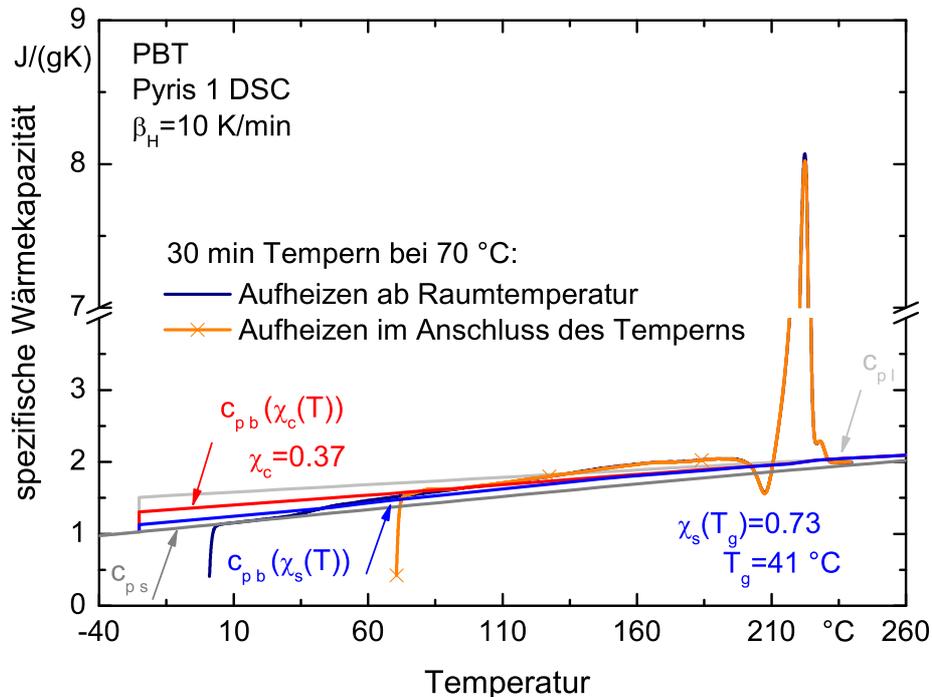


Abbildung 6.8: Scheinbare spezifische Wärmekapazität einer PBT-Probe nach einer Temperzeit von 30 min bei $70^{\circ}C$

Das Tempern bei $70^{\circ}C$, nach dem oben beschriebenen Muster, hat keine Veränderungen im Verlauf der Aufheizkurve verursacht. Die Berechnung der Basislinienwärmekapazität nach dem 2- und 3-Phasen Modell wurde unter Berücksichtigung

der Temperaturänderung des Kristallinitätsgrades der Probe durchgeführt. Die Werte für die Anteile der kristallinen Phase sind durch Extrapolation der spezifischen Enthalpie der Schmelze gewonnen worden. Im Vergleich zu der Messung, dargestellt in Abb. 6.7, sind keine Unterschiede am amorphen Anteil bei der Glasübergangstemperatur festzustellen ($\chi_l = 0,27$). Die Unterschiede in der Glasstufe sind wegen der unterschiedlichen thermischen Vorgeschichte der Proben entstanden. Eine Relaxation hat aufgrund des großen Unterschiedes zwischen der Kühl- und Heizrate stattgefunden.

In Abb. 6.9 ist das Aufheizen über 30 Minuten bei 130 °C einer getemperten Probe gezeigt. Bislang entstanden während diesen Temperversuchen im niedrigen Temperaturbereich keine Temperpeaks. Während dieser Temperversuchen, jeweils mit einem Temperaturabstand von 10 K durchgeführt, tritt das erste Mal ein Temperpeak auf. Temperpeaks sind in diverser Literatur beschrieben [29,137–139] [140]Rig-hetti:99. Sie entstehen normalerweise in Abhängigkeit des untersuchten Stoffes 15 bis 25 K oberhalb der Tempertemperatur, wegen des Aufschmelzens der beim Tempern gewachsenen perfekten Kristalle.

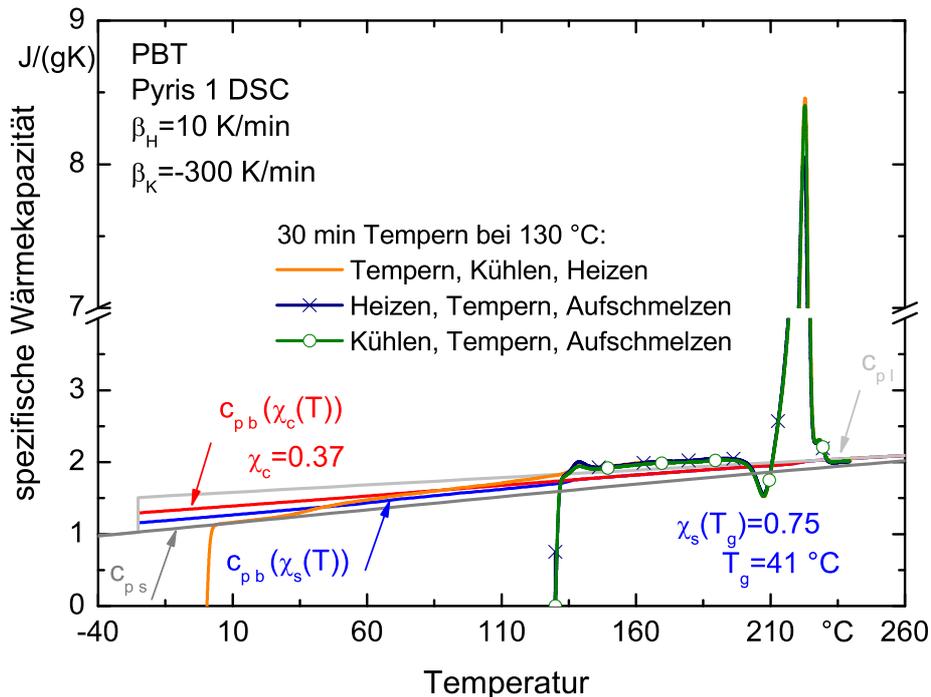


Abbildung 6.9: Scheinbare spezifische Wärmekapazität einer PBT-Probe nach einer Temperezeit von 30 min bei 130 °C

Im Unterschied zu Abb. 6.9 ist in Abb. 6.10 die Schmelzenthalpie des Temperpeaks größer geworden. Es sind dabei erste Unterschiede im kalorischen Verhalten der Probe in Abhängigkeit der unterschiedlichen thermischen Beanspruchung zu sehen. Der Kristallinitätsgrad der bis zur Raumtemperatur abgekühlten Probe ist höher als der der Proben, die mit den anderen beiden Temperaturprogrammen vermessen worden sind.

Der Schmelzbereich kann bei dieser Art von Messung in drei Bereiche unterteilt werden: im ersten Bereich von 140 °C bis 190 °C erfolgt ein Aufschmelzen der Kristalle, so dass die Temperaturänderung der Wärmekapazität nahezu konstant ist. Die Breite dieses Bereiches hängt von der Temperaturschicht ab und wird bei 190 °C kaum erkennbar (siehe Abb. 6.11). Im zweiten Bereich erfolgt eine Rekristallisation, die mit der Zunahme der Temperaturschicht weniger ausgeprägt wird. Im dritten Bereich erfolgt das Aufschmelzen des Materials. Dieses komplizierte Verhalten erlaubt nicht die Charakterisierung der detektierten Peaks durch die Peak-Onset-Temperatur, deshalb wird in dieser Arbeit bei der Beschreibung der oben erwähnten Vorgänge die Peak-Maximum-Temperatur herangezogen.

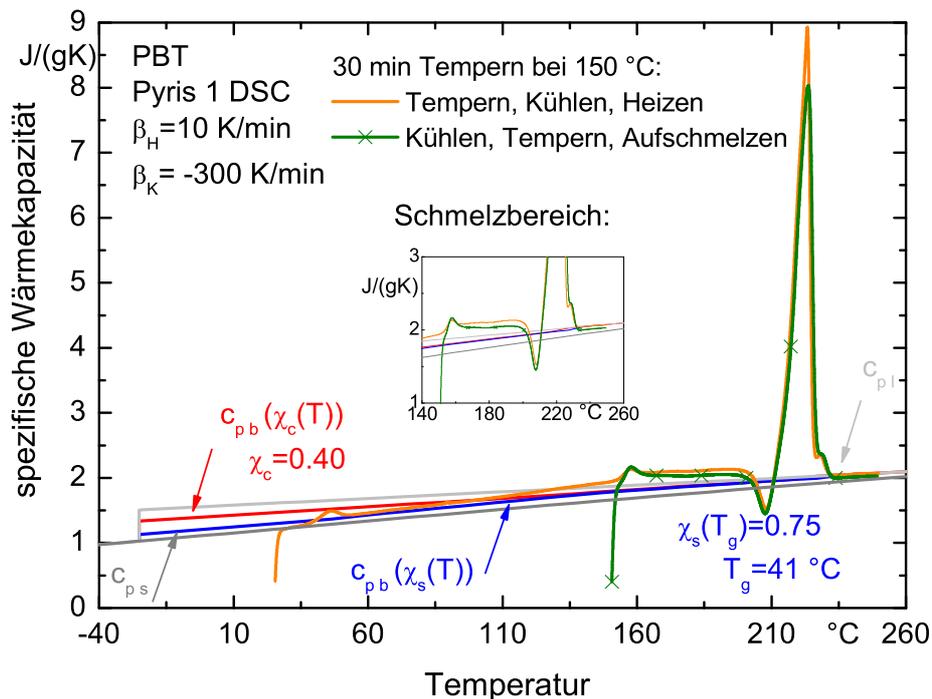


Abbildung 6.10: Scheinbare spezifische Wärmekapazität einer PBT-Probe nach einer Temperzeit von 30 min bei 150 °C

Wegen der komplizierten Erstellung einer Basislinie im Schmelzbereich ist die Berechnung der Peakfläche zur Bestimmung von Umwandlungsenthalpien problematisch. Diese Basislinie spielt keine große Rolle bei der Berechnung des Kristallinitätsgrades in Abhängigkeit der Temperatur. Das wird anhand der mit einem 2-Phasen Modell berechneten Werte für die Basislinienwärmekapazität deutlich. Auf eine Berechnung der Basislinienwärmekapazität im Schmelzbereich wurde wegen der Ungenauigkeit der Bestimmung der starr amorphen Phase verzichtet. Es wurde die Annahme getroffen, dass, falls die Basislinienwärmekapazität des 3-Phasen mit der des 2-Phasen Modells übereinstimmt, keine "starr amorphe Phase" mehr vorhanden ist und dementsprechend das 2-Phasen Modell ausreicht, um die Basislinienwärmekapazität der Probe anzugeben.

In Abb. 6.11 ist das kalorische Verhalten einer PBT-Probe, die bei 190 °C getempert wurde, dargestellt. Bei den mit 130 °C und 150 °C getemperten Proben waren keine großen Unterschiede im Anteil der festen Phase nach dem 3-Phasen Modell festzustellen. Dieser Anteil ist in diesem Fall von 0,75 auf 0,77 angestiegen bei einer Erhöhung des Kristallinitätsgrades von 40 % auf 43 %.

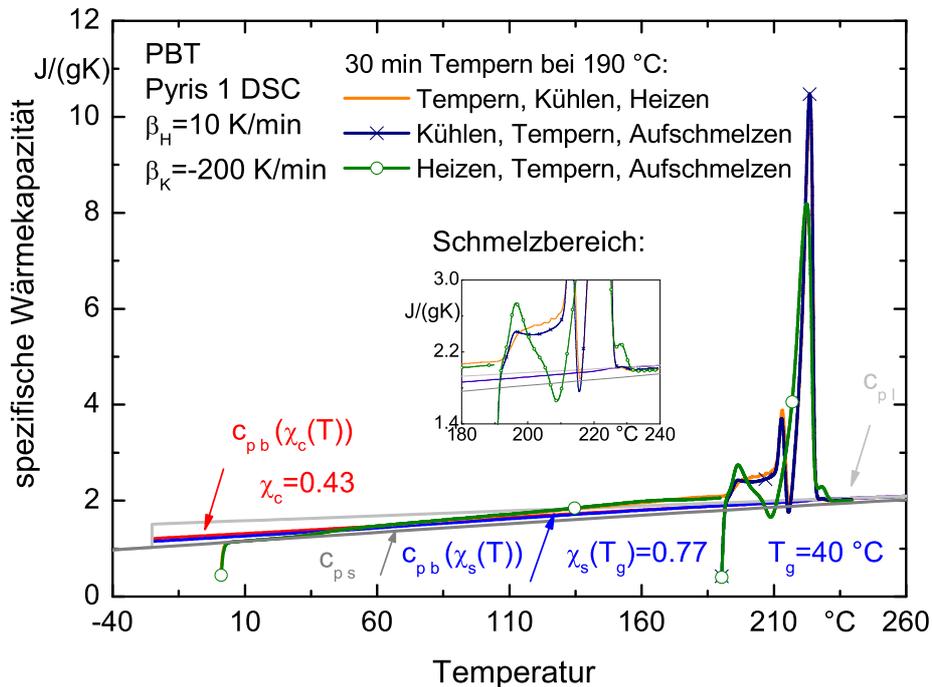


Abbildung 6.11: Scheinbare spezifische Wärmekapazität einer PBT-Probe nach einer Temperzeit von 30 min bei 190 °C

Die Glasübergangstemperatur unterscheidet sich nur um 1 K . Sie ist von 41 °C auf 40 °C gesunken. Dieser Unterschied liegt im Rahmen der Ungenauigkeit der Bestimmung der Glasumwandlungstemperatur, so dass diesem Ergebnis kein Trend nachzuweisen ist. Interessant ist der Unterschied beim Aufschmelzen von Kristallen, die nach dem Tempern im Aufheizmodus entstanden sind, im Vergleich zu denen, die nach dem Abkühlen aus der Schmelze getempert worden sind und gleich im Anschluss aufgeschmolzen wurden. Es ist zu erwarten, dass das Abkühlen solcher Proben mit einer Nachkristallisation verbunden ist. Das kommt beim Vergleich der beiden Schmelzkurven zum Ausdruck. Aufgrund der oben beschriebenen Teilung des Schmelzgebietes in drei Bereiche, ist festzustellen, dass der erste Bereich nur durch den Temperpeak repräsentiert ist, der Zweite anstatt Rekristallisation ein Schmelzverhalten wiedergibt und der Dritte durch einen schmalen und um $1,5\text{ J/(gK)}$ höheren Doppel-Schmelzpeak repräsentiert wird.

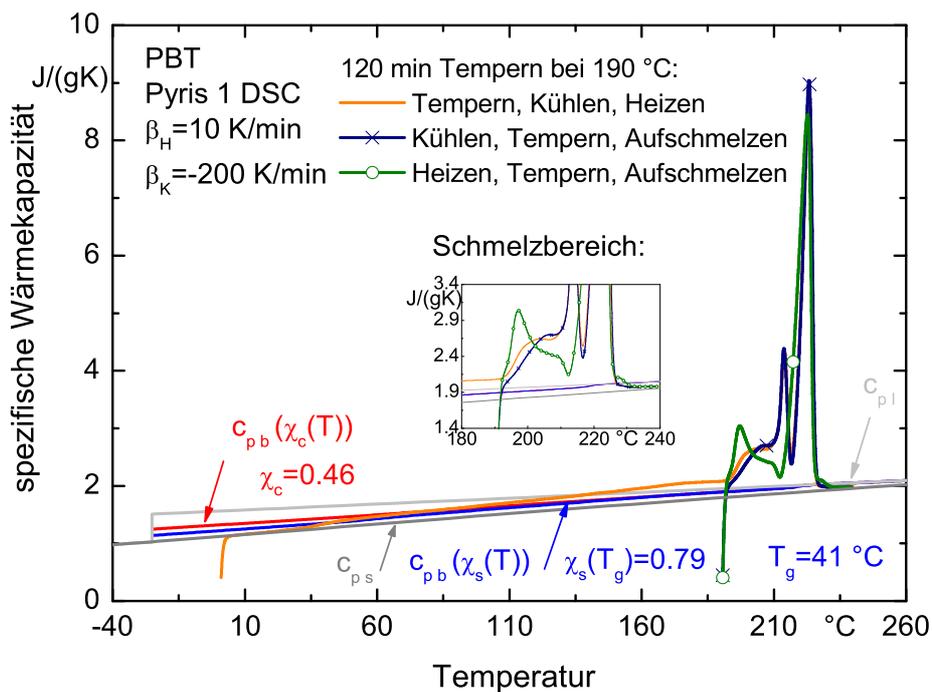


Abbildung 6.12: Scheinbare spezifische Wärmekapazität einer PBT-Probe nach einer Temperzeit von 120 min bei 190 °C

Ein "typisches" Rekristallisationsverhalten weist die Probe auf, die beim Aufheizen nach einer Kühlung mit 200 K/min getempert worden ist. Dieses Verhalten lässt

sich durch die Entstehung instabiler und metastabiler Kristalle erklären, die nach einer Erhöhung der Temperatur um 5 K aufschmelzen und dadurch eine Rekristallisation begünstigen.

In Abb. 6.12 ist die spezifische Wärmekapazität einer bei 190 °C 120 Minuten lang getemperten PBT-Probe dargestellt. Der schon beschriebene Trend im Schmelzbereich ist ebenfalls vorhanden. Die Rekristallisation über eine deutliche Teilung des Schmelzpeaks zu beobachten. Abb. 6.13 ist eine Zusammenstellung der experimentell gewonnenen Ergebnisse im Schmelzbereich zu entnehmen.

Mit Erhöhung der Temperzeit steigt die Peakmaximumtemperatur um 2 K. Die Temperpeaks verschieben sich um 20 K zu höheren Temperaturen, im Vergleich zu Experimenten bei niedrigen Temperaturn. Um dieses Verhalten näher zu Beschreiben wurde eine Messreihe gestartet, bei der nach einer Kühlung mit 50 K/min die Proben beim Aufheizen nur 2 Minuten getempert wurden. In diesem Fall sind Unterschiede im kalorischen Verhalten wieder erst wieder bei 150 °C festzustellen. Gleich nach dem Starten des Aufheizvorganges schmelzen die neu gebildeten Kristalle. Besonders stark ist das nach dem Tempern bei 200 °C ausgeprägt.

