

Vorträge

Henne und Ei... Thermische Analyse und thermodynamische Modellierung

Schmidt, P., Dresden/D

TU Dresden, Institut für Anorganische Chemie, Helmholtzstr. 10,
01069 Dresden
peer.schmidt@chemie.tu-dresden.de, www.peer-schmidt.de

Die Erschließung neuer Verbindungen und Materialien in mehrkomponentigen Systemen $A/B/.../X/Y/Z$ erfordert gezielte und planvolle Untersuchungen. Dadurch besteht einerseits die Möglichkeit, die verbliebenen binären und ternären Systeme, die sich einer ergiebigen Ausbeute bislang widersetzt haben, zugänglich zu machen. Andererseits wird die Vielfalt der Phasen und ihrer Beziehungen untereinander in multinären Systemen mit vier und mehr Komponenten durch eine systematische Arbeitsweise chemisch kontrollierbar.

Die folgende Planung der Synthese schließt neben einer sinnvollen Aufteilung der zu untersuchenden Bereiche der Zusammensetzung x_i auch eine fundierte Abschätzung der zu erwartenden Existenzbereiche $(p, T)_x$ der neuen Phasen ein. Die gezielte Vorgabe der Parameter der Zusammensetzung, des Druckes und der Temperatur folgt dabei zunächst der Annahme der Einstellung eines thermodynamisch determinierten Zustandes ohne wesentliche kinetische Barrieren.

Das Forschungskonzept unter Nutzung von CalPhad-Rechenmethoden ermöglicht schließlich globale Analysen der Phasenbildung in mehrkomponentigen Systemen $A/B/.../X/Y/Z$. Am ausgewählten Beispiel des Systems $Fe/Co/O$ wird gezeigt, auf welche Weise der Zugang zur Synthese und Charakterisierung anorganischer Materialien für die heterogene Verbrennungs-Katalyse [1] geschaffen werden kann. Allgemeine Prinzipien der Synthesepaltung und -optimierung werden zudem für die neu erschlossene Substanzklasse der Phosphidtelluride am Beispiel der Systeme $M/P/Te$ [2-7] demonstriert.

- [1] P. Schmidt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2847.
- [2] F. Philipp, P. Schmidt, E. Milke, M. Binnewies, St. Hoffmann; *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 758.
- [3] F. Philipp, P. Schmidt, M. Ruck, W. Schnelle, A. Isaeva; *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 2859.
- [4] F. Philipp, P. Schmidt, *J. Crystal Growth* **2008**, *310*, 5402.
- [5] K. Tschulik, M. Ruck, M. Binnewies, E. Milke, S. Hoffmann, W. Schnelle, B.P.T. Fokwa, M. Gilleßen, P. Schmidt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3102.
- [6] F. Philipp, K. Pinkert, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, 635, 1420.
- [7] P. Schmidt, H. Dallmann, G. Kadner, J. Krug, F. Philipp, K. Teske *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, DOI: 10.1002/zaac.200900350.

Neue dotierte Sol-Gel Materialien

Prof. Dr. Stoyan Gutzov

Universität Sofia
Chemische Fakultät
Lehrstuhl Physikalische Chemie
J. Bourchier Blvd.
1126 Sofia, Bulgarien

sgutzov@chem.uni-sofia.bg

Sol-Gel Technologien erlauben die reproduzierbare Synthese von amorphen, dotierten SiO_2 / ZrO_2 Funktionsmaterialien mit den kontrollierten physikalischen Eigenschaften: Transparenz, Lumineszenz, Porenverteilung, sowie elektronischen Eigenschaften. In den letzten Jahren wurden dotierte Sol-Gel Materialien, welche optisch aktive Ionen wie Sm^{3+} , Tb^{3+} und Ho^{3+} enthalten, synthetisiert. Die hohe Konzentration des Aktivators sowie die Transparenz der Materialien erlauben die Berechnung von optischen Konstanten und eine Untersuchung der Symmetrie der Aktivatorzentren auf molekularer Ebene. Vielversprechend sind hybride Sol-Gel Materialien, in denen die optischen Eigenschaften des Aktivators durch stark absorbierende organische Liganden verbessert werden. Die neuhergestellten Materialien wurden durch spektroskopische, thermoanalytische und elektronenmikroskopische Methoden charakterisiert. Um einerseits neue Informationen über die kontrollierte Bildung von Nanokristalliten in den Gelen zu erhalten und die physikalisch/chemischen Vorgänge der Bildung dotierter Oxide besser zu verstehen.

Kalorimetrische Untersuchungen von Polstersitzen zur Aufklärung von Busbränden

S. Krüger, A. Hofmann
Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, BAM VII.3
Unter den Eichen 87, D-12205 Berlin



Etwa 15 Prozent aller Busbrände entstehen im Innenraum eines Fahrzeuges¹. Entsteht der Brand im Fahrgastraum, kann sich der Rauch sehr schnell ausbreiten und setzt so die Passagiere unmittelbar dem Brand sowie den toxischen Gasen aus (oberes Bild). Einen Großteil der Brandlast stellen die Fahrgastsitze aus PUR-Schäumen im Fahrgastraum dar. Im Rahmen dieser Arbeit werden kalorimetrische Untersuchungen an verschiedenen Fahrgastsitz-Materialien unter Abbrandbedingungen vorgestellt. Die Ermittlung der bei einem Abbrand freiwerdenden Wärmemengen erfolgt indirekt über den gemessenen Sauerstoffverbrauch. Aus der Menge an Sauerstoff kann dann die freigesetzte Wärme zurückgerechnet werden. Um das Abbrand- bzw. Verschwelungsverhalten und die daraus resultierenden Wärmemengen beurteilen zu können, wurden die PUR-Schäume in einer modifizierten SBI-Apparatur (Single Burning Item Test, unteres Bild) sowie in einer Rauchdichtekammer verbrannt bzw. verschwelt. Die Proben befinden sich auf einer Abbrandwaage und werden unter kontrollierten Ventilationsbedingungen abgebrannt bzw. verschwelt und der Massenverlust über der Zeit registriert. Neben den Wärmefreisetzungsraten wurden zusätzlich auch Rauchdichten und Rauchgastemperaturen für die Klassifizierung der Materialien bestimmt. Weiterhin wurden die Zusammensetzung des Rauchgases und die Menge der Rauchgase bestimmt. Die quantitative Erfassung der Rauchgaskomponenten, wie Kohlenmonoxid, Blausäure, Salzsäure etc. erfolgte dabei mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie. Die ermittelten Kennwerte zur Wärmefreisetzung, die entstehenden Rauchgastemperaturen und Rauchdichten sowie die Zusammensetzung und die Menge der entstehenden Rauchgase werden diskutiert und beurteilt.

¹Auswertung 55 Reisebusbränden Jahren 1999 bis 2003, Dekra-Unfallforschung:
http://www.dekra.net/dekra_net/live/content_net/psfile/pdfdown/78/Brandschutz42086f6d99ad7.pdf

Thermische Zersetzungsmechanismen von Polymeren: Vom Verständnis des Pyrolyseverhaltens zu Flammenschutzmechanismen

Ulrike Braun, Bernhard Schartel

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

E-mail: ulrike.braun@bam.de, Tel. 030 8104 4317, Fax 030 8104 1617

Der Flammenschutz von Kunststoffen spielt in Bereichen mit erhöhten Brandrisiken eine wichtige Rolle, zum Beispiel in der Elektronik/Elektrotechnik, dem Transport- oder dem Bauwesen. Das Brandverhalten ist dabei keine eigentliche Materialeigenschaft, sondern die Reaktion von Bauteilen oder Komponenten in verschiedenen Brandszenarien, die mit Probekörpern in anwendungsspezifischen Brandtests charakterisiert und klassifiziert werden.

Zum Verständnis des Brandverhaltens von Polymerwerkstoffen ist die Untersuchung der Pyrolyse und damit die Nutzung der thermischen Analyse grundlegend. Neben der Beschreibung des Zersetzungsverhaltens (Zersetzungsstufen, Zersetzungstemperaturen, Rückstandsbildung) in inerter oder oxidierender Atmosphäre mit Hilfe der Thermogravimetrie kann durch die Kopplung mit spektroskopischen Methoden die Analyse der Zersetzungsprodukte in der Gas- und der Festphase durchgeführt werden. Die thermische Analyse liefert somit gute Voraussetzungen für die Beschreibung der Zersetzung von flammgeschützten Polymerwerkstoffen, dazu zählen die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Flammenschutzmittel, das Verkohlungsverhalten, die Bildung von anorganischen Rückständen sowie die Freisetzung von Flammenschutzmittel.

Am Beispiel einer neuartigen Gruppe von Flammenschutzmitteln, den Metall Phosphinaten, in Glasfaser verstärkten Polyamiden [1,2] und Polyestern [3,4] wird exemplarisch die strukturierte Analyse des Brand- und Pyrolyseverhaltens demonstriert und die daraus resultierenden Struktur- Eigenschaftsbeziehungen für den Flammenschutz abgeleitet.

Die Arbeit wurde finanziell unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (BR 3376/1) und der Clariant Produkte (Deutschland) GmbH.

[1] U. Braun, B. Schartel, M. A. Fichera, C. Jäger. „Flame Retardancy Mechanisms of Aluminium Phosphinate in Combination with Melamine Polyphosphate and Zinc Borate in Glass-fibre Reinforced Polyamide 6,6“. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 92, No. 8, 1528-1545, 2007.

[2] U. Braun, H. Bahr, B. Schartel. „Fire Retardancy Effect of Aluminium Phosphinate and Melamine

Polyphosphate in Glass Fibre Reinforced Polyamide 6“. *e-polymers*, submitted 2009.

