

# UNTERSUCHUNG POLYMORPHER UMWANDLUNGEN MITTELS DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

## Ziel des Versuchs

Ziel des Versuchs „Untersuchung polymorpher Umwandlungen mittels Differential Scanning Calorimetry“ ist die Auswertung und Interpretation von fest-fest-Umwandlungen und Schmelzprozessen niedermolekularer und polymerer Stoffe mittels DSC. Dabei soll erkannt werden, dass sich polymorphe Modifikationen einer Substanz in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten voneinander unterscheiden.

## Vorausgesetzte Kenntnisse

Grundlagen der thermodynamischen Behandlung von Phasenumwandlungen und chemischen Reaktionen, Schmelzdiagramme, Kryoskopie, Funktionsweise von Temperatursensoren (Thermometer, Thermolemente, Widerstandsthermometer)

## Weiterführende Literatur

Atkins, P. W./de Paula, J., Physikalische Chemie, 4., überar. Aufl., Weinheim 2006.

Cammenga, H. K./Hemminger, W. F., Methoden der Thermischen Analyse, Berlin et al. 1989.

Flammersheim, H.-J./Hemminger, W./Höhne, G. W. H., Differential Scanning Calorimetry, 2., überar. und erw. Aufl., Berlin/Heidelberg 2003.

## Theoretische Grundlagen

### *1. Messprinzip der Differential Scanning Calorimetry*

Mit Hilfe eines Kalorimeters ist es möglich, die Wärme zu messen, die ein System während einer chemischen Reaktion oder physikalischen Zustandsänderung mit seiner Umgebung austauscht. Die Betriebsart des Kalorimeters wird dann als „dynamisch“ oder im angelsächsischen Sprachraum als „scanning“ bezeichnet, falls die zu untersuchende Probe und das thermisch inerte Referenzmaterial demselben geregelten Temperatur-Zeit-Programm unterworfen werden, d. h., dass in einem Ofen, einer temperaturgeregelten Umgebung, die Proben passiv der Umgebungstemperatur folgen. Dynamische Differenz-Kalorimeter sind in Zwillingbauweise ausgeführt. Die Kalorimeter enthalten zwei gleichartige, in Differenz geschaltete kalorische Messsysteme, in denen eines die Probe und das andere die Referenzsubstanz enthält. Das dazugehörige Verfahren bezeichnet man als Dynamische Differenz-Kalorimetrie bzw. Differential Scanning Calorimetry, kurz DSC. Gemessen wird die Differenz der Wärmeströme vom Heizelement zur Probe  $\Phi_{OP}$  und vom Heizelement zur Referenzprobe  $\Phi_{OR}$  als Funktion der Zeit  $t$  oder der Temperatur  $T$

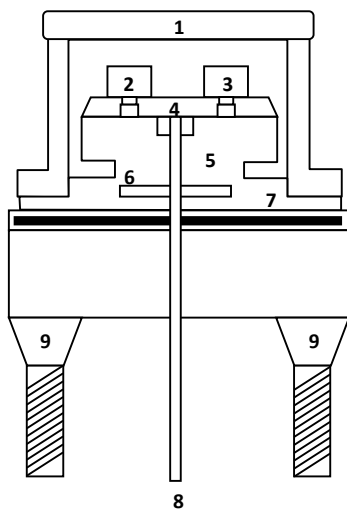
$$\Phi = \Phi_{OP} - \Phi_{OR}. \quad (1)$$

„Der Wärmestrom gibt an, wie viel Wärme pro Zeiteinheit übertragen wird.“ (von Böckh, P./Wetzel, T., Wärmeübertragung. Grundlagen und Praxis, 5. Aufl., Berlin/Heidelberg 2014, S. 5.) Somit gilt

$$\Phi = \frac{dQ}{dt}. \quad (2)$$

Mit Hilfe der folgenden Messprinzipien ist es möglich, Wärmeströme zu ermitteln:

- Differential Power Scanning Calorimetry (DPSC) oder Dynamische Leistungskompensations-Kalorimetrie und
- Differential Temperature Scanning Calorimetry (DTSC) oder Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie.



