



UNIVERSITÄT
DES
SAARLANDES

GEFTA-STK-Joint Meeting on Thermal Analysis and Calorimetry



GEFTA
Gesellschaft
für
Thermische
Analyse e.V.

Proceedings

Saarbrücken

10. – 12. Oktober 2012



Schweizerische
Gesellschaft für
Thermoanalytik
und Kalorimetrie

GEFTA-STK-Joint Meeting on Thermal Analysis and Calorimetry

zum Rahmenthema

„Hybrid-, Nano-und Biomaterialien -

Thermische Analyse und Kalorimetrie“

Wissenschaftliches Komitee

Prof. Dr. Guido Kickelbick (Saarbrücken)

Prof. Dr. Francis Stoessel (Basel)

Dr. Rudolf Riesen (Schwerzenbach)

Gerhard Leu (Zürich)

Dr. Michael Feist (Berlin)

Dr. Steffen Neuenfeld (Darmstadt)

Priv.-Doz. Dr. Dr. Dirk Walter (Gießen)

Tagungsort: Campus Saarbrücken der Universität
des Saarlandes, Gebäude C4 3

Tagungsorganisation: Univ.-Prof. Dr. Guido Kickelbick
Frau Susanne Limbach
Universität des Saarlandes
Anorganische Festkörperchemie
Am Markt, Zeile 3,66125 Saarbrücken

Tel: : +49 (0) 681 302 70650

Email: s.limbach@mx.uni-saarland.de

Fax: +49 (0) 681 302 70652

www.uni-saarland.de/fak8/kickelbick

Grußwort

Liebe Tagungsteilnehmer,

die Vorstände von GEFTA und STK heißen Sie herzlich willkommen zur gemeinsamen Jahrestagung 2012 in Saarbrücken.

Wir sind sehr dankbar, dass Herr Professor Guido Kickelbick von der Universität des Saarlandes die lokale Organisation übernommen hat. Das ist um so bemerkenswerter, als er unsere Gesellschaften zuvor noch nicht kannte. Nur die „Einflüsterungen“ Anderer waren es also, die ihn ohne Zögern bewogen hatten, auf unsere Bitte positiv zu reagieren. Dafür danken wir ihm und seinen Mitarbeitern sehr herzlich - und hoffen auf weitere gute Zusammenarbeit.

Nach Rapperswil 1979, Freiburg 1986, München 1993 und Mulhouse 2008 ist dies nun die fünfte gemeinsam von STK und GEFTA veranstaltete Tagung - eine schöne Tradition und ein Ausdruck unserer guten und auf gegenseitigem Interesse beruhenden Beziehungen. Sie gehen auf die Gründungszeit beider Gesellschaften zurück, die nun fast 40 Jahre zurückliegt. Wir beide, STK und GEFTA, bereiten uns auf Jubiläumstagungen vor; die GEFTA wird im September 2014 in Berlin mit internationaler Beteiligung (CH, CZ, F, NL, PL) tagen, darunter sicherlich eine größere Zahl von Kollegen aus der Schweiz.

Zunächst aber wünschen wir uns und den Organisatoren um Herrn Kickelbick eine interessante und anregende Tagung 2012.

Mit den besten Grüßen

Michael Feist und Francis Stoessel

Tagungsprogramm GEFTA-Tagung 10.10. bis 12.10.2012

Mittwoch, 10.10.2012

13.00 Uhr Tagungsbeginn / Grußworte

Chairman: Michael Feist

13.30 Uhr – 14.15 Uhr G. Kickelbick
Hybridmaterialien und Nanokomposite - Routine und Herausforderungen für die Thermische Analyse

14.15 Uhr – 14.35 Uhr E. Füglein, J. Hanss, E. Kaisersberger, S. Eichholz
Emissionsgasanalyse mit Hilfe von TG-GC-MS

14.35 Uhr – 14.55 Uhr A. Vogel, T.T. Vu, E. Füglein, S. Platz, U. Menzel, R. Gadow
Die Entwicklung des thermogravimetrischen Nachweises von Pulveraktivkohle im Beisein von natürlichen organischen Stoffen in Abwässern

14.55 Uhr – 15.20 Uhr Kaffeepause

Chairman: Steffen Neuenfeld

15.20 Uhr – 15.40 Uhr E. Smidt, J. Tintner und S. Klemm
Alterung von Holzkohlen in der Umwelt - Thermoanalytische Untersuchungen an archäologischen Proben

15.40 Uhr – 16.00 Uhr J.E.K. Schawe, E. Hempel
Investigations of structure formation of polymers at high supercooling

16.00 Uhr – 16.20 Uhr J. Meinel, T. Gestrich, K. Jaenicke-Rößler
Thermoanalytische Untersuchung von Fasermaterialien am Beispiel Polyacrylnitril

16.20 Uhr – 16.40 Uhr A. Wurm, D. Pospiech, C. Schick
Crystallization and homogeneous nucleation kinetics of polycaprolactone (PCL) with different molar masses

16.40 Uhr – 17.00 Uhr Kaffeepause

17.00 Uhr GEFTA-Mitgliederversammlung
STK-Mitgliederversammlung

18.00 Uhr Gemütliches Beisammensein

Donnerstag, 11.10.2012

Chairman: Francis Stoessel

- 09.20 Uhr – 09.40 Uhr** C. Ortmann, W. Kunze
Isotherme Mikrokolorimetrie: Eine hervorragende Alternative zum Test neuer Wirkstoffe gegen Multiresistente Bakterien sowie anderer klinisch relevanter Organismen
- 09.40 Uhr – 10.00 Uhr** M. Fischer, S. Wohlfahrt, M. R. Saraji-Bozorgzad, T. Denner, G. Matuschek, R. Zimmermann
Emissionsgasanalyse unter Verwendung von Thermogravimetrie gekoppelt mit Einphotonenionisations-Massenspektrometrie zur Untersuchung von Tabak
- 10.00 Uhr – 10.20 Uhr** R. Riesen
Idea of Age Determination of Amber Using DSC (TOPEM[®])
- 10.20 Uhr – 10.40 Uhr** J. Steinhaus, B. Möglinger
Charakterisierung des Härungsverhaltens von Reaktivharzen mittels dielektrischer Analyse (DEA)
- 10.40 Uhr – 11.00 Uhr** Kaffeepause
- 11.00 Uhr – 12.00 Uhr** P. Le Parlouër
Calorimetry and Energy (Preisträgervortrag)
(Verleihung des STK-Preises)
- 12.00 Uhr – 13.00 Uhr** Mittagspause
- Chairman: Dirk Walter
- 13.00 Uhr – 13.55 Uhr** P. Schmidt
Thermische Analyse von Nichtgleichgewichtsphasen (Preisträgervortrag)
(Verleihung des NETZSCH-GEFTA-Preises)
- 13.55 Uhr – 14.15 Uhr** R. Neher, T. Gestrich, M. Herrmann
Thermische Analyse im Höchsttemperaturbereich – Sintern von SiC mit Y_2O_3 und Al_2O_3 : Wirklich ein Flüssigphasensintern?
- 14.15 Uhr – 14.35 Uhr** S. Eichholz, M. Lerch, D. Walter
Thermisches Verhalten oxidischer Lanthan-Verbindungen unter CO_2 -Atmosphäre

- 14.35 Uhr – 14.55 Uhr** H. Nilsson, T. Maskow, S. Paufler, U. Hess
High Sensitivity Calorimetry on Aceton-Butanol-Ethanol (ABE) Fermentation
- 14.55 Uhr – 16.10 Uhr** Postersession (incl. Kaffeepause)
- 16.10 Uhr** Exkursion: Besuch der Völklinger Hütte
Anschließend: Gesellschaftsabend

Freitag, 12.10.2012

Chairman: Rudolf Riesen

- 09.30 Uhr – 09.50 Uhr** H. Huth, C. Schick
Increased sorption of water in ultrathin polyvinyl acetate films
- 09.50 Uhr – 10.10 Uhr** E. Füglein, A. Schindler, G. Neumann, A. Rager
Über die direkte Kopplung von Simultaner Thermischer Analyse (STA) mit Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)
- 10.10 Uhr – 10.40 Uhr** F. Stoessel
Is autocatalysis always a threat?

10.40 Uhr – 11.35 Uhr Kaffeepause

Chairman: Guido Kickelbick

- 11.35 Uhr – 12.05 Uhr** B. Roduit, M. Hartmann, P. Folly, A. Sarbach
Simple Test for Detecting Influence of Sample Aging on its Thermal Behavior. Peculiarities of Different Kinetic Models
- 12.05 Uhr – 12.25 Uhr** S. Wohlfahrt, M. Fischer, M. R. Saraji-Bozorgzad, G. Matuschek, T. Denner, R. Zimmermann
Thermische Analyse gekoppelt mit Einphotonenionisationsmassenspektrometrie zur Charakterisierung von Rohölen
- 12.25 Uhr – 12.45 Uhr** M. Schmitt
Wärmetransfer, thermische Analyse mit Flusssystem
- 12.45 Uhr – 13.00 Uhr** Schlussworte

Vorträge

Thermisches Verhalten oxidischer Lanthan-Verbindungen unter CO₂-Atmosphäre

S. Eichholz¹, M. Lerch¹, D. Walter²

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

² 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) findet zunehmend als Katalysatormaterial Verwendung [1]. Bei der Darstellung von La₂O₃ aus Lanthanhydroxid (La(OH)₃) an Luft entstehen jedoch unerwünschte basische Carbonate, die zu einer erheblichen Reduzierung der katalytischen Aktivität führen können [2]. Zu einem besseren Verständnis der Carbonatbildung und zur thermischen Stabilität der Lanthan(oxid)carbonate wurden TG-Untersuchungen in CO₂-Atmosphäre durchgeführt (Abbildung 1). Wird Lanthanoxid unter CO₂-Atmosphäre erhitzt, so beginnt der CO₂-Einbau bei ~600 °C und ist bei ~850 °C abgeschlossen. Nach einer weiteren Temperaturerhöhung beginnt bei ~910 °C die Zersetzung der Carbonatverbindung durch Abgabe von CO₂. Im Gegensatz zum Lanthanoxid dominiert beim Lanthanhydroxid auch unter CO₂-Atmosphäre zunächst die Abgabe von Wasser (~350 °C) unter der Bildung von LaOOH und erst danach erfolgt ab ~400 °C die Carbonatbildung. Ab ~910 °C ist analog zum Edukt Lanthanoxid die Zersetzung des Carbonats zu beobachten. Die bei der Zersetzung freiwerdenden CO₂-Anteile entsprechen sich.