[3] U. Braun, B. Schartel. „Flame Retardancy Mechanisms of Aluminium Phosphinate in Combination with Melamine Cyanurate in Glass-Fibre Reinforced Poly(1,4-Butylene Terephthalate)“. *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 293, Iss. 3, 206-217, 2008.

[4] U. Braun, H. Bahr, H. Sturm, B. Schartel. „Flame Retardancy Mechanisms of Metal Phosphinates and Metal Phosphinates in Combination with Melamine Cyanurate in Glass-fiber Reinforced Poly(1,4-butylene terephthalate): The Influence of Metal Cation“. *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 19, Iss. 6, 680-692, 2008.

PTFE – Untersuchung eines faszinierenden Polymers mit Hilfe der thermischen Analyse

Markus Meyer

NETZSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstr. 42, 95100 Selb

E-mail: markus.meyer@netzsch.com

Polytetrafluoroethylen (PTFE) ist durch seine Anwendungen im täglichen Leben weit verbreitet. Die bekannteste Anwendung ist sicherlich die Antihaft-Beschichtung in Pfannen und Töpfen. PTFE selbst haftet, weil das Metall der Pfanne angeraut wird, beispielsweise mechanisch durch Sandstrahlen oder chemisch durch Säuren. In der Bekleidungsindustrie wird PTFE unter dem Handelsnamen Gore-Tex bei atmungsaktiven Kleidungsstücken in Form von dünnen Folien verarbeitet. Die Folien besitzen so kleine Poren, dass Wasserdampf passieren kann, nicht jedoch Wasser in flüssiger Form.

All diese Anwendungen aus den verschiedensten Bereichen beruhen auf den besonderen Eigenschaften des PTFE. Polytetrafluoroethylen ist ein unverzweigtes, linear aufgebautes, teilkristallines Polymer aus Fluor und Kohlenstoff. Wesentlich bekannter ist der Handelsname Teflon der Firma DuPont. Das Polymer wurde 1938 von Roy Plunkett entdeckt und ist nicht, entgegen der weitläufigen Meinung, ein Produkt der Weltraumforschung. PTFE hatte eine relativ hohe Dichte von $2,2 \text{ g/cm}^3$ und einen Schmelzpunkt von 327°C . Das Polymer ist sehr reaktionsträge und außerordentlich chemisch beständig. Selbst aggressive Säuren wie Königswasser, Basen, Alkohole, Benzine oder Öle können PTFE nicht angreifen. Nur bei Temperaturen über 400°C werden hochtoxische Pyrolyseprodukte wie z. B. Fluorphosgen (COF_2) freigesetzt. Das Material ist ein exzellenter elektrischer und thermischer Isolator, auch der Reibungskoeffizient ist sehr niedrig.

Die Charakterisierung von PTFE erfolgte mittels verschiedener thermischer und thermophysikalischer Prüfmethode. Die Messungen wurden zwischen -170 und 370°C durchgeführt. Die Umwandlungsenergien und die spezifische Wärme wurden mit der DSC-Methode untersucht. Das Dilatometer wurde eingesetzt, um die thermische Ausdehnung und Dichteänderungen festzustellen. Die viskoelastischen Eigenschaften (wie z.B. Speichermodul und Verlustmodul) wurden mit der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) untersucht. Die Laserflashmethode (LFA) diente zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit. Aus den Daten der Temperaturleitfähigkeit, spezifischen Wärme und der Dichte kann dann die Wärmeleitfähigkeit des Polymers berechnet werden.

PTFE zeigt insgesamt vier Übergänge für den gesamten Messbereich. Die γ -Relaxation tritt bei ca. -120°C auf. Eine Fest-Fest-Umwandlung kann bei Raumtemperatur beobachtet werden, der Glasübergang folgt dann bei ca. 110°C . Das Schmelzen des Polymers wurde oberhalb von 300°C gemessen.

Anwendung von multivariaten statistischen Methoden zur Auswertung thermoanalytischer Daten in der Abfallwirtschaft

E. Smidt, K. Böhm, J. Tintner

Institut für Abfallwirtschaft, Department für Wasser, Atmosphäre, Umwelt
Universität für Bodenkultur Wien

Die simultane Thermoanalyse ist gut geeignet, Abfälle und ihr Verhalten umfassend zu beschreiben. Die Anwendung multivariater statistischer Methoden ermöglicht die Auswertung großer Datensätze nach unterschiedlichen Gesichtspunkten. Entsprechende Auswertetools sind eine Voraussetzung für die Anwendung der Thermoanalyse in der abfallwirtschaftlichen Praxis. Die Vorgangsweise bei der Entwicklung solcher Auswertetools (Modelle) für verschiedene Fragestellungen wird beschrieben. Prinzipiell können alle durch thermoanalytische Methoden gewonnenen Daten für die multivariate Auswertung herangezogen werden (TG - und DSC - Daten, Massenspektren der flüchtigen Verbrennungsprodukte und einzelne Ionenstromkurven im Temperaturverlauf). Exemplarisch werden einige Beispiele aus der Praxis gezeigt.

In einer Hauptkomponentenanalyse (PCA) wurden Ähnlichkeiten und Unterschiede von Komposten, die sich durch Behandlungsverfahren und die Zusammensetzung der Inputmaterialien ergeben, dargestellt. Die Unterscheidung aufgrund ihres thermischen Verhaltens ermöglicht eine Qualitätskontrolle hinsichtlich der verwendeten Abfälle. Mechanisch-biologisch behandelter Restmüll wurde mit direkt abgelagertem, unbehandeltem Restmüll einer Reaktordeponie und Altlastenmaterial aus den Siebziger Jahren verglichen. Mithilfe der DSC - Profile und einer PCA wird der Effekt der Stabilisierung des Restmülls durch die Vorbehandlung veranschaulicht. Die Diskriminanzanalyse von TG - Daten wurde zur Unterscheidung von Rückständen aus der Müllverbrennung (Schlacken), die bereits einen wesentlichen Alterungsprozess (Carbonatisierung) durchgemacht haben, eingesetzt. Für mechanisch-biologisch behandelten Restmüll wurde ein Vorhersagemodell für den Brennwert auf der Basis der DSC - Profile und einer Partial Least Squares Regression (PLS-R) entwickelt. Die Einhaltung des Brennwertes von 6600 KJ/kg TM (Trockenmasse) wird durch die österreichische Deponieverordnung gefordert. Der organische Kohlenstoffgehalt und die biologische Aktivität des Materials bilden sich ebenfalls in der DSC - Kurve ab und können aus diesen Daten bestimmt werden.

Thermisches Verhalten von Molybdänoxidnitriden

S. Berendts¹, P. Schmidt-Zhang¹, A. Stys¹, A. Hahn¹, M. Huber¹, T. Abdul-Redah¹, D. Walter^{1,2}, M. Lerch¹, T. Ressler¹

¹ Technische Universität Berlin, Institut für Chemie, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin

² Justus-Liebig-Universität Gießen, Institut und Poliklinik für Arbeits- und Sozialmedizin, Aulweg 129/III, 35392 Gießen

Katalysatoren, basierend auf Molybdänoxiden, zeichnen sich durch ihre hohe Aktivität bei selektiven Partialoxidationsreaktionen von leichten Alkanen und Alkenen mit Sauerstoff aus. Der Zusatz von funktionellen und strukturellen Promotoren, wie Wolfram oder Vanadium, erhöht die Aktivität und Selektivität der entstehenden Mischoxide. Alternativ kann eine Modifikation des Anionengitters durch Einbau von Stickstoff zu verändert katalytisch aktiven Molybdänoxidnitriden führen. Es wird davon ausgegangen, dass die Sauerstoff-Beweglichkeit einer der entscheidenden Faktoren für die katalytische Aktivität ist und durch den Stickstoff-Einbau gezielt variiert werden kann. Die genaue Kenntnis von Zusammensetzung, Struktur und Sauerstoffbeweglichkeit sowie der daraus resultierenden katalytischen Aktivität ist für die Aufstellung von Reaktionsmechanismen und dem rationalen Design neuer heterogener Katalysatoren unabdingbar.

Die untersuchten Molybdänoxidnitride wurden durch Ammonolyse (10 l/h NH₃, 250 – 350°C, 3 – 12 h) von α -MoO₃ erhalten. Die Charakterisierung der erhaltenen Produkte erfolgte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (Siemens D5000), Elementaranalyse (LECO EF-TC 300 und Thermo Electron FlashEA 1112 NC), Thermoanalyse (Netzsch TG 209 F1, DSC 200 F3), Impedanzspektroskopie (N4L PSM 1735) und Röntgenabsorptionsspektroskopie XAS (HasyLab, Hamburg X1).

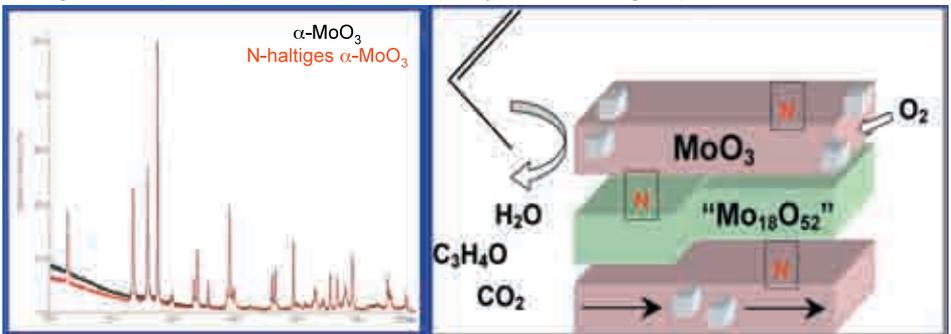


Abb. 1: Röntgenpulverdiffraktogramme von α -MoO₃ und α -Mo(O,N)_{3,6} (links) sowie der postulierte Partialoxidationsmechanismus an α -Mo(O,N)_{3,6} (rechts).

