

Vorlesung Chemie III



Instrumentelle Analytik für Restauratoren

10. Thermoanalytik (DDK/DSC-OIT/TG)

10

www.archaeometrielabor.com

HAWK HAWK HOCHSCHULE
FÜR ANGEWANDTE
WISSENSCHAFT UND KUNST
Fachhochschule Hildesheim / Holzminden / Göttingen

© 2001-2006 Archäometrielabor
Instrumentelle Analytik (DSC)-01

10. Thermoanalytik (DDK/DSC-OIT/TG)

Unter dem Begriff Thermische Analyse werden solche Methoden zusammengefasst, die physikalische Größen eines Systems als Funktion der Temperatur bestimmen. Die Probe wird dabei nach einem festgelegten Programm erhitzt oder auch abgekühlt. Die auf diese Weise festgestellten physikalischen Eigenschaften der Probe werden als Funktion der Temperatur in Form einer thermischen Analysenkurve aufgezeichnet. Die Definition der Thermischen Analyse nach DIN 51 005 lautet:

'Thermische Analyse (TA) : Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen ist'.

Folgende Verfahren zählen zu den wichtigsten thermoanalytischen Methoden:

- *Thermogravimetrie* (TG). Sie erfasst Masseänderung in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Zeit. Dabei auftretende flüchtige Verbindungen lassen sich beispielsweise durch chromatographische und spektroskopische Methoden charakterisieren.
- *Differenz-Thermoanalyse* (DTA). Sie registriert die Temperaturdifferenz der Probe gegenüber einer thermisch inerten Referenzsubstanz bei Zu- und Abfuhr von Wärmeenergie.
- *Dynamische Differenzkalorimetrie* (DDK). Diese Methode ist auch unter dem englischen Namen Differential-Scanning-Calorimetry (DSC) bekannt. Sie registriert direkt die Enthalpieänderung einer Probe (kalorimetrisch) im Vergleich zu einer Referenzsubstanz.
- *Thermomechanische Analyse* (TMA). Sie erfasst den Einfluss thermischer Energie auf mechanische Eigenschaften (wie Volumen und Länge) einer Probe.
- *Dynamisch-Mechanische Analyse* (DMA). Sie ermöglicht die Erfassung einer Reihe von mechanischen Eigenschaften (wie Elastizität und Verformung) einer Probe unter Variation der Frequenz und Dauer der Belastung sowie des Betrags der Belastung.

Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK/DSC)

Bei der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK*) wird die Wärmemenge ermittelt, die bei einer physikalischen oder chemischen Umwandlung eines Stoffes entsteht oder aufgebracht werden muss.

Wenn ein Energieaustausch mit der Umgebung stattfindet, so ändert sich die innere Energie U des Stoffes. Die innere Energie entspricht dabei der Summe aller kinetischen und potentiellen Energiebeiträge aller Atome, Ionen und Moleküle im Stoffsystem. Bei konstantem Druck wird die innere Energie eines Stoffes auch als Enthalpie H bezeichnet.

Um eine Beziehung zwischen den Änderungen von Enthalpie und Temperatur zu finden, verknüpfen wir die Aussage, dass ΔH bei konstantem Druck der zugeführten oder abgegebenen Wärmemenge q entspricht ($\Delta H = q$, dabei gilt $q = C_p \Delta T$). Wenn wir weiterhin annehmen, dass die Wärmekapazität über einen bestimmten Temperaturbereich konstant ist, erhalten wir:

$$\Delta H = C_p \cdot \Delta T$$

Dabei werden Vorgänge, die zu einer Erhöhung der Enthalpie (Schmelzen, Verdampfen, Glasübergang) führen, als endotherm, Vorgänge, die zu einer

* Die englische Abkürzung DSC für *Differential Scanning Calorimetry* hat sich ebenfalls in der Fachliteratur durchgesetzt.