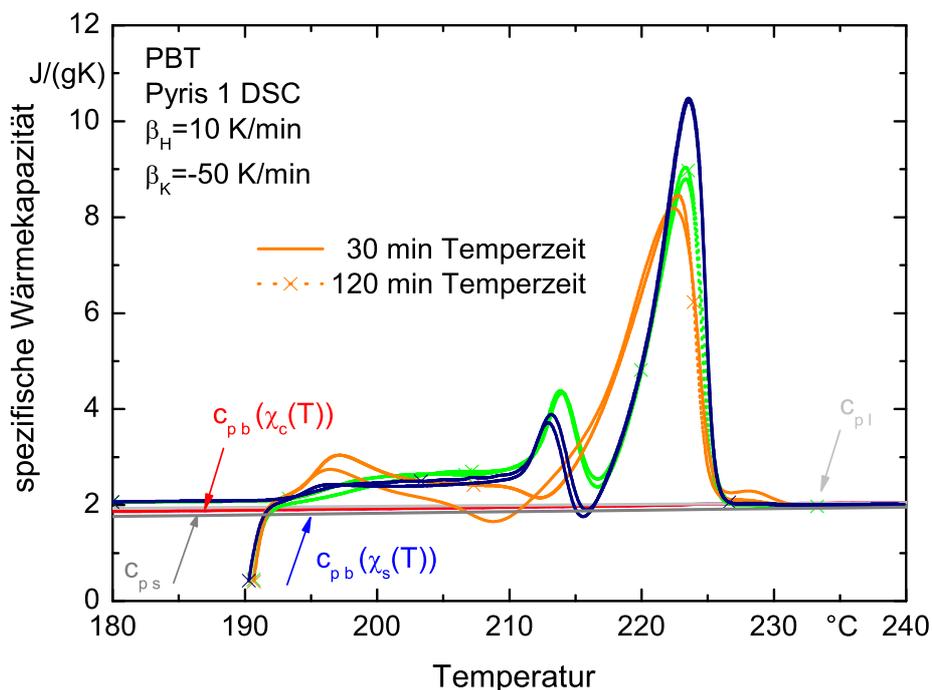


Abbildung 6.13: Scheinbare spezifische Wärmekapazität einer PBT-Probe nach einer Temperzeit von 30 und 120 min bei 190 °C

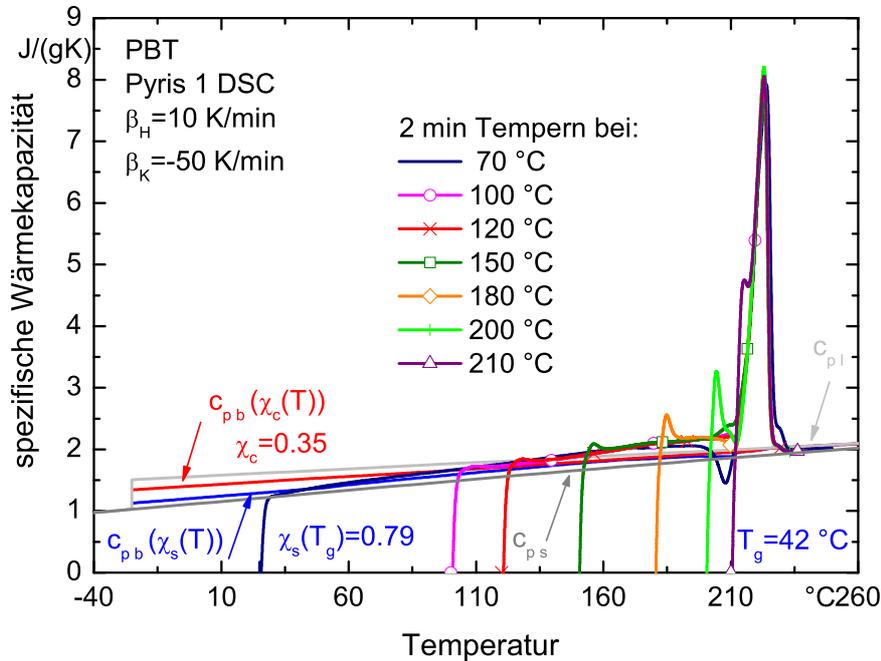


Abbildung 6.14: Scheinbare spezifische Wärmekapazität einer PBT-Probe nach einer Temperzeit von 2 *min* bei unterschiedlichen Temperaturen

Ähnliche Experimente wurden mit PET durchgeführt. PET kristallisiert nicht so schnell [24, 56, 141, 142], weil seine Monomereinheit kürzer ist als die des PBT. Dieses Verhalten bereitet Schwierigkeiten bei der Modellierung der spezifischen Wärmekapazität. Kurz nach dem Glasübergang erfolgt eine Rekristallisation, dadurch ist eine Bestimmung des starr amophen Anteils im Glasübergangsbereich, die zur Anwendung des 3-Phasen Modells notwendig ist, nicht mehr aktuell. Der Temperaturbereich nach der Rekristallisation ist ebenfalls metastabil. Kristalle werden gebildet und schmelzen gleich auf, so dass das durch das DSC gewonnene Messsignal nicht eindeutig zu interpretieren ist. Einen Ausweg bietet die Anwendung von langen Kristallisationszeiten bei isothermen Bedingungen, Tempern oder die Durchführung von TMDS Experimenten [143, 144].

PET ist gut untersuchter Stoff. In der Literatur ist eine Reihe von Veröffentlichungen zu finden, die das kalorische Verhalten und die Struktur dieses Polymers behandeln. Medellin-Rodriguez und Mitarbeiter z.B. haben mikroskopische Aufnahmen von unter isothermen Bedingungen bei 200 $^{\circ}C$ und 243 $^{\circ}C$ kristallisierten PET-Proben veröffentlicht, welche die Mikrokinetik der isothermen Kristallisation und die Verteilung der Sphärolithe gut wiedergeben [145]. Mikroskopische Untersuchun-

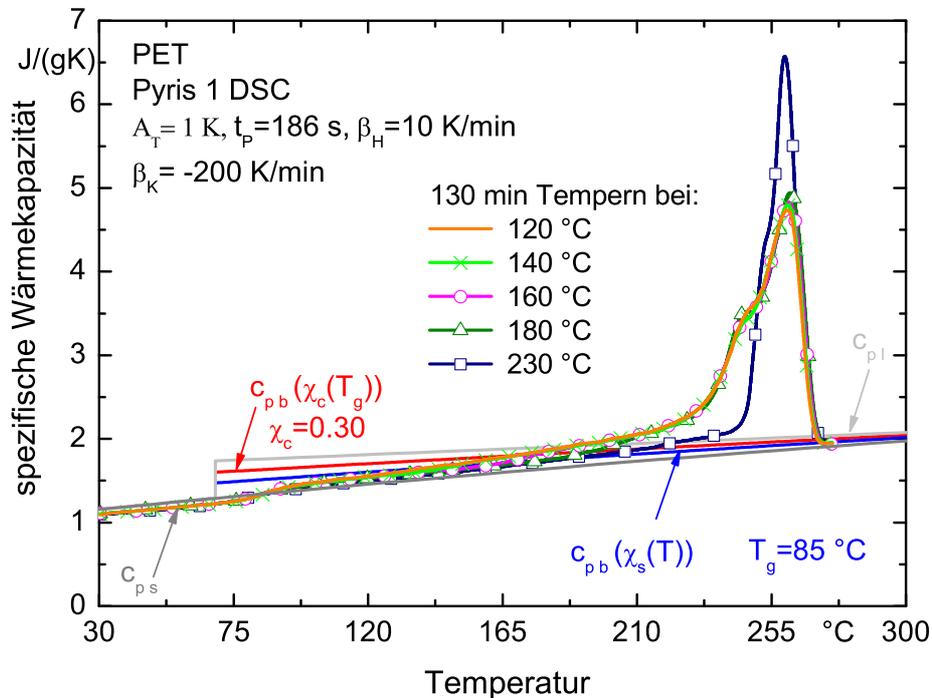


Abbildung 6.15: Spezifische Wärmekapazität einer PET-Probe nach einer Temperzeit von 120 min bei unterschiedlichen Temperaturen: 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C, 230 °C, $A_T=1 K$, $t_p=186$, $\beta_H=10 K/min$

gen sind in der Arbeit von Sauer et al. zur Rekristallisation und Morphologie von Polyestern enthalten [146, 147]. In Arbeiten von Mathot [148], Pijpers et al. [149] und Minakov et al. [144] ist die Reorganisation beim Aufschmelzen und Aufheizen von PET mit hohen Heizraten dargestellt.

In Abb. 6.15 ist die berechnete Wärmekapazität von PET nach TMDS Experimenten im Temperaturbereich von 30 °C bis 275 °C dargestellt. Die Dauer eines solchen Experiments ist Grund dafür, dass im Schmelzbereich große Unterschiede zwischen den Literatur- und den experimentell gewonnenen Werten der Wärmekapazität entstehen. Charakteristisch für diese Messungen ist eine niedrigere Wärmekapazität des Feststoffes. Die Abwesenheit eines Rekristallisationspeaks ermöglicht die Anwendung eines 3-Phasen Modells zur Bestimmung der Basislinienwärmekapazität der Probe.

6.3 Isotherme Kristallisation

Erkenntnisse über isotherme Kristallisation geben nicht nur wichtige Informationen über das Kristallisationsverhalten des untersuchten Stoffes, sondern tragen auch dazu bei, die Mechanismen des Kristallisationsvorganges besser zu verstehen [55, 72, 87, 115, 150, 151]. Im Unterschied zur dynamischen Kristallisation, die während des Abkühlvorganges eines Temperaturprogramms stattfindet, wird die Probe bei einer isothermen Kristallisation so schnell abgekühlt, dass die ersten Kristalle erst beim Erreichen der erwünschten Kristallisationstemperatur entstehen. Dieses Verfahren stößt oft an physikalische Grenzen: einerseits gibt es Materialien, die schnell kristallisieren, andererseits ist die am Gerät angebrachte Kühlung oft nicht im Stande so hohe Kühlraten zu erzielen, dass trotz der Verschiebung des Kristallisationsbeginns zu tieferen Temperaturen, bei hohen Kühlraten keine Kristallisation stattfindet. Im isothermen Verlauf eines Temperaturprogramms wird bei langen Haltezeiten die Nulllinie durch das Geräterauschen deformiert, so dass die Kristallisationsenthalpie sehr langsamer Kristallisationsvorgänge im Wärmestrom-Zeit-Diagramm schwer abzulesen ist. Um diese Ungenauigkeiten zu umgehen, wurde die Kristallinität anhand des Schmelzpeaks der Probe nach dem Aufheizen der Temperatur der isothermen Kristallisation mit der Standardheizrate von 10 K/min berechnet.

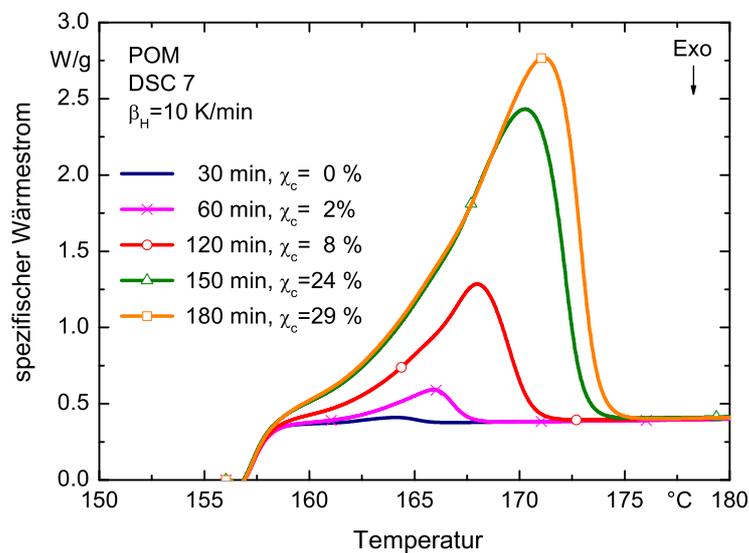


Abbildung 6.16: Experimentelle Schmelzkurven für POM nach einer isothermen Kristallisation bei $156\text{ }^\circ\text{C}$ nach unterschiedlichen Kristallisationszeiten, Probenmasse: 13.896 mg

In Abb. 6.16 und Abb. 6.17 sind die Ergebnisse zweier Messungen zur Bestimmung der Kristallinität nach isothermer Kristallisation bei 156 °C und 159 °C dargestellt.

Bei 159 °C kristallisiert POM langsamer (Abb. 6.17), als bei niedrigeren Temperaturen (Abb. 6.16). Deshalb werden bei 159 °C Messungen mit Kristallisationszeiten von 2 h bis 32 h durchgeführt. Nach der isothermen Kristallisation (bei dieser bestimmten Kristallisationstemperatur) werden die Proben wieder mit 10 K/min bis 180 °C aufgeheizt, um den entsprechenden Kristallinitätsgrad bestimmen zu können.

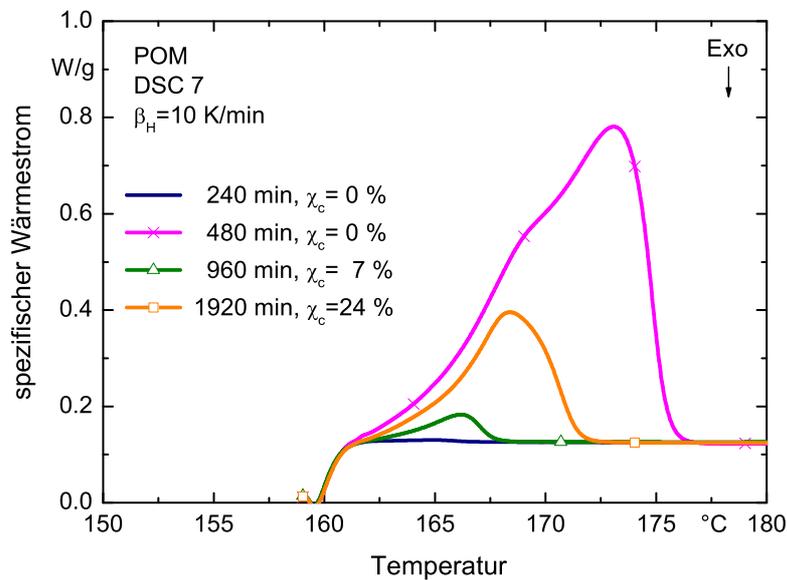


Abbildung 6.17: Experimentelle Schmelzkurven für POM nach einer isothermen Kristallisation bei 159 °C nach unterschiedlichen Kristallisationszeiten, Probenmasse: 13.896 mg

In Abb. 6.18 und 6.19 ist die Abhängigkeit des Kristallinitätsgrades von der Zeit aufgetragen. Bei kurzen Haltezeiten und besonders bei der höheren Temperatur wird keine Kristallisation beobachtet, aber mit Verlängerung der Kristallisationszeit erhöht sich der Kristallinitätsgrad sprunghaft. Das geschieht bis ein bestimmter Kristallinitätsgrad erreicht ist, welcher der Kristallisationskapazität des teilkristallinen Polymers entspricht.

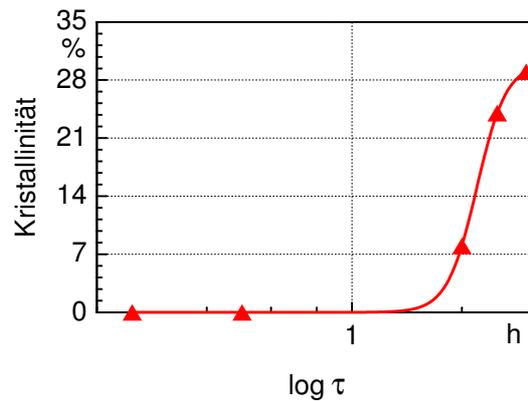


Abbildung 6.18: Abhängigkeit des Kristallinitätsgrades von der Zeit nach isothermer Kristallisation von POM bei 156 °C

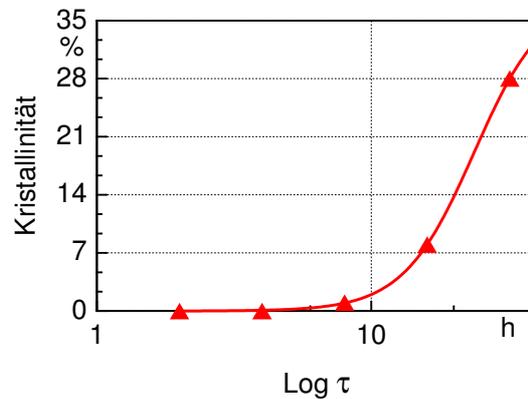


Abbildung 6.19: Experimentelle Schmelzkurven für POM nach einer isothermen Kristallisation bei 159 °C nach unterschiedlichen Kristallisationszeiten, Probenmasse: 13,896 mg

Der maximale Kristallinitätsgrad, der nach isothermer Kristallisation bei 156 °C erreichbar ist, liegt bei 29 %. Diese Messungen zeigen, dass für POM der maximale Kristallinitätsgrad nach isothermer Kristallisation bei 159 °C für 32 h 28 % beträgt. Wenn die Temperatur mehr als 32 h auf 159 °C gehalten wird, bleibt der Kristallinitätsgrad konstant. Grund dafür sind reversible Kristallinitätsgradänderungen durch An- und Ablagerungsprozesse von Kettensegmenten am Kristall, die im Exzessanteil der Wärmekapazität beinhaltet sind. Dieser Anteil ist als Differenz zwischen der gemessenen dynamischen Wärmekapazität und der Basislinienwärmekapazität nach dem in dieser Arbeit verwendeten 3-Phasen-Modell zu errechnen. Dieses Modell berücksichtigt das Auftreten von starr amorphen Bereichen oberhalb der Glasübergangstemperatur. Es wird diesbezüglich auch das Mobilisieren der starr amorphen Bereiche untersucht.