Anhand der durchgeführten Untersuchungen lässt sich erkennen, dass Stickstoff in α -MoO₃ eingebaut werden kann, sich dabei die Kristallstruktur nicht signifikant ändert, jedoch unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften wie Reduzierbarkeit und Leitfähigkeit im Vergleich zum reinen Oxid resultieren.

Diese Arbeiten wurden im Rahmen des Exzellenzclusters „Unifying concepts in catalysis (UniCat)“ durchgeführt.

**Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten verschiedener
AlF₃ - Modifikationen gegenüber Methanol.
Eine Untersuchung mit PulseTA®**

M. Feist , R. König, S. Bäßler, E. Kemnitz

Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin

Mit der Methode der Puls-Thermoanalyse (PTA) wird das Adsorptionsverhalten von sieben verschiedenen Modifikationen und Präparationsformen von AlF₃ gegenüber gasförmigem Methanol untersucht. Besonders interessant sind das stark adsorbierende b-AlF₃ mit der Struktur hexagonaler Wolframbronzen (HTB) und das kürzlich beschriebene, amorphe HS-AlF₃. Es verfügt über eine extrem große Oberfläche und außergewöhnliche Lewis-Säure-Eigenschaften (vergleichbar mit SbF₅) sowie interessante katalytische Eigenschaften [1].

Simultan oder nacheinander erfolgende Physisorption und Chemisorption können klar voneinander unterschieden und teilweise quantifiziert werden. Ergebnisse von BET-Oberflächenbestimmungen und NH₃-TPD werden den Werten für die Methanol-Beladung gegenübergestellt, die mit PTA ermittelt wurden.

Die außergewöhnlichen Adsorptionseigenschaften von HS-AlF₃ sind zurückzuführen auf diesauren Zentren auf extrem großer Oberfläche (~250 m²/g). Die kristallinen Modifikationen h-AlF₃, q-AlF₃ und k-AlF₃ sind weniger interessant, weil sie schwach oder gar nicht adsorbieren und z.T. unregelmäßige, kaum auswertbare TG-Kurven zeigen. Ihr Adsorptionsvermögen ist ähnlich schlecht wie das von a-AlF₃. Dennoch ist a-AlF₃ nicht, wie ursprünglich vermutet, als Referenz für sorptiv inaktive Substanzen innerhalb dieser Gruppe anzusehen, denn es adsorbiert zwar schwach, aber deutlich nachweisbar.

[1] E. Kemnitz, U. Groß, St. Rüdiger, Ch. Shekar, *Angew. Chem. Intern. Edn.* 42 (2003) 4251-4.

Darstellung und Charakterisierung oxidischer Verbindungen im System $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$

Anja Neumann¹ und Dirk Walter²

¹Institut für Chemie der Technischen Universität, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin

²Institut und Poliklinik für Arbeits- und Sozialmedizin der Justus-Liebig-Universität, Aulweg 129, 35392 Gießen

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zum Entwässerungsmechanismus der Lanthanoidhydroxide wurden oxidische Verbindungen im System $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ charakterisiert.^[1-4]

Zur Beschreibung des Reaktionsmechanismus wurden Methoden der Thermischen Analyse (DTA/TG, DSC) sowie der Hochtemperatur-Pulverröntgenbeugung (HT-XRD) eingesetzt. Aus den durchgeführten Untersuchungen geht hervor, dass bei der thermischen Umwandlung von $\text{La}(\text{OH})_3$ die gleiche zweistufige Entwässerung abläuft, wie sie von den entsprechenden Hydroxiden des Eisens und Aluminiums her bekannt ist. Das nach dem ersten Reaktionsschritt gebildete teilentwässerte Produkt LaOOH wurde bei $\sim 400^\circ\text{C}$ dargestellt, um durch anschließende Strukturuntersuchungen ältere Literaturdaten (Raumgruppe $P2_1/m$) zu überprüfen.

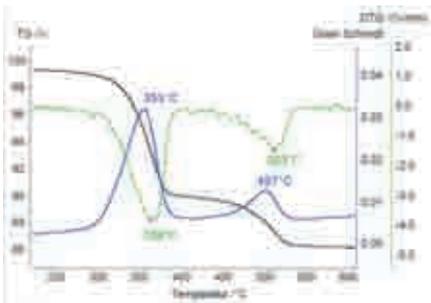


Abb. 1: TG-FTIR von $\text{La}(\text{OH})_3$

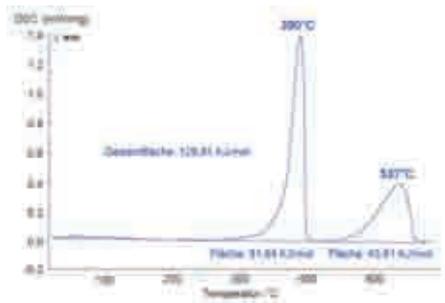


Abb. 2: DSC-Kurve von $\text{La}(\text{OH})_3$

Von den weiteren Lanthanoidhydroxiden verhält sich $\text{Nd}(\text{OH})_3$ dem $\text{La}(\text{OH})_3$ am ähnlichsten. Bei vollständiger Dehydratation des Neodymhydroxids konnte eine bisher unbekannte Modifikation des NdO_2 mit der trigonalen Raumgruppe $R3m$ nachgewiesen werden.

Für die beiden Dehydratationsschritte wurden die Reaktionsenthalpien $\Delta_R H$ des Lanthan-, Neodym- und Samariumhydroxids ermittelt. Die Aktivierungsenergien E_A für die thermische Umwandlung des $\text{La}(\text{OH})_3$ wurden mittels isothermer TG-Untersuchungen abgeschätzt.

Der thermischen Umwandlung weiterer Lanthanoidhydroxide liegt ein komplexerer Mechanismus zugrunde, der bislang nicht tiefergehend geklärt werden konnte.

[1] A. N. Christensen, *J. Solid State Chem.* **1972**, 4, 46

[2] D. Walter, A. Neumann, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2006**, 24, 31

[3] A. Neumann, D. Walter, *Thermochim. Acta* **2006**, 445(2), 200

[4] A. Neumann, D. Walter, *Tagungsband, 30. Jahrestagung der Gesellschaft für Thermische Analyse*, Bremerhaven **2007**

PAH-Analytik mittels der Thermischen Analyse. Eine analytische Alternative zur Risikoabschätzung krebserzeugender Arbeitsstoffe?

U. Knecht

Institut und Poliklinik für Arbeits- und Sozialmedizin der Justus-Liebig-Universität
Aulweg 129; 35392 Giessen
Udo.Knecht@arbmed.med.uni-giessen.de

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) sind eine Gruppe von Substanzen mit 3 bis 6 aromatischen Ringsystemen. Diese Substanzgruppe enthält eine Vielzahl von Komponenten, von denen einige eindeutig krebserzeugende Wirkung aufweisen. Aus arbeitsmedizinisch-toxikologischer Sicht besitzen die PAH eine hohe Relevanz, da sie als Pyrolyseprodukte aus organischem Material gebildet werden und daher bei vielen Arbeitsprozessen entstehen bzw. in Emissionen freigesetzt werden. Zu nennen sind u. a. Kokereien, Teerraffinerien, die Elektrograhitindustrie, die Aluminium-, Eisen- und Stahlerzeugung, Gießereien oder der Straßenbau. Im tierexperimentellen Studien konnte nach gezielter Applikation bestimmter PAH sowohl die Entstehung Haut- als auch von Atemwegstumoren nachgewiesen werden. Zu gleichem Ergebnis führten Inhalationsexperimente mit PAH-haltigen Emissionen. Ferner belegen epidemiologische Studien bei Beschäftigten nach langjährig beruflicher Einwirkung in o. g. Arbeitsbereichen ein signifikant erhöhtes PAH-assoziiertes Lungenkrebsrisiko.

Die genaue Kenntnis des PAH-Gehaltes bestimmter Arbeitsstoffgemische ist Voraussetzung, den Zusammenhang zwischen Exposition und Krebsrisiko auf eine aussagefähige und quantitative Grundlage zu stellen. Unabdingbar sind dazu selektive und sensitive Messverfahren, die die im ng-Bereich vorliegenden PAH zu detektieren vermögen. Infolge ihrer komplexen Zusammensetzung lassen sich Pyrolyseprodukte aus organischem Material enthaltene Arbeitsstoffe oder Luftproben nicht ohne eine aufwendige und meist verlustbehaftete Probenvorreinigung und -aufbereitung auf ihren PAH-Gehalt hin quantifizieren. Hinzu kommt, dass diverse PAH sehr oxidationsempfindlich sind und sich so der Bestimmung entziehen. Vorteilhaft wären daher Analyseverfahren, die diese Nachteile ausschließen. Zu diskutieren bleibt daher die Frage, inwieweit über Thermogravimetrie-Kopplungsmethoden ein deutlich vereinfachtes, praxisorientiertes Messverfahren evaluiert werden kann.

Glass transition in ultra thin polymeric films measured by differential AC-Chip calorimetry

Heiko Huth¹, Dongshan Zhou^{1,2}, Christoph Schick¹

¹Institute of Physics, Rostock University, Rostock, 18055, Germany
huthheiko@googlemail.com

²Department of Polymer Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210093, China

The film thickness dependency of glass transition in polymer films is still controversially discussed. For different experimental probes different dependencies are observed and a generally accepted link to molecular mobility is not yet established. Calorimetry has proven to provide useful information about glass transition, because it establishes a direct link to energetic characterization. In several cases a direct comparison with results from other dynamic methods like dielectric spectroscopy is possible giving further insights. For thin films in the $\mu\text{m}\dots\text{nm}$ range standard calorimetric methods are mostly not applicable. In the recent years there are new developments in the field of calorimetry which overcome these limitations.