**Abb. 1** Messzelle eines dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimeters

- 1 Ofendeckel
- 2 Tiegel mit Probe
- 3 Tiegel mit Referenzprobe
- 4 DSC-Sensor (wärmeleitende Glaskeramikscheibe) mit Temperaturmessstellen
- 5 Silberofen
- 6 PT100-Temperaturfühler
- 7 Flachheizung zwischen zwei Isolierscheiben
- 8 DSC-Rohsignal zum Verstärker
- 9 Druckfederkonstruktionen

Das im Praktikum verwendete Messgerät METTLER TOLEDO DSC1 ist ein Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter. Der schematische Aufbau dieser Messzelle ist in Abb. 1 dargestellt.

Der aus Silber angefertigte Ofen wird durch eine Druckfederkonstruktion gegen eine Isolierscheibe der Flachheizung gedrückt. Über das Temperatursignal des PT100-Temperaturfühlers wird der Ofen zeitlinear, d. h. mit einer konstanten Heizrate  $\beta$ , aufgeheizt. Eine gut wärmeleitende Scheibe mit Temperatursensor ermöglicht den Wärmeaustausch der Probe und der Vergleichsprobe mit dem Ofen. Um Messunsicherheiten klein zu halten, werden die Probe und die Referenzsubstanz in Tiegeln symmetrisch zum Mittelpunkt des DSC-Sensors positioniert. Die DSC1-Messzelle ist in der Lage, den jeweiligen Wärmefluss auf Proben- und Referenzprobenseite separat zu messen, sodass Abweichungen vom geregelten Temperatur-Zeit-Programm registriert werden.

Wie bereits erwähnt wurde, wird der Ofen mit einer konstanten Heizrate  $\beta$  aufgeheizt. Außerdem ist bekannt, dass Wärmeströme vom Ofen zur Probe  $\Phi_{OP}$  und vom Ofen zur Referenzsubstanz  $\Phi_{OR}$  fließen. Aufgrund einer Reaktion oder eines Phasenübergangs wird von der Probe Wärme aufgenommen

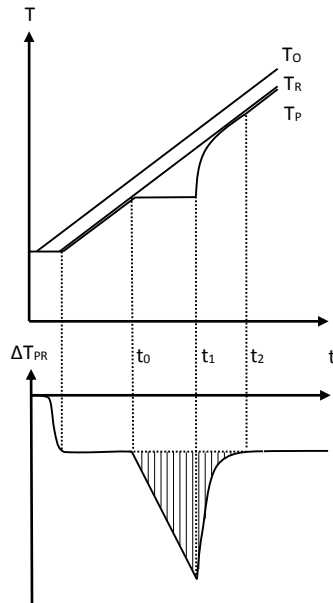
oder abgegeben. Infolgedessen ändert sich die Temperatur der Probe  $T_P$  und daher auch die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzprobe  $\Delta T_{PR} = T_P - T_R$  sowie die Temperaturdifferenz zwischen Heizelement und Analysematerial  $\Delta T_{OP} = T_O - T_P$ . Der Wärmestrom vom Ofen in die Probe ändert sich aus diesem Grund um  $\Phi_r$ . Es gilt die „Kalorimetergleichung“

$$\Phi_r = -K(T) \cdot \Delta T_{PR}(t) \quad (3)$$

bzw. nach Gleichung (2)

$$Q_r = -\int_{t_1}^{t_2} K(T) \cdot \Delta T_{PR}(t) dt. \quad (4)$$

$K$  ist der von der Temperatur abhängige Proportionalitäts- bzw. Kalibrierfaktor zwischen den Größen  $\Phi_r$  und  $\Delta T_{PR}$ . Ist  $\Delta T_{PR}$  negativ, so liegt eine endotherme Reaktion oder Phasenumwandlung vor. Andernfalls handelt es sich um einen exothermen Prozess.



**Abb. 2** Temperatur-Zeit-Verläufe beim Schmelzen einer reinen Substanz in einem Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter  
 $T_O$  Ofentemperatur  
 $T_R$  Temperatur der Referenzmessstelle  
 $T_P$  Temperatur der Probenmessstelle  
 Zeiten und Vorgänge:  
 $t_0$  Schmelzbeginn  
 $t_1$  vollständiges Aufschmelzen der Probe  
 $t_2$  Erreichen der identischen Proben- und Referenztemperatur nach dem Aufschmelzen  
 Die schraffierte Fläche entspricht der Umwandlungswärme  $Q_s$ .