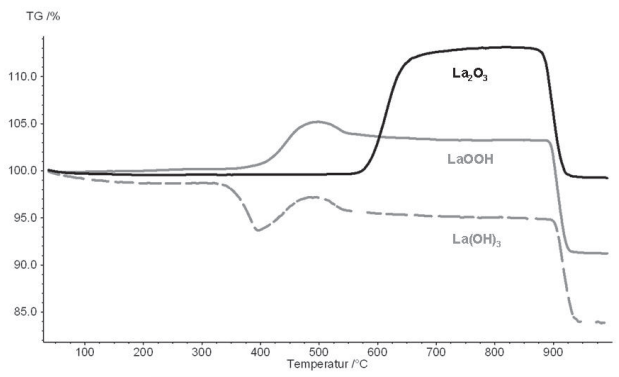


Abbildung 1: Vergleich der TG-Ergebnisse oxidischer Lanthan-Verbindungen unter CO₂-Atmosphäre

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

[2] E. Füglein, D. Walter, J Therm Anal Calorim, 2012, DOI 10.1007/s10973-012-2298-2

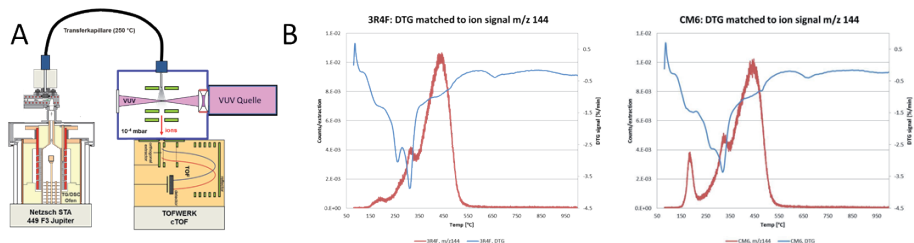
Emissionsgasanalyse unter Verwendung von Thermogravimetrie gekoppelt mit Einphotonenionisations-Massenspektrometrie zur Untersuchung von Tabak (Forschungszigarette 3R4F, Corresta CM6)

Michael Fischer^I, Sebastian Wohlfahrt^I, Mohammad Reza Saraji-Bozorgzad^{II}, Thomas Denner^{III}, Georg Matuschek^I, Ralf Zimmermann^{I,IIII}

^IJoint Mass Spectrometry Centre, Cooperation Group Comprehensive Molecular Analytics, Helmholtz Zentrum München, Ingolstädter Landstr. 1, D-85764 Neuherberg, ^{II}Photonion GmbH, D-85764 Neuherberg, ^{III}NETZSCH-Gerätebau GmbH, D-95100 Selb ^{IIII}Universität Rostock, Lehrstuhl für Analytische und Technische Chemie, D-18051 Rostock

michael.fischer@helmholtz-muenchen.de

Die Thermische Analyse (TA) dient zur Charakterisierung temperaturabhängiger physikalischer und chemischer Stoffeigenschaften einer Probe und wird beispielsweise in der Industrie zur Qualitätssicherung eingesetzt. Für eine detaillierte Informationen über die Probenzusammensetzung wird oft die Thermische Analyse (TA) durch Kopplung mit einer Gasanalysemethode zur Emissionsgasanalyse (Engl: Evolved Gas Analysis) erweitert. Dies kann entweder mittels sequentiellem gaschromatographischen Trennschritt oder durch eine Onlinekopplung mit Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR), beziehungsweise Massenspektrometrie (MS) erreicht werden. Ein entscheidender Vorteil einer Onlinekopplung ist die hohe zeitliche Auflösung in der Korrelation der Thermogravimetrie Signale (TG/DTG) und den aufgenommenen Massenspektren, welche zur Untersuchung der Gaszusammensetzung herangezogen werden. Eine neuartige Kopplung von TA und MS mit Einphotoionisation (SPI) wurde bereits von Streibel et al.^[1] vorgestellt, mit dem diverse Naturstoffe und Polymere erfolgreich untersucht wurden (Abb. A). Der große Vorteil dieser Kopplung (TAxSPI-TOFMS) liegt in der weichen und quasi selektiven Ionisation der Zielsubstanzen mittels VUV-Photonen (8-12eV), wodurch auch die molekulare Information erhalten bleibt - kaum Fragmentierung. Ferner werden Moleküle mit höheren Ionisationspotential wie zum Beispiel das Trägergas nicht ionisiert, was sich bei der Untersuchung komplexer Naturproben, wie auch Tabak als vorteilhaft gegenüber der Standard EI-Ionisierungsmethode erweist. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde ein orthogonal extrahierendes Flugzeitmassenspektrometer (oa-TOFMS) angewandt.



Untersucht wurde der Tabak zweier genormter Forschungszigaretten. 3R4F ein Verschnitt verschiedener Tabaksorten unterschiedlicher Produktionsmethoden und

CM6 eine Forschungs-zigarette aus Tabak einer einzigen Produktionsmethode. Hierbei konnten die Vorteile der Onlinekopplung gezeigt werden. Durch die erste Ableitung der Massenverlustkurve (DTG) ist eine Unterscheidung der beiden Tabakproben bereits möglich. Die Differenzierung der Proben durch die DTG-Signale wird durch die im Onlineverfahren aufgenommenen Massenspektren bestätigt. Bei niedrigen Temperaturen (ca 180°C) zeigt die Massenspur m/z 144, welche in Tabakuntersuchungen Zellulose- oder einem Levoglucosanfragment zugeordnet wird, bei CM6 ein deutliches Signal, während im gleichen Temperaturbereich bei 3R4F kein Ausschlag zu sehen (Vgl Abb. B) ist. Somit können TAxSPI-TOFMS Messung Auskunft über die chemische Zusammensetzung der Tabakpflanzen und dadurch ein Unterscheidungskriterium liefern.

[1]Streibel, T., R. Geißler, et al. (2009). "Evolved gas analysis (EGA) in TG and DSC with single photon ionisation mass spectrometry (SPI-MS): molecular organic signatures from pyrolysis of soft and hard wood, coal, crude oil and ABS polymer." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 96(3): 795-804

Emissionsgasanalyse mit Hilfe von TG-GC-MS

E. Füglein, J. Hanss, E. Kaisersberger, S. Eichholz

NETZSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstraße 42, 95100 Selb, Germany

Email: at@netzsch.com

Die Charakterisierung von Gasen, die bei thermischer Behandlung aus den zu untersuchenden Proben freigesetzt wurden, ist Gegenstand von zahlreichen Analysen. Dazu haben sich seit langem Gerätekombinationen etabliert, die die beschreibenden Methoden der Thermischen Analyse mit identifizierenden spektroskopischen Techniken verbinden. Die gängigsten Vertreter der sogenannten Emissionsgasanalyse (EGA) [1] sind bislang die STA-MS-Kopplung und die TG-FTIR-Kopplung. Auch wenn es zahlreiche andere Kombinationsmöglichkeiten gibt und obwohl sich die kommerziellen Gerätekombinationen in ihrer Leistungsfähigkeit über viele Jahre stetig verbessert haben, so ist ihnen allen dennoch ein Nachteil gemein. Werden bei der thermischen Behandlung einer Probe zu einem Zeitpunkt mehrere Verbindungen gleichzeitig freigesetzt, so liegt notwendigerweise in den spektroskopischen Daten immer die Information dieser Mischung vor. Je nach untersuchter Probe und je nach Messbedingungen können diese Mischungen aus zahlreichen Gasen bestehen, was die Identifizierung der Einzelkomponenten massiv erschwert.

Eine ebenfalls etablierte Kombination ist die von Gaschromatografie und Massenspektrometrie (GC-MS). In der Regel wird ein Substanzgemisch auf die chromatographische Trennsäule injiziert und nach der Trennung mit Hilfe der Massenspektrometrie identifiziert. Im Idealfall erhält man nach der Auftrennung für jede Substanz ein individuelles Massenspektrum, das die freigesetzten Substanzen mit Hilfe von Vergleichsspektren von Reinsubstanzen relativ einfach identifiziert. Das beschriebene Verfahren ist jedoch diskontinuierlich, da eine Vorhersage über die zu erwartende Trennzeit schwierig ist.

Während bei der sogenannten Flashpyrolyse die zu untersuchende Probe sehr schnell sehr stark erhitzt wird und die gesamte Probe nahezu schlagartig in gasförmige Zersetzungsprodukte überführt wird, hat im Gegensatz dazu die Thermogravimetrie den großen Vorteil einer langsamen kontinuierlichen und kontrollierten Probenerwärmung. Dadurch wird eine temperatur- und damit auch energieabhängige Freisetzung der thermischen Abbauprodukte erreicht. Durch die nahezu freie Wahl der Aufheizrate kann somit bereits eine gewisse „Trennwirkung“ erzielt werden und darüber hinaus stehen die verschiedenen Freisetzungstemperaturen für die richtige Interpretation der Abbaureaktionen zur Verfügung. Dennoch gibt es viele thermische Abbaureaktionen, bei denen zeitgleich eine Vielzahl von verschiedenen Produkten entstehen. Mit der Kombination der TG 209 *F1 Libra*® und dem GC-MS von Agilent Technologies ist es gelungen, ein kontinuierliches Verfahren wie das

der Thermogravimetrie mit einem diskontinuierlichen Trennverfahren wie dem der Gaschromatografie zu kombinieren. Die Vorgehensweise dieser Kopplungsmethode nach dem Prinzip *Freisetzen – Trennen – Identifizieren* wird exemplarisch an der Untersuchung von Polymerproben erläutert.