We set up a differential AC-chip calorimeter capable to measure the glass transition in nanometer thin films with pJ/K sensitivity in a relative broad frequency range [1-4].

Frequencies from about 1 Hz up to 10 kHz are accessible. Changes in heat capacity can be measured for sample masses below one nanogram even above room temperature as needed for the study of the glass transition in nanometer thin polymeric films. The glass transition in thin films was determined at well defined experimental time scales. No thickness dependency of the glass transition temperature was observed within the error limits - neither at constant frequency nor for the traces in the activation diagrams.

REFERENCES

1. H. Huth, AA. Minakov, A. Serghei, F. Kremer, and C. Schick, *The European Physical Journal - Special Topics*; **141** 153 (2007).
2. AA. Minakov, J. Morikawa, T. Hashimoto, H. Huth, and C. Schick, *Meas. Sci. Technol.*; **17** 199 (2006).
3. H. Huth, AA. Minakov, and C. Schick, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **44** 2996 (2006).
4. V. Lupascu, H. Huth, C. Schick, and M. Wübbenhorst, *Thermochim. Acta* **432** 222 (2005).

Identification of Bacteria Populations By Caloric Measurements

J.U.Keller*, A. Trampuz**

*Institute of Fluid - and Thermodynamics
University of Siegen, 57068 Siegen, Germany
e-mail: keller@ift.maschinenbau.uni-siegen.de

**Div. Infectious Diseases & Dept. of Research
University Hospital Basel, CZH 4031 Basel, Switzerland
e-mail: atrampuz@uhbs.ch

Medical therapies of bacterial infections only can be successful if the bacteria themselves have been identified.

As today's methods for medical diagnostics of bacteria still are cumbersome and often take many hours and sometime days, it is desirable to have other more rapid methods for bacterial identification at hand.

A new approach to this problem has been suggested recently by A. Trampuz at al. [1,2]. Its biophysical basis is the fact, that bacterial populations growing in substrate including broths always show thermal or caloric effects, i.e. exchange of heat with their (normally isothermal) surroundings. This heat flow can be measured by (isothermal) microcalorimeters which allows to determine the population growth dynamics of the bacteria which often turns out to be of fractal Monod – type. Also it seems to be possible to determine the mass of a single bacteria from these measurements using thermodynamic considerations and Kleiber's Law [3,4]. As the dynamic parameters of the growth process and the mass of the bacteria are fairly specific for a bacteria this information often allows the rapid and reliable identification of the bacteria, which is of importance for medical therapy.

- [1] Trampuz A., Salzmann S., Antheaume J., Daniels A. U., Microcalorimetry: a novel method for detection of microbial contamination in platelet products, *Transfusion*, 47 (2007), p. 1643-1650.
- [2] Trampuz A., Steinhuber A., Wittwer M., Leib St. L., Rapid diagnosis of experimental meningitis by bacterial heat production in cerebrospinal fluid, *BMC Infectious Diseases*, Bio Med Central, www.biomedcentral.com / 1471-2334/7/116.
- [3] Keller, J.U., Investigation of growth processes of bacterial populations by caloric measurements, *Thermodynamics in biochemical Engineering, Course Book, DECHEMA-Workshop, Biedenkopf, 12-17 October 2008, Germany*, Chapt. 19.
- [4] Ahlborn, B.K., *Zoological Physics*, p.12, Springer, Berlin etc., 2004.

UHMWPE: Effect of Gamma Radiation on the Cross Linking and Oxidative Behaviour studied with the Chemiluminescence Approach.

Fabian Käser^{1,2}, Edgar Langenberg³

¹ ACL Instruments Inc., P.O. Box 10, Industriestr. 11, 3210 Kerzers, Switzerland,

² Berne University of Applied Sciences, Fellerstr. 11, 3027 Bern, Switzerland

³ Setaram Instrumentation, Lohneufer 16, 49356 Diepholz, Germany

Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) is a subset of the thermoplastic polyethylene. It has extremely long chains, with molecular weight usually between 2 and 6 million. The longer chain serves to transfer load more effectively to the polymer backbone by strengthening intermolecular interactions. This results in a very tough material, with the highest impact strength of any thermoplastic presently made. It is highly resistant to corrosive chemicals, with exception of oxidizers. It has extremely low moisture absorption, has a very low coefficient of friction, is self-lubricating, and is highly resistant to abrasion. It is odourless, tasteless, and non-toxic.

Due to these properties, UHMWPE is used over 40 years as a successful biomaterial in hip, knee, and most recently for spine implants. Throughout its history, there were unsuccessful attempts to modify UHMWPE to improve its clinical performance; one attempt is the cross linking by gamma or electron beam radiation since the late 1990s. The high energy radiation treatment leads UHMWPE susceptible to oxidative decay, due to the formation and accumulation of radical species in the polymer matrix.

The susceptibility of UHMWPE against cross linking and oxidation was studied with the Chemiluminescence (CL) method. Degradation of hydrocarbon polymers involves a radical chain reaction, which propagates in the presence of oxygen. The CL emission mechanism arises from the phosphorescent relaxation of a triplet carbonyl species, formed in a bimolecular termination reaction by the Russell mechanism or by direct hydro-peroxide decomposition. The CL-data were visualized from measurements of different UHMWPE discs (gamma irradiated, non irradiated, stabilized, non stabilized) and the Total Luminescence Intensity (TLI = Integral of the CL-emission) for the nitrogen and air segment were calculated.

Thermogravimetrische Analyse mit Heizraten bis zu 1000 K/min

Ekkehard Füglein

NETZSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstraße 42, 95100 Selb,
ekkehard.fueglein@netsch.com

Für nahezu alle analytischen Fragestellungen spielt, neben der Verlässlichkeit und der Aussagekraft der Resultate, die zu veranschlagende Messzeit oftmals eine wichtige Rolle. Dies wird umso bedeutender, je intensiver die Analysenmethoden mit den Produktionsabläufen verknüpft werden. Während man im Rahmen von Erforschung und Entwicklung neuer Materialien ganz selbstverständlich Messzeiten für deren Charakterisierung einplant, geben für die produktionsbegleitende Analytik die Kapazität der Produktionsanlagen die Intervalle vor, in denen Produkteigenschaften und Produktqualität nachgewiesen werden müssen. Analysen im Bereich der Qualitätssicherung müssen deshalb oft online im Produktionsprozess, oder doch wenigstens im Bereich einiger Minuten für Stichprobenkontrollen durchführbar sein.

Für die Methoden der Thermischen Analyse waren diese Bereiche in der Vergangenheit schwierig abzudecken, dauern doch übliche Analysen, je nach Messprogramm, wenigstens 30 Minuten bis hin zu mehreren Stunden. Die Messdauer hängt hierbei in erster Linie vom zu untersuchenden Material beziehungsweise dem Temperaturbereich ab, der für die charakteristischen Materialeigenschaften untersucht werden muss. Entscheidende Parameter sind hierbei auch die verwendeten Heiz- und Kühlraten. Diese wiederum sind wesentlich von der Konstruktionsweise der Öfen und Analysengeräte abhängig. Sind mit herkömmlichen Geräten der Thermischen Analyse Heiz- und Kühlraten zwischen 1 K/min und 20 K/min üblich und ein Bereich zwischen 0.001 K/min und 100 K/min möglich, so erlaubt der neue Hochgeschwindigkeitsofen Heizraten von bis zu 1000 K/min. Schon bei einer Heizrate von 500 K/min wird die Messzeit von Raumtemperatur bis 1000°C auf weniger als zwei Minuten reduziert und damit der Messdurchsatz dramatisch gesteigert. Wichtig für die Vergleichbarkeit der Messergebnisse mit denen anderer thermoanalytischer Messgeräte ist jedoch, dass sich der Hochgeschwindigkeitsofen in den wesentlichen konstruktiven Punkten wie Messköpfe, Position der Proben temperaturbestimmung, Gasführung sowie hinsichtlich der Trennung von Probenraum und Wägeraum nicht von anderen Ofentypen unterscheidet. Messergebnisse an Polypropylen und CaCO_3 zeigen im vorliegenden Beitrag, dass mit steigender Heizrate, wie zu erwarten, die Temperatur des thermischen Ereignisses verschoben wird. Sie zeigen jedoch auch, dass diese Verschiebung mathematisch zu beschreiben und somit rückführbar ist.