Abb. 2 zeigt den Verlauf des Schmelzvorgangs einer reinen Substanz. Dargestellt werden sowohl die Proben-, Referenz- und Ofentemperatur als auch die Temperaturdifferenz  $\Delta T_{PR}$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$ .

Findet keine chemische Reaktion oder physikalische Zustandsänderung statt, ist (bei gleicher Wärmekapazität von Probe und Referenz)  $\Delta T_{PR} = 0$ .

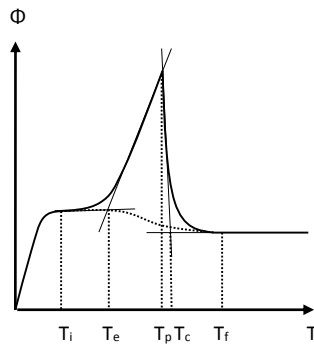
Während des Schmelzvorgangs wird die vom Ofen gelieferte Wärme in jedem Augenblick als Schmelzwärme verbraucht, d. h., in dieser Phase bleibt  $T_P$  konstant, während Ofen und Referenzprobe weiterhin linear aufgeheizt werden.

Nach beendetem Schmelzprozess nimmt  $\Delta T_{PR}$  ab. Dabei nähert sich die Temperatur der Probe asymptotisch der der Referenzsubstanz an. Dieser Prozess wird über eine exponentielle Abklingkurve beschrieben.

Aus einem Peak einer DSC-Messung (Abb. 3) lassen sich in der Regel fünf Temperaturen ermitteln:

- Peak-Anfang-Temperatur  $T_i$ ,
- Peak-Onset-Temperatur  $T_e$ ,
- Peak-Maximum-Temperatur  $T_p$ ,
- Peak-Offset-Temperatur  $T_c$  und
- Peak-Ende-Temperatur  $T_f$ .

Da die Peak-Onset-Temperaturen und die Peak-Maximum-Temperaturen mit charakteristischen Werten der zu untersuchenden Substanzen verbunden sind, haben diese eine besondere Bedeutung bei der Auswertung einer Messung. Beim Schmelzen einer reinen Substanz liegt eine nahezu lineare Peakflanke vor. Zur Bestimmung der Schmelztemperatur wird die Peak-Onset-Temperatur genutzt, da diese weitgehend unabhängig von der Probenmenge  $m$  und der Heizrate  $\beta$  ist. Dieser Wert wird durch den Schnittpunkt der Tangente an der ansteigenden Peakflanke mit der linear extrapolierten Anfangsbasislinie definiert und ist daher „leichter“ festzulegen als die Peak-Anfang-Temperatur.



**Abb. 3** Endothermer Peak mit charakteristischen Temperaturen, extrapolierte Basislinie und Hilfsgeraden

Infolge einer schlechten Wärmeleitung, einer großen Probenmasse und/oder einer hohen Heizrate kann es zu einer Peakverbreiterung kommen. Breite Peaks bedingen mitunter eine ungenaue Bestimmung der Peak-Onset-Temperatur. Aus diesem Grund wird die Peak-Maximum-Temperatur ermittelt, um eine Aussage über die Schmelztemperatur der zu untersuchenden Substanz zu erhalten. Allerdings ist diese Größe im Gegensatz zur Peak-Onset-Temperatur oder zur normierten Peakfläche keine charakteristische Eigenschaft für das betrachtete Material, da mit größerer Masse und

höherer Heizrate das Peakmaximum zu höheren Temperaturen verschoben wird.