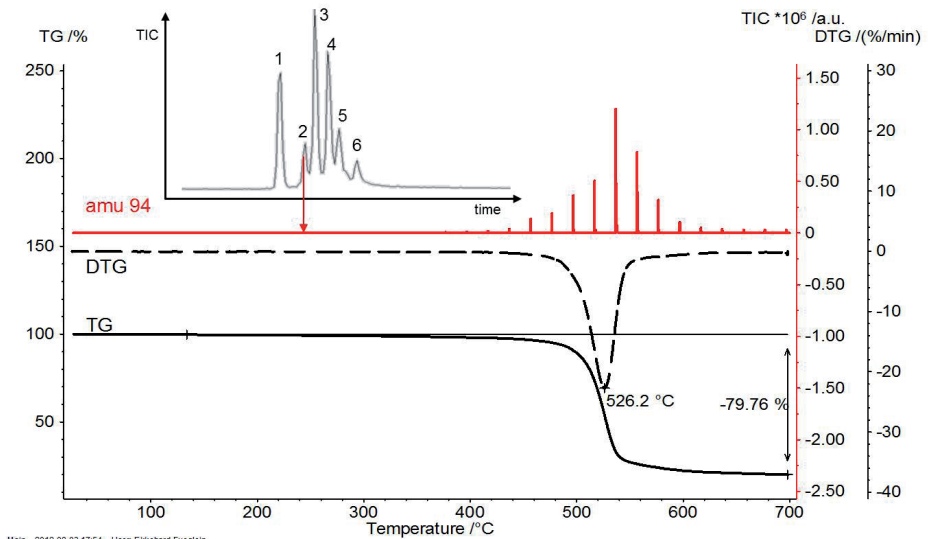


Abbildung 1: TG-GC-MS-Ergebnisse der Probe Polycarbonat

Literatur:

[1] DIN 51005: 2005-08, „Thermische Analyse (TA) – Begriffe“, Beuth Verlag, Berlin

Über die direkte Kopplung von Simultaner Thermischer Analyse (STA) mit Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

E. Füglein*, A. Schindler*, G. Neumann*, A. Rager[‡],

* NETZSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstraße 42, 95100 Selb, Germany

[‡] Bruker Optik GmbH, Rudolf-Plank-Straße 27, 76275 Ettlingen, Germany

Die Charakterisierung von Gasen, die bei thermischer Behandlung aus den zu untersuchenden Proben freigesetzt wurden, ist Gegenstand von zahlreichen Analysen. Dazu haben sich seit langem Gerätekombinationen etabliert, die die beschreibenden Methoden der Thermischen Analyse mit identifizierenden spektroskopischen Techniken verbinden. Die gängigsten Vertreter der sogenannten Emissionsgasanalyse (EGA) [1] sind bislang die STA-MS-Kopplung und die TG-FTIR-Kopplung, auch wenn es zahlreiche andere Kombinationsmöglichkeiten gibt (Abbildung 1).

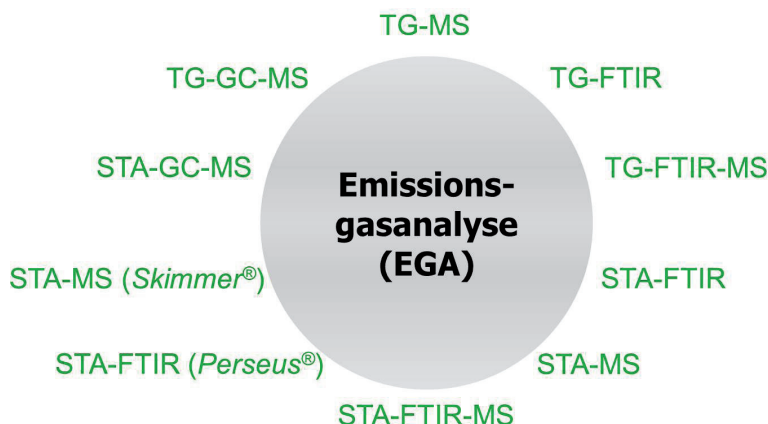


Abbildung 1: Übersicht der Gerätekombinationen zur Emissionsgasanalyse (EGA)

Alle in Abbildung 1 beschriebenen Gerätekombinationen verwenden zur Überführung der freigesetzten Gase in das Spektrometer beheizte Transferleitungssysteme. Eine Ausnahme war bislang die direkte Kopplung eines Massenspektrometers mit einer STA-Apparatur, der sogenannte *Skimmer*®. In der vorliegenden Arbeit wird der Aufbau und die Funktionsweise der ersten direkten Kopplung einer STA-Apparatur mit einem FT-IR-Spektrometer vorgestellt.

Literatur:

[1] DIN 51005: 2005-08, „Thermische Analyse (TA) – Begriffe“, Beuth Verlag, Berlin

Investigations of structure formation of polymers at high supercooling

J.E.K. Schawe, E. Hempel

Mettler-Toledo AG, Sonnenbergstrasse 74, 8603 Schwerzenbach, Switzerland
juergen.schawe@mt.com

Using a fast scanning chip calorimeter (Flash DSC 1) the structural formation of different polymers is measured. Crystallization processes during cooling at different cooling rates and isothermal crystallization after fast cooling were studied. Additionally, the cold crystallization and reorganization during heating after fast cooling was investigated.

We report DSC measurements of structural formation of native polymers and different nucleated polymers.

The results deliver information about the crystallization kinetics at high supercooling after different path ways to crystallization.

High Sensitivity Calorimetry on Aceton-Butanol-Ethanol (ABE) Fermentation

Holger Nilsson¹, Thomas Maskow², Sven Paufler², Uwe Hess³

¹ Chemisens AB, Porfyrvägen 11, 22478 Lund, Sweden

² Helmholtz Centre for Environmental Research – UFZ, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig, Germany

³ Prosense GmbH, Aretinstrasse 24, 81545 München

Since chemical and biological processes generate or consume heat, calorimetry is a universal method to investigate such processes. Where aerobic processes are frequently monitored by their oxygen consumptions, require anaerobic processes other methods. For exploring the analytical potential of calorimetry in anaerobic biotechnology, we investigated the activities of *Clostridium acetobutylicum* bacteria with a calorimeter. *Clostridium acetobutylicum* transforms carbohydrates first into butyrate and acetates and later into ethanol, acetone and butanol. Butanol is a promising alternative fuel additive. A challenge was the measurement of the small amounts of generated heat that were in the range of 10 to 100mW/l. Further more, each fermentation process took typically 3 to 6 days to completion and required an instrument with the corresponding stability.

The reaction calorimeter from Chemisens AB has been equipped with an especially developed high sensitivity reactor for biotechnological applications. The sensor has a sensitivity of 1mW/l and is therefore unique for reactor types with volumes of 100 to 200ml. The reactor has a temperature range from -20 to 150°C and can withstand pressures up to 10bar. The reactor can be equipped with various automated dosing and sampling lines for liquids and gases as well with additional sensor such as pH, pressure or more sophisticated ones, like IR or particle size sensors. Beyond heat measurements, we will present simultaneously measured data of pH, pressure and of the chemical compositions of gas and liquid.

The measuring principle of the Chemisens calorimeter is unique and offers a number of significant advantages over conventional calorimeters: (1) Due to its design, it does not require any additional calibration after an initial one that is already performed in the factory. (2) Consequently, changes in experimental conditions such as changes in pressure, liquid level, stirring rate or viscosity do not require any calibration procedures. (3) Even the high sensitivity reactor has an extremely stable baseline with almost no shifts. This allows a reliable quantitative evaluation of the thermograms. (4) The measured heat data do not require any post experimental correction and can potentially be used as control process parameter.

Keywords: high sensitivity calorimetry, calibration free calorimeter

References:

Beard, D.A., Liang, S., and Qian, H., 2002. Energy balance for analysis of complex metabolic networks. *Biophysical Journal* **83**:79-86.

Increased sorption of water in ultrathin polyvinyl acetate films

H. Huth, C. Schick

Universität Rostock, Institut für Physik, Wismarsche Str. 43-45, 18051 Rostock, Germany

Heiko.huth@uni-rostock.de

The water sorption of polyvinyl acetate (PVAc) at different relative humidity for bulk like and ultra-thin films was studied by AC chip calorimetry. For a micrometer sized sample of about 200 ng the plasticizing effect of water vapor is the same as in conventional differential scanning calorimetry (DSC) employing mg samples with closed volume and well defined water content of the mg scale samples is found. With decreasing film thickness the water sorption behavior becomes more complex and an increasing amount of adsorpt excess water is observed. For the experiments a new setup to measure heat capacity of thin film samples under controlled humidity was developed. The AC chip calorimeter uses a self-made humidity generator applying mass flow controllers. A quartz crystal microbalance (QCM) allows checking the mass change during water uptake. The technical details of the device and the extensions for humidity control are discussed too.

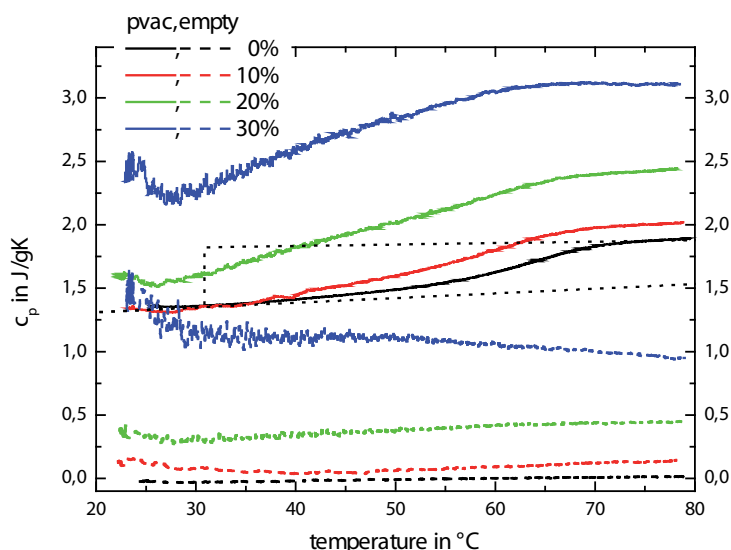


Figure 6. Real part of heat capacity at the glass transition of a 50 nm thick PVAc film. The empty signal (dashed) and the sample signal (solid lines) for different relative humidity are shown. For the dry sample the data from the ATHAS data bank are shown as dotted lines. In addition the glass transition temperature from DSC at 5 K/min for the dry sample is indicated at 37°C as the vertical line.

Hybridmaterialien und Nanokomposite - Routine und Herausforderungen für die Thermische Analyse

Guido Kickelbick

Anorganische Festkörperchemie, Universität des Saarlandes

kickelbick@mx.uni-saarland.de

Anorganisch-organische Hybridmaterialien und Nanokomposite stellen eine wichtige Materialklasse dar, bei deren Charakterisierung thermische Verfahren eine entscheidende Rolle spielen. Thermogravimetrie unter Einbeziehung von Kopplungen zu FTIR-Spektroskopie oder Massenspektroskopie sind wichtige Methoden um die Anteile von organischen Komponenten an der Probenmasse zu charakterisieren und gleichzeitig die Abbaumechanismen unter thermische Behandlung zu studieren. DSC wird eingesetzt um den Einfluss der anorganischen Komponenten auf Glasübergangstemperaturen und Schmelzpunkte zu ermitteln. Ein wichtiger Aspekt in der Betrachtung dieser Parameter über thermischen Methoden ist die Empfindlichkeit der Verfahren. So können mit Hilfe der thermischen Analysemethoden teilweise Proben charakterisiert werden, deren Anteil an einer der beiden Komponenten so gering ist, dass viele chemische Charakterisierungsmethoden fehl schlagen.