6.4 Das kalorische Verhalten von Ecoflex

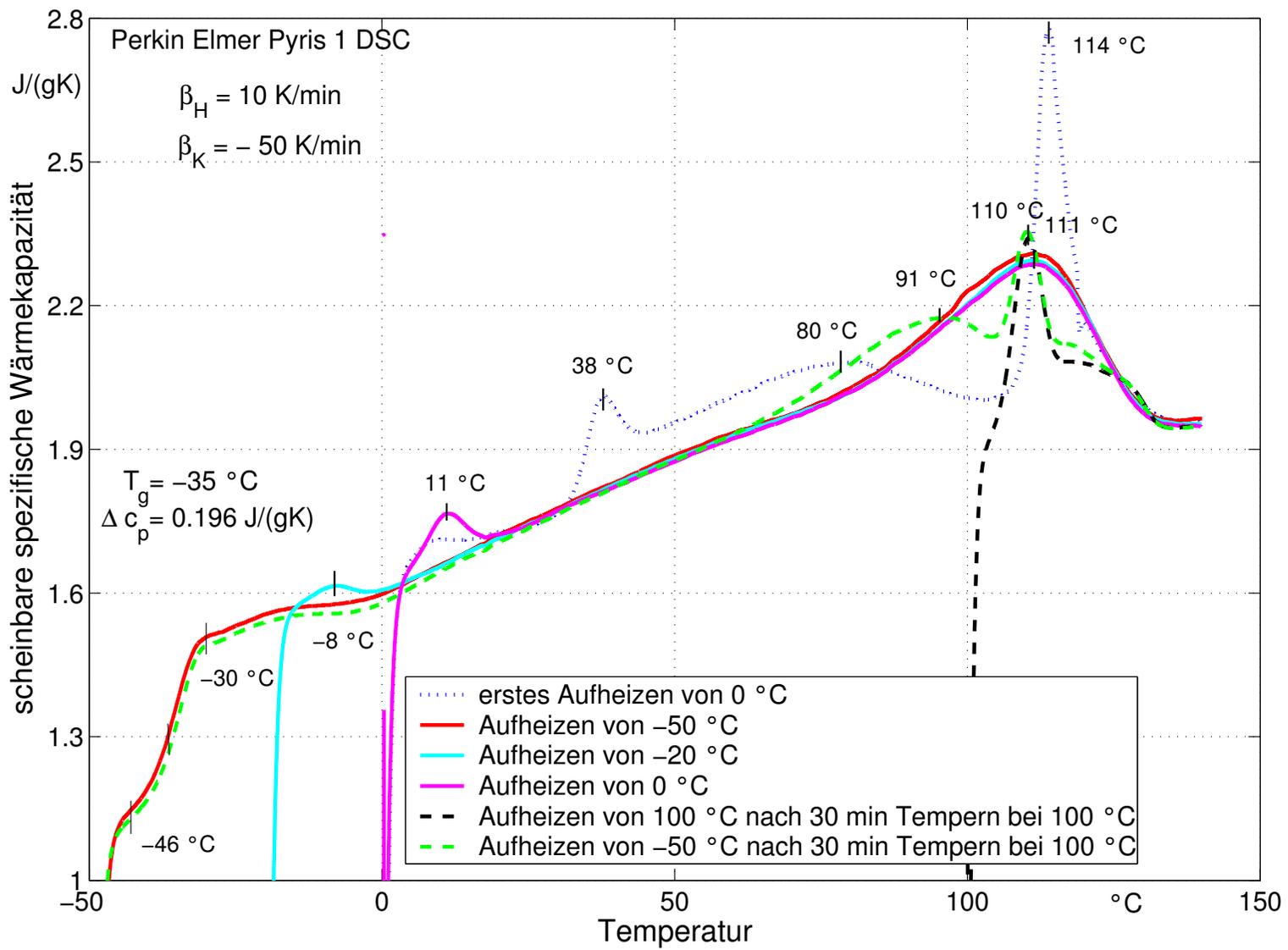
Ecoflex (Poly(oxybutylen-co-oxyadipoyl-co-oxyterephthaloyl)) wird seit Anfang 1998 von der BASF AG vermarktet. Es handelt sich hierbei um einen Copolyestertyp, der durch seine gute biologische Abbaubarkeit charakterisiert ist [152, 153]. Er wird unter anderem aus Adipinsäure und PBT hergestellt, wobei der PBT-Anteil bis zu 30 Gewichts-% beträgt. In der Literatur sind nur wenige Veröffentlichungen über Ecoflex zu finden [152–154]. Seine Zusammensetzung und die zukunftssträchtigen Anwendungsgebiete haben die folgende Untersuchung angeregt. Die Ungewissheit über die genaue Zusammensetzung des Materials erschwert die Interpretation der experimentell gewonnenen Ergebnisse.

Nach der Betrachtung der Ausgangsstoffe zur Herstellung des Copolyesters, ist Folgendes festzustellen: die Adipinsäure wird bei der Polymerherstellung oft als Weichmacher verwendet. Sie erhöht die Molekularbeweglichkeit und verursacht niedrigere Glasumwandlungs- und Schmelztemperaturen. Die Differenz zwischen der Schmelztemperatur des reinen Polymers und des mit Adipinsäure versetzten Polymers ist geringer als die Differenz zwischen den jeweiligen Glasumwandlungstemperaturen. In Abb. 6.20 ist das erste Aufheizen einer Probe aus Ecoflex dargestellt. Ein Vergleich zu folgenden Aufheizvorgängen bei der gleichen Probe zeigt, dass während der ersten thermischen Behandlung des Materials strukturelle Umwandlungen irreversibler Natur stattfinden, die aber nicht zur Zersetzung in der Probe führen, wie die Übereinstimmung im kalorischen Verhalten des Stoffes im Schmelzbereich nachweist. Ebenfalls in Abb. 6.20 enthalten sind experimentelle Ergebnisse bezüglich des Einflusses des Temperns im Schmelzbereich. Ein Temperpeak entsteht in diesem Fall bei einer gegenüber der Tempertemperatur um 10 K erhöhten Temperatur. Unterschiede in der Temperzeit von 60 Minuten zeigen sich durch einen breiten Schmelzpeak, erstreckt über den ganzen Temperaturbereich, beginnend ab Raumtemperatur bis zum Aufschmelzen der Probe bei 111 °C .

Nach diesen Messungen ist ein Glasübergang bei -35 °C zu erwarten. Die Höhe der Glasübergangsstufe beträgt $0,196\text{ J/(gK)}$. Messungen bei niedrigeren Temperaturen waren nicht möglich, so dass weiterer Forschungsbedarf zur genauen Bestimmung der Wärmekapazität des erstarrten Materials besteht.

Ecoflex weist niedrigere Werte der Wärmekapazität im Vergleich zum untersuchten Polyester auf. Die wenigen nicht so gut ausgeprägten Peaks bereiten Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Schmelzenthalpie einer zu 100 % kristallisierten Probe und somit der Kristallinität der vermessenen Probe.

Abbildung 6.20: Scheinbare spezifische Wärmekapazität von Ecoflex

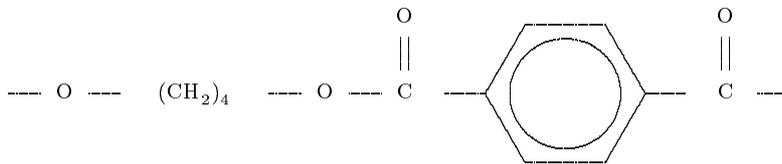


6.5 Gruppenbeitragsmethode zur Wärmekapazitätsbestimmung

Im Folgenden wird mittels der Gruppenbeitragsmethode die Wärmekapazität, der in dieser Arbeit untersuchten Materialien (PBT, POM und Ecoflex), bei 25 °C berechnet. Danach wird die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität bestimmt. (PET siehe Kapitel 4.3).

Wärmekapazität von PBT

Die Monomereinheit eines Makromoleküls aus Polybutylenterephthalat ist:



Die daraus resultierenden Gruppen und deren Beiträge zur Berechnung der molaren Wärmekapazität dieses Polymers sind in Tabelle 6.3 aufgelistet. Bei einem Kristallinitätsgrad von 42 % kann die molare Wärmekapazität der Probe nach Gleichung (6.1) berechnet werden.

$$c_p^{PBT}(298) = 0,42 * 272,2 + (1 - 0,42) * 364,7 = 325,85 \text{ J/(molK)} \quad (6.1)$$

Die spezifische Wärmekapazität der Probe ist dann:

$$c_p^{PBT}(298)/M_{PBT} = 325,85/220,22 = 1,48 \text{ J/(gK)} \quad (6.2)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität ist gegeben mit:

$$c_p^s(T) = c_p^s(298)[1 + 3 * 10^{-3}(T - 298)] = c_p^s(298)[0,106 + 3 * 10^{-3}T] \quad (6.3)$$

$$c_p^l(T) = c_p^l(298)[1 + 1,2 * 10^{-3}(T - 298)] = c_p^l(298)[0,64 + 1,2 * 10^{-3}T] \quad (6.4)$$

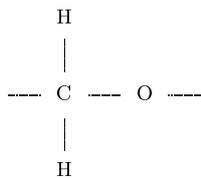
Die gemessene Wärmekapazität bei 25 °C entspricht 1,22 J/(gK). Diese Methode ist für PBT nicht geeignet. Es empfiehlt sich die Vorgehensweise von Wunderlich und Mitarbeitern zu folgen. Eine Übersicht über den Ansatz von Tarasov zur Berechnung von Wärmekapazitäten geben [76, 155].

Tabelle 6.3: Gruppenbeiträge zur Berechnung der molaren Wärmekapazität eines PBT-Moleküls bei 25 °C

Gruppe	Anzahl	$c_p^s(298)$, [J/[molK]]	$c_p^l(298)$, [J/[molK]]
---COO---	2	(46)	65,0
---C ₆ H ₄ ---	1	78,8	113,1
---CH ₂ ---	4	25,35	30,4
Summe	-	272,2	364,7

Wärmekapazität von POM

POM besteht aus folgender Struktureinheit:



In Tabelle 6.4 sind die dazugehörigen Gruppenbeiträge aufgelistet.

Bei einem Kristallinitätsgrad von 51 % kann die molare Wärmekapazität der Probe nach Gleichung 6.5 berechnet werden.

$$c_p^{POM}(298) = 0,51 * 42,15 + (1 - 0,51) * 66 = 53,84 \text{ J/(molK)} \quad (6.5)$$

Die spezifische Wärmekapazität der Probe ist dann:

$$c_p^{POM}(298)/M_{POM} = 53,84/30,03 = 1,79 \text{ J/(gK)} \quad (6.6)$$

Die gemessene Wärmekapazität bei 25 °C entspricht 1,3 J/(gK). Diese Methode in ihrer Standardanwendung führt auch bei POM zu großen Abweichungen. Die relative Abweichung entspricht 37,7 %.

Tabelle 6.4: Gruppenbeiträge zur Berechnung der molaren Wärmekapazität eines POM-Moleküls bei 25 °C

Gruppe	Anzahl	$c_p^s(298)$, [J/[molK]]	$c_p^l(298)$, [J/[molK]]
---CH ₂ ---	1	25,35	30,4
--- o ---	1	16,8	35,6
Summe	-	42,15	66

Für POM empfiehlt es sich, auch die Wärmekapazität der Probe nach der Gruppenbeitragsmethode mit Hilfe der Tarasov-Parameter zu errechnen, wie es in der ATHAS-Datenbank unter Berücksichtigung der Vibrationen der Gruppen und Ketensegmenten der Fall ist.

Die Gruppenbeitragsmethode ermöglicht eine schnelle Schätzung von Umwandlungstemperaturen und -enthalpien. Sie ist nicht für eine präzise Wärmekapazitätsbestimmung geeignet. Bei Anwendung dieser Methode für Polymere, die nicht Teil der ATHAS-Datenbank sind, empfiehlt es sich, die Bestimmung der Wärmekapazität der Schmelze und des zu 100 % kristallisierten Materials durch Anpassung von Parametern an experimentell gewonnene Ergebnisse für diese Bereiche anzugleichen. Weil für Ecoflex die Glasumwandlungstemperatur bei -35 °C liegt und Messungen bei tieferen Temperaturen als -50 °C nicht möglich waren, wurde nachdem sich herausgestellt hat, dass diese Methode für PBT und POM nicht gut geeignet ist, auf eine Betrachtung der Anwendung der Gruppenbeitragsmethode für dieses Material verzichtet.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das Stoffverhalten teilkristallisierter Polymere wird mit Hilfe der Thermischen Analyse nach der Methode der Dynamischen Leistungskompensations-Differenz-Kalorimetrie untersucht. Dabei wird der einem Probenkörper zugeführte Wärmestrom während einer vorgeschriebenen Änderung dessen Temperatur gemessen. Die Theorie des Messprinzips eines leistungskompensierenden dynamischen Differenzkalorimeters (DSC 7 der Firma Perkin Elmer) wurde mit dem Ziel der Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität ausgearbeitet und ausführlich dargestellt. Die vom Gerätehersteller vorgegebene Unsicherheit der integralen kalorimetrischen Messung wird mit etwa 1 % angegeben. Die richtige Interpretation des zeitabhängigen Messergebnisses, d.h. die richtige Zuordnung des gemessenen Wärmestroms zur jeweiligen Temperatur des Probenkörpers, verlangt eine detaillierte Berücksichtigung der gewählten Messparameter, wie sie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt worden ist.

Das Stoffverhalten eines Polymers hängt sowohl von seiner Vorgeschichte als auch von der momentanen äußeren Beanspruchung (z.B. Druckbeanspruchung, Verstreckung oder der hier untersuchten Temperaturänderungsrate) ab. Die Diskussion der in dieser Arbeit dargestellten Messergebnisse und die mit deren Hilfe entwickelte Theorie ermöglicht eine physikalisch konsistente Zuordnung zwischen der äußeren Temperaturbeanspruchung und den Veränderungen von Stoffeigenschaften des Probenkörpers.

Das kalorische Stoffverhalten von teilkristallinen Polymeren, wie Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polyoxymethylen (POM) und Ecoflex, wurde bei Umgebungsdruck unter dem Einfluss von jeweils konstanten Temperaturänderungsraten im Bereich von -300 bis 20 K/min zwischen Temperaturen von -50 °C bis zu 300 °C quantitativ untersucht. Temperversuche mit einer Dauer von 2 min bis 120 min im stoffspezifischen Temperaturbereich zwischen Glasübergang und Schmelzen liefern zusätzliche Information über die Morphologie des untersuchten Materials. Sie schaffen Einblick in reversibel und irreversibel verlaufende Vorgänge, die das Schmelzen und Kristallisieren dieser Stoffe begleiten.

Die in der Arbeit vorgestellten traditionellen Theorien, die die Kristallisation als einen zweistufigen Prozess, bestehend aus Keimbildung und nachfolgendem Wachstum der Kristalle, unterteilt, erklären viele Aspekte der Polymerkristallisation, sind aber ungeeignet zur Beschreibung des Hintergrundes des reversiblen Schmelzens. Grund dafür sind reversible Kristallinitätsgradänderungen durch An- und Ablagerungsprozesse von Kettensegmenten am Kristall, die im Exzessanteil der Wärmekapazität beinhaltet sind. Dieser Anteil ist als Differenz zwischen der gemessenen dynamischen Wärmekapazität und der Basislinienwärmekapazität, bestimmt nach dem in dieser Arbeit verwendeten 3-Phasen-Modell, zu errechnen. Dieses Modell berücksichtigt das Auftreten von starr amorphen Bereichen oberhalb der Glasüber-

gangstemperatur. Es wird diesbezüglich auch das Mobilisieren der starr amorphen Bereiche untersucht.

Die Ergebnisse der Messungen zur Bestimmung des Immobilisieren bzw. Mobilisieren der starr amorphen Bereiche können durch die Vorstellungen von Strobl zur Polymerkristallisation erklärt werden. Die Experimente zeigen, dass die Perfektionierung der im Modell angenommen unperfekten Kristalle durch eine Abnahme der molekularen Beweglichkeit der die Kristalle umgebenden Schmelze verhindert wird. Anhand unterschiedlicher Vorbereitung von Proben wurden Strukturveränderungen festgestellt. Diese konnten während des Aufheizvorganges detektiert und intensiver untersucht werden, einerseits wegen dessen Einflusses auf die Messgenauigkeit und andererseits um Erkenntnisse bei der Beschreibung des Zusammenhangs zwischen den thermischen und mechanischen Eigenschaften dieser Materialien zu bekommen, weil die Vorgeschichte der jeweiligen Polymere wichtig für den späteren Verarbeitungsprozess ist.

Neben der thermischen Beanspruchung werden die Verarbeitungseigenschaften des Polymers auch durch die Fähigkeit des Materials, Wasser bzw. Feuchtigkeit aufzunehmen, bedingt. Obwohl der Massenanteil des aufgenommenen Wassers nur ca. 0,5 % der Masse der Probe entspricht, hat dieser Prozess einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Polymere. Mit steigender aufgenommener Wassermenge werden im allgemeinen Festigkeit und Härte vermindert, während die Zähigkeit meist erhöht wird. Die durchgeführte Studie hat gezeigt, dass Polymere, die zu einer Systemgruppe gehören, wie PET und PBT, bei einem kleineren Kristallinitätsgrad mehr Wasser bzw. Feuchtigkeit aufnehmen können. Das thermische Verhalten von Proben zur Untersuchung von Alterungsprozessen hat bestätigt, dass Wasser zur Nachkristallisation bei Raumtemperatur führen kann. Um eine konstante Wasseraufnahme zu erreichen und die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu verbessern, wurde bei der Probenvorbereitung eine Trocknung der Probe unter Vakuum vorgenommen. Dieses Verfahren wurde durch kombinierte TG-DSC-Messungen verifiziert.

Es hat sich dabei bestätigt, dass die scheinbare spezifische Wärmekapazität grundsätzlich dazu geeignet ist, die jeweils vorliegenden Nichtgleichgewichtszustände des Stoffes zu beschreiben. Unter Verwendung von zusätzlichen inneren Variablen, wie z.B. dem Kristallinitätsgrad, lässt sich das Stoffverhalten der untersuchten teilkristallinen Substanzen modellieren. Die Beschreibung von Kristallisationsvorgängen und ihren Einfluss auf die Struktur des Probenkörpers verlangt zusätzlich zum kalorimetrisch gewonnenen Kristallinitätsgrad die Anwendung einer weiteren Variable, die die Größe und die Verteilung der kristallinen Bereiche charakterisiert. Es wäre disbezüglich vorteilhaft, Messungen mit anderen analytischen Methoden sowie eine Versuchsreihe weiterer temperaturmodullierter Untersuchungen mit kleinen Heizraten und Periode der Temperaturänderung durchzuführen. Durch die frequenzabhängige Bestimmung der Wärmekapazität können quantitative Informationen zur molekularen Beweglichkeit an der Grenzschicht zwischen Kristall und Schmelze

erhalten werden. Bei Theorien zur Polymerkristallisation sollte durch Einbeziehung der komplexen Strukturen und Eigenschaften dieser Grenzschicht der Zusammenhang zwischen der molekularen Beweglichkeit der Schmelze und dem Kristallisationsprozess berücksichtigt werden. Eine quantitative, parameterabhängige Beschreibung der Auswirkungen einer thermischen Vorgeschichte auf den Aufheizvorgang war daher noch nicht möglich, so dass sich die entsprechende Untersuchung hier auf eine phänomenologische Darstellung und die Betrachtung der Parameterabhängigkeit einiger charakteristischer Größen beschränken musste. Die im Zusammenhang mit dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse können jedoch bereits zur Klärung einiger Fragen im Bereich des kalorischen Verhaltens unterschiedlicher Stoffe beitragen und lassen ein großes Potential für weitere Untersuchungen erkennen.