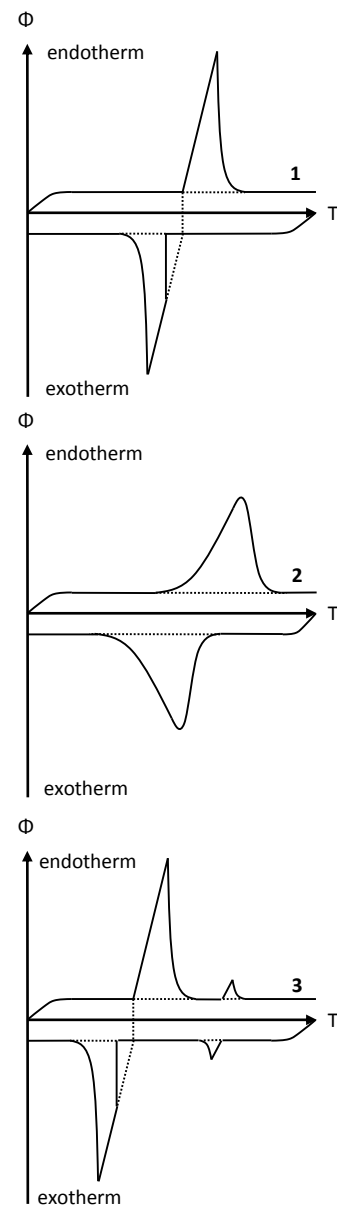
## 2. Polymorphe Umwandlungen

### 2.1 Polymorphie

Von Polymorphie, die bei Elementen auch Allotropie genannt wird, spricht man, falls eine Substanz in verschiedenen Kristallstrukturen auftritt. Dabei zeigen die Modifikationen einer chemischen Verbindung unterschiedliche physikalische Eigenschaften. Die unterschiedlichen Polymorphe haben allerdings die gleiche flüssige Phase, obwohl sie bei verschiedenen Temperaturen schmelzen. Nach der Ostwald'schen Stufenregel kristallisiert beim Abkühlen eines Stoffes, der in mehreren Modifikationen verschiedenen Energiegehalts auftritt, nicht direkt die Kristallstruktur des energieärmsten Zustand aus. Das chemische System geht während des Energieentzugs stufenweise in diesen Zustand über. Dabei entstehen laut Ostwald-Volmer-Regel zunächst die weniger dichten (meist instabilen) Modifikationen. Metastabile Formen können unter anderem durch langsames Erwärmen amorpher Substanzen über der Glasübergangstemperatur gewonnen werden oder aus Lösungen der Substanz in bestimmten Lösemitteln auskristallisieren.

Es werden zwei Arten der Polymorphie unterschieden:

**Enantiotrope Polymorphie:** Eine reversible fest-fest-Umwandlung verläuft, ausgehend von der Tieftemperaturmodifikation  $\beta$  in die Hochtemperaturmodifikation  $\alpha$ , endotherm.



**Abb. 4** Schmelz- und Erstarrungskurven  
 1 nichtpolymere Reinsubstanz  
 2 teilkristalliner Kunststoff  
 3 Flüssigkristall

*Monotrope Polymorphie:* Eine exotherme fest-fest-Umwandlung einer metastabilen Modifikation  $\alpha'$  in die stabile  $\alpha$  verläuft nur in eine Richtung  $\alpha' \rightarrow \alpha$ . Eine Rückumwandlung ist nicht möglich.

## 2.2 „Pseudo-Polymorphie“

Die Schmelztemperaturen eines Solvats und des Reinstoffes erinnern in ihrem Verhalten an polymorphe Verbindungen, sodass von „Pseudo-Polymorphie“ gesprochen wird, obwohl eine chemische Reaktion vorliegt. „Solvate sind physikalische Komplexkörper, bestehend aus Kristallen des Gelösten und des Lösungsmittels, dessen Moleküle in einem von der Temperatur abhängigen Massenverhältnis in das Kristallgitter eingebaut sind. Ist das Lösungsmittel Wasser, so nennt man die Solvate Hydrate. Solvate sind die einfachste Form der Kristall-Addukte.“ (Delavier, H. J., Art. Solvate, in: Osteroth, D. (Hrsg.), Chemisch-Technisches Lexikon, Berlin/Heidelberg/New York 1979, S. 230.) Die Schmelzpunkte dieser Kristallverbindungen liegen bei tieferen Temperaturen als die der lösungsmittelfreien Reinstoffe. Häufig entweicht erst während des Schmelzprozesses des Solvats das Lösungsmittel aus der Kristallverbindung.

