

GEFTA Jahrestagung 2016

Tagungsband

Halle (Saale)
14. - 16. September 2016



GEFTA

Gesellschaft
für
Thermische
Analyse e.V.



Fraunhofer
IMWS



FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR MIKROSTRUKTUR VON
WERKSTOFFEN UND SYSTEMEN IMWS



*Mikrostrukturdesign – Wir beherrschen
Material: UD-Tapes aus faserverstärkten
Kunststoffen werden zu besonders leichten
und robusten Bauteilen verarbeitet.*



*Mikrostrukturdiagnostik – Wir verstehen
Material: Thermische Analyse von mikro-
und nanostrukturierten Polymersystemen.*



Das Fraunhofer IMWS

Das Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen IMWS ist ein methodisch ausgerichtetes Fraunhofer-Institut in den Fachdisziplinen Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. Das Fraunhofer IMWS ist Ansprechpartner für die Industrie und öffentliche Auftraggeber für alle Fragestellungen, die die Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen betreffen – mit dem Ziel, Materialeffizienz und Wirtschaftlichkeit zu steigern und Ressourcen zu schonen.

Die Arbeiten des Fraunhofer IMWS zielen darauf ab, Fehler und Schwachstellen in Werkstoffen, Bauteilen und Systemen auf der Mikro- und Nanoskala zu identifizieren, deren Ursachen aufzuklären und darauf aufbauend Lösungen für die Kunden anzubieten. Die industriellen Auftraggeber des Instituts kommen unter anderem aus dem Bereich der Mikroelektronik und Mikrosystemtechnik, der Photovoltaik, der Kunststofftechnik, der chemischen Industrie, der Energietechnik, dem Automobilbau oder dem Flugzeugbau. Für seine Kunden arbeitet das Institut auch an der Weiterentwicklung von mikrostrukturaufklärenden Methoden. Zusammen mit Analytikgeräteherstellern können passgenaue Gerätekonfigurationen entwickelt werden, damit industrielle Auftraggeber in Zukunft Fehlerquellen selbst erkennen und vermeiden können.

Die international anerkannte, mikrostrukturanalytische Kompetenz wird ergänzt um das mikrostrukturelle Design von Werkstoffen, Bauteilen und Systemen. Der mikrostrukturelle Ansatz des Fraunhofer IMWS ermöglicht es, Technologieentwicklung zusammen mit den Kunden schon in der Entwicklungsphase werkstoffspezifisch zu designen und die funktionellen Eigenschaften der Bauteile oder Systeme maßzuschneidern. Neben der mikrostrukturbasierten Technologieentwicklung steht auch hier die Entwicklung neuer Hochdurchsatzratenscreening-Methoden im Vordergrund. Etablierte Technologieentwicklungsschwerpunkte liegen in den Polymer- und Halbleitertechnologien, die in Zukunft um andere Materialklassen und Multimaterialsysteme erweitert werden.





GEFTA Jahrestagung 2016

zum Rahmenthema
„Polymeranwendungen der
ultraschnellen Kalorimetrie“

Halle (Saale)
14. - 16. September 2016

Fraunhofer - IMWS



Entdecken Sie die weltbesten Dynamischen Differenz Kalorimeter



Discovery DSC Eigenschaften und Vorteile

- TA Fusion Cell™ mit patentierter Technologie für noch nie dagewesene Leistungen (Basislinienverhalten, Messempfindlichkeit, Auflösung und Reproduzierbarkeit).
- Exklusive T4P Wärmestrom-Technologie erlaubt, mit einer einzigen Messung eine Wärmekapazitätsbestimmung durchzuführen.
- Neue innovative App-Style-Benutzeroberfläche mit ihren automatischen Kalibrierungen und Prüfroutinen verbessert Laborarbeitsabläufe und Produktivität.
- Neuer linearer Autosampler, frei programmierbar, störungsfreier 24 Stunden / 7 Tage Betrieb.
- Modulierte DSC®, (MDSC®), für die Separierung von komplexen thermischen Effekten.
- Kompressor-Kühlgeräte erfassen einen weiten Temperaturbereich und erlauben Langzeit- Experimente und sparen Flüssigstickstoff - Handhabung und Kosten.
- Tzero Presse und Tiegel für schnelle und reproduzierbare Probenpräparation.
- Unser Engagement in Qualität erlaubt eine fünfjährige Gewährleistung auf die TA Fusions Zelle.



tainstruments.com



Grußwort

Liebe Mitglieder und Freunde der GEFTA,
Liebe Tagungsteilnehmer,

im Namen des Vorstandes der GEFTA heiße ich Sie alle sehr herzlich zu unserer Jahrestagung 2016 willkommen und wünsche Ihnen eine interessante und neue Anregungen vermittelnde Tagung.

Das gastgebende Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen IMWS in Halle hat einen sehr aktiven und wissenschaftlich ausgewiesenen Bereich, der sich mit Polymercharakterisierung befasst und darüber hinaus ein Pilotanlagenzentrum am Standort in Schkopau betreibt. Die Nähe zur traditionsreichen Produktionsstätte von »Plaste und Elaste« ist für unser Symposium nicht nur geografisch gegeben, sondern auch inhaltlich: der thematische Fokus liegt auf modernen kalorimetrischen Techniken am Beispiel polymerer Werkstoffe mit vorrangig industriellem Hintergrund.

Wir sind sehr dankbar für die Bereitschaft der Hallenser Kollegen um Professor Mario Beiner, unsere Jahrestagung auszurichten. Es wurde ein wissenschaftliches Programm zusammengestellt, das mit dem Schwerpunkt der ultraschnellen Kalorimetrie ein sehr spezielles und aktuelles Arbeitsfeld widerspiegelt.

Auch in den vorangegangenen Jahren waren Polymere und die verschiedenen thermonalytischen und kalorimetrischen Methoden ihrer Charakterisierung immer wieder Rahmenthema unserer Tagungen und Fortbildungskurse - erinnert sei an die Tagung 2006 in Clausthal-Zellerfeld, organisiert vom Arbeitskreis um Professor Ziegmann, oder an den Kurs von 2012 *Kalorimetrie und thermische Analyse von polymorphen Stoffen und Nichtgleichgewichtsphasen*.

Herrn Professor Beiner und Frau Peggy Naumann, die ihn besonders unterstützte, gilt unser herzlicher Dank für die umfangreiche Arbeit, die jetzt nur noch der Krönung durch das Interesse der Teilnehmer bedarf. Wir hoffen also, dass dieses Treffen für Sie alle wissenschaftlich ertragreich wird und darüberhinaus Anregungen bereithält, auch künftig Veranstaltungen der GEFTA zu besuchen.

Mit den besten Wünschen für Erfolg in Ihrer Arbeit grüßt Sie

Ihr
Michael Feist

Vorsitzender der GEFTA



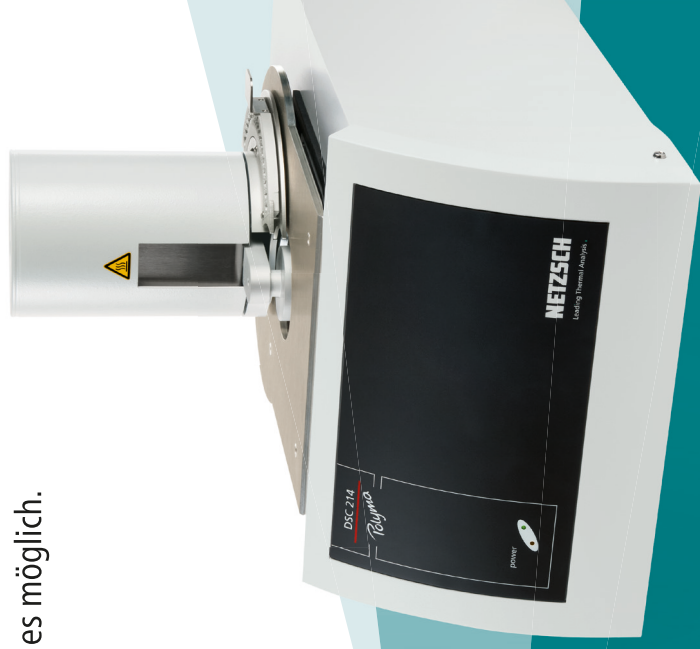


STELLEN SIE SICH VOR ...

... es gäbe einen Weg, Ihr Polymer mit einem Mausclick zu analysieren.

Wir machen es möglich.

Die neue DSC 214 Polyma[®]
mit AutoEvaluation[®]
und Identify[®].



NETZSCH

NETZSCH-Gerätebau GmbH
Wittelsbacherstr. 42 · 95100 Selb
at@netzsch.com · www.netzsch.com



Tagungsprogramm
GEFTA Jahrestagung 14. – 16. September 2016

Mittwoch, 14.09.2016

Fortbildungskurs „Schnelle Kalorimetrie“

Veranstaltungsort: Fraunhofer CSP (IMWS), Otto-Eißfeldt-Str. 12 , 06120 Halle (Saale)

08:00 – 08:30 Uhr Anmeldung zum Fortbildungskurs „Schnelle Kalorimetrie“

08:30 – 12:30 Uhr Fortbildungskurs „Schnelle Kalorimetrie“
E. Hempel, R. Androsch, R. Huth

GEFTA Tagung

Veranstaltungsort: IAMO Gebäude, Theodor-Lieser-Str. 2, 06120 Halle (Saale)

12:00 – 13:00 Uhr Registrierung zur GEFTA Tagung

13:00 – 13:20 Uhr Eröffnung und Grußworte
M. Feist, M. Beiner

Chairman Dirk Walter

13:20 – 14:00 Uhr **Keynote:** S. Helmig
Untersuchungen zu Toxizität von Gefahrstoffen in Zellkulturstudien

14:00 – 14:25 Uhr E. Haibel, D. Walter
Thermoanalytische und elektronenmikroskopische Untersuchungen an carbonathaltigem La(OH)₃

14:25 – 14:45 Uhr Kaffeepause

14:45 – 15:25 Uhr B. Milkereit, O. Keßler, C. Schick
Differential Scanning Calorimetry as a powerful tool for the investigation of solid-solid phase transformations in aluminium alloys

15:25 – 16:00 Uhr Postervorstellung - Moderation: M. Beiner

16:00 – 17:00 Uhr Poster-Session bei Bier & Brezel

17:00 – 19:00 Uhr GEFTA Mitgliederversammlung

19:30 Uhr Führung Franckesche Stiftungen



Donnerstag, 15.09.2016

Veranstaltungsort: IAMO Gebäude, Theodor-Lieser-Str. 2, 06120 Halle (Saale)

08:30 – 09:00 Uhr Anmeldung, Registrierung

Chairman: Mario Beiner

09:00 – 09:40 Uhr **Keynote:** C. Schick, M. Ahrenberg, V.N. Emel'yanenko, M. Brinkmann, S.P. Verevkin
Vapor Pressure of Ionic Liquids at Low Temperatures from Fast Scanning and AC-chip-calorimetry

09:40 – 10:20 Uhr **Keynote:** R. Androsch, C. Schick
Crystal nucleation of poly (L-lactic acid)