Literatur

- [1] Donth, E.-J.: *Glasübergang*; Akademie Verlag, Berlin, 1981
- [2] Donth, E.-J.: *Relaxation and Thermodynamics in Polymers. Glass Transition*; Akademie Verlag, Berlin, 1992
- [3] Donth, E.-J.: *The Glass Transition. Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials*; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2001
- [4] Kovacs, A.J.; Fortschr. Hochpolym. Forsch. 3 (1963), 394
- [5] Adam, G., Gibbs, J. H.; J. Chem. Phys. 43 (1965), 139
- [6] Wunderlich, B.: *Macromolecular Physics*; Academic Press, New York, 1976
- [7] Gedde, U. W.: *Polymer Physics*; Chapman and Hall, London, 1995
- [8] Strobl, G. R.: *Teilkristalline polymere Festkörper*; IFF Ferienkurs Physik der Polymere, Forschungszentrum Jülich, 1991
- [9] Strobl, G. R.: *The Physics of Polymers*; Springer Verlag, Berlin, 1997
- [10] Mathot, V.B.F.: *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*; Carl Hanser Verlag, München, Wien, New York, 1994
- [11] Wurm, A.: *Das Verhältnis von irreversiblen und reversiblen Prozessen während des Kristallisierens und Schmelzens von Polymeren*; Dissertation, Rostock, 2001
- [12] Retting, W. und Laun, H. M.: *Kunststoff-Physik*; Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1991
- [13] Elias, H.-G.: *Polymere: von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen; eine Einführung*; Hüthig & Wepf Verlag, Zug, Heidelberg, Oxford, CT/USA, 1996
- [14] Papon, P., Leblond, J., Meijer, P. H. E.: *The Physics of Phase Transitions: Concepts and Applications*; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2002
- [15] Wunderlich, B.: *Reversible Crystallization and the Rigid-amorphous Phase in Semicrystalline Macromolecules*; Prog. Polym. Sci. 28 (2003), 383–450
- [16] Wunderlich, B.: *Thermal Analysis*; Academic Press, San Diego, 1990
- [17] Tammann, G.: *Der Glaszustand*; Verlag von Leopold Voss, Leipzig, 1933

-
- [18] Baur, H.: *Anwendung der phänomenologischen Nichtgleichgewichtsthermodynamik auf Probleme der Polymerphysik*; Kolloid-Z. Z. Polym. 256 (1978), 833–848
- [19] Edwards, S.F.: *The Glass Transition in Polymers*; Polymer 35 (1994), 3827–3830
- [20] Donth, E., Hempel, E., Schick, C.: *Does Temperature Fluctuate? Indirect Proof by Dynamic Glass Transition in Confined Geometries*; J.Phys.:Condens.Matter 12 (2000), 281–286
- [21] Krevelen, D. W. van: *Properties of Polymers. Their Correlation with Chemical Structure. Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*; 1990
- [22] DIN EN ISO 11357-1: *Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC)*; 1997
- [23] Schick, C., Wigger, J.: *Der thermische Glasübergang in teilkristallinen PETP*; Wissenschaftliche Zeitschrift 2 (1984), 219–223
- [24] Schick, C, Krämer, L., Mischok, W.: *Der Einfluß struktureller Veränderungen auf den Glasübergang in teilkristallinem Polyethylenterephthalat*; Acta Polymerica 36 (1985) 1, 47–53
- [25] Simon, F.; *Ergebnisse exakt. Naturwiss.* 9 (1930), 222.
- [26] Weyer, S.: *Beschreibung des Einfrierens und der komplexen Wärmekapazität am Glasübergang mit einem erweiterten TNM-Modell*; Dissertation, Rostock, 2002
- [27] Hensel, A., Dobbertin, J., Schawe, J. E. K., Boller, A., Schick, C.: *Temperature Modulated Calorimetry and Dielectric Spectroscopy in the Glass Transition Region of Polymers*; J. Therm. Anal. 46 (1996) 3 & 4, 933–954
- [28] Merzlyakov, M., Schick, C.: *Simultaneous Multi-frequency TMDSC Measurements*; Thermochemica Acta 377 (2001), 193–204
- [29] Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel, P.: *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*; 2003
- [30] Vogel, H.: *Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität*; Phys. Z. 22 (1921), 645–646
- [31] Fulcher, G. S.: *Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses*; J. Am. Ceram. Soc. 8 (1923), 339–355

-
- [32] Tammann, G.: *Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten*; Z. Anorg. Allg. Chem. 156 (1926), 245–257
- [33] Williams, M. L., Landel, R. F., Ferry, D. J.: *The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and other Glass-forming liquids*; J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 3701–3707
- [34] Tool, A. Q.: *Viscosity and the Extraordinary Heat Effects in Glass*; J. Res. Nat. Bur. Stds. 37 (1946), 73–90
- [35] Narayanaswamy, O. S.: *A Model of Structural Relaxation in Glass*; J. Am. Ceram. Soc. 54 (1971), 491–498
- [36] Cohen, M. H., Grest, G. S.; Adv. Chem. Phys. 48 (1981), 455
- [37] Ngai, K. L.: *Universality of Low-frequency Fluctuation, Dissipation and Relaxation Properties of Condensed Matter.*; Comm. Solid State Phys. 9 (1979), 127–140
- [38] Ernst, R. M., Nagel, S. R., Grest, G. S.: *Search for a Correlation Length in a Simulation of the Glass Transition*; Phys. Rev. B 43 (1991), 8070–8080
- [39] Schick, C.: *Untersuchungen zum Einfluß der Morphologie auf die molekulare Beweglichkeit in den amorphen Bereichen teilkristalliner Polymere*
- [40] Kubo, R.: *The fluctuation-dissipation theorem*; Rep. Prog. Phys. 29 (1966), 255–284
- [41] Landau, L. D., Lifschitz, E. M.: *Lehrbuch der theoretischen Physik Band V*; Akademie-Verlag, Berlin, 1987
- [42] Callen, H. B.: *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*; New York, 1985
- [43] Tool, A. Q., Eichlin, C. G.: *Variations Caused in the Heating Curves of Glass by Heat Treatment*; J. Am. Ceram. Soc. 14 (1931), 276–308
- [44] Tool, A. Q.: *Effect of Heat-Treatment on the Density and Constitution of High-Silica Glasses of the Borosilicate Type*; J. Am. Ceram. Soc. 31 (1948), 177–186
- [45] Simon, S. L., McKenna, G. B.: *Quantitative Analysis of the Errors in TMDSC in the Glass Transition Region*; Thermochim. Acta 348 (2000), 77–89
- [46] Hutchinson, J. M., Montserrat S.: *The Application of Temperature-Modulated DSC to the Glass Transition Region - II. Effect of a Distribution of Relaxation times*; Thermochim. Acta 377 (2001), 63–84

- [47] Flikkema, E., Vanekenstein, G. A., Brinke, G.: *Temperature Modulated Calorimetry of Glassy Polymers and Polymer Blends*; *Macromolecules* 31 (1998), 892–898
- [48] Simon, S. L., McKenna, G. B.: *Interpretation of the Dynamic Heat Capacity Observed in Glass-forming Liquids*
- [49] Weyer, S., Merzlyakov, M., Schick, C.: *Application of an Extended Tool-Narayanaswamy-Moynihan Model I. Description of Vitrification and Complex Heat Capacity Measured by Temperature-Modulated DSC*; *Thermochim. Acta* 377 (2001), 85–96
- [50] Menges, G.: *Werkstoffkunde Kunststoffe*; Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1998
- [51] Long, Y., et al.: *Kinetics of Polymer Crystallisation*; *Prog. Polym. Sci.* 20 (1995), 651–701
- [52] Dobbert, P., Fabry, F.: *Athermische und thermische Keimbildung bei sphärolithischer Kristallisation*; *Acta Polym.* 41 (1990) 9, 497–500
- [53] Adamietz, M.: *Messung und thermodynamische Interpretation der scheinbaren spezifischen Wärmekapazität von Polyethylenterephthalat (PET)*; VDI Verlag, Düsseldorf, 1999
- [54] Wang, Z.G., Hsiao, B.S., Sauer, B.B., Kampert, W.G.: *The Nature of Secondary Crystallization in Poly(ethylene terephthalate)*; *Polymer* 40 (1999), 4615–4627
- [55] Wurm, A., Schick, C.: *Reversing and Nonreversing Contributions to Polymer Melting*; *Colloid Polym Sci* 281 (2003), 113–122
- [56] Schick, C., Merzlyakov, M., Wunderlich, B.: *Analysis of the Reorganization of Poly(ethylene terephthalate) in the Melting Range by Temperature-Modulated Calorimetry*; *Polymer Bulletin* 40 (1998), 297–303
- [57] Lauritzen, J. I., Hoffmann, J. D.; *J. Res. Nat. Bur. Stds.* 64A (1960), 73.
- [58] Hoffmann, J. D., Lauritzen, J. I.: *Treatise on Solid State Chemistry*; Plenum Press, New York, 1976
- [59] Wunderlich, B.: *Macromoleculare Physics*; Academic press, New York (1980)
- [60] Wunderlich, B.: *Das Kristallisieren und Schmelzen von Hochpolymeren*; *Ber. Bunsen-Ges.* 74 (1970), 768–777

- [61] Strobl, G.; Eur. Phys. J. E 3 (2000), 165.
- [62] Hugel, T., Strobl, G., Thomann, R.; Acta Polym 50 (1999), 214.
- [63] Baur, H.: *Thermophysics of Polymers I*; Berlin, Heidelberg, 1999
- [64] Sperling: *Introduction to Physical Polymer Science*; New York, Chichester, 2001
- [65] Wunderlich, B.: *The ATHAS Database on Heat Capacities of Polymers*; Pure and Applied Chem. 67 (1995), 1019–1026
- [66] Schick, C., Wurm, A., Mohamed, A.: *Dynamics of Reversible Melting Revealed from Frequency Dependent Heat Capacity*; Thermochemica Acta 7003 (2002), 1–11
- [67] Wurm, A., Merzlyakov, M., Schick, C.: *Reversible Melting During Crystallisation of Polymers Studied by Temperature Modulated Techniques (TMDSC, TMDMA)*; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 60 (2000), 807–820
- [68] Wunderlich, B.: *The Tribulations and Successes on the Road from DSC to TMDSC in the 20th Century the Prospects for the 21st Century*; J. Th. Anal. and Cal. 78 (2004), 7–31
- [69] Ferry, J. D.: *Viscoelastic Properties of Polymers*; John Wiley & Sons Inc., New York, 1980
- [70] Fischer, E. W.; Kolloid Z. Z. Polymere 218 (1967), 97
- [71] Zachmann, H. G.; Kolloid Z. Z. Polymere 231 (1969), 504
- [72] Wurm, A., Schick, C.: *Development of Thermal Stability of Polymer Crystals During Isothermal Crystallisation*; e-Polymers 24 (2002), 1–15
- [73] Wurm, A., Merzlyakov, M., Schick, C.: *Temperature Modulated Dynamic Mechanical Analysis*; Thermochemica Acta (1998), 121–130
- [74] Hendus, H., Illers, K.H.: *Kristallinitätsbestimmung von Polyäthylen aus Schmelzwärme und spezifischem Volumen*; Kunststoffe 57 (1967) 3, 193–199
- [75] Gray, A.P.: *Polymer Crystallinity Determinations by DSC*; Thermochem. Acta 1 (1970), 563–579
- [76] Pyda, M. (Ed.): *ATHAS Data Bank*, <http://web.utk.edu/athas/databank/>; 1994
- [77] DIN51007, Thermische Analyse (TA): *Differenzthermoanalyse (DTA), Grundlagen*; (1994)

- [78] Hatakeyama, T., Quinn, F. X.: *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*; John Wiley & Sons, Chichester, 1994
- [79] Höhne, G. W. H., Utschick, H.: *Thermische Analyse - Grundlagen und Verfahren*; Anwenderseminar: Charakterisierung von Polymeren mit Hilfe von Thermischer Analyse und Rheologie: Würzburger Tage 2004: Kunze, W. (Hrsg.); 6 (2004), 7–16
- [80] DIN53765: *Prüfung von Kunststoffen und Elastomeren, Thermische Analyse, Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)*; (1994)
- [81] Hemminger, W.F., Cammenga, H.K.: *Methoden der thermischen Analyse*; Springer-Verlag, 1989
- [82] Schawe, J.E.K., Schick, C., Höhne, G.W.H.: *Dynamic Behaviour of Power Compensated Differential Scanning Calorimeters, Part 2. The Signal Flow*; Thermochem. Acta 229 (1993), 37–52
- [83] Gobrecht, H., Hamann, K., Willers, G.; J. Phys. E.: Sci. Instr. 4 (1971), 21.
- [84] Reading, M.; Trends Polym. Sci. 8, 248.
- [85] Kamasa, P., Merzlyakov, M., Pyda, M., Pak, J., Schick, C., Wunderlich, B.: *Multi-frequency heat capacity measured with different types of TMDSC*; Thermochemica acta 6991 (2002), 1–13
- [86] Utschick, H., Nitschke, P.: *Thermische Analyse. Neue Techniken - neue Anwendungen*; Kunststoffe 88 (1998) 11, 2063–2066
- [87] Schick, C., Merzlyakov, M., Minakov, A., Wurm, A.: *Crystallization of Polymers Studied by Temperature Modulated Calorimetric Measurements at Different Frequencies*; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 59 (2000), 279–288
- [88] Hoehne, G.W.H., Merzlyakov, M., Schick, C.: *Calibration of Magnitude and Phase Angle of TMDSC Part 1. Basic Considerations*; Thermochemica Acta 391 (2002), 51–67
- [89] Höhne, G.W.H., Merzlyakov, M., Schick, C.: *Calibration of Magnitude and Phase Angle of TMDSC Part 1: Basic Considerations*; Thermochemica acta 391 (2002), 51–67
- [90] Höhne, G.W.H., Merzlyakov, M., Schick, C.: *Calibration of Magnitude and Phase Angle of TMDSC Part 2: Calibration Practice*; Thermochemica acta 391 (2002), 69–80

-
- [91] Merzlyakov, M., Schick, C.: *Complex Heat Capacity Measurements by TMDSC. Part 1. Influence of Non-linear Thermal Response*; *Thermochimica Acta* 330 (1999), 55–64
- [92] Merzlyakov, M., Schick, C.: *Complex Heat Capacity Measurements by TMDSC. Part 2. Algorithm for Amplitude and Phase Angle Correction*; *Thermochimica Acta* 330 (1999), 65–73
- [93] Merzlyakov, M., Schick, C.: *Optimization of Experimental Parameters in TMDSC*; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 61 (2000), 649–659
- [94] Merzlyakov, M., Schick, C.: *Thermal Conductivity from Dynamic Response of DSC*; *Thermochimica Acta* 377 (2001), 183–191
- [95] Merzlyakov, M., Hoehne, G.W.H., Schick, C.: *Calibration of Magnitude and Phase Angle of TMDSC Part 2. Calibration Practice*; *Thermochimica Acta* 391 (2002), 69–80
- [96] Merzlyakov, M., Schick, C.: *Step Response Analysis in DSC- a Fast Way to Generate Heat Capacity Spectra*; *Thermochimica Acta* 380 (2001), 5–12
- [97] Gill, P.S., Saürbrunn, S.R., Reading, M.: *Modulated Differential Scanning Calorimetry*; *J. Therm. Anal.* 40 (1993) 3, 931–939
- [98] Schawe, J. E. K.; *Thermochim. Acta* 261 (1995), 183.
- [99] Schawe, J. E. K.; *Thermochim. Acta* 260 (1995), 1.
- [100] Dobbertin, J., Hensel, A., Schick, C.: *Dielectric Spectroscopy and Calorimetry in the Glass Transition Region of Semi-crystalline Poly(ethylene terephthalate)*; *J. Therm. Anal.* 47 (1996), 1027
- [101] Donth, E., Korus, J., Hempel, E., Beiner, M.; *Thermochim. Acta* 305 (1996), 263.
- [102] Jiang, Z.: *Ph.D. Thesis*; University of Aberdeen, UK, 2000
- [103] Moynihan, C. T., Easteal, A. J., De Bolt, M. A., Tucker, J.; *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1976), 12.
- [104] Richardson, M. J., Savill, N. G.; *Polymer* 16 (1975), 753.
- [105] Kunze, W., zur Muehlen, E. (Hrsg.): *Anwenderseminar, Highlights der Thermischen Analyse*; Alzenau, 2000
- [106] DIN EN ISO 11358: *Thermogravimetrie (TG) von Polymeren*; (1997)

- [107] Alsleben, M., Schick, C., Mischok, W.: *Determination of Peak Base Line for Semicrystalline Polymers*; *Thermochimica Acta* 187 (1991), 261–268
- [108] Alsleben, M., Schick, C.: *The Melting of Polymers- a Three-phase Approach*; *Thermochimica Acta* 238 (1993), 203–227
- [109] Schick, C., Mischok, W.: *Untersuchungen zum Einfluß der Morphologie auf die molekulare Beweglichkeit in den amorphen Bereichen teilkristalliner Polymere*; *Wissenschaftliche Zeitschrift* 2 (1988), 185–194
- [110] Rastogi, R., Vellinga, W. P., Rastogi, S., Schick, C., Meijer, H. E. H.: *The Three-Phase Structure and Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate)*; *J. of Polym. Sci.: Part B: Pol. Physics* 42 (2004), 2092–2106
- [111] Hempel, E., Hempel, G., Hensel, A., Schick, C., Donth, E.: *Characteristic Length of Dynamic Glass Transition near T_g for a Wide Assortment of Glass-Forming Substances*; *J. Phys.Chem. B* 104 (2000), 2460–2466
- [112] Koy, U., Dehne, H., Gnoth, M., Schick, C.: *Glass Transition in Semicrystalline Systems*; *Thermochim. Acta* 229 (1993), 299–310
- [113] Schick, C., Donth, E.: *Characteristic Length of Glass Transition: Experimental Evidence*; *Physica Scripta* 43 (1991), 423–429
- [114] Song, M, Hourston, D.J.: *Temperature-modulated differential scanning calorimetry*; *Journal of Thermal Analysis* 54 (1998), 651–657
- [115] Schick, C., Merzliakov, M., Wurm, A.: *Crystallization of polymers and the Rigid Amorphous Fraction Studied by the Temperature-Modulated Techniques TMDSC and TMDMA*; *Materials Characterization by Dynamic and Modulated Thermal Analysis* 2001
- [116] Schwarz, O. (Hrsg.): *Kunststoffkunde*; Vogel Buchverlag, Würzburg, 1997
- [117] Sarge, S.M., Höhne, G.W.H., Cammenga, H.K., Eysel, W., Gmelin, E.: *Temperatur-, Wärme- und Wärmestromkalibrierung dynamischer Kalorimeter beim Kühlen*; *PTB-Mitteilung* 109 (1999) 5, 357–375
- [118] Sarge, S.M., Gmelin, E., Höhne, G.W.H., Cammenga, H.K., Hemminger, W., Eysel, W.: *Die Kalorische Kalibrierung dynamischer Kalorimeter*; *PTB-Mitteilung* 103 (1993) 6, 491–512
- [119] Sarge, S.M., Höhne, G.W.H., Cammenga, H.K., Eysel, W., Gmelin, E.: *Temperature, Heat and Heat Flow Rate Calibration of Scanning Calorimeters in the Cooling Mode*; *Thermochimica Acta* 361 (2000), 1–20

- [120] Chapman, L., Day, A., Quedstedt, P.: *NPL Report CMMT(A) 157: Reference Materials for Calibration of Temperatures in DTA/DSC Instruments*; NPL, Teddington, Middlesex, UK, 1999
- [121] Hemminger, W.F., Sarge, S.M.: *The Baseline Construction and its Influence on the Measurement of Heat with Differential Scanning Calorimeters*; J. Therm Anal. 37 (1991), 1455–1477
- [122] Wassmer, E.: *Leistungsfähigkeit des Dynamischen Differenzkalorimeter DSC 7*; Analytische Berichte, Perkin Elmer, Überlingen, 1993
- [123] Dobрева, P., Schröder, J.J.: *Einflüsse der Probenbereitung bei der Bestimmung des kalorischen Verhaltens teilkristalliner Polymere mittels DSC*; GEFTA-Tagung 2003 (2003), Augsburg
- [124] Whitehead, B.D.: *The Crystallization and Drying of Polyethylene Terephthalate*; Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. 16 (1977) 3, 341–346
- [125] Shigetomi, T., Tsuzumi, H., Toi, K., Ito, T.: *Sorption and Diffusion of Water Vapor in Poly(ethylene terephthalate) Film*; Journal of Applied polymer science 76 (2000) 1, 67–74
- [126] Sun, N., Yang, J., Shen, D.: *The Effects of Water Absorption on the Physical Ageing of Amorphous Poly(ethylene terephthalate)*; Polymer 40 (1999), 6619–6622
- [127] Bianchi, R., Chiavacci, P., Vosa, R., Gürra, G.: *Effect of Moisture on the Crystallization Behavior of PET from the Quenched Amorphous Phase*; J. Appl. Polym. Sci. 43 (1991) 6, 1087–1089
- [128] Shlenskii, O.F., Minakova, N.V., Zelenev, Yu.V., Shevelev, A.Yu.: *Untersuchung zur Kinetik der thermischen Zersetzung von Polymerwerkstoffen bei höheren Aufheizgeschwindigkeiten*; Plast.Massy 5 (2000), 23–27
- [129] Hutchinson, J. M.: *Physical Aging of Polymers*; Prog. Polym. Sci. 20 (760), 703
- [130] DIN50035: *Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien, Grundbegriffe*; (1989)
- [131] Canadas, J.C., Diego, J.A., Mudarra, M., Belana. J.: *Comparative TSPC, TSDC and DSC Physical Ageing Studies on PET-a*; Polymer 39 (1998) 13, 2795–2801