Posterbeiträge

Untersuchungen zum Einfluss der Tiegelgeometrie auf die Verbrennung verschiedener Ruße

Ekkehard Füglein¹, Thomas Hutsch²

- 1 NETZSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstraße 42, 95100 Selb, ekkehard.fueglein@netsch.com
- 2 Fraunhoferinstitut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM-DD), Winterbergstraße 28, 01277 Dresden

Die Methode der Thermogravimetrie (TG) eignet sich in besonderer Weise für die Untersuchung von Verbrennungsprozessen. Sie ermöglicht den schnellen Zugang zu Aussagen über die thermische Stabilität des zumeist festen Brennstoffs, die Reaktionstemperatur sowie über die Verbrennungskinetik. Weiterhin lassen sich sowohl der Massenverlust während der Verbrennungsreaktion als auch der nicht brennbare mineralische Aschegehalt quantifizieren. Im Gegensatz zu anderen Reaktionen wie Zersetzungen oder der Freisetzung von Feuchtigkeit oder Lösemitteln ist die Verbrennung eine Fest-Gas-Reaktion. Somit sind nicht nur alle üblichen Parameter wie Probenmasse, Heizrate und Spülgasfluss konstant zu halten, sondern die Messergebnisse werden auch durch die Probenoberfläche, die Sauerstoffkonzentration und die Tiegelgeometrie beeinflusst, die zu einem limitierenden Faktor für die Zutrittmöglichkeit des Reaktionsgases an die Feststoffprobe werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verbrennungsverhalten von verschiedenen Rußproben thermogravimetrisch untersucht. Dazu wurden die Parameter Probenhalterung, Ofengeometrie, Tiegelmateriale, Spülgasrate, Probenmenge und Heizrate konstant gehalten. Variiert wurden hingegen die Tiegelgeometrie (Abb. 1) und die Sauerstoffkonzentration im Spülgas. Dabei zeigt sich, dass die Tiegelgeometrie solange keinen Einfluss auf die Verbrennungskinetik hat, solange auch die Sauerstoffkonzentration ausreichend ist. Ist die Sauerstoffkonzentration im Spülgasstrom jedoch geringer als 20 %, so beginnt die Reaktion bei umso höheren Temperaturen, je schlechter die Zutrittmöglichkeit des Gases an den Feststoff ist.



Abb. 1: Al_2O_3 -Tiegel-Sortiment: Plattform, kurzer DTA-Tiegel, Standard-DTA-Tiegel, gelochter DTA-Tiegel, Mini-DTA-Tiegel (v.l.n.r.)

Thermoanalytische und elektronenmikroskopische Charakterisierung ausgewählter anorganischer nanoskaliger Stäube

Nicole Strittmatter, Bernd Brückel¹, Michael Serafin², Sonja Eichholz³, Dirk Walter¹

1 Institut und Poliklinik für Arbeits- und Sozialmedizin der Justus-Liebig-Universität
Gießen, Aulweg 129, 35392 Gießen

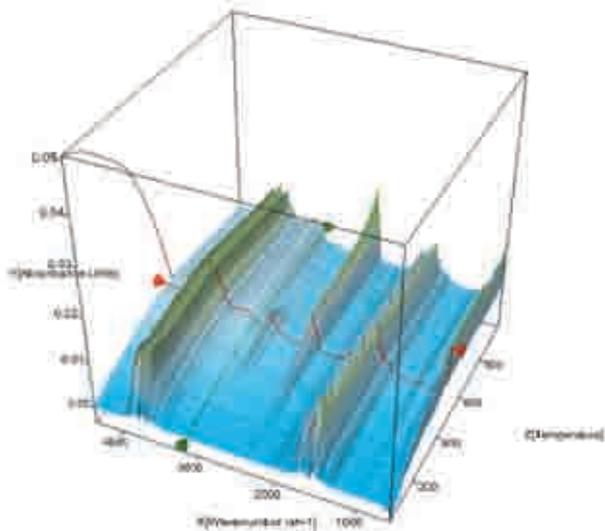
2 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität
Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen

3 Netzsch Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstraße 42, 95100 Selb

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurden nanoskalige Stäube charakterisiert, die zur Klärung ihres toxischen Potentials von *Pott* und *Roller* im Tierversuch an der Ratte intratracheal verabreicht wurden^[1,2]. Die Staubproben selbst (Titandioxid, hydrophobes Titandioxid und Kaolin) wurden allerdings seinerzeit nicht näher untersucht.

Die Ergebnisse des Tierexperiments liefern unterschiedlich hohe Tumorraten für die einzelnen Staubproben. Die Studie von *Pott* und *Roller* wird von der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) bezüglich einer Grenzwertfindung der genannten Stoffe aktuell diskutiert. Um die Ergebnisse der tierexperimentellen Studie interpretieren zu können, wurden die verwendeten Stäube mit modernen Methoden der thermischen Analyse (DSC, TG, STA, TG-FTIR-MS) sowie der Röntgenbeugung (XRD) und der Elektronenmikroskopie (REM, TEM, EDX) charakterisiert.

Die XRD-Untersuchungen an Titandioxid und hydrophobem Titandioxid ergaben, dass das reine TiO_2 vollständig aus der Modifikation Anatas aufgebaut ist. Hydrophobes TiO_2 hingegen besteht zu 75 % aus Anatas und 25 % aus Rutil. TG-FTIR-MS-Messungen zeigten, dass Titandioxid (hydrophob) mit einer Beschichtung aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen überzogen ist, was im Tierexperiment zu einem erhöhten Krebsrisiko geführt haben kann.



3D-Ansicht aller temperaturabhängig detektierten IR-Spektren der Probe Titandioxid (hydrophob) mit eingefügtem TG-Signal

Die untersuchte Kaolinprobe enthält als Hauptbestandteil Kaolinit, der sich bei höheren Temperaturen in Mullit umwandelt. Interessanterweise sind im XRD-Diagramm zusätzliche Reflexe von Anatas zu beobachten, die sich selbst bei einer Temperatur oberhalb 1100 °C nicht in Rutil umwandeln.

- [1] Pott, F.; Roller, M.: Beschreibung und Auswertung einer Kanzerogenitätsstudie mit 19 Stäuben an Ratten. Schlussbericht über das Projekt F1843 der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Dortmund (2002).
- [2] Pott, F.; Roller, M.: Untersuchungen zur Kanzerogenität granulärer Stäube an Ratten – Ergebnisse und Interpretationen. Kurzbericht über das Projekt F1843 der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Dortmund (2003).

Thermoanalytische und elektronenmikroskopische Untersuchungen an umweltrelevanten Dieselrußen

Elena Haibel und Dirk Walter

Institut und Poliklinik für Arbeits- und Sozialmedizin der Justus-Liebig-Universität
Aulweg 129, 35392 Gießen

Dieselruß ist ein Verbrennungsprodukt des Dieselkraftstoffs und besteht überwiegend aus ultrafeinen (= nanoskaligen) Teilchen. Von größeren Partikeln unterscheiden sich nanoskalige Partikel durch die Tendenz zur Bildung von Agglomeraten. Der im biologischen Material (Lungengewebe) mögliche Zerfall solcher makroskopisch als ein Partikel wahrgenommener Agglomerate in ihre Primärpartikel ist von toxikologischer Relevanz [1].

Da sich die untersuchten Rußproben unterschiedlicher Herkunft morphologisch nicht unter dem Elektronenmikroskop unterscheiden, wurden thermogravimetrische Untersuchungen (Atmosphäre: synthetische Luft) durchgeführt, um die Rußproben näher zu charakterisieren [2]. Als Vergleichssubstanz diente eine kommerzielle Carbon Black-Probe. Während Carbon Black in einer einstufigen exothermen Reaktion zu Kohlenstoffdioxid oxidiert, verläuft die Oxidation von Dieselruß in zwei oder mehr Reaktionsstufen (Abbildung 1).

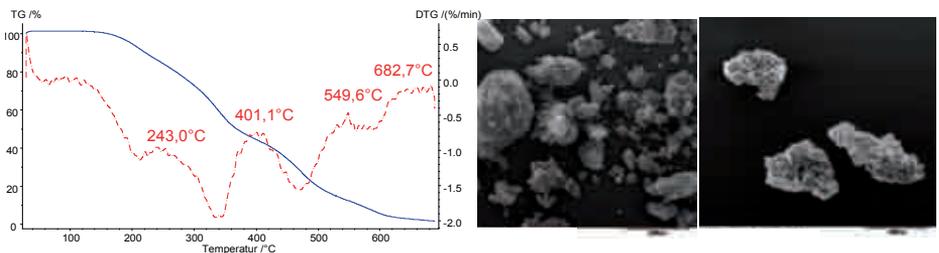


Abbildung 1: TG- und DTG-Kurve einer Kfz-Dieselruß-Probe (keine Euronorm und Schadstoffklasse); Einwaage: $m = 1,10$ mg; Heizrate: 5 K/min

Abbildung 2: REM-Aufnahmen einer Kfz-Dieselruß-Probe (keine Euronorm und Schadstoffklasse); (a) nach Umwandlungsstufe bei $T = 243,0^{\circ}\text{C}$; (b) nach Umwandlungsstufestufe bei $T = 682,7^{\circ}\text{C}$

Carbon Black besteht aus gleichgroßen Agglomeraten, Dieselruß hingegen ist aus Primärteilchen und Agglomeraten unterschiedlicher Größe zusammengesetzt. TEM-Untersuchungen nach den verschiedenen Umwandlungsstufen (TG) zeigen mit steigender Temperatur zunächst, dass Primärpartikel und kleinere Agglomerate oxidiert werden. Nach einer Belastung bei sehr hohen Temperaturen ($>450^{\circ}\text{C}$) können nur noch Aggregate nachgewiesen werden (Abbildung 2). Dies ist ein Hinweis darauf, dass bei höherer Temperatur Sinterprozesse (Aggregatbildung) in Konkurrenz zur Oxidation ablaufen und damit vor der vollständigen Oxidation des Dieselrußes Teilchen mit geringerer spezifischer Oberfläche entstehen.

[1] MAK- und BAT-Werte-Liste (2009), Wiley-VHC, Weinheim.

[2] M. Heck, B. Brückel, R. Arhelger, D. Walter, Arbeitsmed. Sozialmed. Umweltmed. 2009, 44, 187-188

Thermische Charakterisierung von Hydraten und Solvaten mittels Modulierter Dynamischer Differenzkalorimetrie (MDSC) und Thermogravimetrischer Analyse (TGA) in Kopplung mit FTIR

Monika Schennen und Wolfgang Kunze, TA Instruments - ein UB der Waters GmbH,
Eschborn
Leonard Thomas, TA Instruments, New Castle, USA

Das Poster zeigt am Beispiel eines kristallinen, pharmazeutischen Monohydrat die Verwendung von DSC und TGA zur Thermischen Charakterisierung.