10:20 – 11:00 Uhr **Keynote:** T. Thurn-Albrecht, M. Schulz, A. Seidlitz, J. Balko
Einfluss der kristallinen Alpha-Relaxation auf Kristallisation und Schmelzen teilkristalliner Polymere

11:00 – 11:20 Uhr Kaffeepause

11:20 – 12:00 Uhr **Keynote:** C. Gögelein
Crystallization kinetic of synthetic rubbers

12:00 – 12:25 Uhr E. Hempel, J.E.K. Schawe
Thermal characterization of the as-received polymer sample using fast scanning calorimetry

12:25 – 13:30 Uhr Mittagspause

13:30 – 13:40 Uhr Einführung: M. Beiner
Ultraschnelle Kalorimetrie und Polymerverarbeitung

13:40 – 14:00 Uhr C. Mühlhaus
Plaste und Elaste aus Schkopau - Entwicklung fernab der Konzernzentralen

14:00 – 14:20 Uhr M. Bartke
Das Fraunhofer-Pilotanlagenzentrum für Polymersynthese und Polymerverarbeitung PAZ, Schkopau

14:30 Uhr Abfahrt/Bustransfer zum Fraunhofer-Pilotanlagenzentrum, Schkopau

15:30 – 17:00 Uhr Führung durch das Pilotanlagenzentrum, Abteilung Polymersynthese und Polymerverarbeitung

17:00 Uhr Rückfahrt/Bustransfer nach Halle

17:45 Uhr Ankunft Weinberg-Campus, Halle

19:30 Uhr Abendveranstaltung und Dinner
Restaurant Saalekahn, Ankerstraße 2A, 06108 Halle (Saale)



Freitag, 16.09.2016

Veranstaltungsort: Fraunhofer IMWS, Walter-Hülse-Str. 1, 06120 Halle (Saale)

08:30 – 09:00 Uhr Anmeldung

Chairman: Steffen Neuenfeld

09:00 – 09:25 Uhr C. Will, F. Dreisbach, H.W. Lösch
DynThermnano - the new smart high pressure TG

09:25 – 09:50 Uhr T. Willms, H. Kryk, J. Oertel, Xiang Lu, U. Hampel
Reactivity of t-butyl hydroperoxide and t-butyl peroxide towards reactor materials measured by a microcalorimetric method at 30 °C

09:50 – 10:15 Uhr C. Ehrich, F. Ramezani, S. Schulze
Thermische Eigenschaften vernetzender Blends auf Basis von Ethylen-Vinylacetat- und Ethylen-Okten-Copolymeren

10:15 – 10:40 Uhr C. Aguiar da Silva
Influence of morphology on the softening behaviour of vulcanized PB-SBR diblock copolymer

10:40 – 11:00 Uhr Kaffeepause

11:00 – 11:25 Uhr I. Kolesov, R. Androsch
Einfluss des Kristallisationspfades auf die teilkristalline Morphologie sowie das mechanische Verhalten und die optische Transparenz von Polyamid 6

11:25 – 11:50 Uhr N. Sonnenberger, N. Anders, Y. Golitsyn, M. Steinhart, D. Enke, K. Saalwächter, M. Beiner
Pharmaceutical nanocrystals confined in porous host systems – interfacial effects and amorphous interphases

11:50 – 12:00 Uhr Schlussworte

12:00 – 13:00 Uhr Mittagspause

13:00 – 14:00 Uhr Führung durch das Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen IMWS, Halle (Saale)



HUMAN HEALTH

ENVIRONMENTAL HEALTH

Problems

Not knowing what comes off.

Different parts from different companies.

Condensation in transfer lines.

Solution



THE BEST ANSWERS HAPPEN WHEN GREAT TECHNOLOGIES CONNECT

Materials get more complex all the time. So the need for their precise analysis has never been greater. Our TGA and STA systems coupled with FT-IR, MS, or GC/MS systems represent the industry's most complete hyphenated platforms for answering how materials degrade and gases evolve – revealing new information not available to single systems working alone. Everything you need for a complete hyphenated solution, all in one place.

Now *that's* the right answer.



TL8000 TG-IR EGA hyphenated system

www.perkinelmer.com/hyphenation


PerkinElmer
For the Better



Vorträge



Untersuchungen zu Toxizität von Gefahrstoffen in Zellkulturstudien

S. Helmig^{1*}

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

*Simone.helmig@arbmed.med.uni-giessen.de

Zur Abschätzung von Risiken durch Gefahrstoffe stellen Zellkulturexperimente neben epidemiologische Studien, Biomonitoring und tierexperimentelle Studien eine wichtige Informationsquelle dar.

Mit Hilfe von in vitro Methoden können komplexe biochemische Veränderungen und mögliche toxische Effekte als Folge einer Gefahrstoffexposition mit verschiedenen Untersuchungsmethoden auf Zellebene erforscht werden. Voraussetzung für Vergleichbarkeit und Aussagekraft von Zellkulturstudien ist zum einen eine hinreichende Charakterisierung der zu untersuchenden Gefahrstoffe u.a. mit den Methoden der thermischen Analyse und zum anderen die Auswahl der geeignetsten Zellkulturen nach Abwägung aller Vor- und Nachteile. Zellkulturexperimenten bieten die Möglichkeit verschiedene biologische Parameter in Abhängigkeit von Gefahrstoffkonzentration und Expositionsdauer sowie entsprechende Veränderungen in deren zeitlichem Verlauf zu untersuchen. So kann beispielsweise zwischen mikro- und nanoskaligen Partikeln gleicher chemischer Zusammensetzung unterschieden werden oder es können Einflüsse auf die zellulären Vorgänge durch unterschiedlich dargestellte Partikel oder Fasern gleicher Größe und Geometrie mit einander verglichen werden.

Dieser Beitrag gibt einen kurzen Einblick über verschiedene Zellkulturmodelle. Anhand ausgewählter Gefahrstoffe werden die Methoden der Zytotoxizitätsbestimmung, der Messung Reaktiver Sauerstoff Spezies (ROS-Bestimmung), der Relativen RNA-Expression (RT-PCR) sowie der isothermen Kalorimetrie beispielhaft erläutert und die dazugehörigen Forschungsergebnisse ausgewählter Gefahrstoffe diskutiert.



Thermoanalytische und elektronenmikroskopische Untersuchungen an carbonathaltigem $\text{La}(\text{OH})_3$

E. Haibel, D. Walter*

Gefahrstofflaboratorien Chemie und Physik am Institut für Arbeitsmedizin der Justus-Liebig-Universität, Aulweg 129, D-35392 Giessen

*Dirk.Walter@arbmed.med.uni-giessen.de

Die Dehydratation von reinem Lanthanhydroxid ($\text{La}(\text{OH})_3$) erfolgt in einer zweistufigen thermischen Umwandlung. Dabei wird aus dem hexagonalen $\text{La}(\text{OH})_3$, über das monokline Lanthanoxidhydroxid (LaOOH) das trigonale Lanthanoxid (La_2O_3). Die Rückreaktion findet in einer feuchten Atmosphäre von La_2O_3 zu $\text{La}(\text{OH})_3$ statt [1, 2]. In einer feuchten CO_2 -haltigen Atmosphäre, wie Luft, bildet $\text{La}(\text{OH})_3$ teilweise carbonathaltige Anteile der allgemeinen Zusammensetzung $\text{La}_2(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$.

Mit Hilfe der thermischen Analyse (TG, DSC) und der Elektronenmikroskopie (EFTEM, REM, TEM, EDX) wurden die Carbonatbildung, der Carbonatanteil und der Einfluss der Carbonatanteile auf die thermische Umwandlung in $\text{La}(\text{OH})_3$ näher untersucht.

Um die Carbonatbildung in $\text{La}(\text{OH})_3$ durch CO_2 -Aufnahme näher zu beschreiben wurde $\text{La}(\text{OH})_3$ einer trockenen und einer feuchten CO_2 -Atmosphäre ausgesetzt. Nach einigen Tagen wandelt sich $\text{La}(\text{OH})_3$ in einer feuchten CO_2 -Atmosphäre bei Raumtemperatur vollständig zu Lanthancarbonat ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$) um, während $\text{La}(\text{OH})_3$ in einer trockenen CO_2 -Atmosphäre nur geringe carbonathaltige Anteile bildet (siehe Abbildung 1).

Um die eingebauten Carbonatanteile im $\text{La}(\text{OH})_3$ zu charakterisieren wurden elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Untersuchungen wurden aufgrund der Partikelgröße, -form und des quantitativ geringen Carbonatgehalts erschwert. Dennoch ist es gelungen die Kohlenstoffverteilung nachzuweisen. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass Lanthan und Sauerstoff sich gleichmäßig über die Partikeloberfläche verteilen, wohingegen von Kohlenstoff oberflächliche lokale Anreicherungen zu beobachten sind [3].

Der Einfluss der Carbonatanteile auf die thermische Umwandlung von $\text{La}(\text{OH})_3$ zu La_2O_3 wurde mit Hilfe der thermischen Analyse untersucht. Die Ergebnisse zeigen ein komplexes Reaktionsverhalten des carbonathaltigen Lanthanhydroxids im Vergleich zum carbonatfreien $\text{La}(\text{OH})_3$. Die Entwässerungsreaktion erfolgt in zwei sich überlagernden Prozessen aus jeweils mehrstufigen Abgaben von H_2O und CO_2 bis hin zur Bildung des Endproduktes La_2O_3 bei Temperaturen oberhalb von 700°C [4, 5].

[1] D. Walter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2165.

[2] A. Neumann, D. Walter, *Thermochim. Acta.* **2006**, 445, 200-204.

[3] E. Haibel, T. Prangenberg, D. Walter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 2380.

[4] E. Füglein, D. Walter, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, 110, 199-202.

[5] E. Haibel, D. Walter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1601.

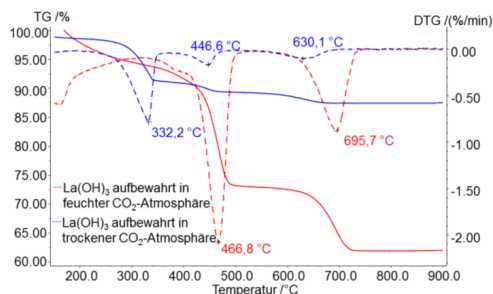


Abbildung 1 TG- und DTG-Kurven von $\text{La}(\text{OH})_3$ nach mehrtägiger Aufbewahrung in trockener (blau) und feuchter (rot) CO_2 -Atmosphäre



DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY AS A POWERFUL TOOL FOR THE INVESTIGATION OF SOLID-SOLID PHASE TRANSFORMATIONS IN ALUMINIUM ALLOYS

Benjamin Milkereit^{1,2*}, Olaf Keßler^{1,2}, Christoph Schick^{1,3}

¹Competence Centre CALOR, University of Rostock

²Chair of Materials Science, University of Rostock

³Polymer Physics Group, University of Rostock

*benjamin.milkereit@uni-rostock.de

During the recent years, we developed advanced techniques to analyse solid-solid phase transformation by Differential Scanning Calorimetry (DSC) in a very wide dynamic range. Our lab today covers the entire heating and cooling rate range of technical but also physical interest - up to eight orders of magnitude for inorganic materials (0.0001 K/s – 10,000 K/s).