- [132] Schick, C., Wigger, J., Mischok, M.: *Der Einfluß struktureller Veränderungen auf den Glasübergang in teilkristallinem Polyethylenterephthalat*; Acta Polym. 41 (1990) 2, 137–142
- [133] Alves, N.M., Mano, J.F., Gómez Ribelles, J.L.: *Molecular Mobility in Polymers Studied with Thermally Stimulated Recovery. II. Study of the Glass Transition of a Semicrystalline PET and Comparison with DSC and DMA Results*; Polymer 43 (2002), 3627–3633
- [134] Dobрева, P., Schick, C., Kabelac, S.: *Heat Capacity of Annealed Polybutylene Terephthalate*; ICTAC 13 (2004), Chia Laguna, Italien
- [135] Simha, Robert: *Configurational Thermodynamics of the liquid and Glassy Polymeric States*; Liquid and Glassy Polymeric States 10 (1977) 5, 1025–1030
- [136] Schick, C., Fabry, F., Schnell, U., Stoll, G., Deutschbein, L., Mischok, W.: *Der Einfluß struktureller Veränderungen auf den Glasübergang in teilkristallinem Poly(ethylene terephthalate)*; Acta Polymerica 39 (1988) 12, 705–710
- [137] Ciesla, K.: *The Influence of Annealing and Heavy Ion Irradiation of Multiple Melting and Crystallization in PBT Films*; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 56 (1999), 1141–1146
- [138] Elenga, R., Seguela, R., Rietsch, F.: *Thermal and Mechanical Behaviour of Crystalline Polyethylene Terephthalate: Effects of High Temperature Annealing and Tensile Drawing*; Polymer 32 (1991) 11, 1975–1982
- [139] Kim, H.G., Robertson, R.E.: *Multiple Melting Endotherms in Isothermally Melt-crystallized Poly(ethylene terephthalate)*; Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 36 (1998) 10, 1757–1767
- [140] Cheng, S. Z. D., Pan, R., Wunderlich, B.: *Thermal Analysis of Poly(butylene terephthalat) for Heat Capacity, Rigid-Amorphous Content, and Transition Behavior*; Makromol. Chem. 189 (1988), 2443–2458
- [141] Sajkiewicz, P., Carpaneto, L., Wasiak, A.: *Application of the Ozawa Model to Non-isothermal Crystallization of Poly(ethylene terephthalate)*; Polymer 42 (2001), 5365–5370
- [142] Schick, C., Fabry, F., Schnell, U., Stoll, G., Deutschbein, L., Mischok, W.: *Dielectric and Thermal Relaxations in Amorphous and Semicrystalline Poly(ethylene terephthalate)*; Progress in Colloid and Polymer Science 78 (1988), 9–12

- [143] Minakov, A. A., Mordvintsev, D. A., Schick, C.: *Isothermal Reorganisation of Poly(ethylene terephthalate) Revealed by Fast Calorimetry (1000 K s⁻¹; 5ms)*; Faraday Discuss. 128 (2005), 261–270
- [144] Minakov, A.A., Mordvintsev, D.A., Schick, C.: *Melting and Reorganization of Poly(ethylene terephthalate) on Fast Heating (1000 K/s)*; Polymer 45 (2004), 3755–3763
- [145] Medellín- Rodriguez, F.J., Lopez-Guillen, R., Waldo-Mendoza, M.A.: *Microkinetics of Crystallization and Melting Behavior of Solid-state Polymerized Poly(ethylene terephthalate)(PET)*; Journal of polymer Science Part B: Polymer Physics 37 (1999) 16, 1981–1990
- [146] Sauer, B.B., Kampert, W.G., Mclean, R.S., Carcia, P.F.: *TMDSC and Atomic Force Microscopy Studies of Morphology and Recrystallization in Polyesters Including Oriented Films*; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 59 (2000), 227–243
- [147] Tan, S., Su, A., Li, W., Zhou, E.: *New Insight into Melting and Crystallization Behavior in Semicrystalline Poly(ethylene terephthalate)*; Journal of polymer science Part B: Polymer physics 38 (2000) 1, 53–60
- [148] Mathot, V.B.F.: *New Routes for Thermal Analysis and Calorimetry as Applied to Polymeric Systems*; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 64 (2001), 15–35
- [149] Pijpers, Thijs, Mathot, B.F, Goderis, B, Scherrenberg, R.L, van der Vegte, E.W: *High-Speed Calorimetry for the Study of the Kinetics of (De)vitrification, Crystallisation, and Melting of Macromolecules*; Macromolecules (2001), 3601–3613
- [150] Schick, C, Gnoza: *Ein Verfahren zur Bestimmung der Enthalpieänderung von Polymeren als Folge isothermer Kristallisations- oder Retardationsprozesse*; Acta Polymerica 36 (1985) 3, 181–182
- [151] Schick, C., Wurm, A., Merzlyakov, M., Minakov, A., Marand, H.: *Molecular Dynamics Revealed from Frequency Dependent Heat Capacity*; Macromol.Symp. 165 (2001), 83–90
- [152] Witt, U., Yamamoto, M., Seeliger, U., Müller, R.-J., Warzelhan, V.: *Biologisch abbaubare Polymerwerkstoffe - nicht die Rohstoffquelle, sondern die chemische Struktur entscheidet über die Abbaubarkeit*; Angew. Chem. 111 (1999) 10, 1540–1544

-
- [153] Witt, U., Yamamoto, M., Seeliger, U., Müller, R.-J., Warzelhan, V.: *Biodegradable Polymeric Materials - Not the Origin but the Chemical Structure Determines Biodegradability*; *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 10, 1438–1442
- [154] Nitz, H., Semke, H., Mülhaupt, R.: *Influence of Lignin Type on the Mechanical Properties of Lignin Based Compounds*; *Macromol. Mater. Eng.* 286 (2001) 12, 737–743
- [155] Pyda, M., Bartkowiak, M., Wunderlich, B.: *Computation of Heat Capacities of Solids Using a General Tarasov Equation*; *J. of therm. Anal. and Calorimetry* 52 (1998) 2, 631–656

Anhang

A Experimentelle Ergebnisse

Die folgenden Abbildungen enthalten Auswertungen des Messsignals und beinhalten Informationen über die berechnete Wärmekapazität des teilkristallinen Polymers so wie über die Umwandlungstemperaturen und Enthalpien, die als Grundlage für die Berechnung der Wärmekapazität dienen.

Die experimentell gewonnen Ergebnisse sind im Unterschied der Teilung bei deren Diskussion nach Polymertyp geordnet.

A.1 Messungen zur Bestimmung des kalorischen Verhaltens von PBT

Verhaltens von PBT

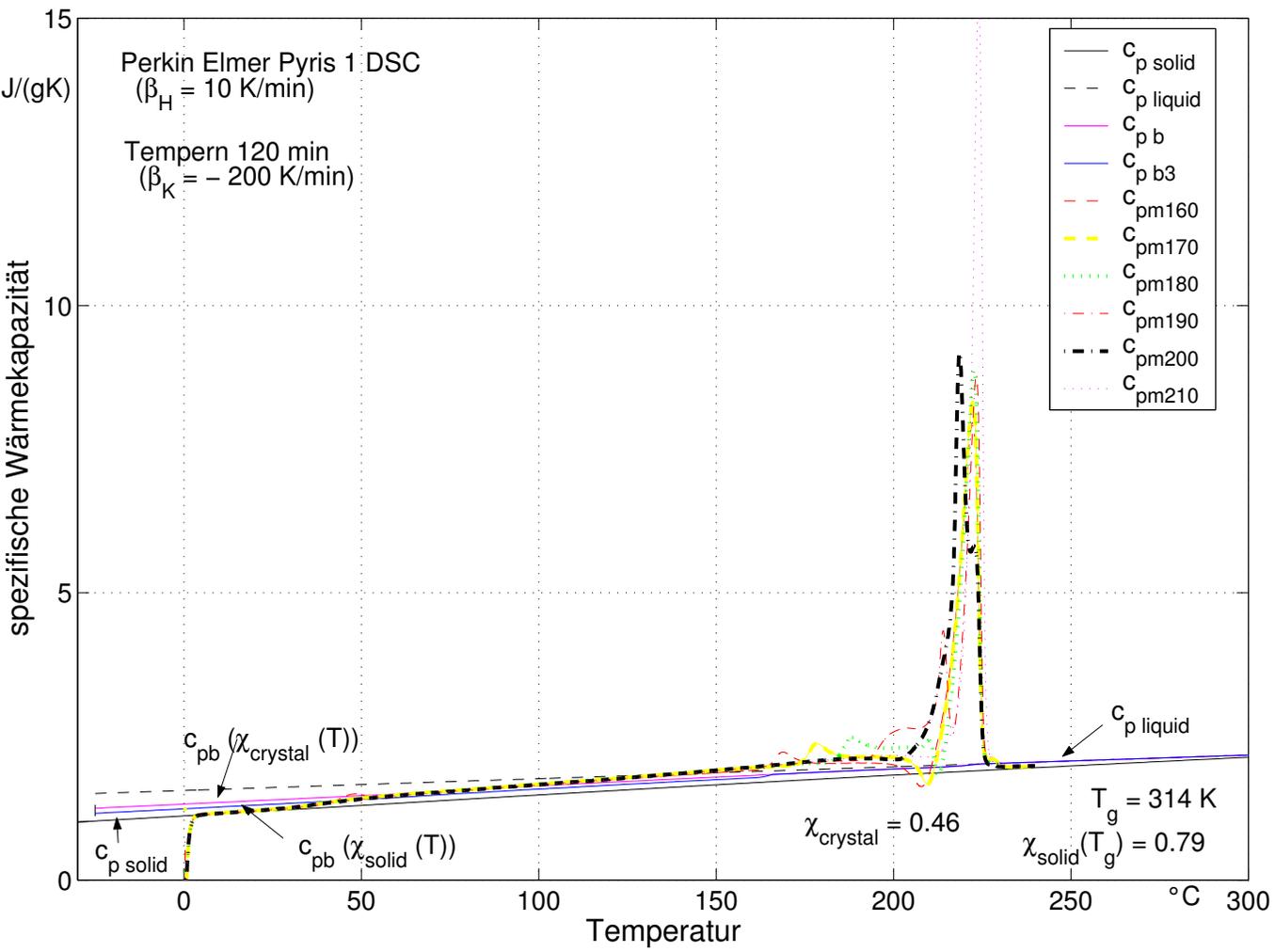


Abbildung A.1: Scheinbare spezifische Wärmekapazität einer PBT-Probe nach einer Temperaturzeit von 120 min bei 160, 170, 180, 190, 200, 210 °C

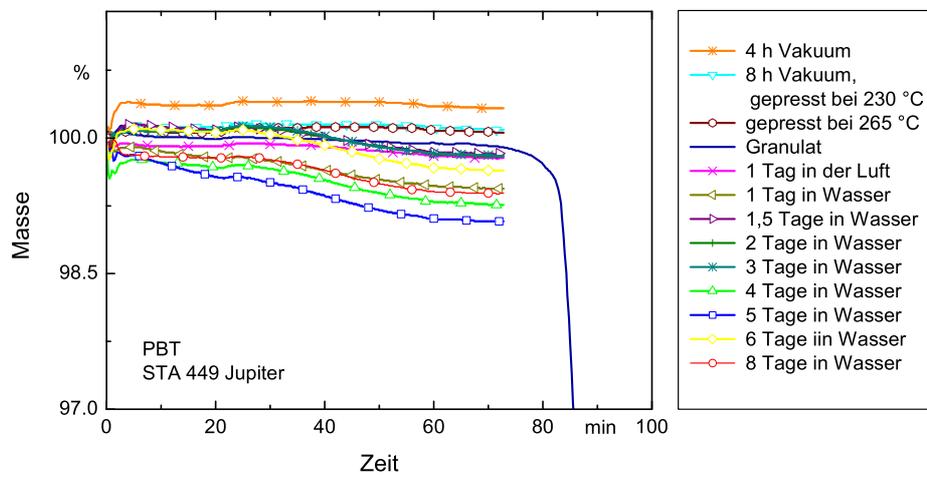


Abbildung A.2: Massenverlust von PBT-Proben nach unterschiedlicher Behandlung

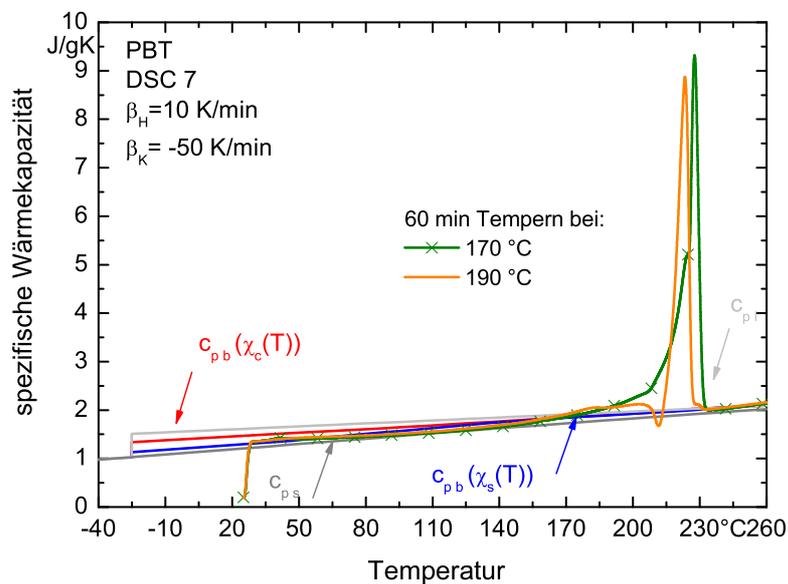


Abbildung A.3: Scheinbare spezifische Wärmekapazität einer PBT-Probe nach einer Temperzeit von 60 min bei 170 und 190 °C

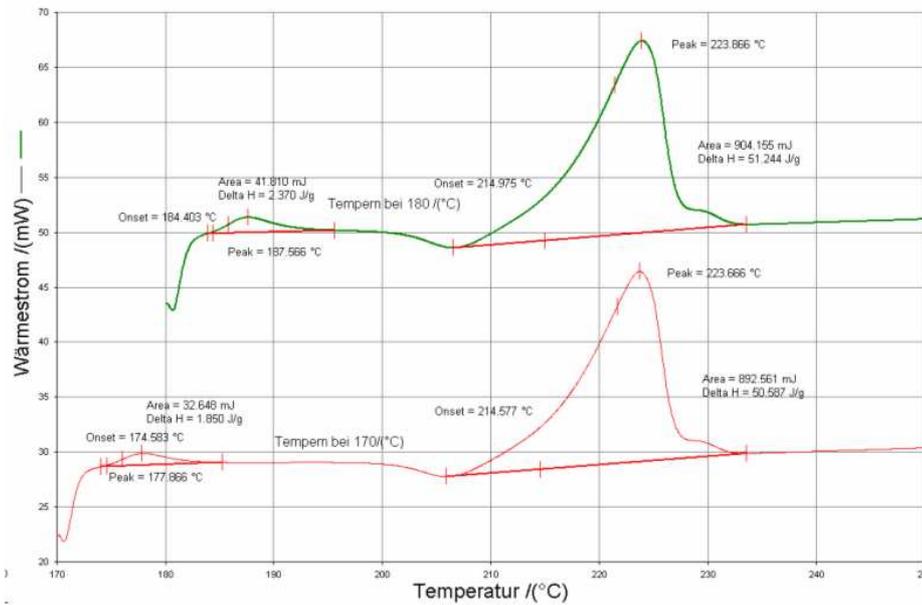


Abbildung A.4: Aufheizen einer PBT-Probe nach 60 min Tempern bei 170 °C und 180 °C, DSC 7

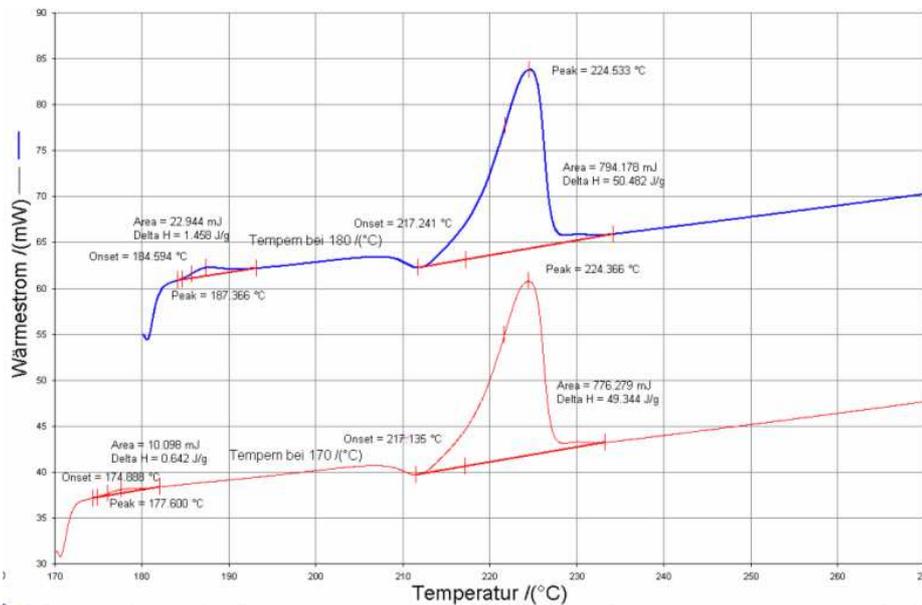


Abbildung A.5: Aufheizen einer PBT-Probe nach 120 min Tempern bei 170 °C und 180 °C, DSC 7