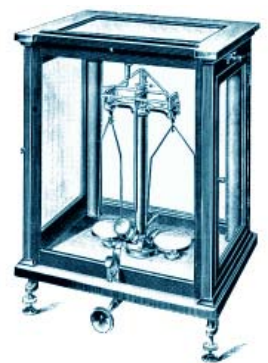


Abb. 10.1. Analytische Waage um 1900.

Erniedrigung der Enthalpie (Kristallisation, Oxidation und Zersetzung) führen, als exotherm bezeichnet.

Die folgende DSC-Kurve zeigt schematisch die möglichen Effekte. Dabei wird mit Hilfe eines Kalorimeters die Änderung der Reaktionsenthalpie als abweichender Verlauf des **Wärmestroms** Q in Abhängigkeit der Temperatur/Zeit gemessen.

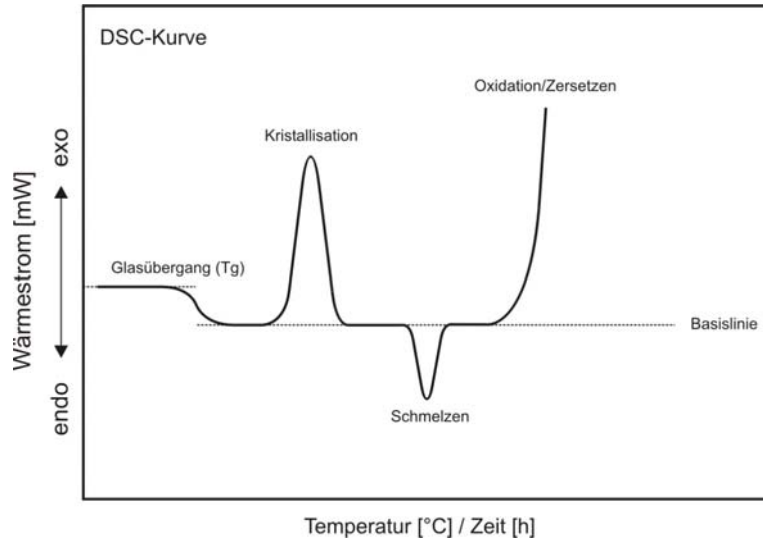


Abb. 10.2. Schematische Darstellung einer DSC-Kurve mit möglichen Effekten.

(nach: EHRENSTEIN/RIEDEL/ TRAWIEL 2003)

Im Bereich der Basislinie wird vereinfacht angenommen, dass die Reaktions- und/oder Umwandlungswärme gleich Null ist.

Bei der Dynamischen Differenzkalorimetrie gibt es zwei unterschiedliche Messprinzipien, die allerdings für die praktische Anwendung nahezu gleiche Informationen liefern. Aus diesem Grund sollen sie an dieser Stelle nur erwähnt werden. Bei der *Dynamischen Wärmestrom - Differenzkalorimetrie* (DWDK) besteht die Messzelle aus einem Ofen, in dem Probe und Referenz (meist ein leerer Tiegel) nach einem vorgegebenen Temperaturprogramm (definierter Aufheiz- und Abkühlrate) unter inerter Atmosphäre behandelt werden. Die folgende Abbildung zeigt solch einen Aufbau schematisch.

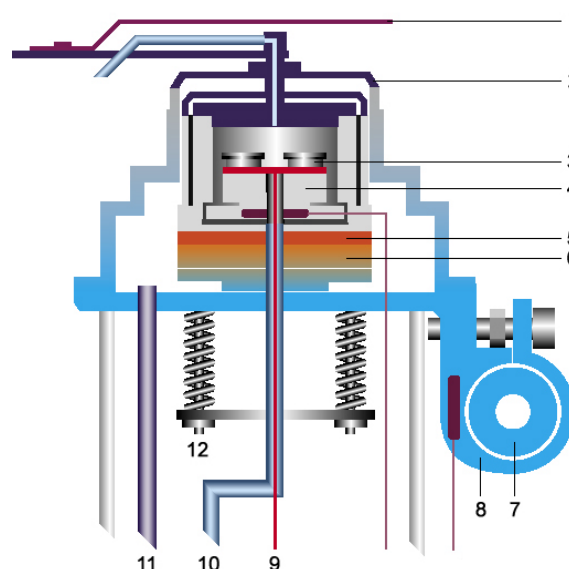


Abb. 10.3. Schematischer Aufbau (Schnitt) durch ein DSC-Gerät.