Im Rahmen des Vortrags werden aus dem Themengebiet der Hybridmaterialien und Nanokomposite typische Anwendungsbeispiele der thermischen Analysemethoden für diese Substanzklassen vorgestellt. Es werden auch Fragestellungen besprochen, die es wünschenswert wäre zu lösen, für die das Methodenspektrum der thermischen Analytik (bisher) noch nicht ausreicht.

Calorimetry and Energy

Pierre Le Parlouër

Setaram Instrumentation, 7 Rue de l'Oratoire, 69300 Caluire, France

leparlouer@setaram.com

From the historical calorimeter of Lavoisier to the modern calorimeters, many different types of calorimetric detectors have been designed, especially through the pioneer developments of Albert Tian and Edouard Calvet at the University of Marseille and the industrial work of Jacques Mercier at Setaram. The different calorimeters that are now commercially available have opened a large number of applications for the characterization of materials, for the simulation of chemical processes under various experimental conditions of temperature, gas, pressure. Today one of the most interesting and important fields of calorimetry is the investigations of all the energy related processes that are needed due to the shortage of fuel production, the debate about the use of nuclear energy, the development of renewable energies, the capture and storage of CO₂...

To fit with these different experimental needs, new calorimetric vessels have to be designed and these developments will be illustrated through different energy related areas:

- ▶ Gas hydrate formation and dissociation: gas hydrates (or clathrates) are cages of water molecules that surround and trap gas (especially methane) that are formed at low temperature and high pressure. Huge amounts of methane hydrate are present in the sea sediments. High pressure calorimetry is used to understand their formation and dissociation
- ▶ CO₂ capture and sequestration: the capture of CO₂ is achieved through the use of adsorbents that can be solid (zeolites, MOFs, activated carbon) or liquid (amine solution). For the CO₂ storage, the formation of CO₂ hydrates is an option. With adapted calorimetric vessels, all these capture and storage processes are investigated and evaluated.
- ▶ Hydrogen storage: the storage of hydrogen in solid materials has the potential to become a safe and efficient way to store energy, both for stationary and mobile applications. High pressure calorimetry is used to characterize metallic and chemical hydrides, together with carbon and other high surface area materials that are suitable hydrogen storage materials. The new developments in the combination of calorimetric and volumetric techniques under pressure provide more possibilities of investigations for hydrogen storage materials.

Titel: Thermoanalytische Untersuchung von Fasermaterialien am Beispiel Polyacrylnitril

Autor/en: Juliane Meinl, Tim Gestrich, Klaus Jaenicke-Rößler

Institution: Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS),
Arbeitsgruppe Thermische Analytik und Thermophysik

Email-Adresse des Autors: juliane.meinl@ikts.fraunhofer.de

Durch die Untersuchung von Thermostabilität und Abbauvorgängen in Fasermaterialien werden wichtige Informationen zur Charakterisierung textiler Werkstoffe gewonnen. Die Auswirkungen des Spinnprozesses auf Verstreckung und Molekulantorientierung spielen bei der Ausbildung von Materialeigenschaften eine entscheidende Rolle, sodass eine Untersuchung des Materials im „Bulk“ nicht die Untersuchung in Faserform ersetzen kann. Jedoch stellt diese Probengeometrie eine zusätzliche Herausforderung hinsichtlich der Handhabung während der Analyse dar.

Am Beispiel von Polyacrylnitril-Fasern werden Anwendungsgebiete thermoanalytischer Untersuchungsmethoden vorgestellt. Neben seiner Verwendung als Textilfaser in der Bekleidungsindustrie dient Polyacrylnitril als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Kohlenstofffasern [1] und thermisch stabilisierten, nicht brennbaren Fasern. Der entscheidende Schritt bei der Herstellung dieser Spezialfasern ist die kontrollierte thermische Behandlung, weshalb thermoanalytische Verfahren hier von besonderem Interesse sind [2,3]. Dazu wurden Polyacrylnitril-Fasern anhand von TG/DTA (mit MS-Kopplung), DSC und TMA untersucht. Anhand von Wiederholbarkeitsmessungen wurden außerdem Einflüsse der Probenpräparation betrachtet. Auf diese Weise konnten die Fasern umfassend charakterisiert und Informationen über die Stabilität des Ausgangsmaterials und stattfindende Reaktionen bei der thermischen Behandlung (Stabilisierungs- und Abbauprozesse) erhalten werden. Einflüsse der Faserherstellung auf das thermische Verhalten der Fasern ließen sich anhand der genannten Methoden ebenfalls identifizieren.

Literatur:

- [1] Gupta, A.; Harrison, I.R (1996): New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers. In: *Carbon* 34 (11), S. 1427–1445.
- [2] Rahaman, M. S. A.; Ismail, A. F.; Mustafa, A. (2007): A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. In: *Polymer Degradation and Stability* 92 (8), S. 1421–1432.
- [3] Simitzis, Johannis; Soulis, Spyridon (2008): Correlation of chemical shrinkage of polyacrylonitrile fibres with kinetics of cyclization. In: *Polym. Int.* 57 (1), S. 99–105.

Thermisch Analyse im Höchsttemperaturbereich – Sintern von SiC mit Y_2O_3 und Al_2O_3 : Wirklich ein Flüssigphasensintern?

Roland Neher^a, Tim Gestrich^a, Mathias Herrmann^a

^a Fraunhofer Institut für keramische Technologien und Systeme, Dresden (Germany)

Email: roland.neher@ikts.fraunhofer.de

Silicium Carbide ist eine der am häufigsten verwendeten Nichtoxidkeramiken der Welt. Aufgrund ihrer Hochtemperaturstabilität, ihrer hohen Härte und der ausgezeichneten Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit ist sie das Material der Wahl für die verschiedensten Anwendungen der Strukturkeramik unter extremen Bedingungen [1]. Standardmäßig wird SiC bei Temperaturen bis zu 2200°C unter Zugabe geringer Mengen an Bor, Aluminium oder Kohlenstoff gesintert (SSiC), oft auch druckunterstützt. Nur so ist ein dichter Werkstoff zu erhalten. 1982 wurde von Omori et. al die Möglichkeit des drucklosen Sinterns von SiC bei Temperaturen von ca. 1900°C unter Zuhilfenahme der oxydischen Additive Y_2O_3 und Al_2O_3 entdeckt. Hieraus entwickelte sich der unter der Bezeichnung liquid phase sintered silicon carbide (LPSSiC) etablierte Werkstoff. Als Sinteradditive kommen heute Seltenerden in Kombination mit Al_2O_3 , oder AlN zum Einsatz.

Während die Sinterung von SSiC den Mechanismen der Festphasensinterung folgt [1], wird für LPSSiC ein Flüssigphasensintern angenommen. Die Additive bilden ein niedrigschmelzendes Eutektikum um 1850°C, welches als flüssige Phase die Sinterung fördert. Wird das SiO_2 , das als native Oberflächenschicht im SiC- Ausgangspulver vorliegt mit in Betracht gezogen, so liegt das Eutektikum um 1400°C. Detaillierte und verlässliche experimentelle Untersuchungen, die diese Theorie belegen existieren nicht. In der vorliegenden Arbeit wird die Sinterung von SiC mit den Additiven Y_2O_3 , Al_2O_3 in Hinblick auf das Flüssigphasensintern untersucht. Folgende Fragestellungen sind für ein Flüssigphasensintern entscheidend:

1. Bildet sich eine flüssige Phase und wenn ja bei welchen Temperaturen?
2. Gibt es eine Löslichkeit des SiC in der flüssigen Phase?
3. Ist das SiC durch die flüssige Phase benetzbar?
4. Zu welchem Anteil trägt die flüssige Phase zur Verdichtung bei?

Die Temperaturen der Flüssigphasenbildung und die Löslichkeit des SiC in der flüssigen Phase wurde von den Autoren mittels Hochtemperatur Thermoanalyse bereits untersucht [2]. Zur Benetzbarkeit des Siliciumcarbids durch die flüssige Phase existieren Untersuchungen in [3].

Um den Einfluß der nativen SiO_2 - Oberflächenschicht auf die eutektische Temperatur zu studieren wurden ergänzend zu den Arbeiten zur Flüssigphasenbildung [2] STA/ MS- Messungen bis 1500°C und anschließende REM/EDX- Analysen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass sich das SiO_2 bei Temperaturen um 1400°C zersetzt und somit nicht zu einem niedrigschmelzenden Eutektikum mit Y_2O_3 und Al_2O_3 beitragen kann.

Im Hauptteil der experimentellen Arbeiten wird untersucht zu welchem Anteil die flüssige Phase zur Verdichtung beiträgt. Dazu wurden Schwindungskurven der SiC, Y_2O_3 , Al_2O_3 - Mischung mittels Hochtemperatur Dilatometrie aufgenommen. Zusätzlich wurde die Sinterung bei vier charakteristischen Temperaturen abgebrochen um des Material anschließend mittels REM und EDX auf das Vorhandensein einer flüssigen Phase hin zu analysieren. Die Ergebnisse zeigen, dass ca. 25% der Verdichtung ohne das Vorhandensein einer flüssigen Phase stattfinden. Sobald die Additivphasen schmelzen werden hohe Verdichtungsraten erreicht. Untersuchungen der Schwindungskinetik realisiert durch unterschiedliche Heizraten zeigen, daß der Beginn der Sinterung kinetisch bestimmt ist.

Literatur

- [1] Schmalzried C., Schwetz K.A., Silicon Carbide and Boron Carbide Based Hard Materials, in: *Ceramic Science and Technology*, ed. by R. Riedel R., Chen c., Wiley VCH, (2010) 131-225
- [2] Neher R. Herrmann M., Brandt K. Jänicke-Roessler K., Pan Z., Fabrichnaya O., Seifert H.J., Liquid phase formation in the system SiC, Al_2O_3 , Y_2O_3 , *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31, (2011) 175-181
- [3] Taguchi S.P., Motta F.V., Balestra R.M., Riberio S., Wetting behavior of SiC ceramics: Part II – Y_2O_3/Al_2O_3 and Sm_2O_3/Al_2O_3 , *Mater. Lett.*, 58 (2004) 2810-2814

Isotherme Mikrokolorimetrie: Eine hervorragende Alternative zum Test neuer Wirkstoffe gegen Multiresistente Bakterien sowie anderer klinisch relevanter Organismen

Christian Ortmann, Wolfgang Kunze, TA Instruments (Ein Unternehmensbereich der Waters GmbH), Helfmann Park 10, 65760 Eschborn

Die Zunahme von Resistenzen stellt für Medizin und Biologie eine große Herausforderung für die Zukunft dar. Neben einer verbesserten Hygiene insbesondere in den Kliniken sowie einem bewussteren Umgang mit Antibiotika, müssen immer schneller neue Medikamente gefunden und getestet werden.