A.2 Messungen zur Bestimmung des kalorischen Verhaltens von PET

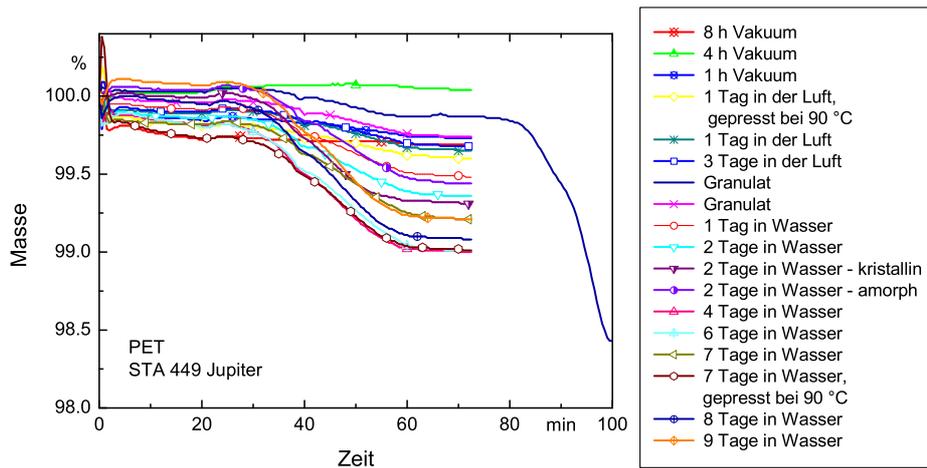


Abbildung A.6: Massenverlust von PET-Proben nach unterschiedlicher Behandlung

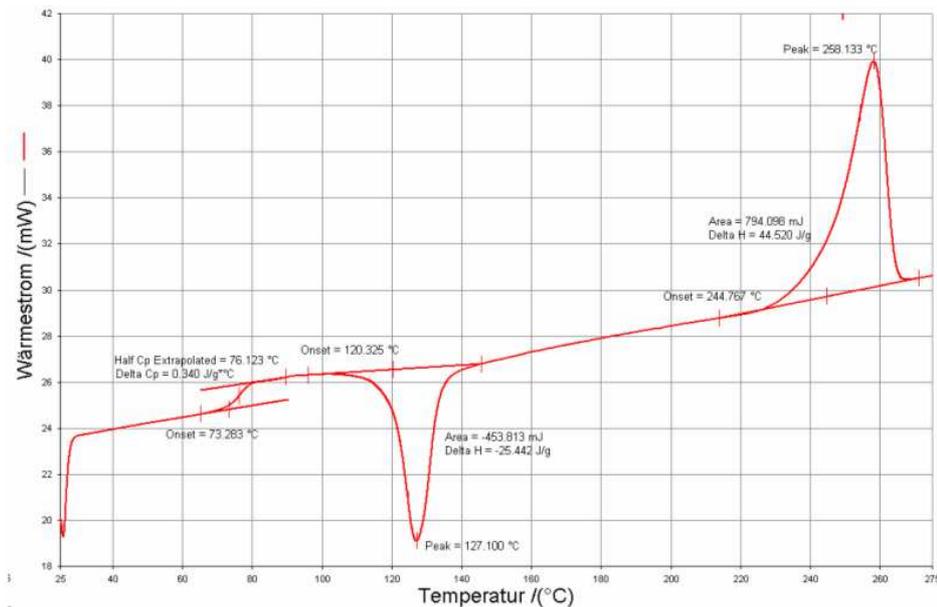


Abbildung A.7: 1. Aufheizen einer PET-Probe, DSC 7

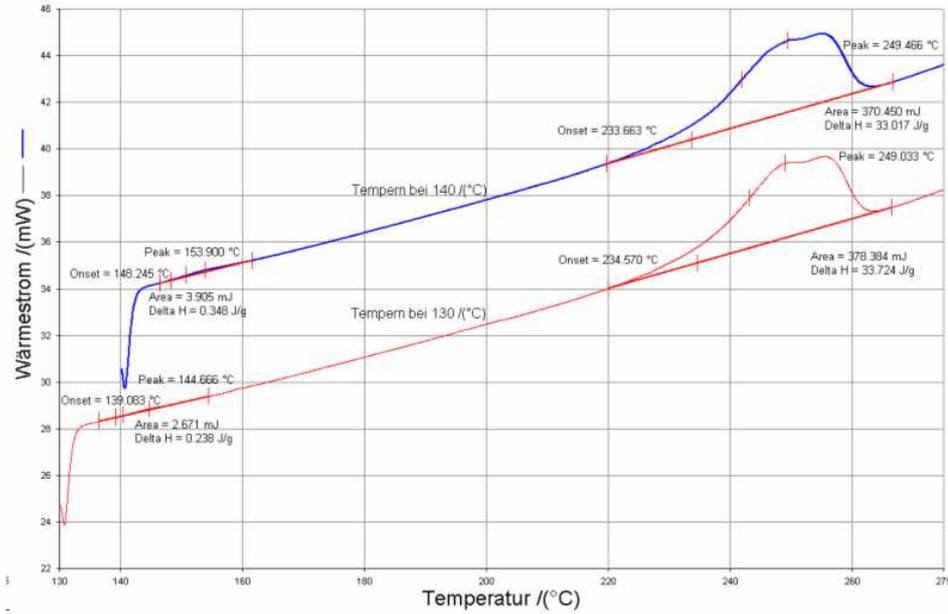


Abbildung A.8: Aufheizen einer PET-Probe nach 30 min Tempern bei 130 °C und 140 °C, DSC 7

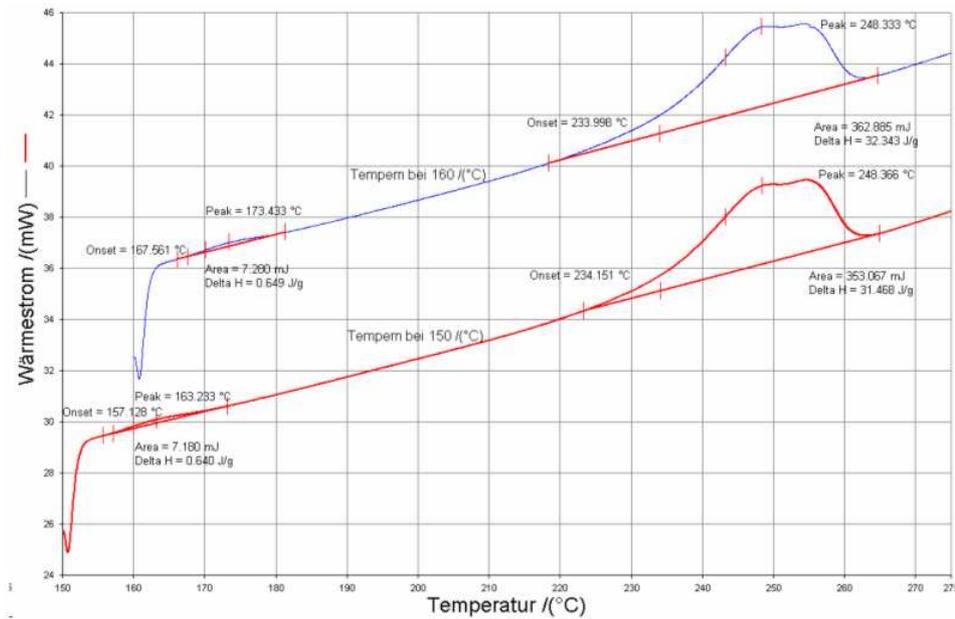


Abbildung A.9: Aufheizen einer PET-Probe nach 30 min Tempern bei 150 °C und 160 °C, DSC 7

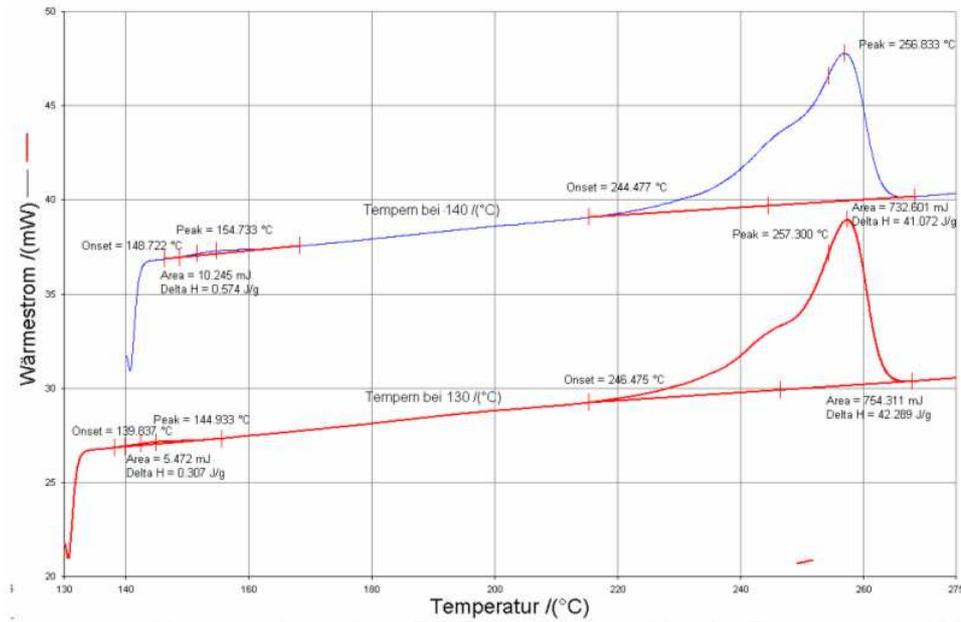


Abbildung A.10: Aufheizen einer PET-Probe nach 60 min Tempem bei 130 °C und 140 °C, DSC 7

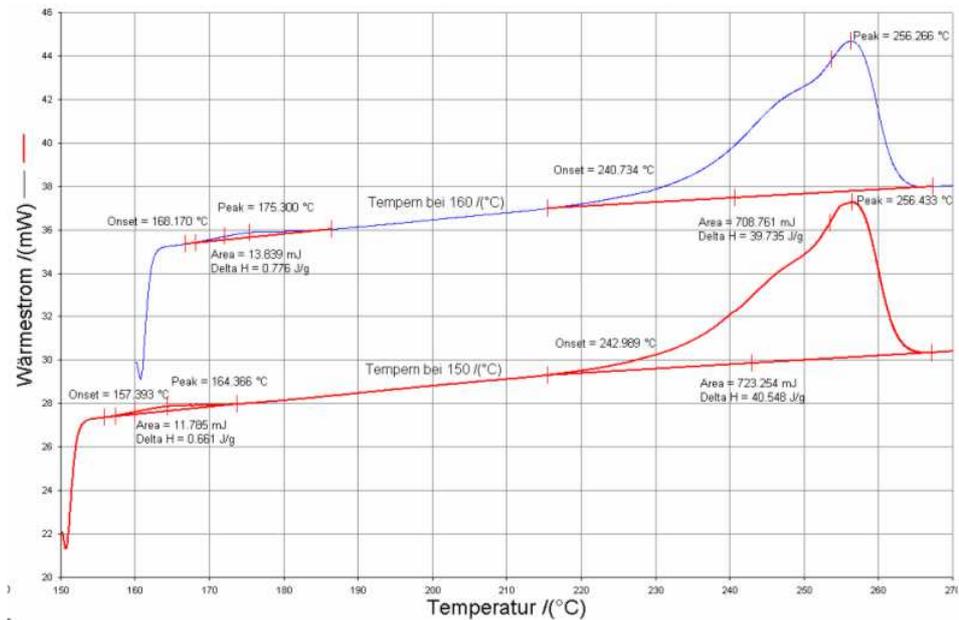


Abbildung A.11: Aufheizen einer PET-Probe nach 60 min Tempem bei 150 °C und 160 °C, DSC 7

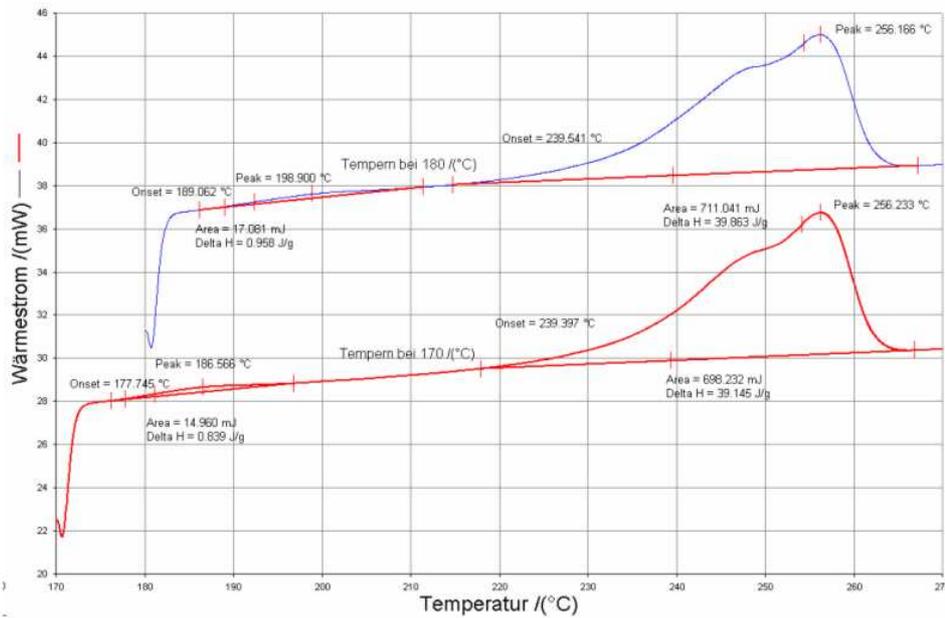


Abbildung A.12: Aufheizen einer PET-Probe nach 60 min Temperr bei 170 °C und 180 °C, DSC 7

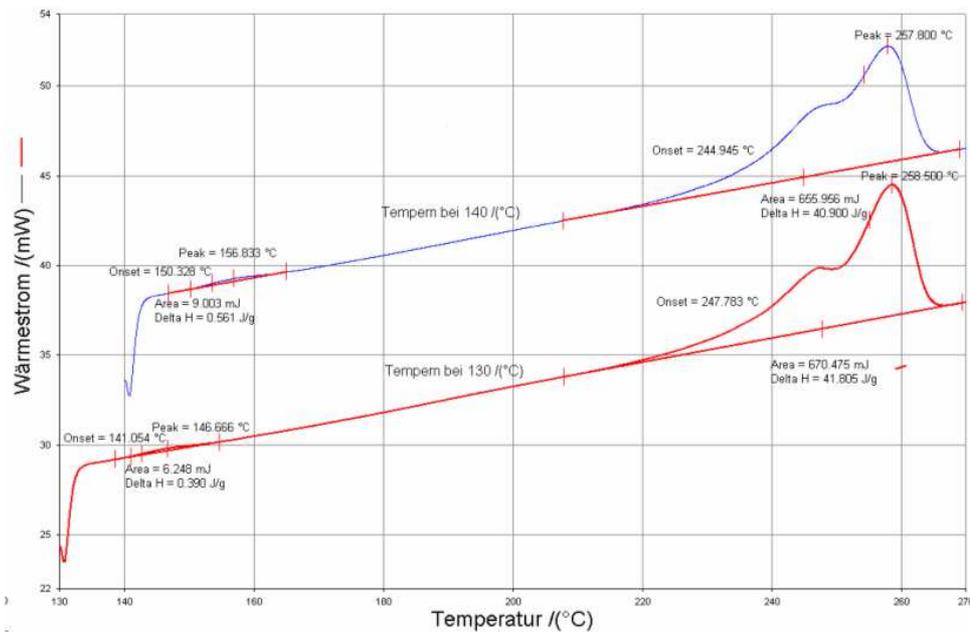


Abbildung A.13: Aufheizen einer PET-Probe nach 120 min Temperr bei 130 °C und 140 °C, DSC 7

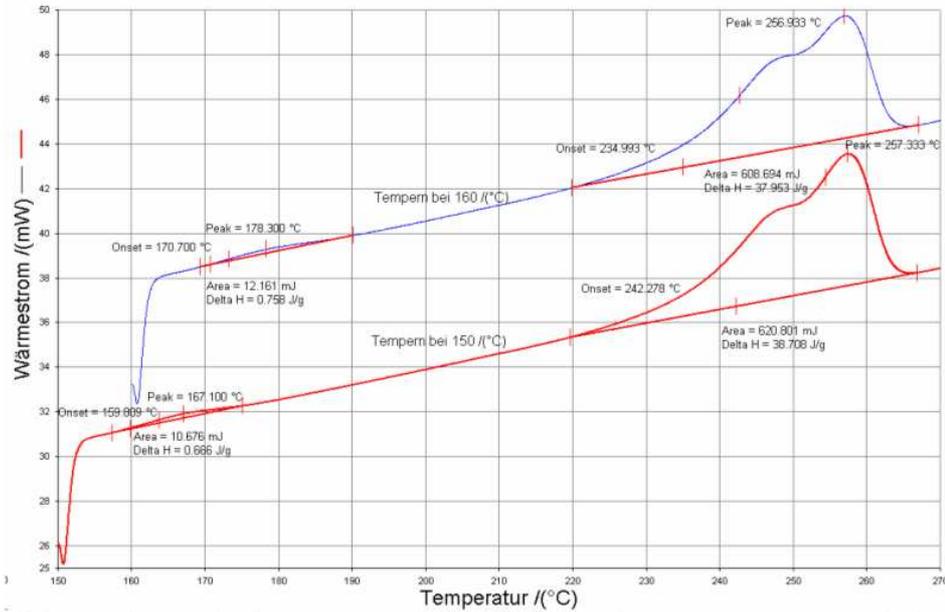


Abbildung A.14: Aufheizen einer PET-Probe nach 120 min Tempern bei 150 °C und 160 °C, DSC 7

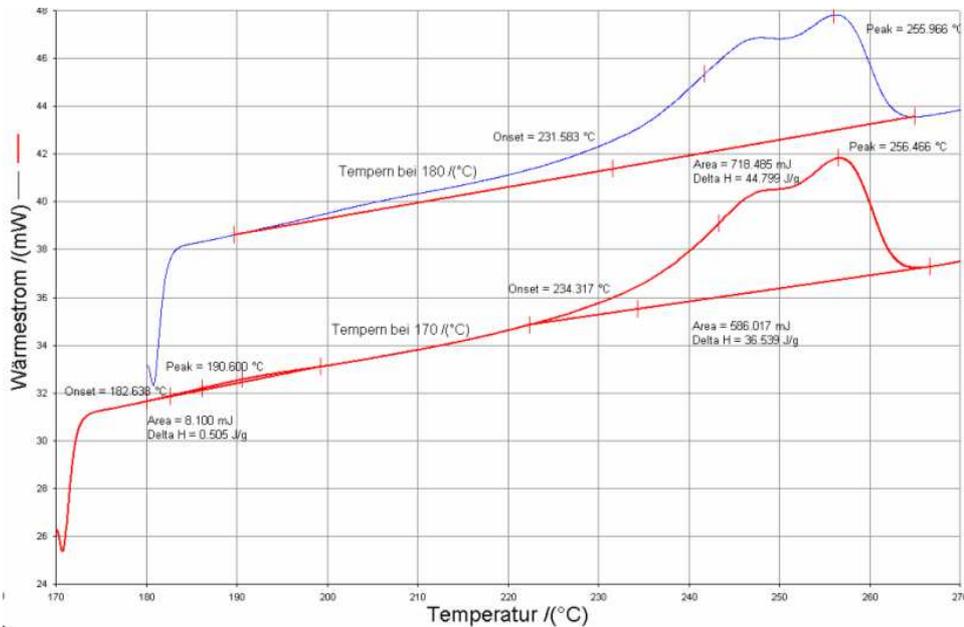


Abbildung A.15: Aufheizen einer PET-Probe nach 120 min Tempern bei 170 °C und 180 °C, DSC 7