- 1 Hitzeschutzschild
- 2 Ofendeckel
- 3 Tiegel
- 4 Silberofen
- 5 Flachheizung
- 6 Wärmewiderstand zum Kühler
- 7 Kühlfinger
- 8 Kühlfansch
- 9 DSC-Rohsignal (Verstärker)
- 10 Spülgas-Einlass
- 11 Trockengas-Einlass
- 12 Druckfederkonstruktion

© Mettler-Toledo (www.mt.com)

Wird das Probenmaterial durch ein vorgegebenes Heizprogramm beispielsweise erwärmt, so treten zwischen Referenz- und Probentiegel Temperaturdifferenzen auf. Aus dieser Temperaturdifferenz (ΔT) resultiert die Wärmestromänderung ΔQ .

Bei der *Dynamischen Leistungs - Differenzkalorimetrie* (DLDK) dagegen sind in der Messzelle zwei getrennte Öfen untergebracht, die unabhängig voneinander nach einem Heizprogramm geregelt werden können.

Untersuchungen mit Hilfe der DSC können wertvolle Aussagen zu Materialien und Materialgefügen geben.

Klassische Anwendungen sind beispielsweise die Prozesskontrolle und die Identifizierung von Kunststoffen. Hierzu wird vor allem der sogenannte **Glasübergang** (T_g) gemessen.

Die Glasübergangstemperatur kennzeichnet den sprunghaften Wechsel der Bindungskräfte in Kunststoffen. Sie hängt von der chemischen Struktur sowie vom Verzweigungs- und Vernetzungsgrad der Proben ab. Die Verschiebung der Glasübergangstemperatur kann aber auch ein Indiz für die Alterung bzw. Degradation von Materialien sein (\nearrow DSC-OIT).

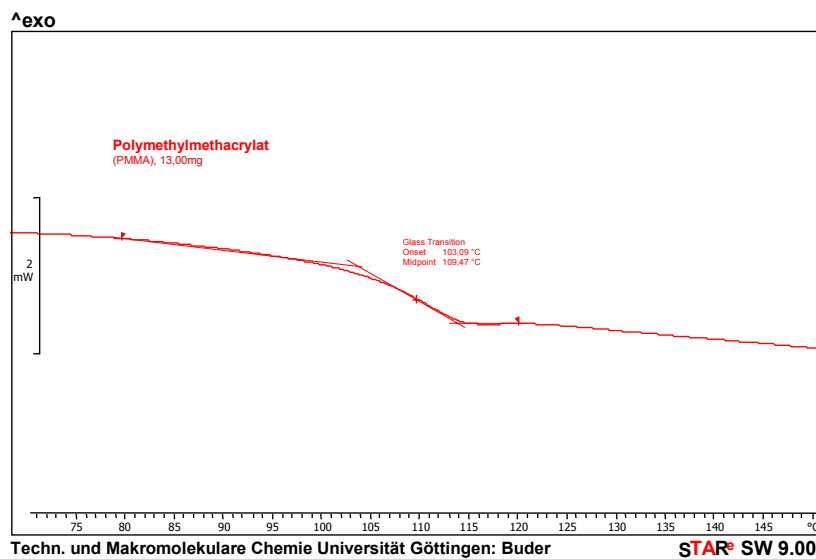


Abb. 10.4. Ausschnitt aus einer DSC-Kurve. Die Glasübergangstemperatur ergibt sich in diesem Fall aus dem Midpoint der bei 109°C liegt. Der Literaturwert von PMMA liegt zwischen $T_g = 105-120^\circ\text{C}$.