This talk will introduce these techniques using reactions in aluminium alloys as examples. DSC allows to quantify characteristic temperatures and times and moreover the measured enthalpy change gives a direct link to the kinetics and thermodynamics of the phase transformations. Modelling the enthalpy change enables to determine solute content, possible supersaturation- and also precipitation-amount. Applying these methods, it is possible to record continuous time temperature transformation diagrams for various materials during heating, isothermal annealing and even during continuous cooling, making DSC to a very powerful tool for the investigation of solid-solid phase transformations.



VAPOR PRESSURE OF IONIC LIQUIDS AT LOW TEMPERATURES FROM FAST SCANNING AND AC-CHIP-CALORIMETRY

Christoph Schick,¹ Mathias Ahrenberg,¹ Vladimir N. Emel'yanenko,² Marcel Brinkmann,¹ and Sergey P. Verevkin²

¹ University of Rostock, Institute of Physics, 18051 Rostock, Germany

² University of Rostock, Institute of Chemistry, 18051 Rostock, Germany

The very low vapor pressure of ionic liquids is challenging to measure. At elevated temperatures the liquids might start to decompose, at relatively low temperatures the vapor pressure becomes extremely low to be measured by conventional methods. We developed a highly sensitive method for mass loss determination at temperatures starting from 350 K up to 800 K. The technique is based on fast scanning ($10\,000\text{ K s}^{-1}$) and an alternating current (AC) calorimeter equipped with a chip sensor, that consists of a free-standing SiN_x -membrane (thickness $< 1\text{ }\mu\text{m}$) and a measuring area with lateral dimensions of the order of 1 mm. A small droplet (diameter ca. $300\text{ }\mu\text{m}$) of an ionic liquid is vaporized isothermally from the chip sensor in a vacuum-chamber. The surface-to-volume-ratio of such a droplet is large and the relative mass loss due to evaporation is therefore easy to be monitored by the changing heat capacity (J K^{-1}) of the remaining liquid. The vapor pressure is determined from the measured mass loss rates using the Langmuir equation. The method was successfully tested with determination of vapor pressures and the vaporization enthalpy of the archetypical ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$). The created in this way data set in the extremely broad temperature range 358 K to 780 K has allowed estimation of the boiling temperature of $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$. The value (1120 ± 50) K should be considered as the first reliable boiling point of this ionic liquid obtained from experimental vapor pressures measured in the most possible close proximity to the normal boiling temperature.

References:

Ahrenberg, M., M. Brinckmann, J. W. P. Schmelzer, M. Beck, C. Schmidt, O. H. Keßler, U. Kragl, S. P. Verevkin and C. Schick (2014). "Determination of volatility of ionic liquids at the nanoscale by means of ultra-fast scanning calorimetry." Physical Chemistry Chemical Physics **16**(7): 2971-2980.

Neise, C., C. Rautenberg, U. Bentrup, M. Beck, M. Ahrenberg, C. Schick, O. Keßler and U. Kragl (2016). "Stability studies of ionic liquid $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ under short-term thermal exposure." RSC Advances.

Ahrenberg, M., M. Beck, C. Neise, O. Keßler, U. Kragl, S. P. Verevkin, C. Schick (2016). "Vapor Pressure of Ionic Liquids at Low Temperatures from AC-chip-calorimetry." Physical Chemistry Chemical Physics, submitted.

Crystal nucleation of poly(L-lactic acid)

R. Androsch^{1*}, C. Schick²

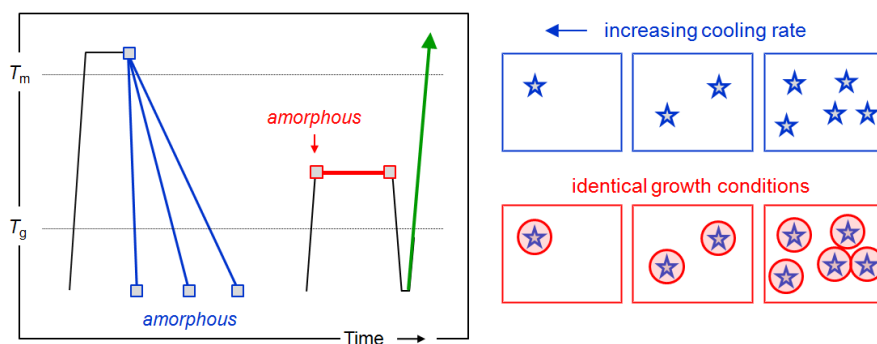
¹ Center of Engineering Sciences, Martin Luther University Halle-Wittenberg

² Institute of Physics, University of Rostock

rene.androsch@iw.uni-halle.de

Poly(L-lactic acid) (PLLA) and its random copolymers with small amount of D-isomer co-units were analyzed regarding the non-isothermal and isothermal crystallization and nucleation behaviors. It was confirmed that the gross crystallization rate and crystal growth rate decrease with increasing D-isomer content in the chains. In extension to earlier work, the isothermal analysis of the crystallization rate was completed by determination of critical cooling rates to suppress ordering of the melt. While in case of the PLLA homopolymer the melt needs to be cooled faster than 0.5 K/s in order to suppress crystallization, the critical cooling rate is lowered by about one order of magnitude to 0.05 K/s in case of a copolymer with 4 % D-isomer co-units. However, even if the melt is cooled faster than the critical cooling rate to suppress crystallization, nuclei formation still occurs in a specific cooling-rate range depending on the D-isomer content, ceasing only on cooling about two orders of magnitude faster than the critical cooling rate to suppress crystallization. The observation of slower nuclei formation at non-isothermal conditions in PLLA containing D-isomer co-units is confirmed by isothermal nucleation experiments.

Non-isothermal and isothermal analyses of the kinetics of crystal nucleation were performed using fast scanning chip calorimetry and polarized light optical microscopy, employing Tammann's two-stage nuclei development method. This method implies formation of homogenous crystal nuclei at high supercooling of the melt, followed by their growth at higher temperature, being then detectable for example by microscopy or calorimetry. A typical temperature-time profile for analysis of non-isothermal nucleation is shown in the left part of the below Figure. With the sketches at the right-hand side it is indicated that with increasing rate of cooling the number of nuclei decreases (blue stars). Subsequent crystallization (growth of nuclei to crystals, red circles) at elevated temperature for a pre-defined time (identical growth conditions) allows determination of the nuclei number by analysis of the crystallinity, e.g. by measurement of the enthalpy of melting (green segment in the temperature-time profile).





Einfluss der kristallinen Alpha-Relaxation auf Kristallisation und Schmelzen teilkristalliner Polymere

Thomas Thurn-Albrecht^{1*}, Martha Schulz¹, Anne Seidlitz¹, Jens Balko¹

¹*Institut für Physik, Fachgruppe Experimentelle Polymerphysik, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg*

*thomas.thurn-albrecht@physik.uni-halle.de

Ein grundlegendes Problem bei der Untersuchung von Phasenübergängen mit Hilfe der konventionellen DSC liegt darin, dass beim Vorliegen von Nichtgleichgewichtszuständen aufgrund der geringen Heizraten eine Reorganisation der zu untersuchenden Struktur während des Aufheizvorgangs im DSC stattfinden kann. Ein wohlbekanntes Beispiel hierfür ist das Schmelzen kristalliner Polymere. Polymere kristallisieren generell in einem teilkristallinen Nichtgleichgewichtszustand, der beim Heizen eine Abfolge zunehmend stabilerer Zustände durchlaufen kann, bevor das endgültige Schmelzen einsetzt.

Die schnelle Kalorimetrie erlaubt es nun einerseits diese Reorganisation während des Aufheizens zu unterdrücken, andererseits auch gerade den Reorganisationsprozess selbst zu untersuchen. Wir nutzen hier diese Möglichkeiten, um Reorganisation und Schmelzen in zwei teilkristallinen Polymeren, Polyethylenoxid (PEO) und Polycaprolacton (PCL), zu untersuchen. Die beiden Polymere unterscheiden sich hinsichtlich ihrer molekularen Dynamik in der kristallinen Phase, der sogenannten α_c -Relaxation. Unterschiede in der molekularen Beweglichkeit lassen sich mit Hilfe der NMR nachweisen, die teilkristalline Morphologie kann mit der Röntgenkleinwinkelstreuung charakterisiert werden. Aufbauend auf dieser Grundlage zeigen Untersuchungen mit der schnellen Kalorimetrie Unterschiede im Schmelzverhalten auf, die sich konsistent mit aus den Strukturuntersuchungen abgeleiteten Kristallisationsmodellen erklären lassen.

Im Einzelnen zeigt sich, dass sich bei der Kristallisation von PCL, in dem keine α_c -Relaxation existiert, marginal stabile Kristallite bilden, die sich während des Aufheizens laufend reorganisieren. Im Grenzfall sehr hoher Heizraten lässt sich dieser Prozess unterdrücken. PEO dagegen bildet über einen weiten Temperaturbereich deutlich stabilere Strukturen, da sich wegen der höheren molekularen Beweglichkeit die Kristallite bereits während der Kristallisation reorganisieren und stabilisieren. Dementsprechend schmilzt die entstehende teilkristalline Struktur erst bei deutlich höheren Temperaturen auf.



Crystallization kinetic of synthetic rubbers

Dr. Christoph Gögelein*

*ARLANXEO Deutschland GmbH, Kaiser-Wilhelm-Allee 40, 51369 Leverkusen,
Germany*

* christoph.goegelein@arlanxeo.com

Synthetic rubbers such as ethylene vinyl acetate (EVM), ethylene propylene diene rubber (EPDM), and hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) are used in technical applications, e.g., cable isolations, seals, hoses, and timing belts, respectively. Typical for these rubbers is that they exhibit a fully saturated main chain with randomly distributed ethylene units. At sufficiently low temperatures, these ethylene units can form crystals. As a consequence, the material stiffens and the mechanical properties of the technical rubber good are altered in an undesired manner; e.g., loss of low temperature flexibility and increased brittleness. To design optimal low temperature rubber composites, in-depth knowledge of both the crystallinity and the crystallization kinetic is required. Whereas the crystallinity of rubber nanocomposites is routinely characterized by differential scanning calorimeters (DSC) since the early sixties of the last century, the investigation of the fast crystallization kinetics of ethylene-containing co- and terpolymers has just recently been made possible by the development of chip-based DSC instruments. We used such a device to characterize the isothermal and non-isothermal crystallization behavior of EVM, EPDM, and HNBR. In particular, we studied the effect of the ethylene content on the crystallization rate. In this talk, I will summarize our results giving reference to technical applications.