## 2.3 Mesophasenübergänge

Besitzen die Phasen einer Substanz einerseits einen gewissen Grad an Fluidität (richtungsunabhängige physikalische (isotrope) Merkmale) und andererseits richtungsabhängige physikalische Eigenschaften (anisotrope Merkmale), so werden diese Übergänge als Mesophasen und die Substanzen als Flüssigkristalle bezeichnet. Die Molekülschwerpunkte eines Kristalls sind in einem dreidimensionalen Gitter periodisch angeordnet. Falls die Kristalle formanisotrop sind, d. h. die Gestalt der Moleküle weicht von der Kugelform ab, wird im kristallinen Zustand eine Orientierungs-Fernordnung beobachtet. In der isotrop-flüssigen Phase ist lediglich eine gewisse Nahordnung der Molekülschwerpunkte vorhanden. Im Falle der thermotropen Flüssigkristalle bleibt nach dem Schmelzen die Orientierungs-Fernordnung über einen gewissen Temperaturbereich bestehen, allerdings geht die dreidimensionale Positions-Fernordnung teilweise oder vollständig verloren. Gebildet werden thermotrope Flüssigkristalle überwiegend von langgestreckten, asymmetrischen Molekülen. Beim Übergang zwischen dem festen und flüssigen Zustand werden folgende Flüssigkristallphasen voneinander unterschieden:

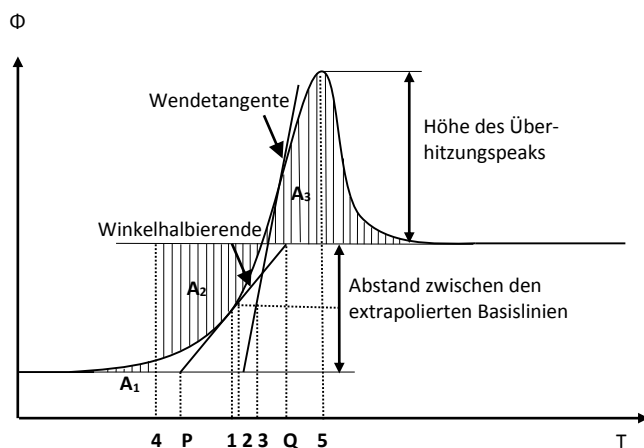
- nematische Mesophase: Diese Phase unterscheidet sich von der isotrop-flüssigen Phase durch parallel angeordnete Moleküllängsachsen. Wie in der fluiden Phase gibt es keine Positions-Fernordnung der Molekülschwerpunkte.
- smektische Mesophase: Diese Phase weist eine eingeschränkte Positions-Fernordnung der Molekülschwerpunkte auf. Die dabei entstehenden Schichtstrukturen besitzen innerhalb der Schichten keine Positionsordnungen. Aus diesem Grund können smektische Flüssigkristalle als zweidimensionale Flüssigkeiten betrachtet werden.

- cholesterische Mesophase: Diese Flüssigkristalle haben eine chirale Molekülstruktur, die zu einer helikalen Anordnung der Moleküllängsachsen führt.

Beim Aufschmelzen von Flüssigkristallen bleiben diese nach der Umwandlung der kristallinen Phase in eine Mesophase anisotrop. Isotrop verhält sich die Verbindung erst nach einem oder mehreren kleinen, scharfen Peaks von Mesophasenumwandlungen. Beim Abkühlen einer Flüssigkristallschmelze erfolgen zunächst Transformationen ohne Unterkühlung. Die darauf folgende Kristallisation findet unterhalb der Schmelztemperatur statt.

### 3. Der Glasübergang

Bei allen nicht kristallinen oder teilkristallinen Substanzen können thermische Glasübergänge beobachtet werden. Ein Glasübergang tritt bei einer Unterkühlung der nicht kristallisationsfähigen Schmelze genau dann auf, falls beim Abkühlen die benötigte Zeit einer kooperativen Bewegung in die Größenordnung der durch die Messbedingung vorgegebenen Zeit kommt. An einer kooperativen Bewegung nehmen temporäre Cluster teil. Diese bestehen aus mehreren Molekülsegmenten oder Molekülen, die räumlich und zeitlich fluktuieren. Dabei „frieren“ die flüssigkeitsspezifischen Bewegungen ein. Die Temperatur dieses Effektes verschiebt sich mit abnehmender Kühlrate zu tieferen Werten, da der Glasübergang eine dynamische Veränderung vom metastabilen Gleichgewicht der unterkühlten Schmelze in ein Nichtgleichgewicht, den glasartigen Zustand, ist. Die kooperativen Bewegungen „tauen“ beim Aufheizen auf. Dies kann bei vergleichsweise höheren Temperaturen als das „Einfrieren“ während des Kühllaufs geschehen und führt dann zu Überhitzungspeaks (Enthalpielaxationspeaks) in der Heizkurve.