Als zweiter wichtiger Effekt kann die DSC Aussagen zum Schmelzverhalten der Materialproben geben. Beim **Schmelzen** (endotherm) handelt es sich um eine Umwandlung vom festen kristallinen in den amorphen flüssigen Zustand. Die Umwandlung ist mit einer endothermen Enthalpieänderung verbunden. Die Berechnung der **Schmelzenthalpie** [J/g] erfolgt durch Integration der Fläche, die durch die Messkurve und einer konstruierten Basislinie bestimmt wird.

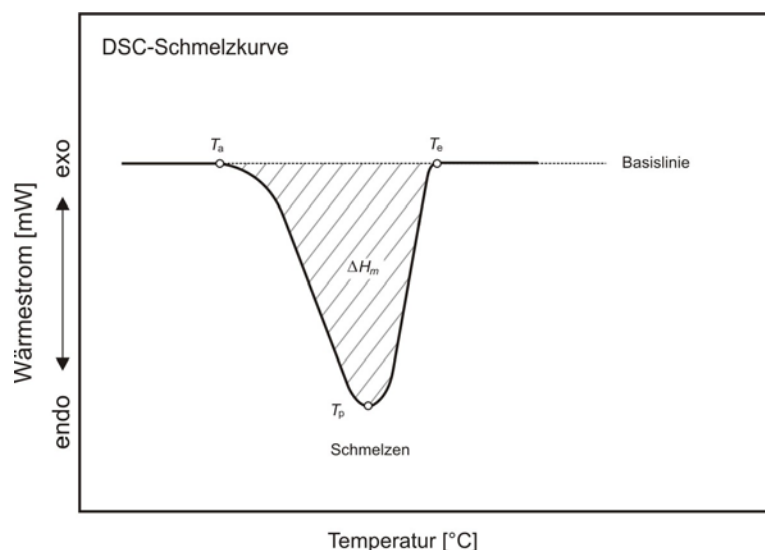


Abb. 10.5. Schematische Darstellung einer DSC-Schmelzkurve mit der entsprechenden Enthalpieänderung.

(nach: EHRENSTEIN/RIEDEL/TRAWIEL 2003)

Die in Abbildung 10.5. gezeigte komplette Schmelzkurve wird in der Praxis oft durch eine bestimmte Schmelztemperatur ersetzt. Bei der Anfangstemperatur T_a werden zunächst nur einzelne Kristallite aufgeschmolzen. Die Peaktemperatur T_p kennzeichnet die Temperatur, bei der die meisten Kristallite aufgeschmolzen sind. Die Auflösung der kristallinen Ordnung beschreibt die Endtemperatur T_e . Als Schmelztemperatur wird in der Literatur oft die sogenannte Anfangstemperatur oder die Peaktemperatur angegeben.

► Überlegen Sie sich in diesem Zusammenhang, warum Kunststoffe keinen festen Schmelzpunkt haben!

Oxidationsinduktionszeit (DSC-OIT)

Die DSC-OIT stellt in der Thermoanalytik ein Verfahren dar, mit dem vergleichende Aussagen über die Stabilität von Werkstoffen (z.B. Kunststoffen) gegenüber thermisch-oxidativen Angriffen getroffen werden können.