Thermal characterization of the as-received polymer sample using fast scanning calorimetry

E. Hempel*, J.E.K. Schawe

Mettler-Toledo GmbH, Sonnenbergstrasse 74, CH-8603 Schwerzenbach, Switzerland

*elke.hempel@mt.com

An experimental approach to analyze the melting behavior of externally crystallized polymeric material is introduced. Because of the large reorganization effects at the low heating rates in conventional DSC fast scanning calorimetry (FSC) is used with a heating rate of 1000 K/s. Isotactic polypropylene (iPP) samples crystallized differently are analyzed in the first test. Because of the undefined heat contact during the first heating run, oil was used as a contact medium. Due to the experimental uncertainty of single measurements, multiple measurements were performed for a range of sample size. The melting temperature of the initial material was determined from this analysis, which was also used to validate a simple procedure for the preparation of polymer films crystallizing at a pre-selected cooling rate [1].

[1] J.E.K. Schawe, *Thermochimica Acta* **635** (2016) 34–38.



Plaste und Elaste aus Schkopau - Entwicklung fernab der Konzernzentralen

Dr. Christoph Mühlhaus*

Sprecher des Clusters Chemie / Kunststoffe Mitteldeutschland

** cluster-chemie-kunststoffe@online.de*

Mitteldeutschland wurde mit der Industrialisierung frühzeitig eine Chemieregion auf Basis der Rohstoffvorkommen von Braunkohle und Salz. Autarkiebestrebungen des kaiserlichen Deutschlands und später der Nationalsozialisten und dann der Kommunisten hatten eine Konzentration großindustrieller Chemieanlagen im mitteldeutschen Chemiedreieck zur Folge. Diese Entwicklung erfolgte fernab der Konzernzentralen, die nach wie vor ihre Entwicklungszentren an der Rheinschiene hatten. Plaste und Elaste aus Schkopau wurde ein Begriff für diese eigenständige Entwicklung. Aus dem wirtschaftlichen Zusammenbruch 1989/90 ergaben sich infolge der Privatisierung modernste Produktionsstätten und eine hervorragende ertüchtigte Infrastruktur. Was nicht gelang war der Erhalt der Industrieforschung. Mit dem Fraunhofer Pilotanlagenzentrum für Polymersynthese und Polymerverarbeitung wurde ein ganz neuer Weg beschritten, die fachliche Kompetenz zu sichern und eigenständige Entwicklungen von Plasten und Elasten aus Schkopau in der Chemieregion zu halten.



DynThermnano - the new smart high pressure TG

Dr. Cornelia Will¹*, Dr. Frieder Dreisbach¹, Dr. Hans-Wilhelm Lösch¹

¹Rubotherm GmbH

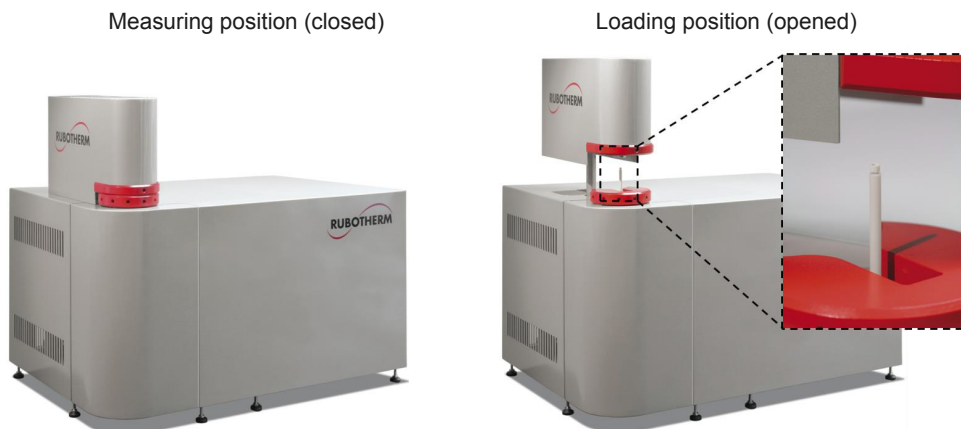
*cornelia.will@rubotherm.de

An internationally patented Nano Magnetic Suspension Balance (Nano MSB) technology is applied by the new Rubotherm TGA, the DynTHERMnano for top pan and underfloor thermogravimetry. This economic high pressure TGA owns the big advantage of weighing through walls in closed vessels, where all sensitive parts are located outside of the weighing housing. Due to this measurements from ultrahigh vacuum up to high pressure in rather all kind of media are possible.

It has a resolution of 0.1 µg and an electrical weighing and taring range of 1000 mg. Heating and cooling rates of 200 K/min up to a temperature of 1100 °C from UHV to 8 MPa in dynamic and static atmospheres can be performed. DynTHERMnano combines a small high pressure cell containing measuring fluid, an operational capability using corrosive or toxic gases and gas mixtures with a very high robustness and reliability. The outstanding accuracy in mass, temperature and pressure recording in combination with an extremely small measuring cell leads to excellent experimental results with lowest consumption of sample, measuring gases and time.

The working principle, setup and unique features of the high pressure TGA instrument with novel nano-magnetic suspension balance will be described in detail during the presentation. With this new instrument outstanding accuracy and reproducibility can be achieved, especially for TGA measurements under high pressures.

DynTHERMnano instrument with electrical lifting device for easy sample loading:





Reactivity of t-butyl hydroperoxide and t-butyl peroxide towards reactor materials measured by a microcalorimetric method at 30 °C.

**Dr. Thomas Willms^{*1}, Dr. Holger Kryk¹, Dr. Jana Oertel², Xiang Lu¹,
Prof. Dr. Uwe Hampel¹**

¹ Helmholtz-Zentrum Dresden - Rossendorf, Institute of Fluid Dynamics, Bautzner Landstraße 400, 01328 Dresden, Germany

² Helmholtz-Zentrum Dresden - Rossendorf, Institute of Resource Ecology, Bautzner Landstraße 400, 01328 Dresden, Germany

*Email-Address of the presenting author: t.willms@hzdr.de

Abstract:

To investigate the oxidation of isobutane to t-butyl hydroperoxide (TBHP) for the first time as a two-phase process in a micro reactor in a broad range of flow rates (isobutane flow rate: 15 to 188 $\mu\text{l/min}$, oxygen: 0.1 to 1.5 ml/min), temperatures (75 to 150 °C) and pressures (25 to 100 bar), a study has been performed to select the most appropriate construction materials for the experimental facility, especially for the microreactor but also for fittings, sealings, sensors, pumps, tubes, the sampling unit etc. TBHP, as most hydroperoxides, is quite reactive and reacts with most metals, polymers, acids and bases. Therefore, the most suitable materials had to be determined to minimize losses of TBHP in the initiator pump and in the reaction mixture of the sample at ambient temperature. As TBHP decomposes very slowly under such conditions, a microcalorimetric method (TAM) has been used to measure the heat production of TBHP in contact with selected materials at 30 °C. Among those materials various metals e.g. copper, gold, silver, zinc, aluminum, titanium, tantalum, normal steel, hastelloy C276, hastelloy C-2000, V4A steel as well as semiconductors like silicon and silicon carbide have been tested. Furthermore, several polymers like nitrile butyl rubber, PEEK, silicone, Chemraz[®] and PTFE have been studied. Moreover, the role of metals and metal ions as catalysts for the decomposition of TBHP and DTBP is discussed. The experiments showed that silver and copper are the most reactive metals of the investigated substances and silicon the most suitable coating material for the reactor. The most stable polymers were found to be PEEK, Tedlar, Chemraz[®] and PTFE.



Thermische Eigenschaften vernetzender Blends auf Basis von Ethylen-Vinylacetat- und Ethylen-Okten-Copolymeren

Christian Ehrich^{1*}, Farzad Ramezani², Stefan Schulze¹

¹*Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen IMWS*

²*Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg*

**Christian.Ehrich@imws.fraunhofer.de*

Bei der Herstellung von Solarmodulen werden die bruchanfälligen Solarzellen mittels einer Polymerfolie eingekapselt und fixiert. Dabei kommt in den meisten Fällen eine peroxidisch vernetzende Ethylen-Vinyl-Acetat (EVA) Folie zum Einsatz. Die Vernetzung und die daraus resultierende erhöhte Steifigkeit sowie verringerte Kriechnachgiebigkeit der polymeren Schicht, bietet auch vorteilhafte Eigenschaften bei der Verwendung von Solarmodulen als Verbundglaselementen in der Gebäudeintegration von Photovoltaik. Verbundglaselemente welche EVA als Zwischenschicht der einzelnen Glasscheiben nutzen sind bereits seit geraumer Zeit zertifiziert und am Markt erhältlich. Seit einigen Jahren ist unter dem Namen „PID-Effekt“ jedoch ein Degradationseffekt bekannt, welcher zu einem rapiden Leistungsverlust im Solarmodul führt und unter anderem durch EVA begünstigt wird. Alternative Verkapselungsmaterialien auf Basis von Polyolefinen führen zu einer deutlich reduzierten Anfälligkeit des Solarmoduls gegen den PID-Effekt. Die dabei eingesetzten Polyolefine, wie bspw. Ethylen-Okten, besitzen jedoch eine geringe Steifigkeit und hohe Kriechneigung, die sie für einen Einsatz in Verbundglassolarmodulen der Gebäudeintegration ungeeignet machen. Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, die vorteilhaften Eigenschaften der beiden beschriebenen Materialklassen für den Einsatz als Verkapselungsmaterial in Verbundglasmodulen nutzbar zu machen. Dafür wurden Blends aus EVA und Ethylen-Okten-Copolymer hergestellt und mit peroxidischem Vernetzer ausgestattet. Die Vernetzungsreaktion wurde mithilfe dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) charakterisiert und die resultierenden Eigenschaften mittels dynamisch mechanischer Analyse (DMA) und im Zugversuch charakterisiert. Die Ergebnisse spiegeln den Einfluss unterschiedlich hoher EVA-Gehalte auf die Intensität der Vernetzungsreaktion und die resultierenden mechanischen Eigenschaften wieder.



Crystal nucleation of poly(L-lactic acid)

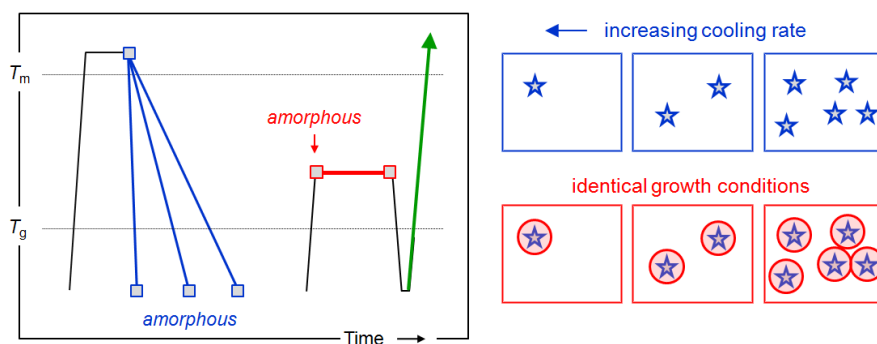
R. Androsch^{1*}, C. Schick²

¹ Center of Engineering Sciences, Martin Luther University Halle-Wittenberg

² Institute of Physics, University of Rostock
rene.androsch@iw.uni-halle.de

Poly(L-lactic acid) (PLLA) and its random copolymers with small amount of D-isomer co-units were analyzed regarding the non-isothermal and isothermal crystallization and nucleation behaviors. It was confirmed that the gross crystallization rate and crystal growth rate decrease with increasing D-isomer content in the chains. In extension to earlier work, the isothermal analysis of the crystallization rate was completed by determination of critical cooling rates to suppress ordering of the melt. While in case of the PLLA homopolymer the melt needs to be cooled faster than 0.5 K/s in order to suppress crystallization, the critical cooling rate is lowered by about one order of magnitude to 0.05 K/s in case of a copolymer with 4 % D-isomer co-units. However, even if the melt is cooled faster than the critical cooling rate to suppress crystallization, nuclei formation still occurs in a specific cooling-rate range depending on the D-isomer content, ceasing only on cooling about two orders of magnitude faster than the critical cooling rate to suppress crystallization. The observation of slower nuclei formation at non-isothermal conditions in PLLA containing D-isomer co-units is confirmed by isothermal nucleation experiments.