Die Dehydratation bzw. Desolvation zeigt im DSC einen endothermen Effekt und ist mit einem Massenverlust verbunden. Dieser Massenverlust kann mit der TGA quantitativ bestimmt werden. Durch Einleiten der austretenden Gase in ein FTIR kann eine anschließende qualitative Analyse vorgenommen werden. Zur Vermeidung von Kondensation ist eine Beheizung aller Übergänge wie TGA-Auslass, Transferleitung und Gasmesszelle erforderlich.

In der Standard DSC Messung ist der Verdampfungseffekt (endotherm) des Hydrats bzw. Solvats dominant. Unterliegende Effekte wie Veränderungen der Wärmekapazität können daher mit dieser Methode nicht detektiert werden.

Die modulierte DSC (MDSC) erlaubt die separate Auftragung des Wärmekapazitätssignals. Hier könnte man erwarten, dass dieses durch den Verlust von Hydrat oder Solvat abfällt, da die Masse im DSC Tiegel geringer wird. Häufig läuft jedoch simultan zur Dehydratation ein zweiter Effekt ab: Es kommt zur Ausbildung einer amorphen Phase hervorgehend aus der zuvor kristallinen Phase. Die amorphe Phase hat eine deutliche erhöhte Wärmekapazität gegenüber der kristallinen Phase. Das Wärmekapazitätssignal steigt also trotz des Verlusts an Masse an.

Der Nachweis dieses Vorgangs ist nur mittels modulierter Technik möglich, da die Standard DSC lediglich das Summensignal aller Effekte erfassen kann.

Im gezeigten Beispiel ist die während der Dehydratation gebildete amorphe Phase nicht stabil, während des weiteren Aufheizvorgangs kommt es zu einer Kristallisation, auch diese kann aufgrund der Modulationstechnik als kinetischer Vorgang vom Summensignal abgetrennt werden. Das Wärmekapazitätssignal zeigt hier erwartungsgemäß einen Abfall. Bei kontrollierter Abkühlung aus der Schmelze bildet sich jedoch eine stabile amorphe Phase aus, die im zweiten Heizlauf den Glasübergang anzeigt.

Radiation induced structural changes of HMW-PE and UHMW-PE as detected by thermo-analytical methods

Kerstin von der Ehe, Matthias Jaunich, Martin Böhning, Harald Goering,
Dietmar Wolff

BAM Federal Institute for Materials Research and Testing,
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Germany

kerstin.von-der-ehe@bam.de

The particular properties of high molecular weight polyethylene (HMW-PE) and ultra high molecular weight polyethylene (UHMW-PE) result mainly from their extreme chain length and their high degree of crystallinity. As high-performance polymers they are widely used for a variety of applications. Especially UHMW-PE is often used as material for endoprosthesis due to its excellent slip and wear properties.

For this application as a total joint replacement the pristine material is exposed to radiation for several purposes, such as sterilization and crosslinking, which leads partly to further improvement of the mechanical properties (e.g. fracture toughness, crack propagation resistance, wear resistance) and better chemical stability.

The scope of our investigation comprises an estimation of the radiation impact on the molecular and supra molecular structure of the two types of PE and a first assessment to what extent these changes are detectable by thermo-analytical (TA) methods, such as Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermomechanical Analysis (TMA) and Dynamic Mechanical Analysis (DMA).

Characteristics of HMW-PE and UHMW-PE are - due to their insolubility - not accessible by most classical analytical techniques. Therefore TA-methods represent a feasible approach to detect structural and morphological features of these materials as well as changes caused by external influences, such as thermal treatment and/or irradiation. The combination of the applied TA-techniques especially allows for the differentiation between crosslinking and degradation.

Untersuchungen zum Verbrennungsverhalten von Energiepflanzen

Ekkehard Füglein¹, Andreas Vogel² und Frank Kern²

- 1 NETZSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstraße 42, 95100 Selb, ekkehard.fueglein@netzsch.com
- 2 Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Allmandring 7b, Universität Stuttgart, 70569 Stuttgart

Nachwachsende Rohstoffe stehen in jüngster Zeit vor dem Hintergrund der begrenzten Verfügbarkeit von fossilen Energieträgern verstärkt in der Diskussion. Fragen zu den Ernteerträgen, den benötigten Anbauflächen und zum Energiegehalt stehen dabei im Vordergrund. Im Gegensatz zu fossilen Energieträgern hängt das Verbrennungsverhalten von nachwachsenden Rohstoffen sehr viel stärker von Parametern wie den klimatischen Bedingungen, der Verarbeitung der Pflanzenteile sowie deren Lagerung und dem damit verbundenen Feuchtigkeitsgehalt ab und ist demzufolge größeren natürlichen Schwankungen unterworfen. Die Methode der Thermogravimetrie (TG) eignet sich in besonderer Weise für die Untersuchung von Verbrennungsprozessen. Sie ermöglicht den schnellen Zugang zu Aussagen über die thermische Stabilität des zumeist festen Brennstoffs, die Reaktionstemperatur sowie über die Verbrennungskinetik. Weiterhin lassen sich sowohl die Verbrennung als auch der nicht brennbare mineralische Aschegehalt quantifizieren. Im Gegensatz zu anderen Reaktionen wie Zersetzungen oder der Freisetzung von Feuchtigkeit oder Lösemitteln ist die Verbrennung eine Fest-Gas-Reaktion, weshalb auch Parameter wie die Probenoberfläche, die Sauerstoffkonzentration und die Tiegelgeometrie von ausschlaggebender Bedeutung sind. In der vorliegenden Arbeit wurde das Verbrennungsverhalten von Pflanzenstroh (Miscanthus und Raps) und den daraus hergestellten Pellets untersucht.



Abb.1: Miscanthus Stroh, Miscanthus Pellets, Rapsstroh, Rapsstroh Pellets (v.l.n.r)

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen zeigen, dass die Auswahl von ergebnisneutralen Versuchsbedingungen für den Vergleich der Materialien ausschlaggebend ist. Entscheidenden Einfluss haben auch die Packungsdichte der Pflanzenteile und die Sauerstoffkonzentration des Spülgasstroms.

Konkurrierende Redoxreaktionen in Fe-dotierten AlO(OH)- und Al₂O₃-Matrices: Eine kombinierte Untersuchung mittels Mössbauer- und ESR-Spektroskopie und Thermischer Analyse

R. Stößer¹, M. Menzel², M. Feist¹, M. Nofz² and F. Renz³

¹ Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie

² Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

³ Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie

Die Untersuchung von Eisen-dotierten AlO(OH)/Al₂O₃ Systemen erwies, daß die Kombination von Mössbauer- und ESR-Spektroskopie mit Thermischer Analyse weitgehend komplementäre Aussagen liefert. Dies gründet sich auf die Koexistenz von Fe-Punktdefekten und aggregierten FeO_x-Spezies, die selbst für sehr geringe Eisenkonzentrationen beobachtet werden konnten. Konkurrierende Redoxreaktionen zwischen Dotierung, AlO_x-Matrix und der Gasatmosphäre (reduzierend, inert, oxydierend) bei der thermischen Behandlung führen zur Bildung von festen Phasen z.B. der Zusammensetzung (Fe_xAl_{1-x})₂O₃ mit sehr spezifischen Eigenschaften. Der gesamte Reaktionsprozeß wird beeinflusst von einer speziellen mechanochemischen Vorbehandlung („High-energy ball-milling“) und natürlich der thermischen Vorbehandlung, welche vorwiegend oxydative Prozesse in der Matrix bewirkt. Bemerkenswert ist eine „Schutzwirkung“ der AlO_x-Matrix, die stärkeren reduzierenden Angriff der Fe³⁺- und Fe²⁺-Ionen durch Wasserstoff selbst bei hohen Temperaturen verhindert.

Torsionspendelmessungen an PC-Stäben zur Bestimmung eines Standards für den Schubmodul

S. Krüger, H. Goering

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, BAM VII.3

Unter den Eichen 87, D-12205 Berlin

Der Arbeitskreis Polymere beschäftigt sich seit einigen Jahren mit der Entwicklung eines Standards für die dynamisch-mechanische Analyse. Dazu wurden PC-Proben von 10 verschiedenen Teilnehmern untersucht und die Ergebnisse verglichen. Es zeigte sich, dass ein Vergleich der verschiedenen Messdaten im Sinne eines Rundversuches nicht möglich ist. Eine der wichtigsten Voraussetzungen wäre eine Temperatur-Kalibrierung der Geräte, die aber wegen der besonderen Probleme bei der DMA weiterer Anstrengung bedarf. Bei Messungen unterschiedlicher Gerätetypen werden relativ große Abweichungen des Absolutwertes des Moduls erhalten. Es zeigte sich aber, dass bei Messungen mit Geräten des selben Anbieters vor allem, wenn die Messungen in ein und demselben Labor durchgeführt wurden, nur sehr kleine Streuungen zu erkennen sind. Die Streuungen der Werte bei unterschiedlichen Geräten, die jedoch im Torsionsmodus arbeiten sind am geringsten. Die PC-Stäbe, die vom Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden hergestellt wurden, zeigten eine für die Verwendung als Standard hinreichende strukturelle Stabilität von mehr als 4 a. Die PC-Stäbe können aufgrund irreversibler Änderungen bei Gebrauch von Temperaturen nahe der Glastemperatur nur einmalig verwendet werden. Die Messdaten wurden im Torsionsschwingversuch nach ISO 6721-2 erzeugt. Das automatische Torsionspendel dient der Bestimmung des Schubmoduls G' , des Verlustmoduls G'' und des mechanischen Verlustfaktors $\tan \delta$ verschiedener Materialien im Temperaturbereich von -180 °C bis 300 °C . Diese Materialeigenschaften werden unter Berücksichtigung des Trägheitsmomentes, der Eigenfrequenz und der Eigendämpfung des Systems aus den gemessenen Werten für Temperatur, Schwingungszeit und Dämpfung berechnet. Die so gewonnenen Schubmodulwerte kommen auf Grund der günstigen Kraftübertragung bei Torsionsbeanspruchung dem Absolutwert des Moduls als Materialkennwert am nächsten und können so als DMA-Vergleich (Modul-Temperaturkurve) herangezogen werden.