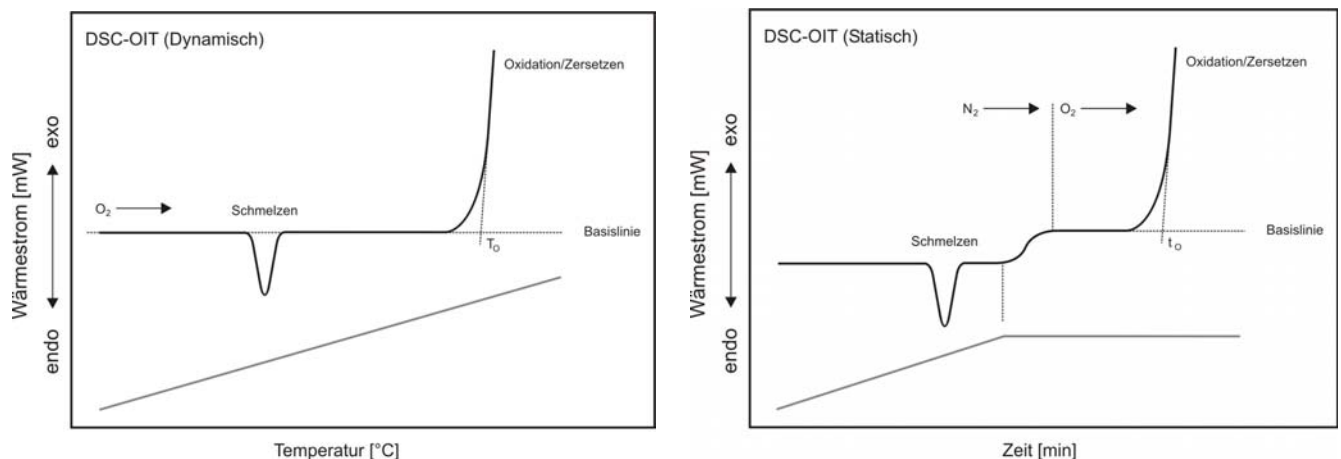
Von einem Rückschluss auf die mögliche Langzeitstabilität der Materialien ist jedoch abzuraten, da die Extrapolation der ermittelten Werte in den meisten Fällen zu falschen Ergebnissen führt. Dies ist nicht zuletzt darauf zurückzuführen, dass die OIT-Messungen im Bereich der Phasengrenzen durchgeführt werden und somit bei Temperaturen, die weit über den üblichen Gebrauchstemperaturen liegen.

Zwei Varianten der DSC-OIT-Messung haben sich in der Praxis bewährt. Beim **Dynamischen Verfahren** wird die Probe mit einer definierten Heizrate dynamisch von Messbeginn an einem oxidierenden Spülgas (Sauerstoff/Luft) ausgesetzt. Die einsetzende Oxidationsreaktion wird durch den Beginn der exothermen Reaktion deutlich (exothermer Anstieg des Wärmestroms).

Beim **Statischen Verfahren** wird die Probe zuerst unter Inertatmosphäre auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt. Anschliessend wird diese Temperatur statisch gehalten und nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes das Inertgas gegen ein oxidierendes Spülgas ersetzt. Die Oxidationsreaktion tritt dann nach einer gewissen Zeit auf.

Abb. 10.6. Schematische Darstellung der Dynamischen und Statischen DSC-OIT-Messungen.

(nach: EHRENSTEIN/RIEDEL/TRAWIEL 2003)



Die Anwendungsmöglichkeiten der DSC-OIT-Messung im Bereich der Konservierung und Restaurierung von Kunst- und Kulturgut sind sehr vielfältig. Im Bereich der Kunststoffe (Konsolidierungsmittel oder Kunststoff als Kunstwerk) beispielsweise können Aussagen zur thermischen Beständigkeit (Glasübergangstemperaturen, Schmelzverhalten) und zur Alterung gemacht werden. Das Vorhandensein oder die Wirksamkeit von Stabilisatoren (resp. konservatorische Maßnahmen), die beispielsweise nachträglich eingebracht wurden,

können mit Hilfe von OIT-Messungen untersucht werden. Aber auch andere Materialien, wie z.B. Cellulose und deren Degradationsprozesse können mit dieser Methode charakterisiert werden.

Die folgende DSC-OIT-Kurve zeigt zwei Messungen von natürlichem Polyisopren (Kautschuk). Die schwarze Kurve symbolisiert eine ungealterte Probe mit dem Maximum des Schmelzpeaks bei 120°C und der ersten Oxidationsstufe bei 160°C. Die gleichen Werte sind bei der gealterten Probe (rote Kurve) zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben.