Non-isothermal and isothermal analyses of the kinetics of crystal nucleation were performed using fast scanning chip calorimetry and polarized light optical microscopy, employing Tammann's two-stage nuclei development method. This method implies formation of homogenous crystal nuclei at high supercooling of the melt, followed by their growth at higher temperature, being then detectable for example by microscopy or calorimetry. A typical temperature-time profile for analysis of non-isothermal nucleation is shown in the left part of the below Figure. With the sketches at the right-hand side it is indicated that with increasing rate of cooling the number of nuclei decreases (blue stars). Subsequent crystallization (growth of nuclei to crystals, red circles) at elevated temperature for a pre-defined time (identical growth conditions) allows determination of the nuclei number by analysis of the crystallinity, e.g. by measurement of the enthalpy of melting (green segment in the temperature-time profile).





Pharmaceutical nanocrystals confined in porous host systems – Interfacial effects and amorphous interphases

N. Sonnenberger^{1*}, N. Anders², Y. Golitsyn³, M. Steinhart⁴, D. Enke², K. Saalwächter³,
M. Beiner^{1,5}

¹ Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie, D-06099 Halle (Saale)

² Universität Leipzig, Institut für Technische Chemie, Lineestr. 3, D-04103 Leipzig

³ Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie, D-06099 Halle (Saale)

⁴ Universität Osnabrück, Institut für Chemie neuer Materialien, D-49076 Osnabrück

⁵ Fraunhofer IMWS, Walter-Hülse-Str. 1, D-06120 Halle (Saale)

*Email: nicole.sonnenberger@chemie.uni-halle.de

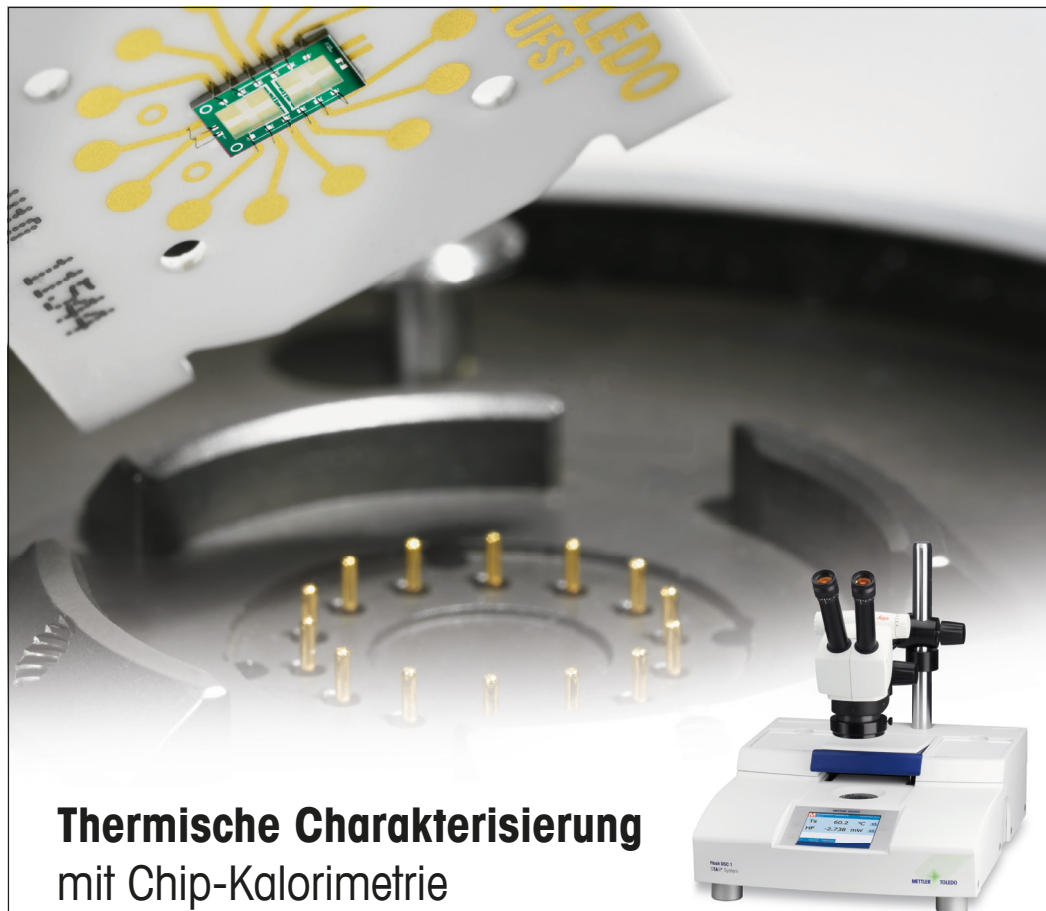
An important requirement in case of pharmaceuticals is to control and stabilize their polymorphic state determining application-relevant properties like solubility or bioavailability. In recent years, it has been demonstrated that confinement in nanopores can be an efficient route towards crystal engineering.[1] Polymorphs which are inaccessible or metastable in bulk systems can be grown and investigated in nanoporous host systems like controlled porous glass (CPG), self-assembled polymers or self-ordered nanoporous alumina with typical pore diameters in the range 5–100 nm. The results have been rationalized by thermodynamic equilibrium models [2] as well as models based on changes in nucleation behaviour and crystal growth. However, the understanding of the physical reasons for changes in the polymorphic state in nanopores is still incomplete. Changes of the surface energy seem to be of particular interest considering thermodynamic equilibrium concepts. In this context it is very important to know whether the nanocrystals are in direct contact with the pore wall or separated by an amorphous interphase from the pore wall. Both situations have been considered in the literature. The main aim of the study presented here was to clarify the situation at the surface of nanocrystals confined in a nanoporous host system by a combination of calorimetric methods and solid-state NMR techniques. The crystallization behaviour of the pharmaceutical model drug acetaminophen (ACE) is investigated in CPG nanopores with hydroxyl-terminated silica at the pore walls. DSC and NMR results prove the existence of an amorphous acetaminophen nanolayer between acetaminophen nanocrystals (form I and form III) and pore walls in controlled porous glasses.[3] This nanolayer controls the surface energy of the nanocrystal. This finding is highly relevant for approaches towards crystal engineering in nanopores and indicates similarities to the situation during the early stages of crystallization in polymorphic bulk samples.

[1] M. Beiner, G.T. Rengarajan, S. Pankaj, D. Enke, M. Steinhart, *Nano Letters* **7** (2007) 1381-1385.

[2] G.T. Rengarajan, D. Enke, M. Steinhart, M. Beiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 21367-21374.

[3] N. Sonnenberger, N. Anders, Y. Golitsyn, M. Steinhart, D. Enke, K. Saalwächter, M. Beiner, *Chemical Communications* **52** (2016) 4466-4469.





Thermische Charakterisierung mit Chip-Kalorimetrie

Nutzen Sie die Messergebnisse der Flash DSC 1 in der Entwicklung moderner Materialien

- Sehr hohe Heiz- und Kühlraten (2.400.000 K/min bis –400.000 K/min)
- Detaillierte Analyse der Strukturbildungsprozesse in Materialien
- Direkte Messung von schnellen Kristallisationsprozessen
- Bestimmung der Reaktionskinetik von schnellen Reaktionen
- Ermittlung von relevanten Daten für Simulationsrechnungen

Mettler-Toledo GmbH | T +49 (0)641 507 444 | E MTVerkaufD@mt.com

► www.mt.com/TA-FlashDSC

METTLER TOLEDO



Posterbeiträge



Aktuelle Normungsaktivitäten des DIN im Bereich Thermische Analyse

Stefan M. Sarge

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, 38116 Braunschweig

Der Arbeitsausschuss NA 062-08-14 AA "Thermische Analyse" befasst sich mit der grundlegenden Normungsarbeit auf dem Gebiet der Thermischen Analyse (TA). Das Aufgabengebiet umfasst vornehmlich die Beschreibung der Begriffe und Grundlagen der Differenzthermoanalyse (DTA), der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DSC) und der Thermogravimetrie (TG) sowie die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen und Umwandlungswärmen und die Bestimmung der thermischen Längenänderung (Dilatometrie) fester Körper. Weitere Verfahren der Thermischen Analyse werden ebenfalls behandelt.

Aktuell in Überarbeitung befinden sich (*in kursiv: verantw. Experte*):

- DIN 51004:1994-06, Thermische Analyse (TA) – Bestimmung der Schmelztemperaturen kristalliner Stoffe mit der Differenzthermoanalyse (DTA): *S. Sarge, PTB*
- DIN 51005:2005-08, Thermische Analyse (TA) – Begriffe: *S. Sarge, PTB*
- DIN 51006:2005-07, Thermische Analyse (TA) – Thermogravimetrie (TG) – Grundlagen: *D. Walter, Justus-Liebig-Universität*
- DIN 51007:1994-06, Thermische Analyse (TA) – Differenzthermoanalyse (DTA) – Grundlagen: *K. Könnicke, Mettler-Toledo GmbH*
- DIN 51045-1:2005-08, Bestimmung der thermischen Längenänderung fester Körper – Teil 1: Grundlagen: *G. Kaiser, Netzsch Gerätebau GmbH*

Aufgrund ihres Alters erfordern einige Normen eine grundlegende Überarbeitung; die nächste Sitzung findet am 02.11.2016 in Berlin statt.