**Abb. 5** Glasübergang mit Enthalpielaxation und charakteristischen Temperaturen  
 1 Glasübergangstemperatur (Ermittlung über die Winkelhalbierende laut STAR<sup>e</sup>)  
 2 Glasübergangstemperatur (Ermittlung über die Halbstufe laut DIN)  
 3 Glasübergangstemperatur (Ermittlung über den Wendepunkt laut ASTM)  
 4 Glasübergangstemperatur (Ermittlung über die Richardson-Methode)  
 5 Peak-Maximum-Temperatur des Relaxationspeaks  
 Die Breite des Glasübergangs wird durch die Differenz zwischen P und Q ermittelt.

Die Charakterisierung des Glasübergangs geschieht durch die Bestimmung der Glasübergangstemperatur  $T_g$ , der Höhe der Wärmekapazitätsstufe  $\Delta c_p$ , der Breite des Glasübergangs  $\Delta T$ , der Höhe des Überhitzungspeaks und der Ermittlung der Peak-Maximum-Temperatur während der Enthalpielaxation. Die Glasübergangstemperatur wird unterschiedlich normiert.  $T_g$  ist

- laut STAR<sup>e</sup> die Temperatur, bei der die Winkelhalbierende zwischen den extrapolierten Basislinien vor und nach dem Effekt die DSC-Messkurve berührt.

- nach ASTM/IEC die Temperatur des Mittelpunkts zwischen Onset und Endset der Tangente im Wendepunkt der DSC-Messkurve während des Glasübergangs.
- laut DIN die Temperatur, bei der der Messkurvenpunkt den gleichen Abstand von den beiden Extrapolationsgeraden hat.
- nach der Richardson-Methode die fiktive Temperatur des Glases, die über den Schnittpunkt der extrapolierten Enthalpiekurve des Glases und der Flüssigkeit über Flächenbestimmung ermittelt wird. Bei  $T_g$  ist  $A_1 + A_3 = A_2$  (siehe Abb. 5).

Die Glasübergangstemperaturen der unterschiedlichen Methoden sind aufgrund der Definitionen im Allgemeinen voneinander verschieden. Falls kein Überhitzungspeak auftritt, sind die ermittelten Werte der vier Methoden nahezu identisch.

Da sich die Wärmekapazitäten der glasartigen und der flüssigen Phase voneinander unterscheiden, ist im Bereich der Glasübergangstemperatur eine  $\Delta c_p$ -Stufe zu beobachten.

#### 4. Kristallinität teilkristalliner Polymere

Weist ein Anteil der Makromoleküle regelmäßig geordnete Strukturen auf, so wird das Polymer als teilkristallin bezeichnet. In diesen Materialien bilden sich neben Kristalliten nicht geordnete, amorphe Bereiche, sodass ein Kristallinitätsgrad von 100 % im Gegensatz zu niedermolekularen Verbindungen nicht erreicht werden kann. Aufgrund verschiedener molekularer Beweglichkeit werden im teilkristallinen Polymer zwei Typen amorpher Anteile definiert:

- Zwischen den Kristalliten befinden sich beweglich amorphe Bereiche. Diese haben Einfluss auf die Höhe der Wärmekapazitätsstufe der Glasumwandlung.
- Starr amorphe Bereiche befinden sich an der Oberfläche der Kristallite und sind aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit nicht am Glasübergang beteiligt.

Die Größe der Kristallite, die während der Kristallisation entstehen, ist davon abhängig wie leicht sich Polymerketten in Kristallstrukturen einfügen. Die Beweglichkeit der Polymerketten und somit die Bildung der Kristallite stehen im funktionellen Zusammenhang zur Temperatur:

- Bei geringerer Temperatur ist die Beweglichkeit herabgesetzt, sodass sich kleinere, weniger stabile Kristalle bilden, die einen niedrigen Schmelzpunkt besitzen.
- Bei höherer Temperatur ist die Beweglichkeit der Moleküle größer, sodass sich stabile Kristalle bilden, die einen hohen Schmelzpunkt haben.