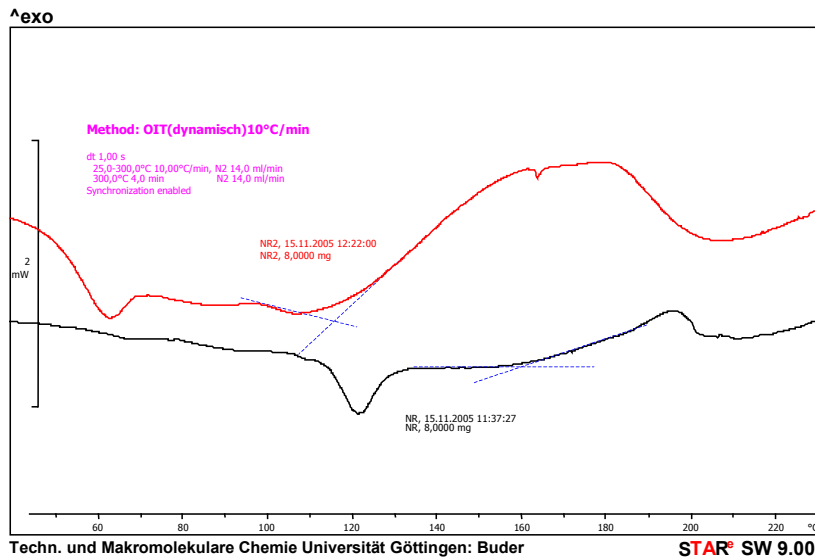


Abb. 10.7. Dynamische DSC-OIT-Messung von zwei unterschiedlich gealterten natürlichen Polyisopren - Proben.

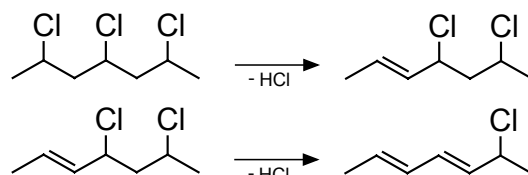
Thermogravimetrie (TG/TGA)

Mit Hilfe der Thermogravimetrie wird die Masse bzw. die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und/oder der Zeit gemessen. Die Massenänderung wird durch eine elektromechanisch kompensierende Waage ermittelt und in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit bestimmt. Massenänderungen treten beim Verdampfen, Zersetzen aber auch bei chemischen Reaktionen auf. In der praktischen Anwendung kann die Thermogravimetrie zur Quantifizierung von Werkstoffzusammensetzungen (z.B. Weichmacheranteil, Füllstoffgehalt, Russgehalt) und zur Ermittlung der Zersetzungskinetik (Zersetzungsgeschwindigkeit) von z.B. Kunststoffen eingesetzt werden. Weiterhin kann das Abdampfen von Feuchtigkeit oder Lösemitteln bestimmt werden, was beispielsweise für die Ermittlung der Abbindezeit von Farben, Lacken und Klebstoffen relevant sein kann.

TG-Messungen werden ebenfalls unter definierter Gasatmosphäre durchgeführt. Auch hier kann es sich um Inertgas, Luft oder Sauerstoff handeln.

Bei der Auswertung von TG-Messkurven kann zwischen einstufiger und mehrstufiger Massenabnahme unterschieden werden.

Die folgende Grafik zeigt einen mehrstufigen Masseverlust von reinen PVC. Ab 250°C spaltet PVC unter Stickstoffatmosphäre Salzsäure (HCl) ab, deren Abdampfen sich in einem Masseverlust von 63% bemerkbar macht.



Eliminierung des Chlors in Form von Chlorwasserstoff unter Herausbildung von C=C-Doppelbindungen.