Als Besonderheit ist zu erwähnen, daß die Begriffsnorm (DIN 51005) zweisprachig und international aufgebaut werden soll. Neben den Begriffen in deutscher Sprache sollen auch ihre Übersetzungen ins Englische sowie die jeweils entsprechenden Begriffe von IUPAC [1] und ASTM (ASTM international E473 – 14, Standard Terminology Relating to Thermal Analysis and Rheology) aufgeführt werden. Wesentliche Unterschiede werden in Kommentaren erläutert:

DIN 51005:2015	DIN 51005:2015 English Translation	IUPAC / ICTAC (2014)	ASTM E473-14
2.1 Thermische Analyse TA Messung und Analyse* der Änderung einer Probeneigenschaft, wobei diese Änderung mit einer aufgezwungenen Temperaturänderung* verknüpft ist. Anmerkung: Eine Vielzahl von physikalischen und chemischen Messungen wird in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt. Es ist nicht beabsichtigt, diese klassischen Verfahren der Thermischen Analyse unterzuordnen.	2.1 Thermal analysis TA Thermal analysis means the measurement and analysis* of a change in a sample property which is related to an imposed temperature alteration. Comment: A multitude of physical and chemical measurements is performed as a function of temperature. It is not intended to subsume this classical methods under thermal analysis.	Thermal analysis (TA) is the study of the relationship between a sample property and its temperature as the sample is heated or cooled in a controlled manner.	thermal analysis (TA), n A group of techniques in which a physical property of a substance is measured as a function of temperature or time while the substance is subjected to a controlled-temperature program.

[1] Trevor Lever, Peter Haines, Jean Rouquerol, Edward L. Charsley, Paul Van Eckerens, Donald J. Burlett, "ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014)", *Pure Appl. Chem.* **86** (2014) 545-553.



Thermodynamic analysis of crystal growth of zinc oxide

R. Heinemann^{1*}, P. Schmidt¹

¹ BTU Cottbus – Senftenberg, Großenhainer Str. 57, 01968 Senftenberg, Germany

*E-Mail: robert.heinemann@b-tu.de

Chemical vapor transport (CVT^[1]) is a suitable method for production of single-crystals of high purity. In order to find proper strategies for CVT various tools of thermodynamic calculations and analysis of solid-gas equilibria are available. Those applications are demonstrated for vapor transport of zinc oxide under addition of phosphorous and water.

The reduction of ZnO and H₂O by P₄(g) likewise a thermite reaction can be predicted by electromotive series of oxides^[2] and proofed by application of High-temperature Gas-balance (HTGB^[3]). Composition of condensed phases within the system Zn/P/O during vapor transport is shown by calculation and experimental results. Transport modeling using TRAGMIN^[4] give access to the existing solid-gas equilibria and relevant transport conditions. Thus, CVT of ZnO via H₂(g) under addition of H₂O and P is found and growth of ZnO single-crystals up to 1,8 mm in size can be achieved (Figure 1).

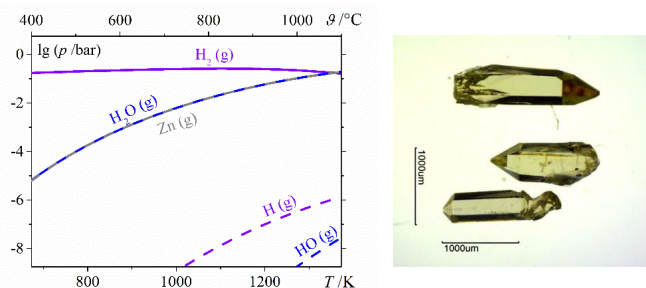


Figure 1: left: calculated solid-gas-equilibria for Zn/P/O/H, right: ZnO single-crystals grown by CVT

- [1] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemical Vapor Transport Reactions*, De Gruyter, Berlin (2012), ISBN 978-3-11-025465-5.
- [2] P. Schmidt, Habilitation TU Dresden (2007), <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:14-ds-1200397971615-40549>
- [2] P. Schmidt, M. Schöneich, M. Bawohl, T. Nilges, R. Weihrich, *J. Thermal Anal. Calorim* **110** (2012), 1511.
- [3] G. Krabbes, W. Bieger, K.-H. Sommer, T. Söhnle, U. Steiner *GMIN Version 5.0b, package TRAGMIN for calculations of thermodynamic equilibrium*, Dresden (2008)



Reorganization and Recrystallization in Crystal-Mobile and Crystal-Fixed Semicrystalline Polymers Studied by Fast Scanning Calorimetry

Martha Schulz^{1*}, Anne Seidlitz¹, Jens Balko¹, Thomas Thurn-Albrecht¹

¹ *Institute of Physics, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Germany*

*martha.schulz@physik.uni-halle.de

It is well known that semi-crystalline polymers can undergo processes of reorganization and recrystallization during a heating scan in a DSC measurement. As a result, several melting peaks are observed or the melting peak shifts depending on the applied heating rate. We investigated these processes by fast scanning calorimetry with a Flash-DSC for so called crystal-mobile and crystal-fixed polymers in comparison. With NMR it is possible to distinguish these two classes of semi-crystalline polymers, depending on the presence or absence of an α_c -relaxation. In a polymer with α_c -relaxation the chains are mobile in the crystalline fraction of the material and the crystallinity is typically much higher than in crystal-fixed polymers. As model samples we chose Polyethylenoxide (PEO) as a crystal-mobile polymer, and Polycaprolactone (PCL) as a crystal-fixed polymer.

Typical experiments consist of heating scans after isothermal crystallization with a broad range of different heating rates (up to 5000K/s) which in the limit of large heating rates allow a suppression of reorganization processes. At such high heating rates additional experimental effects like thermal lag and superheating become important and need to be taken into account for the analysis. Our results show that crystallization of PCL leads to the formation of marginally stable crystallites which constantly reorganize during heating, while in PEO due to the presence of the α_c -relaxation, much more stable lamellar crystals form, which melt only at much higher temperatures. Crystallization at low temperatures on the other hand seems to suppress the α_c -induced stabilization also in PEO. The calorimetric results are supported by SAXS-measurements following the structural changes during slow heating.



Crystal growth of ternary phases with homogeneity range: Modeling and experiments

Martin Wels^{*1}, Peer Schmidt¹

¹ BTU Cottbus-Senftenberg, 01958 Senftenberg, Germany

* martin.wels@b-tu.de

Synthesizing crystals of ternary solid solutions M_2Q_3 ($M=Bi$, $Q=Se$, Te) with definite composition requires advanced knowledge on the phase relations in the system. By chemical vapor transport ^[1] the request of homogeneous crystallization can be fulfilled. The experimental scope gets supported by modeling. A phase diagram of the pseudobinary system generated with FactSage ^[2] (Fig. 1.1) provides the thermodynamic parameters of the miscibility gap respectively the solid solution. Additionally, these parameters are used to optimize the processes while chemical vapor transport with iodine ^[3]. The optimum transport conditions of $\vartheta_{source} = 500\text{ °C}$ and $\vartheta_{sink} = 450\text{ °C}$ has been applied as for the synthesis of the binary compounds ^[4]. Both by modeling and experiments the congruent transport can be demonstrated, Fig. 1.2.

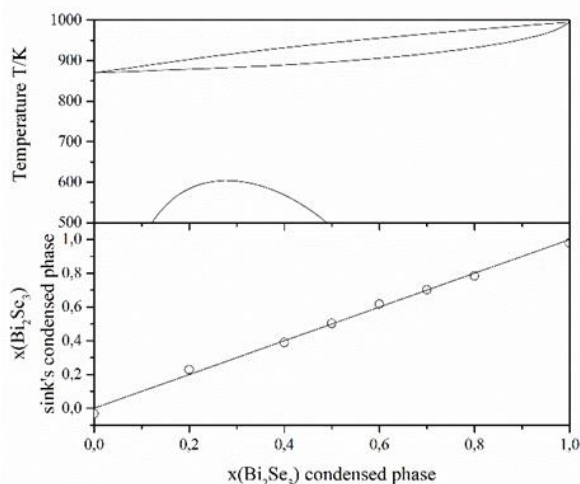


Figure 1: 1 phase diagram of $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$
2 Calculated composition of sink's condensed phases compared source's condensed phases of Bi_2Q_3

[1] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemical Vapor Transport Reactions* (2012), De Gruyter, Berlin, ISBN 978-3-11-025465-5.

[2] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, C. Robelin and S. Petersen, *FactSage Thermochemical Software and Databases - Recent Developments*, Calphad, vol. **33** (2009) 295-31.

[3] G. Krabbes, W. Bieger, K.-H. Sommer, T. Söhnle, U. Steiner, *GMIN Version 5.0b, package TRAGMIN for calculation of thermodynamic equilibrium* (2008)

[4] M. Schöneich, M. Schmidt, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **636** (2010) 1810-1816.



Isotherme Kalorimetrie an oxidischen Lanthanverbindungen in feuchter CO₂-Atmosphäre

D. Walter und E. Haibel

Gefahrstofflaboratorien Chemie und Physik am Institut für Arbeitsmedizin der Justus-Liebig-Universität, Aulweg 129, D-35392 Gießen

Dirk.Walter@arbmed.med.uni-giessen.de

Lanthanoxid (La₂O₃) kann als Katalysatormaterial für eine Vielzahl von Reaktionen eingesetzt werden [1]. Die Darstellung von La₂O₃ erfolgt meist aus Lanthanhydroxid (La(OH)₃) in einer zweistufigen thermischen Umwandlung über das Lanthanoxidhydroxid (LaOOH) [2, 3]. Mit Wasser bildet La₂O₃ wiederum das Ausgangsprodukt La(OH)₃. In feuchter, CO₂-haltiger Atmosphäre, wie Luft, entstehen unerwünschte carbonathaltige Anteile, die einen Einfluss auf die katalytische Aktivität haben können [4]. Um den zeitlichen Verlauf der Carbonatbildung an verschiedenen oxidischen Lanthanverbindungen (La₂O₃, LaOOH und La(OH)₃) näher zu beschreiben wurden isotherme kalorimetrische Untersuchungen in feuchter CO₂-Atmosphäre durchgeführt.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Carbonatbildung bei La(OH)₃, La₂O₃ als auch LaOOH exotherm verläuft (Abbildung 1). Messungen von La(OH)₃ in feuchter CO₂-Atmosphäre zeigen nach ~3 h (*T* = 40 °C) ein Heatflow-Maximum. Die CO₂ Aufnahme ist nach 20 h beendet.

In feuchter CO₂-Atmosphäre weist die Messung von La₂O₃ im Vergleich zum La(OH)₃ bereits nach ~2 h (*T* = 40 °C) ein Maximum mit einer deutlich höheren Wärmemenge auf. Grund dafür sind zwei sich überlagernde exotherme Prozesse: zum einen bildet La₂O₃ mit Wasser in einer exothermen Reaktion La(OH)₃, zum anderen erfolgt ein CO₂-Einbau. Die Umwandlung ist nach 36 h beendet.

In LaOOH erfolgt die Reaktion zu La(OH)₃ und der Einbau von CO₂ so schnell, dass der Reaktionsverlauf unter den gewählten experimentellen Bedingungen (45 min Stabilitätsphase; *T* = 40 °C) nicht vollständig erfasst werden kann. Die Umwandlung ist bereits nach 6 h beendet.

Thermogravimetrische Messungen bestätigen, dass bei 40 °C nach 24 h La(OH)₃ und LaOOH in einer feuchten CO₂-Atmosphäre sich vollständig zu Lanthanarbonat (La₂(CO₃)₃) umwandeln, während La₂O₃ zum carbonathaltigen La(OH)₃ reagiert.