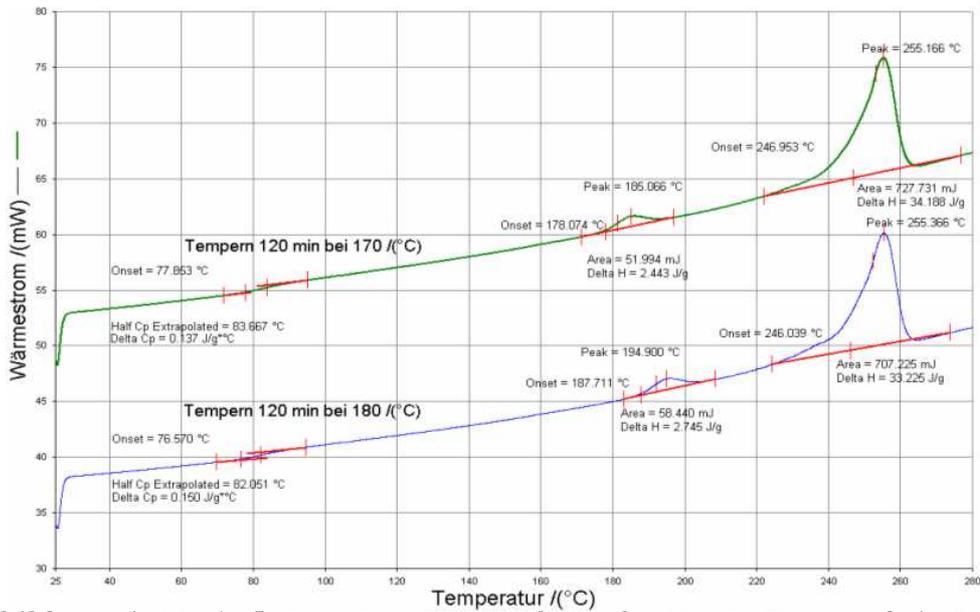


Abbildung A.16: Aufheizen einer PET-Probe nach 120 min Tempern bei 170 °C und 180 °C, DSC 7

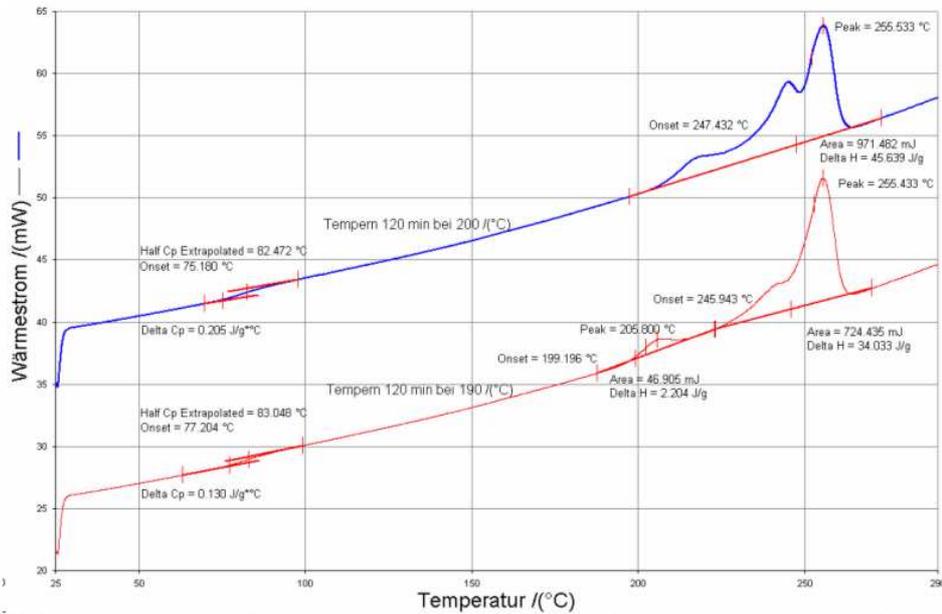


Abbildung A.17: Aufheizen einer PET-Probe nach 120 min Tempern bei 190 °C und 200 °C, DSC 7

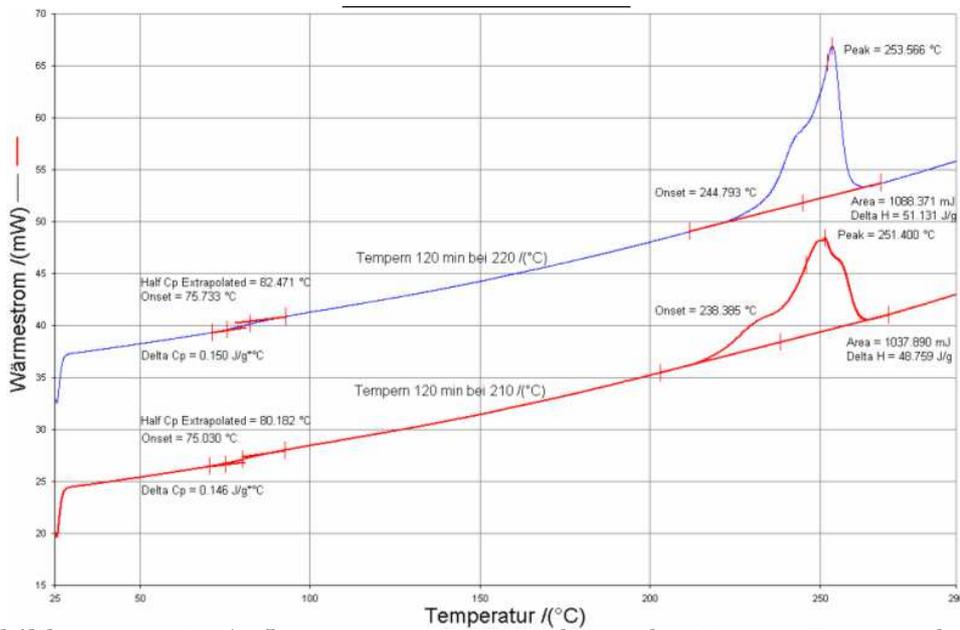


Abbildung A.18: Aufheizen einer PET-Probe nach 120 min Tempern bei 190 °C und 200 °C, DSC 7

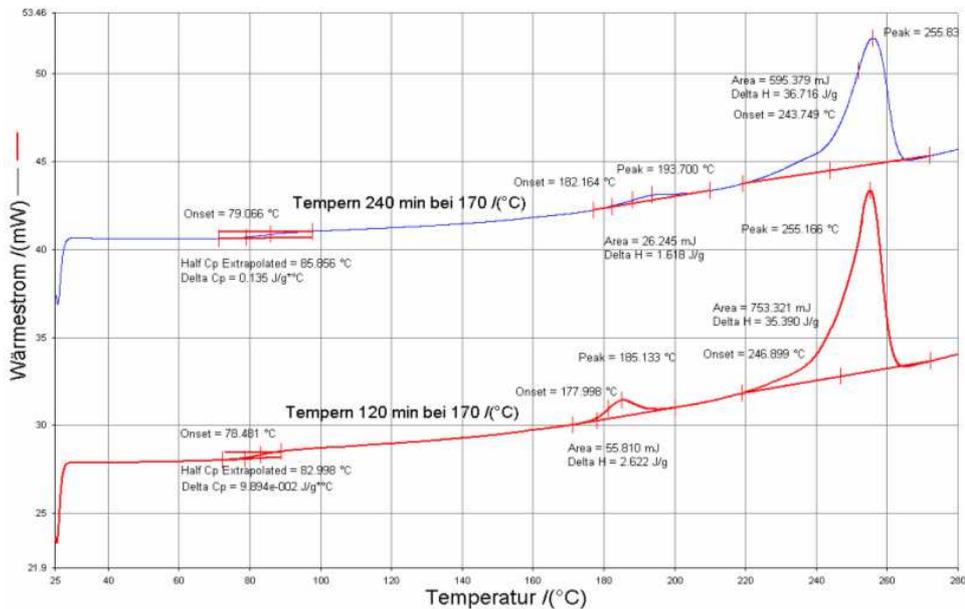


Abbildung A.19: Aufheizen einer PET-Probe nach 120 min und 240 min Tempern bei 170 °C, DSC 7