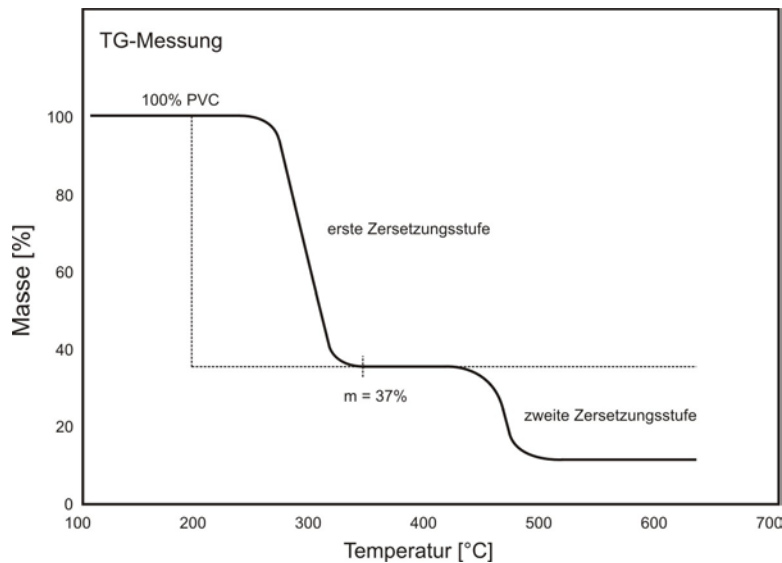


Abb. 10.8.
TG-Messung von reinem PVC. Ausgewertet wurde der Masseverlust der ersten Zersetzungsstufe.

(nach: EHRENSTEIN/RIEDEL/
TRAWIEL 2003)

Exkurs: Kinetik

Die Thermokinetik beschäftigt sich damit, wie schnell (formalkinetischer Aspekt) und auf welchem Wege (Reaktionsmechanismus) reagierende Systeme vom Ausgangs- (Edukte) zum Endzustand (Produkte) gelangen.

Modellfreie und modellhafte Kinetik

Die Messresultate der DSC, TG oder anderer Methoden, wie z.B. der Chemilumineszenz bieten die Möglichkeit der Modellierung von kinetischen Modellen. Die modellfreie Kinetik ist eine Isokonversionsmethode* zur Abschätzung (ohne dass ein bestimmtes Modell zugrunde liegt) der wirksamen Aktivierungsenergie E [kJ/mol] als Funktion des Umsatzes α chemischer Reaktionen. Der Verlauf von $E = f(\alpha)$ ist nicht nur von Bedeutung für verlässliche Voraussagen, sondern gibt auch mechanistische Hinweise zum Ablauf einer Reaktion. Eine Aktivierungsenergie-Kurve zeigt direkt an, ob eine Reaktion einfach oder komplex ist.

Bei einfachen Prozessen ist $E = f(\alpha)$ praktisch konstant (entspricht einer horizontalen Gerade). Die modellfreie Kinetik thermoanalytisch gemessener Reaktionen ergibt aber selten eine konstante Aktivierungsenergie.

Die thermokinetische Modellierung von Messdaten (z.B. DSC) erfolgt durch spezielle Kinetik-Software. Anhand von kinetischen Parametern können neben der Berechnung von Aktivierungsenergien auch Voraussagen über mögliche Reaktionsverläufe und somit auch Langzeitvoraussagen getroffen werden.

Bei der modellbasierten Kinetik werden die kinetischen Parameter gemäß einem bestimmten, vorgeschlagenen Modell geschätzt. In vielen Fällen ist das untersuchte System so komplex, dass die modellfreie kinetische Analyse unmöglich wird. In einer derartigen Situation werden Modelle gesucht, die möglichst effektiv das Verhalten des Systems beschreiben. Die gesuchten Parameter sollen dabei hinreichend allgemein sein, so dass sie unter den gegebenen Bedingungen als invariant angesehen werden dürfen.

In den Vorlesungen über 'Alterung' und 'Degradation' werden wir auf diese Sachverhalte noch näher eingehen.

* Bei einem bestimmten Reaktionsumsatz sind sowohl Aktivierungsenergie als auch die Konzentrationsänderungen bei thermoanalytischen Experimenten immer gleich.