Hierbei zeigte sich die Isotherme Mikrokolorimetrie (IMC) als wertvolle Ergänzung, bzw. Alternative bestehender Methoden. Da sie auf der Messung von Stoffwechselwärme beruht, ist sie für die Untersuchung aller Arten von Organismen geeignet, von Bakterien über Pilze bis hin zu parasitischen Organismen (u.a. Plasmodien, Schistosoma). Es gibt kaum Einschränkungen bzgl. der zu verwendenden Nährmedien oder Körperflüssigkeiten. Folglich kann die metabolische Aktivität, bzw. das Wachstum der Organismen unmittelbar verfolgt werden. Die IMC erlaubt als einzige Methode den Prozess der Medikamentenwirkung in Echtzeit zu verfolgen anstatt Momentaufnahmen zu willkürlich gewählten Zeitpunkten. Dies ist insbesondere deshalb wichtig, da viele Medikamente zwar das Wachstum verzögern können, aber die Bakterien nicht ausschalten (von Ah et al. 2009). Dies kann bei anderen Methoden zu falsch positiven Aussagen der Medikamentenwirkung führen. Aufgrund ihrer herausragenden Sensitivität erwies sich die IMC oftmals schneller im Nachweis als herkömmliche Blutkulturen oder Methoden mit ausplattierten Kulturen in Brutschränken (Buess 2007, Howell et al. 2012). Heute können kleinste Wärmeraten von weniger als 0.2 μ W detektiert werden, was einer Bakterienzahl von nur ca. 10 000 bis 100 000 Zellen entspricht. Als nicht destruktive Methode ist die IMC zudem bestens geeignet toxikologische Fragestellungen zu bearbeiten und z.B. minimale Hemmkonzentrationen von Wirkstoffen zu bestimmen (MIC).

Literature:

Braissant O, Wirtz D, Göpfert B & Daniels AU (2010) Use of isothermal microcalorimetry to monitor microbial activities. FEMS Microbiol Lett 303: 1-8
Buess, D (2007) Improved detection of Microorganisms in Blood by Isothermal Microcalorimetry. PhD Thesis (Medicine) University of Basel
Howell, M.; Wirtz, D.; Daniels, A.U. & Braissant, O. (2012) Application of a Microcalorimetric Method for Determining Drug Susceptibility in *Mycobacterium* Species. Journal of Clinical Microbiology doi: 10.1128/JCM.05556-11
von Ah, U.; Wirtz, D. & Daniels, A.U. (2009) Isothermal micro calorimetry - a new method for MIC determinations: results for 12 antibiotics and reference strains of *E. coli* and *S. aureus*. BMC Microbiology 9: 106.

Idea of Age Determination of Amber Using DSC (TOPEM®)

Rudolf Riesen

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

rudolf.riesen@mt.com

Fossil resins from conifers are well known under the name of amber. The inclusions of plants or animals are interesting for scientific research and for the jewelry production. Due to the high values of such artifacts a lot of bastard ambers are produced from aged tree resins or even plastics. The determination of the real age is therefore an important criterion for the origin of the amber [1, 2].

We propose now in this presentation the use of DSC to categorize ambers and other fossil resins regarding its ages. To do so, the glass transition temperature of the resins was determined in a first heating run using temperature modulation DSC (TMDSC). A very old fossil resin shows a high glass transition temperature (T_g) due to the long term evaporation of oil components and slow crosslinking reactions during millions of years of storage. Fresh conifer resin has a glass transition at about 40 °C, a 40 million years old amber shows a T_g at about 150 °C.

During a first heating of few milligrams of amber in a DSC an enthalpy relaxation and post-curing reaction mask the normal glass transition behavior. Therefore the TMDSC technique TOPEM® [3, 4] was applied for a reproducible measurement of the reversing heat flow and determination of T_g (Fig. 1).

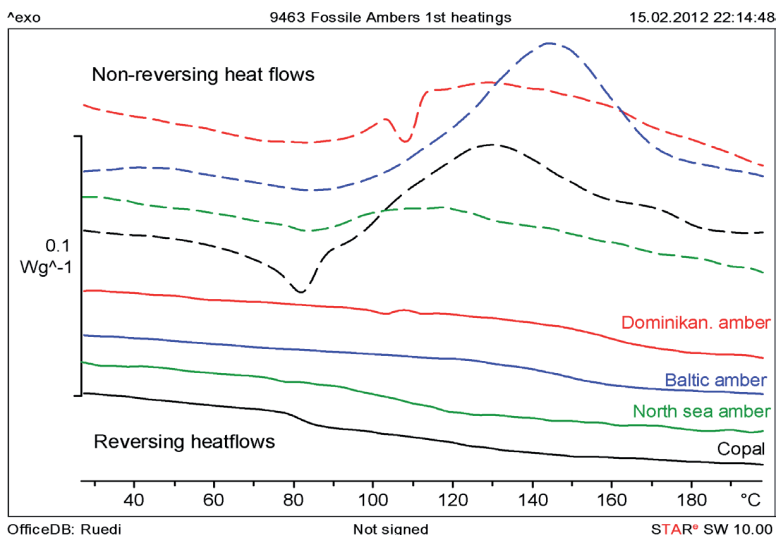


Figure 1: TOPEM® curves of three fossil ambers of different ages and of copal. The solid lines show the reversing heat flows with the step-like changes indicating the glass transitions. The dashed lines show the peaks due to enthalpy relaxations and post-curing.

References

- [1] Ragazzi, E., Roghi, G., Giaretta, A., & Gianolla, P., Classification of amber based on thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 404 (2003) 43-54.

- [2] Yvonne Shashoua, Degradation and inhibitive conservation of Baltic amber in museum collections, Department of Conservation, The National Museum of Denmark, March 2002

- [3] J.E.K. Schawe, TOPPEM® - The new multi-frequency temperature modulated technique, *METTLER TOLEDO UserCom 22* (2/2005) p. 6

- [4] J.E.K. Schawe et. al., Stochastic temperature modulation: A new technique in temperature modulated DSC, *Thermochimica Acta* 446 (2006) p. 115

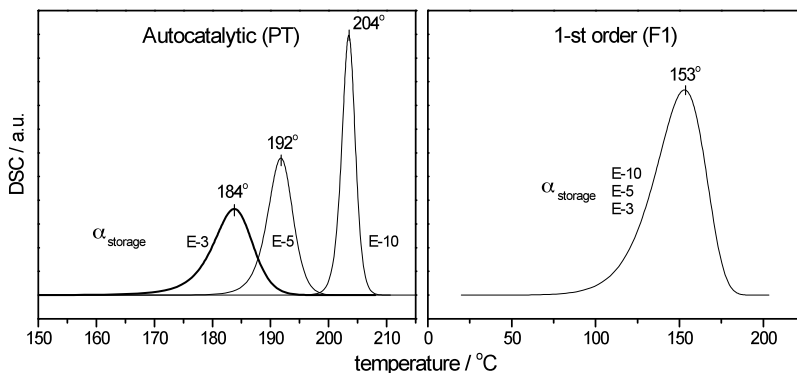
Simple Test for Detecting Influence of Sample Aging on its Thermal Behavior. Peculiarities of Different Kinetic Models

B. Roduit^a, M. Hartmann^a, P. Folly^b, A. Sarbach^b

^a AKTS AG, <http://www.akts.com>, TECHNOArk 1, 3960 Siders, Switzerland

^b armasuisse, Science and Technology Centre, 3602 Thun, Switzerland

* E-mail: b.rodut@akts.com; Tel.: +41-848-800-221; Fax.: +41-848-800-222



The materials after their formation may slowly decompose during storage even under ambient conditions. This process of time and temperature dependent change of material properties is generally called aging and its monitoring is difficult because often the reaction progress changes only in the range say from $1\text{E}-10$ till $1\text{E}-2$ i.e. till the 1%. The aging, leads to sometimes hardly observable reaction progress (called throughout this study as a_{storage}) which occurs in the time lap between sample synthesis and the moment of the beginning of any thermal experiment. Its rate depends not only on the external conditions but is also influenced by the intrinsic, kinetic parameters of the decomposition process of the sample. The aim of this study is to discuss the influence of the a_{storage} value on the thermal properties of the materials illustrated by the change of the shape of the DSC curves and the shift of the position of their T_{DSCmax} values. Simulations were performed for various $f(a)$ functions, namely first order F1, nucleation controlled Avrami-Erofeev A4, general autocatalytic models and materialsdecomposing via several steps.

In presented above simulation the thermal aging, changing the value of a_{storage} from $1\text{E}-10$ through $1\text{E}-5$ till $1\text{E}-3$ (decomposition progress of 0.1% only), results in severe changes of the thermal behavior of materials which decomposition has autocatalytic character and has no observable impact in the case of reactions proceeding according to n -th order kinetics. As presented in the figure (left), the maximum of DSC peak (204°C) for the sample having the reaction progress of $1\text{E}-10$ at the moment of the thermal decomposition appears at a temperature which is 20K higher than the maximum of DSC peak of a more aged sample with $a_{\text{storage}} = 0.1\%$. On the other hand, the aging does not influence the course of the decomposition described by n -th order kinetics (right plot). For evaluation of the influence of the a_{storage} value on the course

of reaction and, further, on the simulations of the thermal behavior of the materials we propose a simple test which requires only two different non-isothermal runs with identical, arbitrarily chosen heating rate. The goal of this test consists in controlled, artificial aging of the sample, reflecting the minor changes of reaction progress during sample storage. In other words, the test allows comparison of the thermal behavior of the same sample having, however, in two following experiments, slightly different a_{storage} values. Further results presented in our lecture indicate that the correct prediction of the reaction course can be achieved only after common optimization of a_{storage} and kinetic triplet starting from the real time of the beginning of the experiment.

„Thermische Analyse von Nichtgleichgewichtsphasen“

Peer Schmidt

Lausitz University of Applied Science, Faculty of Sciences, Inorganic Solids and Materials,

P.O. Box 101548, D-01958 Senftenberg, Germany, email: peer.schmidt@hs-lausitz.de

In der Thermischen Analyse sind verschiedene Methoden zur Detektion von Phasenbildungsreaktionen, Phasenumwandlungen und Zersetzungsreaktionen etabliert. Eine besondere Herausforderung stellen Reaktionen unter Beteiligung leicht flüchtiger Komponenten dar. Standardmethode zur Untersuchung von Reaktionen mit gasförmigen Produkten ist die Thermogravimetrie. Damit können aber kaum Messungen zur Phasenbildung durchgeführt werden, wenn die flüchtige Komponente frühzeitig aus dem Ausgangsgemenge verdampft.