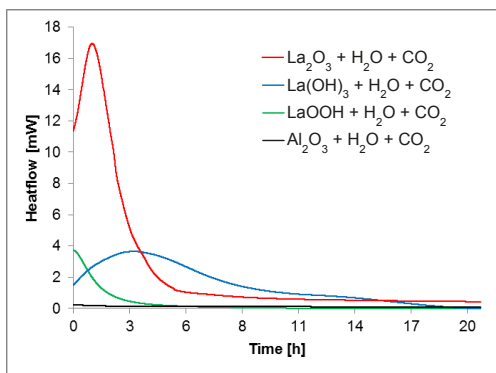


Abbildung 1 Isotherme Kalorimetrie von La₂O₃, La(OH)₃, LaOOH und Al₂O₃ (Referenzprobe) in feuchter CO₂-Atmosphäre; *T* = 40 °C

[1] G. Ertl, H. Knözinger, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.

[2] D. Walter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2165.

[3] A. Neumann, D. Walter, *Thermochim. Acta.* **2006**, 445, 200-204.

[4] E. Füglein, D. Walter, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, 110, 199-202.



A new crystallization process in polypropylene highly filled with calcium carbonate

E. Hempel^{1*}, J.E.K. Schawe¹, P.A. Vermeulen^{1,2}, M. van Drongelen³

¹*Mettler-Toledo GmbH, Sonnenbergstrasse 74, CH-8603 Schwerzenbach, Switzerland*

²*Nanostructured Materials and Interfaces, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands*

³*Department of Mechanical Engineering, Materials Technology Institute, Eindhoven University of Technology, P.O. Box 513, 5600MB Eindhoven, The Netherlands*

*elke.hempel@mt.com

The influence of high amounts of calcium carbonate filler on the crystallization behavior of polypropylene (PP) is investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and fast scanning DSC measurements. The non-isothermal crystallization process at industrially relevant cooling rates of about 100 K/s is significantly influenced by the calcium carbonate filler. Isothermal crystallization measurements indicate a new crystallization process in the temperature range between 45 and 80 °C caused by the filler content. To find an explanation for the origin of this process, we have analyzed the interaction between polymer and filler, the crystalline structure, and the crystallization kinetics. From the experimental results, we conclude that the newly observed crystallization process is governed by an additional nucleation process for the growth of α -phase crystals [1].

[1] J.E.K. Schawe, P.A. Vermeulen, M. van Drongelen, *Colloid and Polymer Science*, **293** (2015) 1607–1614.



Determination of the thermal short time stability of polymers by fast scanning calorimetry

E. Hempel^{1*}, J.E.K. Schawe¹, St. Ziegelmeier²

¹Mettler-Toledo GmbH, Sonnenbergstrasse 74, CH-8603 Schwerzenbach, Switzerland

²Rapid Technologies Center, BMW Group, Knorrstrasse 147, D-80788 Munich, Germany

*elke.hempel@mt.com

Thermogravimetric analysis (TGA) is a standard technique to measure the thermal stability of polymeric materials. This technique is not sensitive for degradation steps which are not related to mass loss. However, such reactions can significantly influence the mechanical behavior of material. In this contribution we introduce the technique of stability estimation by crystallization analysis (SECA) and pseudo TGA which uses differential scanning calorimetry (DSC). SECA measures the influence of decomposition on crystallization kinetics. This technique is very sensitive to decomposition. Using fast scanning calorimetry, SECA determines the short time thermal stability of semi-crystalline polymers. This property is essential for fast polymer processing like selective laser sintering or welding [1].

[1] J.E.K. Schawe, St. Ziegelmeier, *Thermochimica Acta* **623** (2016) 80–85.



Wärmekapazitätsbestimmungen mit einem dynamischen-Hochleistung-Differenzkalorimeter

M. Köhn-Serrano^{1*}, W. Kunze¹

¹TA Instruments, ein Unternehmensbereich der Waters GmbH,
Helfmann-Park 10, 65760, Eschborn

*E-Mail: mkoehn-serrano@tainstruments.com

Die spezifische Wärmekapazität (C_p) ist eine materialspezifische Größe, die sich auf die molekulare Bewegung eines Stoffes bezieht. Sie gibt die Wärmemenge an, die benötigt wird, ein 1 Gramm des Stoffes um 1 K zu erwärmen. Um die spezifische C_p mit der DSC zu bestimmen müssen einige Parameter berücksichtigt werden. Dazu zählen die Heizrate, Masse der Probe, Masse des Tiegels, das Basislinienverhalten, die Gerätebedingte Reproduzierbarkeit der Messung und die Probenpräparation.

Die C_p kann mit Hilfe eines Dynamischen Differenzkalorimeters (DSC) auf drei Wege bestimmt werden:

- 1) Die herkömmliche Methode umfasst 3 Messungen. Erst der leere Tiegel, dann eine Saphirscheibe als Referenz und zum Schluss die Probe. Alle drei Messungen erfolgen im gleichen Tiegel und mit dem identischen Temperaturprogramm.
- 2) Die direkte C_p -Messung ist mit Hilfe der Tzero Technologie möglich. Hierbei werden neben dem konventionellen Wärmestromsignal Unterschiede in thermischen Widerstand, Wärmekapazität und Heizrate zwischen Probensensor und Referenzsensor berücksichtigt.
- 3) Die temperaturmodulierte DSC (MDSC) ermöglicht ebenfalls die direkte Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität und erlaubt als einzige DSC Methode eine quasi-isotherme Bestimmung.

TA Instruments präsentiert eine neue Modellreihe an DSC Systemen. Dank der Innovation der Tzero Technologie und in Kombination mit einem neuen Messaufbau zeigt das neue Discovery 2500 System Vorteile bei der direkten Bestimmung der Wärmekapazität gegenüber anderen DSC Messsystemen.

Die neue Fusion Zelle™ mit patentierter Technologie sorgt für eine absolute flache Basislinie sowie höchste Empfindlichkeit, Auflösung, Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit. Langwierige und aufwendige Korrekturen vor und nach den Messungen entfallen komplett, sodass keine Subtraktion der Basislinie erforderlich ist.

Die im Gerät integrierte modulierte Funktion (MDSC) führt zur effizienten Trennung komplexer thermischer Ereignisse.

An ausgesuchten Beispielen wird die Leistungsfähigkeit der Discovery DSC Geräte demonstriert.



Liquid Flash DSC as a potential tool to study rapid structural changes of proteins

J. Rüdel*, P. Kruse, M. Ott

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

*jana.ruedel@physik.uni-halle.de

Fast scanning chip calorimetry allows to study rapid non-equilibrium processes which remain invisible in standard DSC experiments [1]. However, the available sensor chips have restricted the use of this technique to dry or highly viscous samples.

We tested novel, recently introduced liquid Flash DSC sensors [2] by studying aqueous solutions and the thermally induced protein denaturation of lysozyme. We found reliable results for protein masses of more than 100ng (concentrations above 10 mg/ml) and heating rates up to 500 K/s in the temperature range between 50°C and 120°C. In this range the method shows a high potential to study fast thermodynamic processes in aqueous solutions. Currently restricted are the analysis of DSC heating curves in the low temperature range and cooling scans.

[1] V. Mathot et al., *Thermochim Acta* **522** (2011), 36-45

[2] R. Splinter et al., *Thermochim Acta* **603** (2015), 162-171



Untersuchungen zum Alterungsverhalten von Speiseölen

V. Müller, E. Füglein

NETZSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstraße 42, 95100 Selb, Germany
at@netzsch.com

Ziel der Untersuchungen war es, verschiedene Speiseöle mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetry (DSC) hinsichtlich ihres Alterungsverhaltens zu untersuchen. Während des Alterungsprozesses werden die langkettigen Fettmoleküle in immer kürzere Bruchteile abgebaut. Da mit fortschreitender Verkürzung der Molekülketten die Reaktivität zunimmt, wird in gleichem Maße die Oxidationsresistenz herabgesetzt. Zum Zwecke der gezielten Alterung wurden die Speiseöle bei Temperaturen von 90°C und 110°C für 6 Tage in einem Trockenschrank ausgelagert und über den gesamten Zeitraum Proben entnommen. Die Proben wurden in SFI-Tiegel [1] überführt und mit Hilfe der DSC hinsichtlich des Oxidationsverhaltens untersucht [2]. Der extrapolierte Onset dient dabei als Kriterium für den Beginn der exothermen Oxidationsreaktion und erlaubt somit den Vergleich der Reaktivität aller untersuchten Öle.

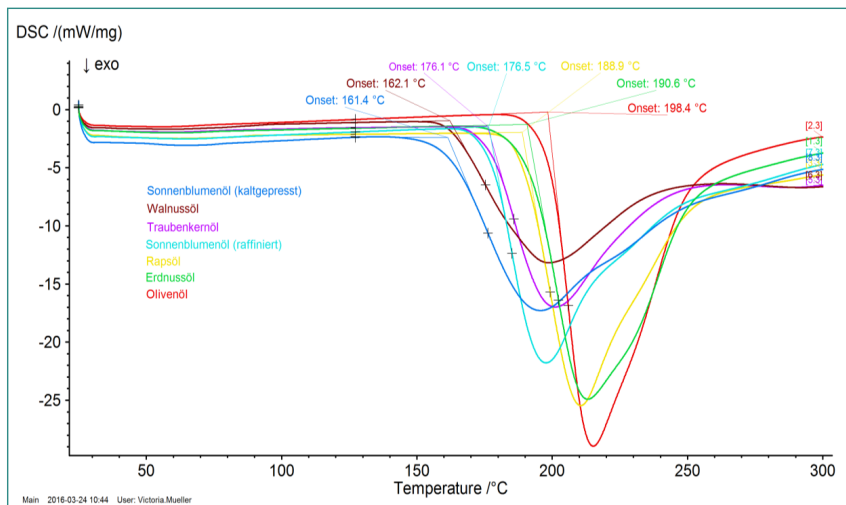


Abb. 1. Vergleich der Oxidationsresistenz aller untersuchten Speiseöle

- [1] ASTM D6186-08 (2013) Standard Test Method for Oxidation Induction Time of Lubricating Oils by Pressure Differential Scanning Calorimetry (PDSC), ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. United States
- [2] DIN ISO 11357-6 Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 6: Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit (isothermische OIT) und Oxidations-Induktionstemperatur (dynamische OIT)



Improved HyperDSC Method to Determine Specific Heat Capacity of Nanocomposites and Probe for High-Temperature Devitrification

B. Cassel¹, A. W. Salamon¹, E.Sahle-Demessie², A. Zhao²; N. Gagliardi³
¹ PerkinElmer Corp., Shelton (U.S.), ² Environmental Protection Agency, Cincinnati, (U.S.), ³ University of Dayton Research Insitute, (U.S.)