Kalorimetrische Untersuchungen von Polymerwerkstoffen unter Verschmelzungsbedingungen

S. Krüger, D. Delic

*Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, BAM VII.3
Unter den Eichen 87, D-12205 Berlin*

Der vorbeugende Brandschutz hat u. a. das Ziel, die Brand- und Rauchausbreitung im Brandfall für eine gewisse Zeit zu begrenzen, damit sich Personen in Sicherheit bringen können. Neben der Gefährdung durch direkte thermische Einwirkungen während eines Brandes ist das Leben von Menschen, die sich in einem Brandobjekt befinden, in deutlich stärkerer Masse durch Rauch und Rauchnebenerscheinungen gefährdet. Rauch stellt aufgrund seiner Toxizität und seiner Lichtabsorptions- bzw. Lichtstreuungseigenschaften stets eine der Hauptgefährdungen dar und beeinflusst die Fluchtmöglichkeiten betroffener Personen.

Die Prüfung von Materialien mittels Rauchdichtekammer liefert dazu grundlegende Kennwerte. Dazu wird in einer geschlossenen Prüfkammer die Probe einer Wärmebestrahlung bis 50 kW/m^2 ausgesetzt bzw. verschwelt. Zum einen wird in der Rauchdichtekammer die spezifische optische Dichte der Rauchgase sowie der Massenverlust der Probe während des Verschmelzungs Vorganges bestimmt. Die während des Abbrandes entstehenden Wärmefreisetzungsraten können indirekt über den gemessenen Sauerstoffverbrauch berechnet werden. Zum anderen wird die qualitative und quantitative Zusammensetzung der entstehenden Rauchgase zur Beurteilung der Toxizität mittels FTIR-Spektroskopie (Fourier Transformierte Infrarot Spektroskopie) ermittelt. Dazu wird ein FTIR-Spektrometer mit der Rauchdichtekammer gekoppelt. Nach 4 und 8 Minuten Prüfdauer werden Gasproben nach akut inhalationstoxischen Rauchgaskomponenten quantitativ analysiert. Die Rauchgastoxizität des Produktes wird durch den sogenannten CIT-Wert beurteilt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene Experimente und die ermittelten Kennwerte vorgestellt und diskutiert. Es wurden verschiedene Proben (Teppichbodenbeläge, Weichschaumstoffe, verschiedene Polymerwerkstoffe) auf einer Abbrandwaage unter kontrollierten Bedingungen verschwelt und die optische Dichte sowie der Massenverlust über der Zeit registriert. Die ermittelten Kennwerte der verschiedenen Materialien werden miteinander verglichen und die Materialien hinsichtlich ihres Verschmelzungsverhaltens beurteilt.

Thermoanalytische Experimentiereinheit für Untersuchungen in feuchter Atmosphäre

Dr. Daniela Merz, Dipl.-Ing. Olga Dregert

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Institut für Technische Chemie, Bereich TAB, D-76021 Karlsruhe

Bei der Verbrennung und Vergasung organischer Brennstoffe entsteht Wasserdampf. Aufgrund des kontinuierlichen Betriebs ist daher in Kraftwerken und anderen großtechnischen Anlagen zur thermischen Behandlung von organischen Brennstoffen immer Wasserdampf als Reaktionspartner im Feuerraum vorhanden.

Um Basisdaten für die Modellierung großtechnischer Prozesse zu erhalten, haben sich Grundlagenuntersuchungen in Thermowaagen bewährt. Jedoch wird bei klassischen thermoanalytischen Versuchen nicht berücksichtigt, dass sie in weiten Temperaturbereichen in trockener Atmosphäre ablaufen, da der aus der Brennstoff-Probe entstehende Wasserdampf sofort mit dem Transfergas aus dem Ofen der Thermowaage herausgeführt wird. Weitergehende Reaktionen der Brennstoffe mit Wasserdampf werden so nicht erfasst.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein gekoppeltes thermoanalytisches System zu realisieren, das Reaktionen der Probe mit Wasserdampf im gesamten Temperaturbereich des Ofens ermöglicht. Die Wasserdampfkonzentration soll von Versuch zu Versuch kontrolliert variiert werden können, und die freigesetzten Hauptprodukte sollen in der Rauchgasmatrix simultan FTIR-spektroskopisch quantifiziert werden.

Um eine thermoanalytische Einheit für Untersuchungen in feuchter Atmosphäre einzurichten, wurde ein Flüssigkeitsverdampfer und ein Wasserdampföfen der Fa. Netzsch in das im Arbeitskreis entwickelte hochauflösende TA-HR FTIR-Verfahren [1] implementiert. Die neue Anlage wurde in Modellversuchen getestet. Hierzu wurden organische Modellsubstanzen verwendet. Casein, eine Modellsubstanz für proteinhaltige Biomasse, wurde in trockener und feuchter Atmosphäre bis 900°C aufgeheizt und ausgewählte Hauptprodukte mittels HR FTIR-Spektroskopie quantifiziert. Auswerteverfahren wurden entwickelt, um bei Anwesenheit von Wasserdampf reproduzierbar detektieren zu können.

Im Vergleich zur trockenen Atmosphäre wird in feuchter Atmosphäre eine deutlich veränderte Produktgaszusammensetzung beobachtet. So ist z.B. die Freisetzung von Ammoniak aus Casein in feuchter Atmosphäre im Vergleich zur trockenen Atmosphäre signifikant erhöht.

Wasserdampf hat demnach einen großen Einfluss auf das thermische Verhalten der Probe, der nicht vernachlässigt werden darf, will man realistische Ausgangswerte für die mathematische Modellierung technischer Prozesse gewinnen.

Zyklische und statische Oxidationsuntersuchungen verschiedener auf Polysilazan basierter Beschichtungen auf Stahl ST12

Thomas Hutsch¹⁾, Ralf Hauser¹⁾, Sophie Prasse¹⁾, Ekkehard Füglein²⁾

- 1) Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und angewandte Materialforschung (IFAM-DD), Winterbergstr. 28, 01277 Dresden
Thomas.Hutsch@ifam-dd.fraunhofer.de
- 2) NETZSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstr. 42, 95100 Selb

Für die Untersuchung des Oxidationsverhaltens von Festkörpern ist die Methode der Thermogravimetrie (TG) besonders geeignet. Sie bietet die Möglichkeit, die Bildung der Oxidationsprodukte hinsichtlich Massezunahme und Reaktionsbeginn zu detektieren. Durch statische und zyklische Oxidationsprüfungen kann die Stabilität der gebildeten Oxidschicht beurteilt werden. Dabei werden die Proben bei statischen Untersuchungen einer isothermen Haltezeit bei erhöhter Temperatur und bei zyklischen Untersuchungen Temperaturwechseln ausgesetzt. Aussagen über die Wirkung von aufgebrachtene Oxidationsschutzschichten sind durch die Auswertung des zeitlichen Verlaufes der Massezunahme möglich.

In der vorliegenden Arbeit wurden reine und beschichtete Proben einem Gasstrom aus synthetischer Luft ausgesetzt. Die Wirkung der unterschiedlichen Oxidationsschutzschichten auf Basis von Polysilazanen wurde mittels TG dokumentiert (Abb. 1, links). Neben dem Vergleich von statischer und zyklischer Versuchsdurchführung (Abb. 1, rechts) wurden u. a. die Parameter wie Tiegelgeometrie, Substratvorbehandlung und Spülgasrate variiert.

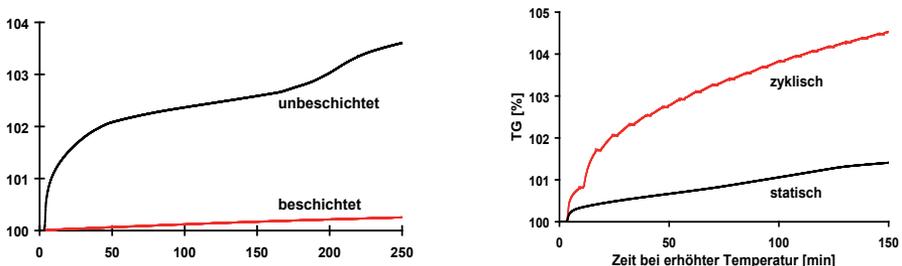


Abb. 1: links: Wirkung der Oxidationsschutzschicht
rechts: Vergleich von statischer und zyklischer Versuchsdurchführung

Bestimmung von Speicherkapazitäten von PCMs mit einem 3-Schichtkalorimeter

E. Hempel, M. Bauer, Fraunhofer Einrichtung für Polymermaterialien und Composite (PYCO), Kantstrasse 55, 14513 Teltow, elke.hempel@pyco.fraunhofer.de

Latentwärmespeicher (englisch: *phase change materials* PCM) gewinnen immer mehr an Bedeutung, z. B. bei der Klimatisierung von Räumen, zur Solarwärmespeicherung von Heizenergie für den Winter oder zum Warmhalten von Speisen. Die Speicherkapazität ist ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung von PCMs. Sie ergibt sich aus der Summe von latenter Wärme während des Phasenwechsels und der sensiblen Wärme des relevanten Temperaturintervalls.