Die Nutzung einer Hoch-Temperatur-Gasphasen-Waage (HTGW) erlaubt dagegen die Messung in geschlossenen Ampullen, wodurch ein ständiger Kontakt der Gleichgewichtsgasphase mit dem Bodenkörper gewährleistet ist. Die Bestimmung der Masseänderung Δm_{meas} erfolgt durch Änderung der Hebelkraft des horizontalen Wägearms während der Verdampfung bzw. der Re-Kondensation der Gasphase. Das Messsignal kann schließlich in Gleichgewichtsdrücke umgerechnet werden und liefert so einen Zugang zu den thermodynamischen Phasenbeziehungen im untersuchten System. Der Messaufbau erlaubt Untersuchungen im Bereich von RT bis 1000 °C und 0.01 bis 15 bar.

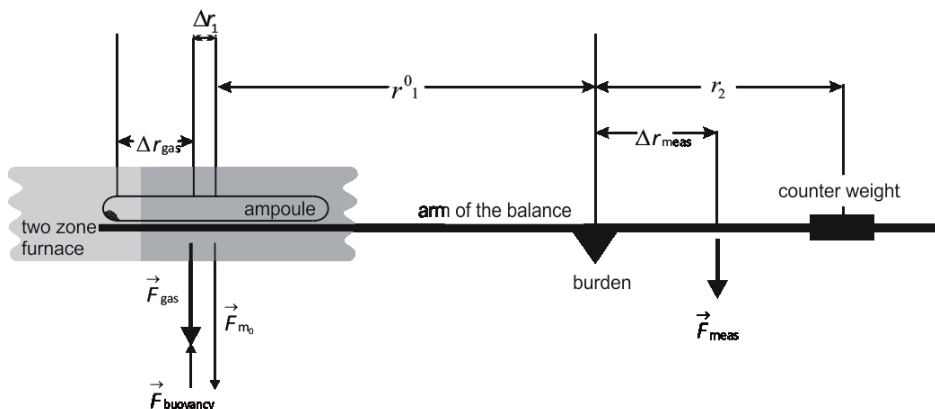


Fig. 1 Schematische Anordnung der Hoch-Temperatur-Gasphasen-Waage

Das Prinzip der Bestimmung von Nichtgleichgewichtszuständen während der chemischen Synthese und der Identifizierung von Reaktionspfaden kann anhand von Beispielen in den Systemen P/As, Se/O, Hg/I, Pt/I und FeAs belegt werden.

[1] P. Schmidt, M. Schöneich, M. Bawohl, T. Nilges, R. Weihrich, J. Thermal Anal. Calorim. 2012, DOI: 10.1007/s10973-011-2107-3.

[2] O. Ostern, T. Nilges, F. Bachhuber, F. Pielhofer, R. Weihrich, M. Schöneich, P. Schmidt Angew. Chem. 2012, 124, 3049;

Wärmetransfer, thermische Analyse mit Flusssystem

Michael Schmitt

Institut für physikalische Chemie, Universität des Saarlandes

mic.schmitt@mx.uni-saarland.de

Der Wärmetransfer über Phasengrenzen hinweg ist in vielen industriellen Anwendungen und auch bei thermischen Analysen in der Wissenschaft von Belang. In dieser Studie wird die Entwicklung eines speziellen Systems aufgezeigt, das in der Lage sein wird, den temperaturabhängigen Wärmetransferkoeffizienten h_2 von fester Phase in Wasser unterhalb dessen Siedepunktes zu bestimmen. Das entwickelte System basiert auf einem klassischen „Pool-boiling“-Experiment, bei dem der Wärmefluss q in einem Transferblock (aus Kupfer) erfasst wird. Aus den Werten dreier Temperaturfühler (typischerweise durch drei Thermoelemente, hier Pt100 DIN-A) wird die Oberflächentemperatur T_s berechnet und mit der Flüssigkeitstemperatur des Wassers T_l verglichen. Diese Systeme arbeiten nur mit siedendem Wasser. Die Strömung resultiert aus Blasenablösung und natürlicher Konvektion. In das weiterentwickelte System ist zur Strömungskontrolle ein spezielles Rührsystem eingebaut, das eine natürliche Konvektion nachahmt/unterstützt. Zusätzlich arbeitet es mit einer austauschbaren Probenplatte. Die Abbildung zeigt die Auswirkungen auf das Temperaturprofil.

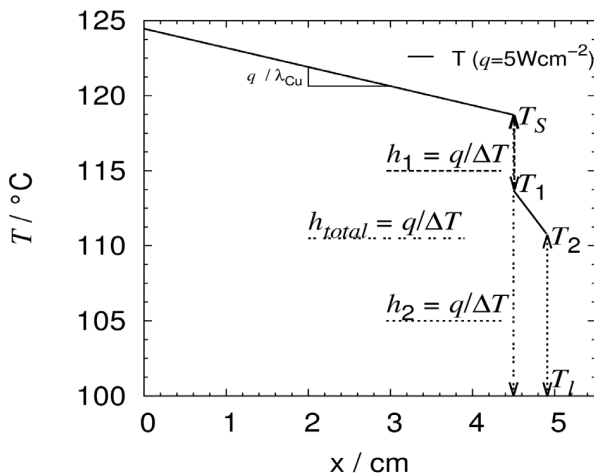


Abbildung: Temperaturverlauf im Wärmetransferblock ($x < 4,5$ cm), Wärmetransfer (mit h_1) durch das Wärmeleitmedium ($x = 4,5$ cm), Wärmeleitung durch die Probenplatte ($4,5 < x < 4,9$ cm) und Wärmetransfer (mit h_2) in die Testflüssigkeit Wasser ($x = 4,9$ cm).

Es ergeben sich ein weiterer Transferschritt durch das Wärmeleitmedium h_1 und eine Leitung durch die Probenplatte. Aus dem bestimmaren totalen Wärmetransferkoeffizienten h_{total} , Gleichung,

$$\frac{1}{h_{total}} = \frac{T_s - T_l}{q} = \frac{1}{q}(T_s - T_1 + T_2 - T_l + T_1 - T_2) = h_1^{-1} + h_2^{-1} + \frac{\Delta x}{\lambda_{Fe}}$$

lässt sich anhand von Vergleichsexperimenten der Wärmetransferkoeffizient h_2 ermitteln. Die wichtigste Änderung des Messsystems ist jedoch die Erweiterung um ein Flusssystem mit Kühlung. Durch diese steuerbare Wärmesenke ist es möglich bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes mit verschiedenen Wärmequellen Wärmetransferkoeffizienten zu erfassen. Die entsprechende Studie wurde mit einer V2A-Stahlplatte durchgeführt. Die Bestimmung wird bei unterschiedlichen Strömungen innerhalb des Flüssigkeitsreservoirs präsentiert. Derartigen Messungen sind insbesondere für Wärmeaustauschflächen (Wärmetauscher) interessant. Die Belastung der Probenoberflächen ist hoch, so dass auch die Stabilität/Eignung von Beschichtungen überprüft werden kann.

Alterung von Holzkohlen in der Umwelt - Thermoanalytische Untersuchungen an archäologischen Proben

E. Smidt¹ (ena.smidt@boku.ac.at), J. Tintner¹ und S. Klemm²

¹Institut für Holzforschung, Department für Materialwissenschaften und Prozesstechnik
Universität für Bodenkultur Wien

²Österreichische Akademie der Wissenschaften, Prähistorische Kommission

Das Interesse an Holzkohlen und ihren Eigenschaften hat in den vergangenen Jahren aus mehreren Gründen stark zugenommen. Holzkohlen sind aufgrund von Waldbränden und anthropogenen Aktivitäten ubiquitär vorhanden. Sie entstehen durch Verbrennungsprozesse unter Sauerstoffmangel. Sie gelten als stabile Kohlenstofffraktion in der Umwelt und haben daher im Kohlenstoffkreislauf eine besondere Bedeutung. Die positiven Eigenschaften der „Terra Preta“ - Böden im Amazonasgebiet, deren Fruchtbarkeit unter anderem dem Speichervermögen der Holzkohlen für Wasser und Nährstoffe zugeschrieben wird, führten ebenfalls zu einer intensiven Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet (Lehmann et al., 2003). Holzkohlen unterscheiden sich durch den Pyrolysegrad, die Holzart und den Herstellungsprozess. Aufgrund des Kontinuums der Pyrolyseprodukte ist die klare Unterscheidung voneinander und von anderen organischen Komponenten oft nicht ganz einfach. Neben anderen analytischen Methoden wurde auch die Thermoanalyse angewandt, um Pyrolyseprodukte („Black carbon“) zu charakterisieren (Leifeld, 2007).

Die Erforschung des Langzeitverhaltens von Holzkohlen in unterschiedlichen Klimagebieten ist Ziel eines interdisziplinären Projektes. Die Alterung und Abbaubarkeit der Holzkohlen in der Umwelt ist in Zusammenhang mit den Fragen der Kohlenstoffsequestrierung und der Wirkung auf den Boden und das Pflanzenwachstum von großem Interesse. In der vorgestellten Studie wurde die Alterung von Holzkohlen untersucht, indem historische (Mittelalter bis Neuzeit) und rezente, nach der alten Köhlereitechnologie in Rund- oder Langmeilern hergestellte, Holzkohlen verglichen wurden. Die historischen Holzkohlen stammen aus dem steirischen Erzberggebiet, wo Holzkohle für metallurgische Prozesse von Bedeutung war. Rezente Holzkohlen sind stark hydrophob. Allerdings können die Kapillaren, sofern sie weit genug sind, auch Wasser, Gase und Nährstoffe speichern. Die hydrophobe Eigenschaft nimmt mit zunehmendem Alter ab. Historische Holzkohlen nehmen aufgrund ihrer chemischen Veränderung relativ viel Wasser auf. Dieser Vorgang führt nicht nur zu Abbauprozessen, sondern auch zur Freisetzung der in den Kapillaren gespeicherten Gase.

Neben anderen Analysen (z.B. Kontaktwinkelmessung) wurden thermoanalytische Untersuchungen durchgeführt. Im Labor bei unterschiedlicher Temperatur pyrolysierte Hölzer zeigen bei oxidativer Verbrennung charakteristische DSC-Profile. Höhere Pyrolysetemperaturen führen zu einer C-Anreicherung und höherer Enthalpie. Der Alterungsprozess der historischen Holzkohlen bewirkt eine Verschiebung der Wärmestromkurve zu niedrigeren Temperaturen. Vorläufige Ergebnisse zeigen, dass die Holzart, die für die Herstellung der Holzkohlen verwendet wurde, einen geringeren

Einfluss hat. Der Zusammenhang zwischen den charakteristischen DSC-Profilen der rezenten und historischen Holzkohlen und den Faktoren „Alter“, „Klima“ und „Holzart“ wird mithilfe von multivariaten statistischen Auswertemethoden hergestellt. Ziel der Untersuchungen ist die Kenntnis, welchen Einfluss diese Faktoren auf den Alterungs- und Umsetzungsprozess der Holzkohlen haben.