Introduction

There has been tremendous interest in recent years in nanocomposites – using small scale particulate fillers – to improve the properties of thermoplastics and thermosets. For example, the effect of using such small scale filler particles is such as to toughen the plastics, reduce vapor transfer, and improve transparency. One rapid way to quantify the effect of a particular filler formulation is to measure its effect on the change in specific heat (C_p) that occurs at the glass transition (T_g). In this analysis, discussed by Christophe Schick [1] the C_p of an amorphous nanocomposite can be usefully partitioned between three entities: (1) unaffected amorphous polymer whose properties are the same as that in the pure amorphous polymer, called the **mobile amorphous fraction**; (2) the C_p of the filler itself; and (3) the C_p of the polymer which is immobilized by its attachment to the nanoparticle, the **rigid amorphous fraction (RAF)**. The properties of the composite can be related to the extent of these fractions. The chemical bonding – weak or strong – of the RAF to the nano-material filler may be an indicator of the performance of the nanocomposite, and it may be an indicator of how readily it will decompose in the environment. A second T_g – devitrification of the RAF – would indicate a relatively weak bond of the RAF to the nano-material filler.

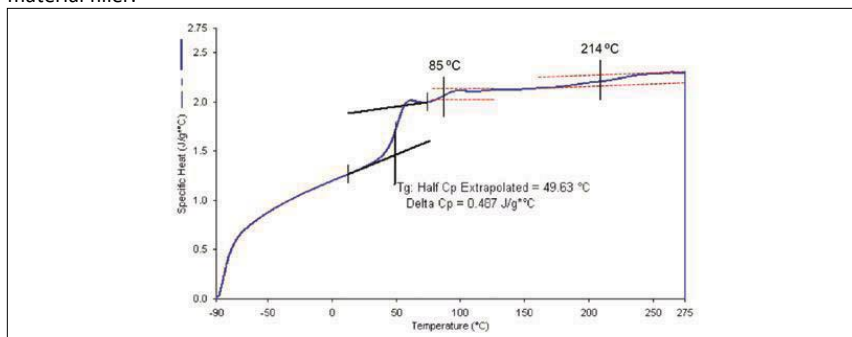


Figure 1: Specific heat capacity of uncured epoxy nanocomposite using the 400°C/minute heat-cool method, showing possible second T_g s. One interpretation of this data is that the multiple T_g s are due to devitrification of RAF. Not all portions of this sample showed this effect. The sample for analysis was visibly inhomogeneous.

- [1] Sargsyan, A. Tonoyan, S. Davtyan, C. Schick,: The amount of immobilized polymer in PMMA SiO₂ nanocomposites determined from calorimetric data, Eur. Polym. J. 43 (2007) 3113-3127.





Kurzdarstellung SFB/TRR 102

SFB/TRR 102 Polymere unter Zwangsbedingungen

Der SFB/TRR 102 ist ein transregionaler Sonderforschungsbereich zwischen der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und der Universität Leipzig. Unser Fokus liegt auf offenen Fragestellungen der Polymerforschung, die durch starke Korrelationen zwischen lokalen Strukturen und der globalen Konformation der Polymerkette hervorgerufen werden. Wir untersuchen Prozesse der Strukturbildung und der Selbstorganisation von synthetischen und biologischen Kettenmolekülen bei denen die Bildung von molekularen Strukturen und die molekulare Dynamik stark durch Zwangsbedingungen beeinflusst wird. Diese Zwangsbedingungen ergeben sich beispielsweise durch spezifische interne Wechselwirkungen, externe Kräfte, geometrische Beschränkungen, hohe Konzentrationen (Crowding) oder topologische Einschränkungen. Zwei prominente Beispiele für solche Prozesse und zentrale Themen des SFB sind die Kristallisation auf dem Gebiet der synthetischen Polymere und die Amyloidbildung im Bereich der Biopolymere.

Weitere Informationen über unsere Aktivitäten und unser integriertes Graduiertenkolleg „Polymere: mehr als nur Zufallsknäuel“ finden Sie unter:

<http://science-in-chains.natfak2.uni-halle.de/multiple-constraints/>











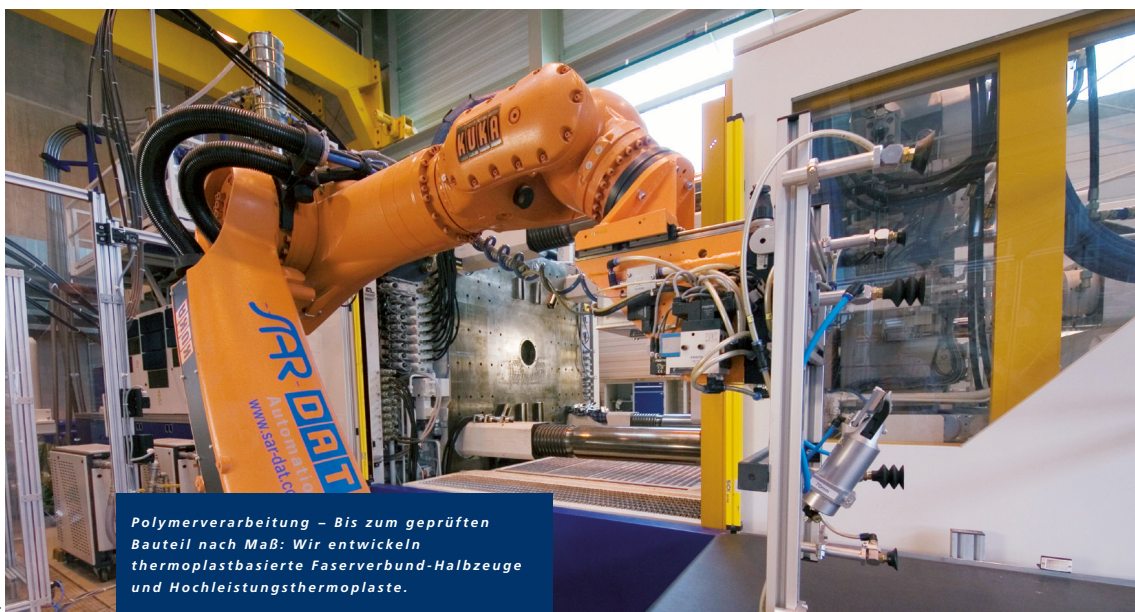
Fraunhofer

PAZ

FRAUNHOFER-PILOTANLAGENZENTRUM FÜR
POLYMERSYNTHESE UND -VERARBEITUNG



*Polymersynthese – Wir synthetisieren
im industrienahen Maßstab: Das Fraunhofer
PAZ verfügt über die größte außerindustrielle
Polymersyntheseeinrichtung Europas.*



*Polymerverarbeitung – Bis zum geprüften
Bauteil nach Maß: Wir entwickeln
thermoplastbasierte Faserverbund-Halbzeuge
und Hochleistungsthermoplaste.*



Das Fraunhofer PAZ – Vom Monomer zum Bauteil nach Maß

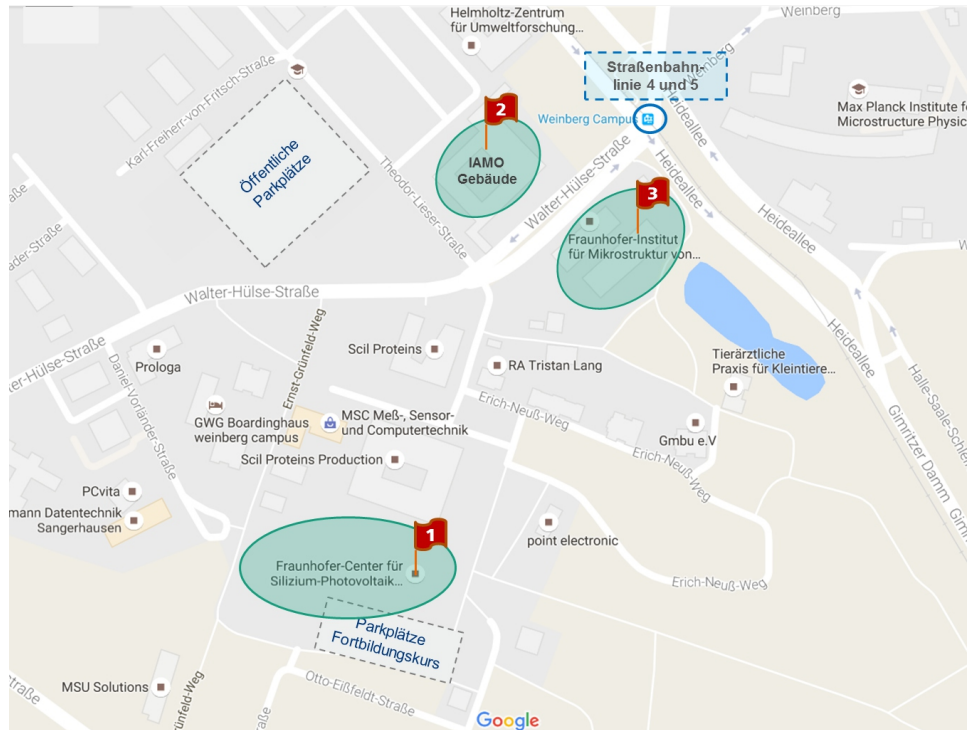
Seit 2005 werden im Fraunhofer-Pilotanlagenzentrum für Polymersynthese und -verarbeitung PAZ in Schkopau neue Polymer-Produkte und innovative Technologien entlang der gesamten Wertschöpfungskette entwickelt – vom Monomer über die Polymersynthese und Kunststoffverarbeitung im Pilotmaßstab bis hin zum geprüften Bauteil nach Maß. In dieser Kombination und Größenordnung ist das Fraunhofer PAZ einmalig in Europa. Im Auftrag von Kunden etwa aus der Kunststoff- oder Automobilindustrie werden auf einer Technikums- und Laborfläche von derzeit rund 1700 Quadratmetern unterschiedlichste Polymersynthese- und Verarbeitungsverfahren maßgeschneidert bis in den industrienahen Maßstab umgesetzt.

Das Fraunhofer PAZ ist eine gemeinsame Initiative der Fraunhofer-Institute für Angewandte Polymerforschung IAP in Potsdam-Golm und für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen IMWS in Halle. Unter der Leitung von Prof. Michael Bartke (IAP) bündeln beide Einrichtungen ihre Kompetenzen in der Polymersynthese (IAP) und Polymerverarbeitung (IMWS) in einzigartiger Weise. Diese Zusammenarbeit, die technischen Möglichkeiten im Pilotmaßstab sowie die hohe Flexibilität der Anlagen sind Alleinstellungsmerkmale am FuE-Markt.

Um für die Zukunftsthemen thermoplastbasierter Faserverbundleichtbau sowie maßgeschneiderte Elastomere und Composite noch besser gerüstet zu sein, wird das Fraunhofer PAZ bis 2018 erweitert: 15 Millionen Euro aus Mitteln des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) sollen dafür investiert werden.

www.polymer-pilotanlagen.de

Tagungsorte Weinberg-Campus



Hinweise zur Anreise / Parkplätzen:

Öffentliche Verkehrsmittel:

Straßenbahnlinien 4 und 5 in Richtung Kröllwitz / Haltestelle: Weinberg Campus

Parkplätze:

- 1 Reservierte Parkplätze für den Fortbildungskurs (Fraunhofer CSP) – die Zufahrt zum Parkplatz wird über eine Schranke geregelt.
- 2+3 Es stehen genügend kostenfreie öffentliche Parkplätze in der Theodor-Lieser-Straße zur Verfügung