Falls die spezifische Schmelzenthalpie einer 100 % kristallinen Probe  $\Delta_{fus}h_{100\%}$  bekannt ist, kann aus der Fläche des Schmelzpeaks  $\Delta_{fus}h$  der Kristallinitätsgrad (Kristallinität, Kristallisationsgrad)  $\kappa$  bestimmt werden. Dabei gilt folgendes Verhältnis

$$\kappa = \frac{\Delta_{fus}h}{\Delta_{fus}h_{100\%}}. \quad (5)$$

Mögliche Probleme bei der Bestimmung der Kristallinität sind:

- $\Delta_{fus}h_{100\%}$  ist unbekannt.

- Die Wahl der Basislinie und der Integrationsgrenzen haben Einfluss auf die Bestimmung der spezifischen Schmelzenthalpie  $\Delta_{fus}h$ .
- Strukturveränderungen während der Messung können die Bestimmung des Kristallisationsgrades erschweren.

**Tab. 1** Glasübergangstemperaturen, Schmelztemperaturen und Schmelzenthalpien ausgewählter Polymere

Polymer	Gefüge	Glasübergangs- temperatur $T_g^I$	Schmelz- temperatur $T_{fus}^I$	Schmelzenthal- pie $\Delta_{fus}h_{100\%}^{II}$
Polycarbonat PC	amorph	145 °C	-	-
Polystyrol PS	amorph	100 °C	-	-
Polyvinylchlorid PVC	amorph	81 °C	-	-
Polyethylen- terephthalat PET	teilkristallin	69 °C	280 °C	140 J/g
Polypropylen PP	teilkristallin	-13 °C	188 °C	207 J/g
Polytetrafluorethylen PTFE	teilkristallin	-33 °C	332 °C	82 J/g

Quelle: Inhalte entnommen aus <sup>I</sup> Braun, D./Cherdron, H./Rehahn, M./Ritter, H./Voit, B., Polymer Synthesis: Theory and Practice. Fundamentals, Methods, Experiments, 5. Aufl., Berlin/Heidelberg 2013, S. 113. <sup>II</sup> Schubnell, M., Bestimmung der Kristallinität bei Polymeren aus DSC-Messungen, in: UserCom (2001), H. 13, S. 12.

Allgemein wird  $\Delta_{fus}h_{100\%}$  über die Differenz der Enthalpiekurven des reinen kristallinen Materials und des amorphen Stoffes ermittelt. Allerdings kann  $\Delta_{fus}h_{100\%}$  selten experimentell bestimmt werden, sodass diese Größe aus Strukturdaten der Kristallite über Röntgenbeugung berechnet wird. Darüber hinaus ist  $\Delta_{fus}h_{100\%}$  von der Temperatur abhängig. Allerdings ist dieser Zusammenhang im betrachteten Temperaturbereich so gering, dass die Abhängigkeit der Schmelzenthalpie von der Temperatur gegenüber der Messgenauigkeit vernachlässigt und somit als konstanter Wert betrachtet werden kann. In Tab. 1 sind Glasübergangstemperaturen, Schmelztemperaturen und Schmelzenthalpien ausgewählter Polymere aufgelistet.

### Aufgaben

1. Von den folgenden Beispielen ist eine Substanzen nach freier Wahl zu bearbeiten und die polymorphen Umwandlungen auszuwerten:
  - Ammoniumnitrat,
  - Coffein,
  - Paracetamol.
2. Von den folgenden Beispielen ist eine Substanzen nach freier Wahl zu bearbeiten und die polymorphen Umwandlungen auszuwerten:



- Cholesterylmyristat,
  - Dexamethason-21-acetat.
3. Bestimmen Sie von PVC die Glasübergangstemperatur und die Höhe der Wärmekapazitätsstufe nach DIN in beiden Heizkurven sowie die Peak-Maximum-Temperatur des Relaxationspeaks der ersten Messung. Diskutieren Sie den Verlauf der beiden Kurven. Die Glasübergangstemperatur von reinem PVC liegt bei 81 °C. Begründen Sie eventuelle Abweichungen zwischen gemessenem Ergebnis und Literaturangabe.
  4. Bestimmen Sie von PET die Glasübergangstemperatur und die Höhe der Wärmekapazitätsstufe nach DIN sowie die spezifischen Enthalpieänderungen und die Peak-Maximum-Temperaturen während der Nachkristallisation und des Schmelzprozesses der beiden Heizläufe. Der Kristallinitätsgrad  $\kappa$  der Probe ist sowohl für die erste als auch für die zweite Messung zu berechnen. Diskutieren und vergleichen Sie das Verhalten der beiden Heizkurven. In welchem Zusammenhang stehen dabei Glasübergangstemperatur, Höhe der Wärmekapazitätsstufe und Kristallisationsgrad?