Literatur:

Lehmann, J., Da Silva Jr, J.P., Steiner, C., Nehls, T., Zech, W., Glaser, B., 2003.

Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: Fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil* 249, 343-357.

Leifeld, J., 2007. Thermal stability of black carbon characterised by oxidative differential scanning calorimetry. *Organic Geochemistry* 38, 112-127.

Titel: Charakterisierung des Härungsverhaltens von Reaktivharzen mittels dielektrischer Analyse (DEA)

Autor/en: Johannes Steinhaus, Prof. Dr. Bernhard Möginger
Institution: Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften

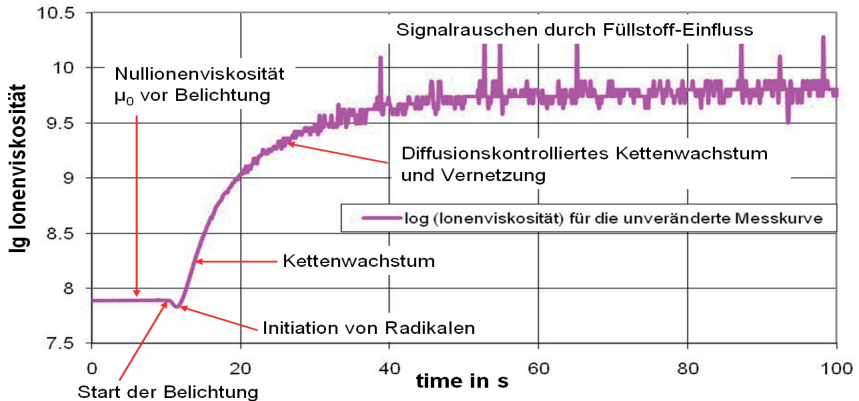
Email-Adresse: johannes.steinhaus@h-brs.de

Eine wichtige Frage, die sich Anwender in der Entwicklung und Verwendung von Reaktivharzsystemen stellen, ist: Wie schnell härtet das System aus, und welche mechanischen und thermischen Eigenschaften werden dabei erzielt? Zur Beantwortung dieser Fragen stehen eine Reihe unterschiedlichster Prüfmethoden zur Verfügung. Mittels DSC, FT-IR, Rheometrie, Dilatometrie oder Dynamisch Mechanischer Analyse (DMA) können präzise Aussagen zur Härtungskinetik von duroplastischen Systemen in Echtzeit gemacht werden [1, 2]. Meist ist mit solchen Messungen ein erheblicher Aufwand hinsichtlich des Prüfaufbaus sowie der Probenvorbereitung verbunden.

Eine weitere Methode zur Echtzeituntersuchung des Härungsverhaltens von Reaktivharzen stellt die Dielektrische Analyse (DEA) dar. Sie hat ihre Ursprünge in der Dielektrischen Spektroskopie und ist in der Luftfahrt-Industrie bereits seit Jahrzehnten etabliert [3]. Da sowohl die Prüftechnik, als auch die Probenhandhabung vergleichsweise einfach und kostengünstig ist, hält diese Methode in den letzten Jahren verstärkt Einzug in andere reaktivharzverarbeitende Industriezweige wie Automobil-, Klebstoff-, Bau- und Lackindustrie sowie die Medizintechnik [4-6]. Ein besonderer Vorteil der DEA-Methode ist die hohe zeitliche Auflösung, weshalb sie sich besonders für die Charakterisierung schnell härtender Photoharzsysteme eignet [7]. Bei der DEA wird das aushärtende System in einer Kondensatoranordnung einem elektrischen Wechselfeld ausgesetzt. Als Antwortsignal wird der resultierende Strom (à über bewegliche Ionen) und dessen Phasenverschiebung ausgewertet. Aus diesen Messgrößen wird die Ionenviskosität bestimmt, deren zeitlicher Verlauf mit rheologischen Untersuchungen der Harzviskosität korreliert. In der Abbildung ist eine typische Ionenviskositätskurve während der Lichthärtung eines Dentalkomposits mit seinen charakteristischen Härungsphasen gezeigt. Grundsätzlich besteht bei allen DEA-Untersuchungen die Möglichkeit, die Messung in einem Ofen einem bestimmten Temperaturprogramm zu unterziehen.

In dem Vortrag werden verschiedene Einsatzmöglichkeiten der DEA-Methode in Anwendungen der Dentaltechnik sowie dem 3D-Rapid-Prototyping vorgestellt.

Typische DEA-Messkurve einer Lichthärtung:



Zeitabhängige Ionenviskosität, Aushärtung von Arabesk OA2

Johannes Steinhaus

Folie 9

Abbildung: Typische DEA-Ionenviskositätskurve während der Lichthärtung eines Dentalkomposits mit seinen charakteristischen Härtingsphasen.

Literatur:

- [1] Rueggeberg FA. State-of-the-art: Dental photocuring – A review. Dent Mater, 2011;27:39-52.
- [2] Lovell LG, Berchtold KA, Elliott JE, Lu H, Bowman CN. Understanding kinetics and network formation of dimethacrylate dental resins. Polym Adv Technol, 2001;12:335-45.
- [3] Kranbuehl D, Delos S, Yi E, Mayer J, Jarvie T. Dynamic dielectric analysis: nondestructive material evaluation and curing cycle monitoring. Polym Eng Sci, 1986;26:338-45.
- [4] Kim HG, Lee DG. Dielectric cure monitoring for glass/polyester prepreg composites. Compos Struct, 2002;57:91-9.
- [5] Hongkyeong K, Kookheon C. Dielectric changes during the curing of epoxy resin. Bull Korean Chem Soc, 1999;20:1329-34.
- [6] Zahouily K, Decker C, Kaisersberger E, Gruener M. Real-time UV cure monitoring. Eur Coating J, 2003;11:245-9.
- [7] Steinhaus J, Möglinger B, Großgarten M, Hausnerova B. Materials Engineering, 2011;18:30-35:

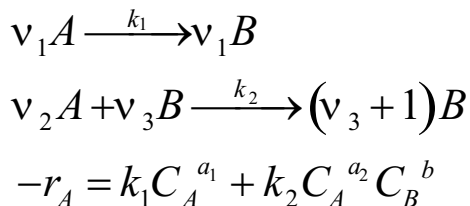
Is autocatalysis always a threat?

F. Stoessel

Swissi Process Safety GmbH, Schwarzwaldallee 215, CH 4002 Basel, Switzerland,

francis.stoessel@swissi.ch

Autocatalytic reactions are often perceived as a major threat in process safety. This is essentially due to their feared unpredictability and to the violent course this type of reaction may present in case the heat removal is no more sufficient to compensate the heat release rate of the reaction. The reason for this behaviour is essentially that one of the reaction products acts as a catalyst for the reaction. This is often translated in the reaction rate equation as proportionality of the reaction rate to the concentration of one of the products. A versatile and often used kinetic model of the Benito-Perez model:



The first step of the model is the induction reaction, whereas the second step represents the actual autocatalytic step. With this mechanism under isothermal conditions, a self-acceleration of the reaction with time is observed. Under adiabatic conditions, the temperature first remains practically constant and after an induction period, a steep temperature increase takes place, which gives the violent character to the reaction.

In the reaction scheme presented above, the product B plays the role of the catalyst. If this product is volatile and is allowed to escape from the vessel where the reaction takes place, the reaction is no more catalyzed. It results a longer induction time, which may be used as an element of process safety.

Dimethyl Sulfoxide (DMSO) is a well-known solvent, which follows a decomposition that may be described by the Benito Perez model. The mechanism is known and the catalyst has been found to be Methanethiol (CH_3SH). Since this compound is volatile, allowing the vessel to breath to the atmosphere should delay the catalytic reaction.

The decomposition of an industrial reaction mass containing DMSO was studied by different calorimetric and thermo-analytic methods, showing that in an open vessel the induction time is significantly increased. It will be shown how this specific knowledge of the reaction mechanism may be used in the protection strategy of an industrial reactor against overpressure. The kinetics of the decomposition was used to size an emergency pressure relief system, which avoids the accumulation of Methanethiol in the reaction mass.

Die Entwicklung des thermogravimetrischen Nachweises von Pulveraktivkohle im Beisein von natürlichen organischen Stoffen in Abwässern

Andreas Vogel¹, Thi Thi Vu², Ekkehard Füglein³, Sebastian Platz², Uwe Menzel² und Rainer Gadow¹

¹ Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart, Allmandring 7b, D-70569 Stuttgart

² Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart, Bandtäle 2, D-70569 Stuttgart

³ NETZSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstrasse 42, D-95100 Selb

andreas.vogel@ifkb.uni-stuttgart.de

Der wachsende Verbrauch von Arzneimitteln und der steigende Einsatz von Nano- und Mikropartikeln in der Herstellung industrieller Erzeugnisse führen zu einer Zunahme von gelösten Spurenstoffen und partikulären Mikroschadstoffen in kommunalen und industriellen Abwässern. Neben erweiterten Oxidationsverfahren (AOP) mit UV-Bestrahlung und/oder Ozonung werden zunehmend Pulveraktivkohlen mit hohem Adsorptionsvermögen zur Elimination von pharmazeutischen Reststoffen, Röntgenkontrastmitteln, Pestiziden, Bioziden, Weichmachern und Flammenschutzmitteln sowie zahlreichen anderen Spuren- und Mikroschadstoffen in der Abwasserreinigung eingesetzt.

Bislang gab es keine Nachweismöglichkeit für das Vorhandensein von schadstoffbeladenen Pulveraktivkohlepartikeln im Ablauf von Kläranlagen nach dem Abschluss der Abwasserreinigung. Zur Vermeidung des Eindringens beladener Pulveraktivkohlepartikel in den natürlichen Wasserkreislauf bis zur Trinkwassergewinnung ist daher der qualitative und quantitative Nachweis dieser Partikel in den einzelnen Verfahrensstufen aktuell erforderlich.