Umwandlungswärmen und Wärmekapazitäten lassen sich üblicherweise mit DSC-Geräten bestimmen. Diese Methode versagt hier aber, weil Probenmengen im mg-Bereich nicht repräsentativ für typische PCMs sind. Es wurden deshalb Methoden entwickelt [1], meist als Eigenbaugeräte, die es ermöglichen, Enthalpieverläufe über der Temperatur für relativ große PCM-Proben (10g...100g) während des Schmelzen und Kristallisierens zu messen.

Wir verwenden ein 3-Schichtkalorimeter einschließlich des Analysenprogramms WOTKA der Firma w&a (wärme- und anwendungstechnische Prüfungen / Fürstenberg). Aufbau und Messtechnik werden erläutert. Die Kalibrierung erfolgt mit Wasser im Temperaturbereich zwischen 10°C und 30°C im Heizen und Kühlen. Für Messungen in anderen Temperaturbereichen oder für größere Temperatursprünge sind die Ergebnisse mit einem Faktor zu korrigieren.

Die Enthalpiewerte für das Schmelzen von Eis werden zusammen mit Literaturdaten und Ergebnissen aus DSC-Messungen mit einem Mettlergerät vorgestellt, ebenso die Ergebnisse für ein PCM der Fima Rubitherm (RT 27).

Das 3-Schichtkalorimeter erlaubt die Bestimmung von Speicherkapazitäten mit einer Genauigkeit von 5...10%, vergleichbar mit der T-History-Methode [2].

Zitate:

[1] Zhang et al., Measurement science & technology, 10 (1999) 201.

[2] Lázaro et al., Measurement science & technology, 17 (2006) 2168.

Charakterisierung von Dieselrußemissionen aus Motoren unterschiedlicher Euronorm

M. Heck, B. Brückel, R. Arhelger, D. Walter
Institut und Poliklinik für Arbeits- und Sozialmedizin der
Justus-Liebig-Universität,
Aulweg 129, 35392 Gießen

Die Weiterentwicklung von KFZ-Dieselmotoren hat in den letzten Jahren zu einer Optimierung der Verbrennungsvorgänge geführt. Eine optimierte Verbrennung des Dieselkraftstoffs führt jedoch zugleich zu einer steigenden Anzahl ultrafeiner Rußpartikel von arbeits- und umweltmedizinischer Relevanz [1], [2]. In der vorliegenden Studie werden rußhaltige Emissionen von im täglichen Einsatz befindlichen KFZ unterschiedlichen Baujahrs und Euronorm charakterisiert und untereinander verglichen.

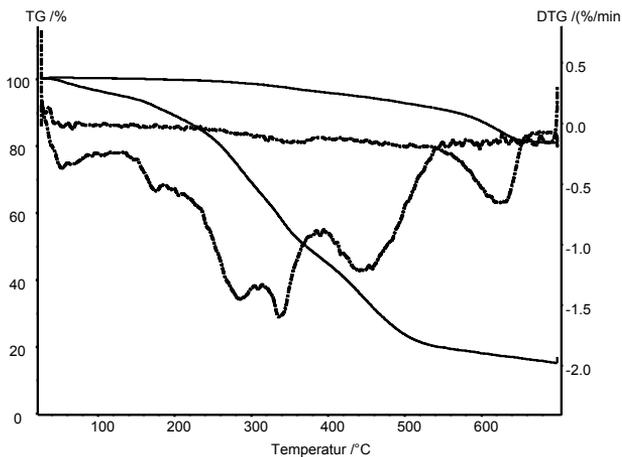


Abb.1: TG-Kurven zweier Dieselruße unterschiedlicher Euronorm

Elektronenmikroskopisch anhand ihrer Teilchenmorphologie nicht unterscheidbare Dieselruße zeigen in der Thermogravimetrie (Atmosphäre: synthetische Luft) ein unterschiedliches Oxidationsverhalten, welches eine Differenzierung zwischen den jeweiligen Dieselrußen ermöglicht [2]. Die Ergebnisse der Thermogravimetrie erlauben eine Zuordnung von Dieselrußproben auf die einzelnen KFZ – Euronormtypen.

[1] Walter, D.; Arhelger, R.; Brückel, B.: Thermoanalytische Untersuchungen zur Charakterisierung elektronenmikroskopisch schwer unterscheidbarer Dieselruß-, Flammruß- und Tonerstäube; Dokumentationsband 48. Jahrestagung d. Dt. Ges. f. Arb.- u. Umweltmedizin, Hamburg, 2008, 681 – 683

[2] Heck, M.; Arhelger, R.; Brückel, B.; Füglein, E.; Walter, D.: Characterization of carbon black, diesel exhaust and toner material by electron microscopy and thermal analysis, Proceedings Book, AFCAT-GEFTA-STK – Symposium, Mulhouse, 2008, 82

[3] Heck, M.; Brückel, B.; Arhelger, R.; Walter, D.: Charakterisierung von Kfz-Dieselrußstäuben unterschiedlicher Provenienz, Arbeitsmed. Sozialmed. Umweltmed. 2009, 44, 187 - 188

Combined DSC-Raman to Polymer and Pharmaceutical Characterization

K. Menard, A. Salamon, R. Spragg, P. Ye^a, and B. Dippel, I. Platthaus^b

^a PerkinElmer LAS, Shelton, CT, USA

^b PerkinElmer LAS (Germany) GmbH; Ferdinand-Porsche-Ring 17, 63110 Rodgau, Germany

email: bernd.dippel@perkinelmer.com; iris.platthaus@perkinelmer.com

While both Differential Scanning Calorimeter (DSC) and Raman spectroscopy are well known techniques for the characterization of polymeric materials, both have certain limitations in practical use. DSC is widely used to investigate phase changes of materials as their temperature is changed, or isothermally. However the information obtained is essentially quantitative as this is a univariate technique that simply measures heat flows. Vibrational spectroscopy can provide complementary information, giving insight at molecular level into the changes accompanying thermal events or reactions. In addition, the multivariate nature of Raman spectra means that it is possible to monitor simultaneous events with different spectral signatures that cannot be distinguished by DSC. Combining both techniques allows a greater depth of understanding of the changes in materials.

In polymers, the changes that occur in melting in polyethylene oxide (PEO) as well as the transitions seen in polyethylene terephthalate (PET) can be tracked by DSC-Raman. In polyethylene (PE), the comparison of two samples by isothermal recrystallization shows significant differences in both the DSC and Raman. However, the Raman data gives information not available by DSC alone, increasing our understanding of the materials' differences.

The understanding of polymorphic changes in pharmaceuticals is of great concern and coupling DSC and Raman allows one to correlate structural changes with thermal events. An example is acetaminophen, where the two exothermic and single endothermic events in a DSC run can be precisely understood to be two polymorphic rearrangements and melting by the addition of Raman information to that of the DSC.

Physiologische Veränderungen bei Erdbeeren in Abhängigkeit von der Lagertemperatur

Karin Hassenberg¹, Werner B. Herppich¹, Martin Geyer¹ und Dirk Walter²

¹Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V., Max-Eyth-Allee 100, 14469 Potsdam; hassenberg@atb-potsdam.de

²Gefahrstofflaboratorien Chemie und Physik am Institut für Arbeits- und Sozialmedizin der Justus-Liebig-Universität, Aulweg 129, 35392 Gießen

Erdbeeren gehören einerseits zu den beliebtesten Obstsorten in Deutschland, sind andererseits aber auch eines der empfindlichsten gartenbaulichen Produkte. Hauptursache für den Verderb von Erdbeeren ist dabei *Botrytis cinerea*, der Verursacher des Grauschimmels. Neben dem Befall durch Mikroorganismen ist die Lebensdauer der Früchte stark von der Lagertemperatur und Luftfeuchte abhängig.

Ziel der Untersuchung war es, die Qualität von Erdbeeren in Abhängigkeit von der Lagertemperatur über einen Zeitraum von neun Tagen zu erfassen. In Stresstests wurden Erdbeeren dafür in handelsüblichen, gelochten und folierten 500 g Schalen verpackt und bei 4, 16 und 24°C gelagert. Die Früchte wurden täglich bonitiert und in regelmäßigen Abständen die Masse, die Transpiration und die Festigkeit der Erdbeeren bestimmt.

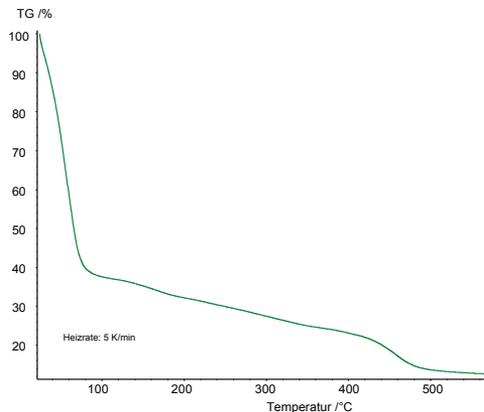


Abbildung: TG-Kurve zur Bestimmung des Verhältnisses Wassergehalt/Trockenmasse einer erntefrischen Erdbeere

Erwartungsgemäß wurden die Erdbeeren schneller unansehnlich und zeigten erhöhten Pilzbefall je höher die Lagertemperatur war. Die Masse und die Festigkeit der Früchte nahmen bei 24 und 16°C Lagertemperatur im Verlauf der Zeit ab. Bei 4°C ist der Metabolismus der Früchte jedoch stark reduziert und damit auch die für das Weichwerden verantwortliche Seneszenz.