### Durchführung

1. Präparieren eines 40  $\mu\text{L}$ -Aluminiumtiegels:  
Die Masse eines 40  $\mu\text{L}$ -Aluminiumtiegels (Behälter und Deckel) wird in der zur Verfügung stehenden Waage tariert. Daraufhin werden 2 mg bis 12 mg der zu untersuchenden Probe in den Standard-DSC-Tiegel gegeben. Behälter und Deckel sind mit einer Verschlusspresse und einem Kolbenset für Standardtiegel in einem Kaltschweißverfahren hermetisch zu verschließen. Die eingewogene Masse ist zu notieren.
2. Öffnen Sie das STAR<sup>e</sup>-Programm und melden Sie sich unter dem Benutzernamen „praktikum“ an.
3. Folgen Sie der Arbeitsplatzanweisung. Dabei sind die Messungen für die ausgewählten Substanzen wie folgt durchzuführen:

#### Substanzen für Aufgabe 1:

**Ammoniumnitrat:** Eine Probe Ammoniumnitrat wird zur Untersuchung vorbereitet.

Hierbei ist der Deckel des Tiegels mit einer Nadel zu durchstechen.

Messung nach Methode „ammoniumnitrat\_Chemiker“

**Coffein:** Eine Probe Coffein-Anhydrat wird zur Untersuchung vorbereitet.

Messung nach Methode „coffein\_A“

**Paracetamol:** Eine Probe Paracetamol wird zur Untersuchung vorbereitet.

Messung nach Methode „paracetamol\_R\_Chemiker“

#### Substanzen für Aufgabe 2:

**Cholesterylmyristat:** Eine Probe dieses Stoffes wird zur Untersuchung vorbereitet.

1. Messung nach Methode „cholesterylmyristat\_I“, Probe außerhalb des Kalorimeters auf Raumtemperatur abkühlen lassen

2. Messung nach Methode „cholesterylmyristat\_II“

**Dexamethason-21-acetat:** Eine Probe Dexamethason-21-acetat-Monohydrat und eine Probe Dexamethason-21-acetat-Anhydrat werden zur Untersuchung vorbereitet. Hierbei sind die Deckel der Tiegel mit einer Nadel zu durchstechen.

1. Messung des Monohydrats nach Methode „dexamethasonacetat\_M\_I“, Probe außerhalb des Kalorimeters auf Raumtemperatur abkühlen lassen und Masse überprüfen
2. Messung des Monohydrats nach Methode „dexamethasonacetat\_M\_II“, Probe außerhalb des Kalorimeters auf Raumtemperatur abkühlen lassen und Masse überprüfen
3. Messung des Anhydrats nach Methode „dexamethasonacetat\_A“, Probe außerhalb des Kalorimeters auf Raumtemperatur abkühlen lassen und Masse überprüfen.

Substanz für Aufgabe 3:

**PVC:** Eine Probe PVC wird zur Untersuchung vorbereitet.

1. Messung nach Methode „pvc“, Probe danach im Gerät auf 30 °C abkühlen lassen
2. Messung nach Methode „pvc“

Substanz für Aufgabe 4:

**PET:** Eine Probe ist aus dem Schraubverschluss einer PET-Wasserflasche herauszuschneiden (vom Assistenten vorbereitet) und zur Untersuchung vorzubereiten.

1. Messung nach Methode „pet“, Probe danach im Gerät auf 40 °C abkühlen lassen
2. Messung nach Methode „pet“

Anzugebende Werte

1. Kurven der durchgeführten DSC-Messungen und charakteristische Größen (spezifische Umwandlungsenthalpien, Peak-Onset-Temperaturen, Peak-Maximum-Temperaturen, ggf. Probenmasse)
2. PVC: Messkurven, Glasübergangstemperatur und Höhe der Wärmekapazitätsstufe nach DIN, Peak-Maximum-Temperatur des Relaxationspeaks
3. PET: Messkurven, Glasübergangstemperatur und Höhe der Wärmekapazitätsstufe nach DIN, spezifische Enthalpieänderungen und Peak-Maximum-Temperaturen der Nachkristallisation und des Schmelzprozesses, Kristallinitätsgrad