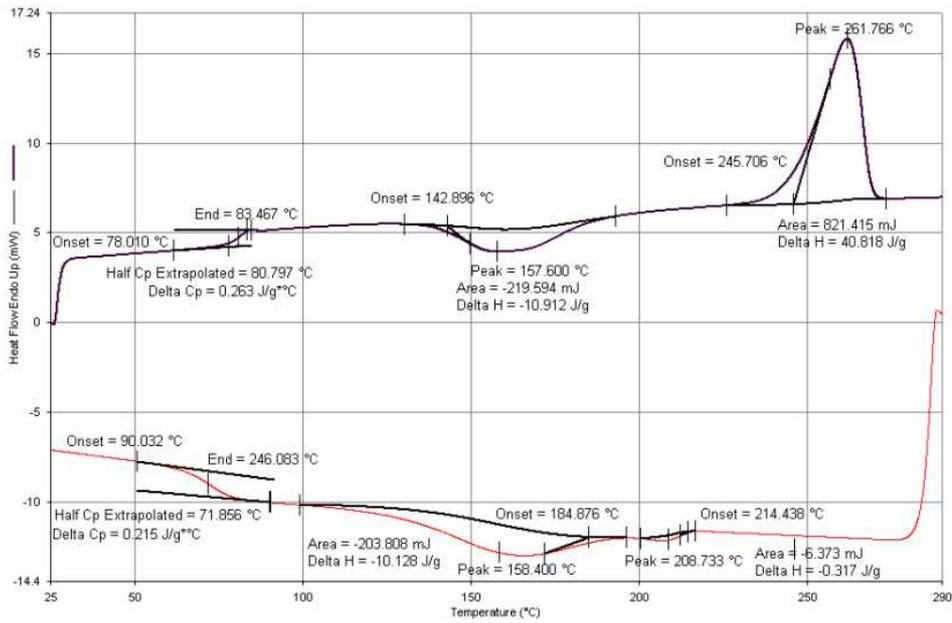


Abbildung A.20: PET 043: Aufheizen nach Abkühlen mit 20 K/min

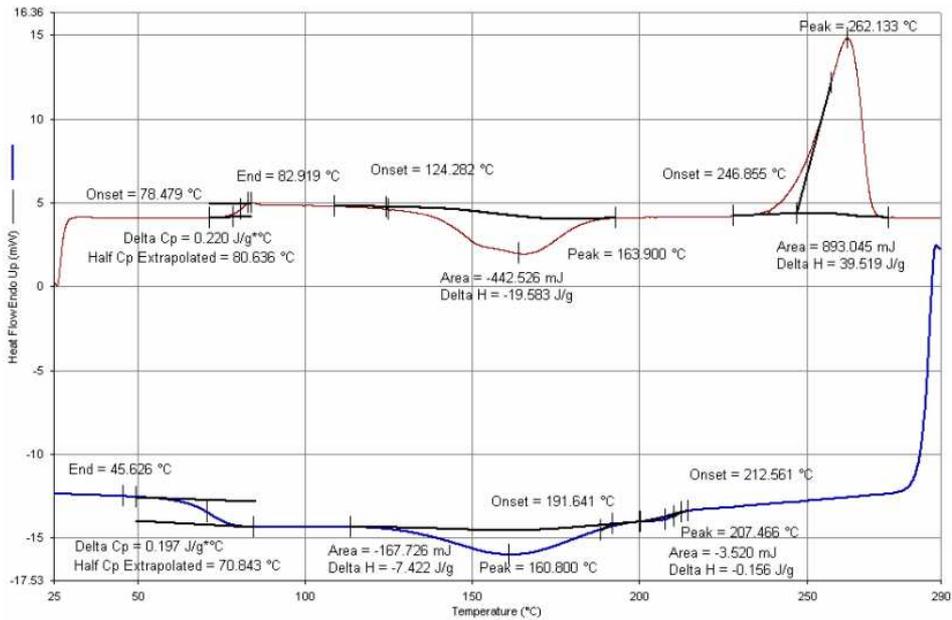


Abbildung A.21: PET 044: Aufheizen nach Abkühlen mit 10 K/min

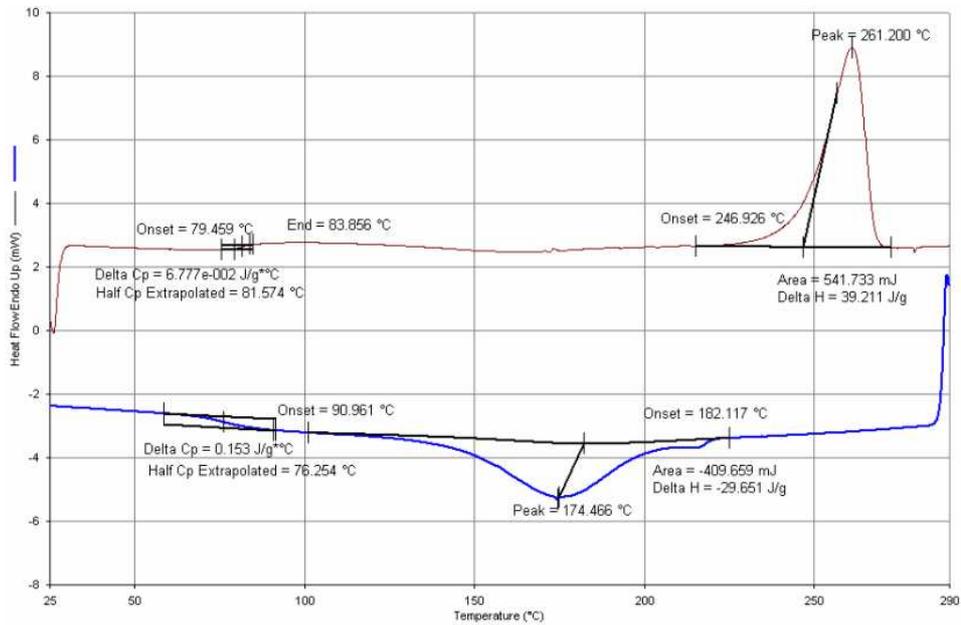


Abbildung A.22: PET 050: Aufheizen nach Abkühlen mit 5 K/min

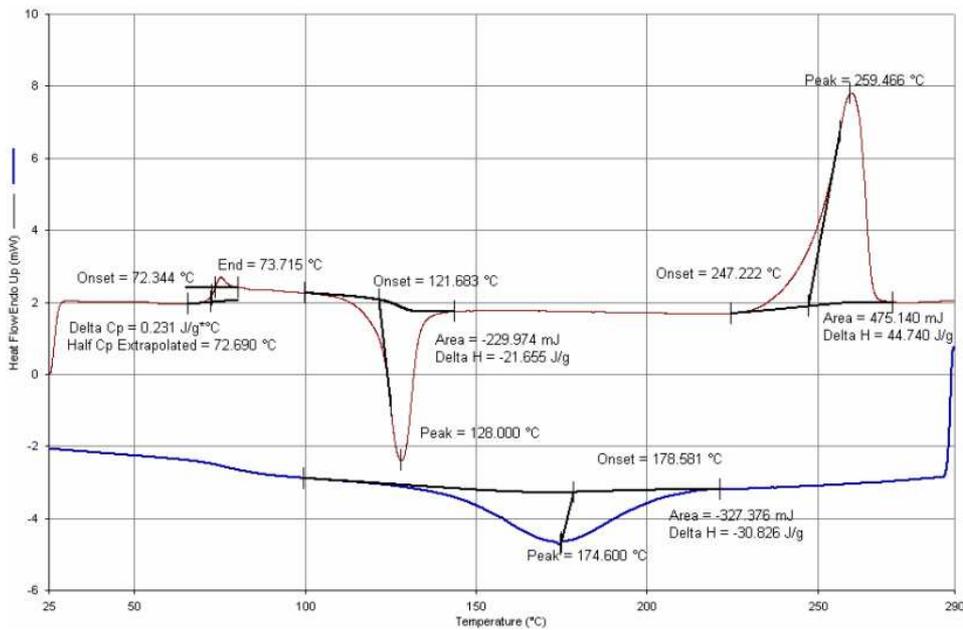


Abbildung A.23: PET 051: 1. Aufheizen einer längsgeschnittenen PET-Probe

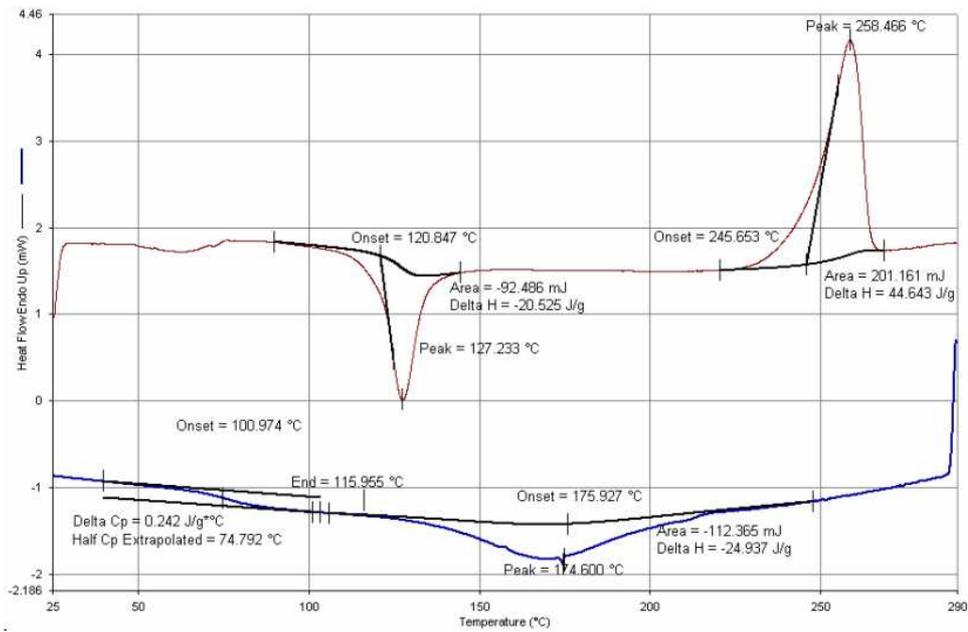


Abbildung A.24: PET 053: 1. Aufheizen einer gepressten PET-Probe

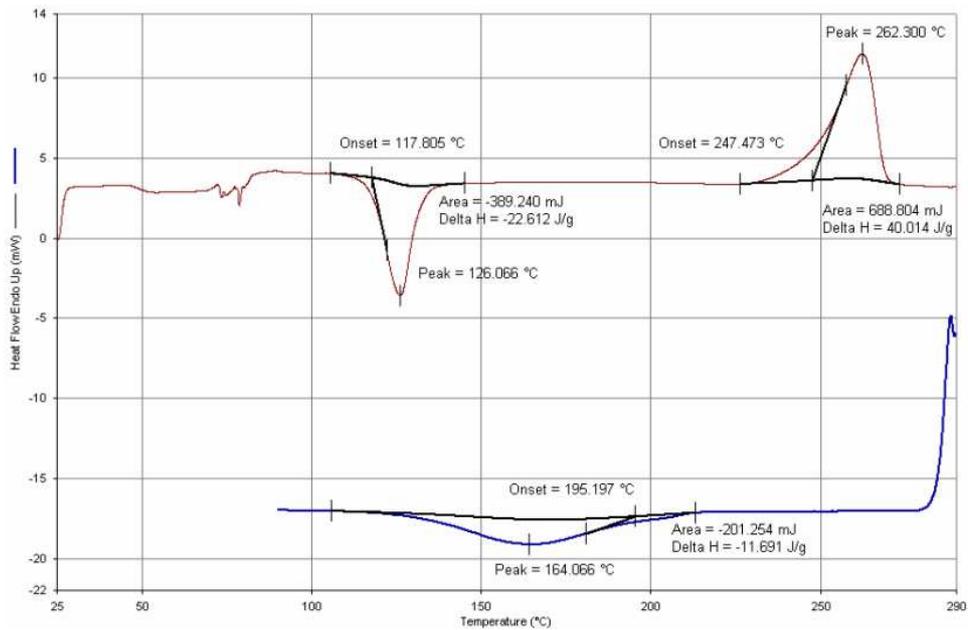


Abbildung A.25: PET 061: 1. Aufheizen einer geraspelten PET-Probe

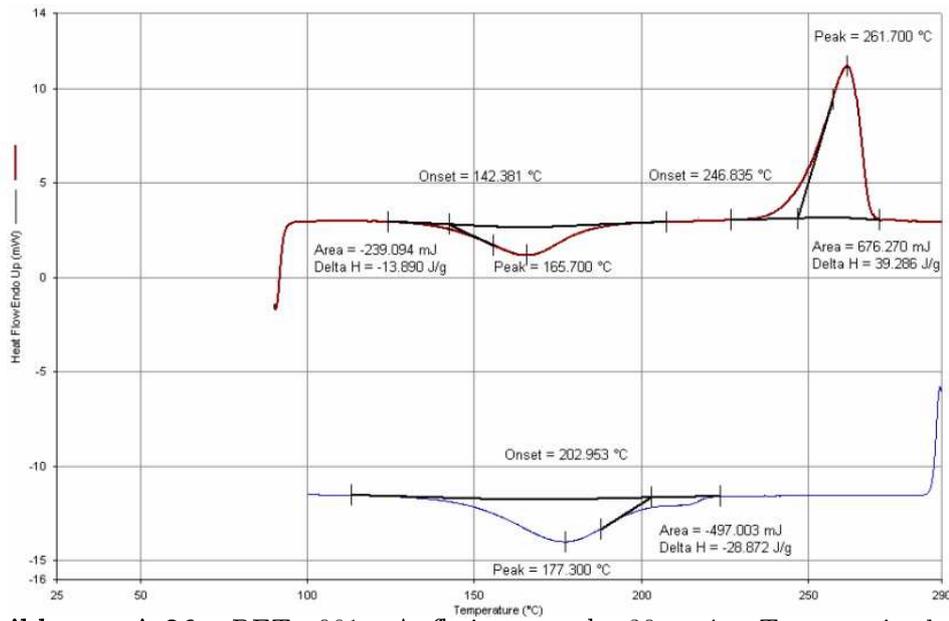


Abbildung A.26: PET 061: Aufheizen nach 30 *min* Temperzeit bei 90 °C (Kühlrate 10 K/min)

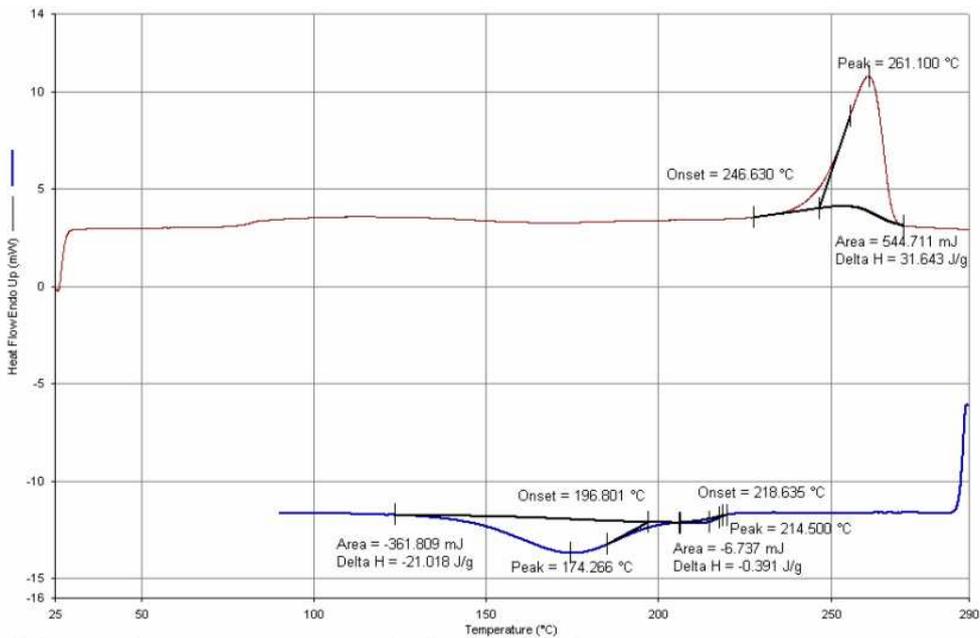


Abbildung A.27: PET 061: Aufheizen nach 120 *min* Temperzeit bei 100 °C (Kühlrate 10 K/min)

A.3 Messungen zur Bestimmung des kalorischen Verhaltens von POM

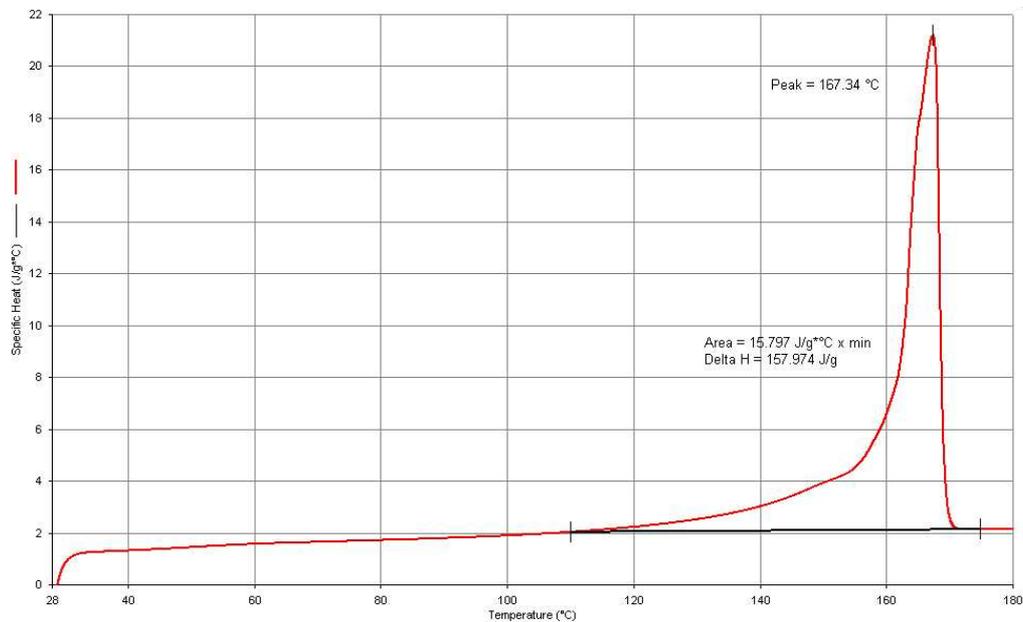


Abbildung A.28: Erstes Aufheizen einer POM-Probe

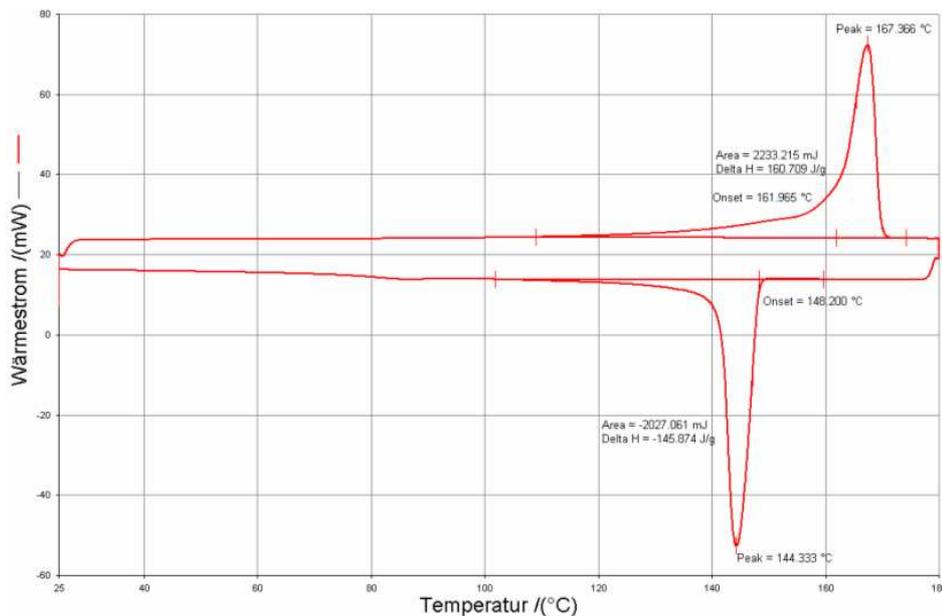


Abbildung A.29: Aufheizen und Abkühlen einer POM-Probe, DSC 7, β_H 10 K/min, β_K -10 K/min

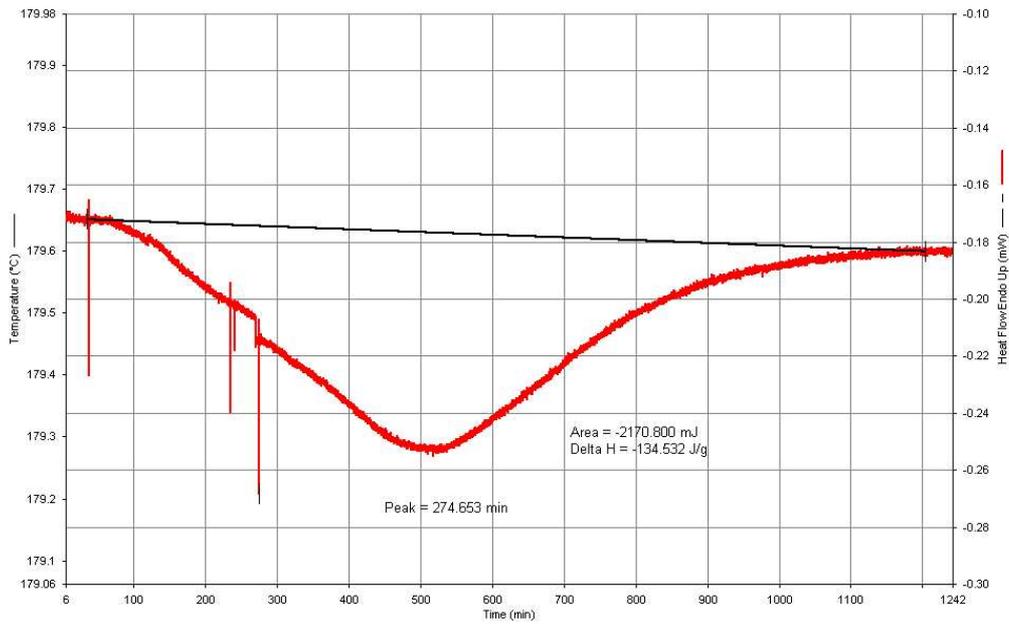


Abbildung A.30: Isotherme Kristallisation einer POM-Probe, 3840 min bei 156 °C

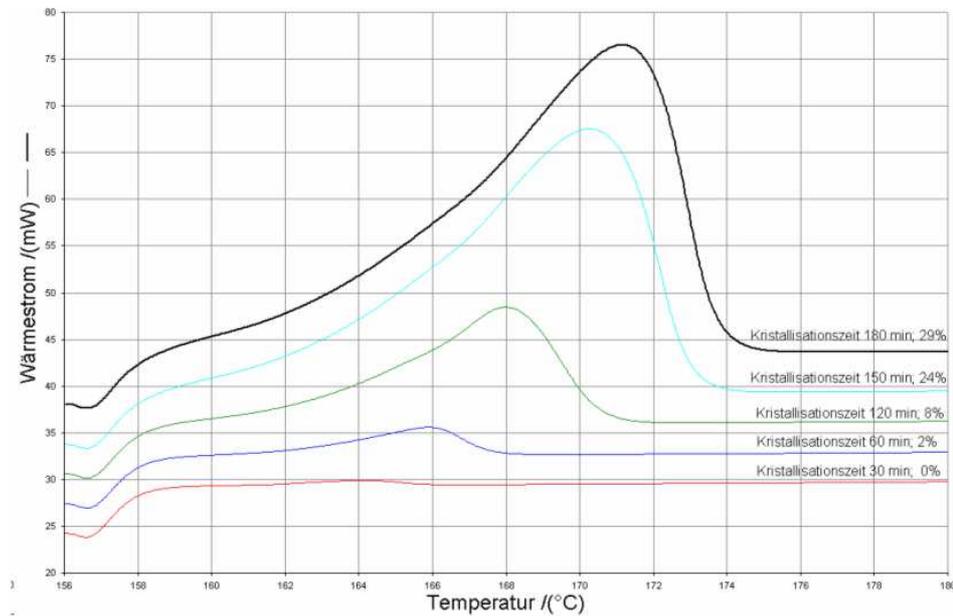


Abbildung A.31: Aufschmelzen von POM nach isothermer Kristallisation bei 156 °C, DSC 7

A.4 Messungen zur Bestimmung des kalorischen Verhaltens von Ecoflex

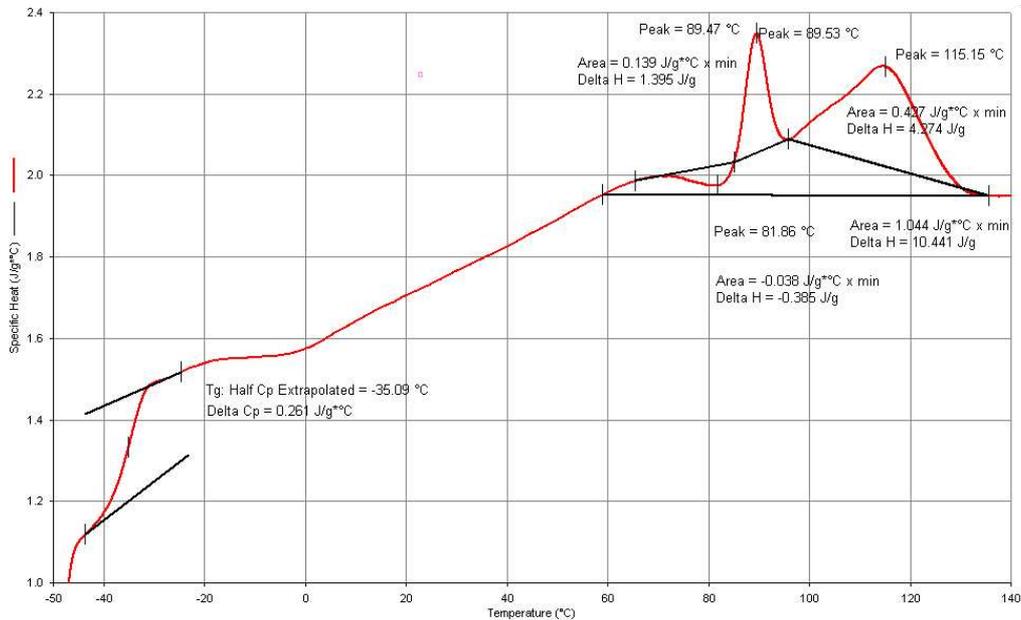


Abbildung A.32: Aufheizen einer Ecoflex-Probe nach 30 min bei 80 °C

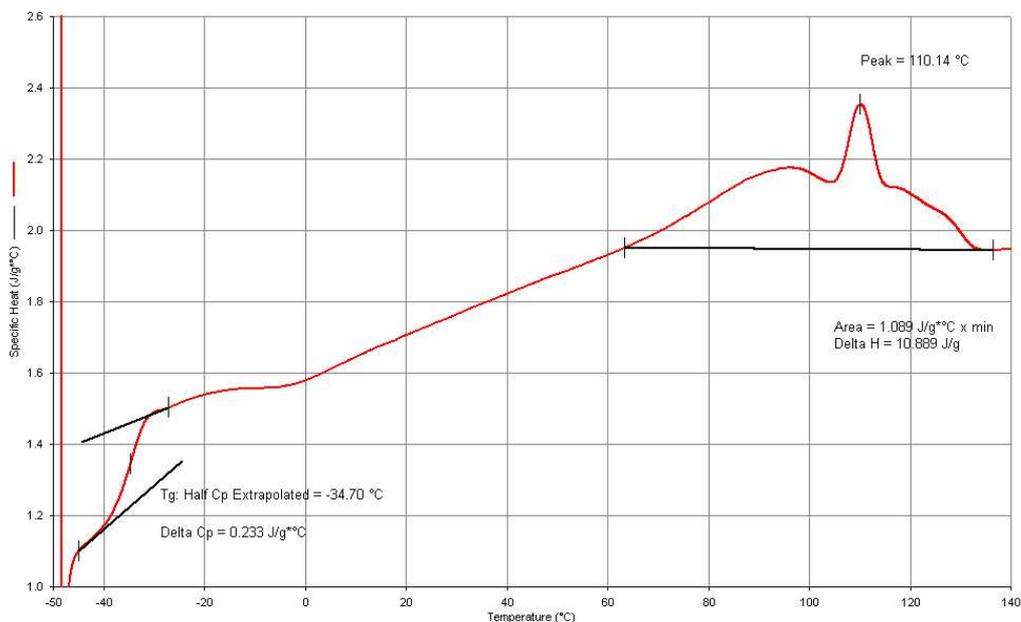


Abbildung A.33: Aufheizen einer Ecoflex-Probe nach 30 min bei 100 °C

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Petia Dobрева Dobрева
Geburtsdatum: 21. August 1975
Geburtsort: Sliven, Bulgarien
Nationalität: bulgarisch
Familienstand: ledig

Schulbildung

09/1982–06/1989 Grundschule in Sliven
09/1989–06/1994 Fremdsprachengymnasium Sachari Stojanov in Sliven,
Abitur: 24. Juni 1994

Studium

09/1994–08/1999 Studium der Verfahrenstechnik an der Universität für Chemische Technologie und Metallurgie - Sofia mit den Schwerpunkten allgemeine Verfahrenstechnik und Umweltschutztechnik,
Diplom: 14. Juli 1999

Berufserfahrung

09/1999–03/2005 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Thermodynamik der Universität Hannover