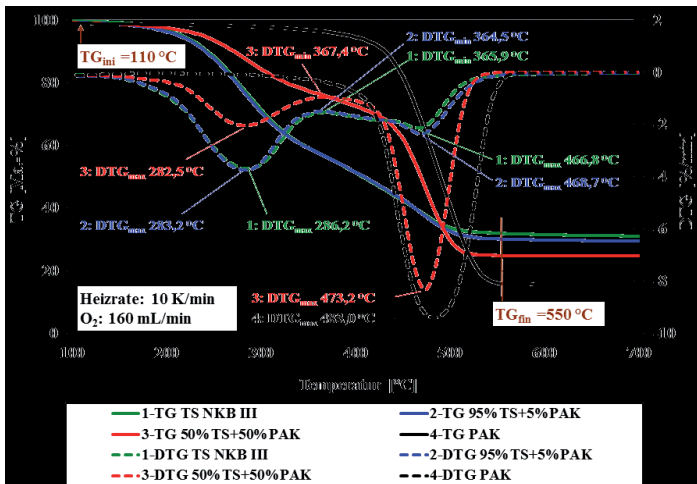


Abb. 1: TG/DTG der Trockensubstanz Nachklärbecken III (TS NKB III), Mischungen aus TS NKB III mit 5 und 50 % PAK-Anteil sowie Pulveraktivkohle (PAK)

Die Entwicklung des neuartigen Nachweisverfahrens von Pulveraktivkohle im Beisein von natürlichen organischen Stoffen basiert auf der thermogravimetrischen Abgrenzung von Massenverluststufen mittels DTG. Für den qualitativen Nachweis der Pulveraktivkohle werden die Unterschiede in den Maximalwerten der Massenänderungsraten verwendet. Der indirekte quantitative Nachweis erfolgt über eine stöchiometrische Mischungsberechnung charakteristischer Massenverluste aus der TG.

Literatur:

Vu, T. T.; Vogel, A.; Füglein, E.; Platz, S.; Menzel, U.: Nachweis von Pulveraktivkohle in Abwässern mithilfe der Thermogravimetrie. KA – Korrespondenz Abwasser · Abfall 59 (2012), Nr. 3, S. 208-218

Thermische Analyse gekoppelt mit Einphotonenionisationsmassenspektrometrie zur Charakterisierung von Rohölen

Sebastian Wohlfahrt^{1,2}, Michael Fischer^{1,2}, Mohammad Saraji-Bozorgzad³, Georg Matuschek¹, Thomas Denner⁴, Ralf Zimmermann^{1,2}

¹Joint Mass Spectrometry Centre, Cooperation Group Comprehensive Molecular Analytics, Helmholtz Zentrum München, Ingolstädter Landstr. 1, 85764 Neuherberg

²Joint Mass Spectrometry Centre, University Rostock, Institut für Chemie, Lehrstuhl für Analytische Chemie, Dr.-Lorenz-Weg 1, 18059 Rostock

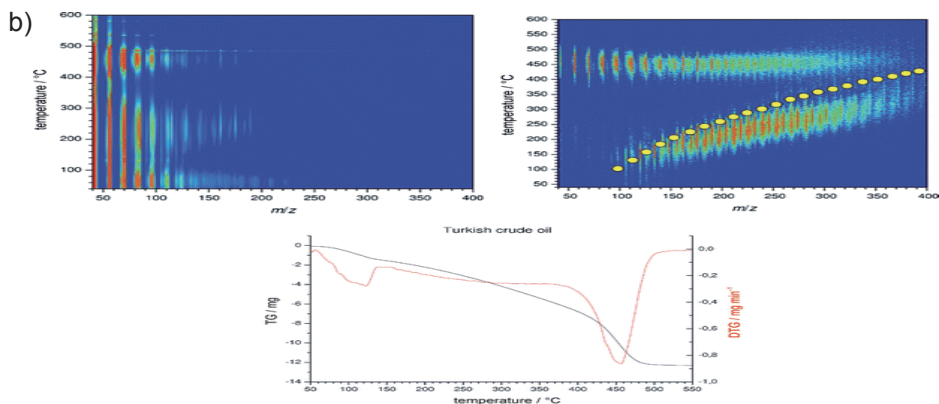
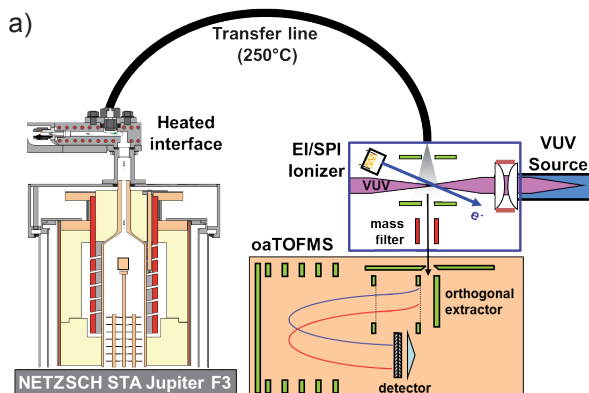
³Photonion GmbH, Helmholtz Zentrum München, Ingolstädter Landstr. 1, 85764 Neuherberg

⁴Netzsch-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstr. 42, 95100 Selb

sebastian.wohlfahrt@helmholtz-muenchen.de

In der analytischen Chemie stellen sich Naturprodukte durch ihre Vielzahl an Inhaltsstoffen als sehr komplexe Matrices dar. Zur Untersuchung solcher Proben sind gekoppelte Analysemethoden besonders gut geeignet.

Eine weitverbreitete Methode zur Untersuchung von thermophysikalischen Eigenschaften ist die Thermische Analyse (TA). Um die auftretenden physikalischen Effekte chemisch interpretieren zu können, ist eine Kopplung der TA mit z.B. Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) oder Massenspektrometrie (MS) möglich. Eine TG-MS-Kopplung beinhaltet meist eine Elektronenstoßionisation (electron impact ionisation, EI) mit einer Beschleunigungsenergie der Elektronen von 70 eV. Diese führt zu einer starken Fragmentierung von organischen Molekülen. Eine Möglichkeit diese Fragmentierung zu umgehen ist der Einsatz einer "weichen" Ionisierungsmethode wie z.B. Einphotonenionisation (Single-Photon Ionisation, SPI) durch Vakuum-UV-Licht (VUV). Ein solches System wurde von Geißler et. al.^[1] vorgestellt (siehe Abb. 1a) und unter anderem zur Charakterisierung von Rohölproben eingesetzt. Die Signale der SPI-Messung sind gegenüber EI signifikant zu höheren m/z -Verhältnissen verschoben, was auf ein deutlich höheres Maß an Molekülionen schließen lässt (Abb. 1b).



Komplexe natürliche Proben wie Tabak, Kaffee, Holz oder eben auch Rohöl beinhalten viele isobare Verbindungen (unterschiedliche Summenformel, aber gleiche nominale Masse). Ein häufig angeführtes Beispiel sind Nonan und Naphthalin mit der nominellen Masse von 128 g/mol. Um solche Verbindungen sicher unterscheiden zu können gibt es zwei Möglichkeiten: zum einen die Einführung einer zusätzlichen Trennstufe, z.B. über Gaschromatographie, oder der Einsatz eines Massenspektrometers mit genügend hoher Auflösung R (in der Regel höher als 6000; $R = m/\Delta m$).

Erste Messungen mit einer Kopplung aus TG-GC-SPI-MS mit einem modulierten GC-Schritt wurden durchgeführt. Verwendet wurde ein flüssig- CO_2 -Modulator mit einem Modulationszyklus von 30 s. Die Zuordnung der Signale von Nonan und Naphthalin war auf Grund der unterschiedlichen Polaritäten und der daraus resultierenden unterschiedlichen Retentionszeiten möglich.^[2]

Untersuchungen unter Einsatz eines hochauflösenden Massenspektrometers in einer TG-SPI-MS-Kopplung folgen in naher Zukunft.

^[1] R. Geißler et. al.: *J Therm Anal Calorim* **2009**, 96 (3), 813-820.

^[2] M. Saraji-Bozorgzad et. al.: *Anal Chem* **2010**, 82 (23), 9644-9653.

Crystallization and homogeneous nucleation kinetics of polycaprolactone (PCL) with different molar masses

Andreas Wurm^a, Doris Pospiech^b, Christoph Schick^a

^aUniversity of Rostock, Institute of Physics, Rostock, Germany

^bLeibniz Institute of Polymer Research Dresden e.V., Dresden, Germany

christoph.schick@uni-rostock.de

The crystallization and nucleation kinetics of Poly(ϵ -caprolactones) (PCL) with molar masses between 1.4 kDa and 6.1 kDa and negligible number of heterogeneous nuclei has been investigated by differential fast scanning calorimetry (DFSC) applying scanning rates up to 100,000 K/s. The samples were synthesized by ring opening polymerization and chemically characterized by NMR spectroscopy, size exclusion chromatography (SEC) and multiangle laser light scattering (MALLS). For the smallest molar mass the chain length is comparable with the crystal thickness measured with small angle X-ray scattering (SAXS) and extended chain like crystals may be formed. Due to the molar mass distribution ($PDI \approx 2$) these crystals have a significant non-crystalline interface yielding nearly the same crystallinity for all molar masses. The critical cooling rate to obtain amorphous samples is below 1000 K/s and only for the lowest molar mass increased to 2000 K/s. The same trend holds for the about one order of magnitude higher critical heating rate to keep the samples amorphous on heating and for the analysis of isothermal nucleation and crystallization kinetics at 202 K. The samples which were shown not to contain heterogeneous nuclei active at a heating rate of $>18,000$ K/s, were used for a study of the nucleation activity of ordered structures formed on annealing at low temperature. The analysis of the change of the thus produced amorphous polymer samples on annealing from 202 K to 272 K for times varying by a factor of more than 10^8 (see Fig. 1) revealed new details about the ordering processes (nucleation, poor crystal formation, crystallization, cold crystallization, and crystal perfection) and the accompanying changes in glass transition of the remaining amorphous phase (formation of rigid amorphous phases, RAF)

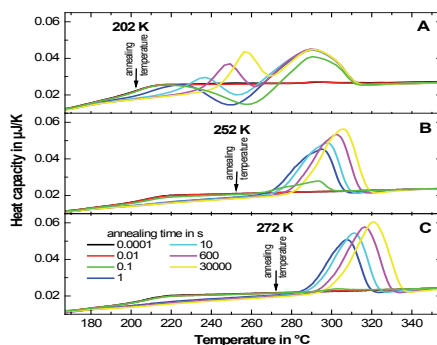


Fig. 1: Apparent heat capacity of PCL 1.4k from DFSC on heating with 18,000 K/s after annealing for different times at 202 K (A), 252 K (B), and 272 K (C).

HUMAN HEALTH

ENVIRONMENTAL HEALTH

OPEN YOUR EYES TO
A WORLD OF
OPPORTUNITY
IN THERMAL ANALYSIS

© 2012 PerkinElmer, Inc. 400161_C_06. All trademarks or registered trademarks are the property of PerkinElmer, Inc. and/or its subsidiaries.



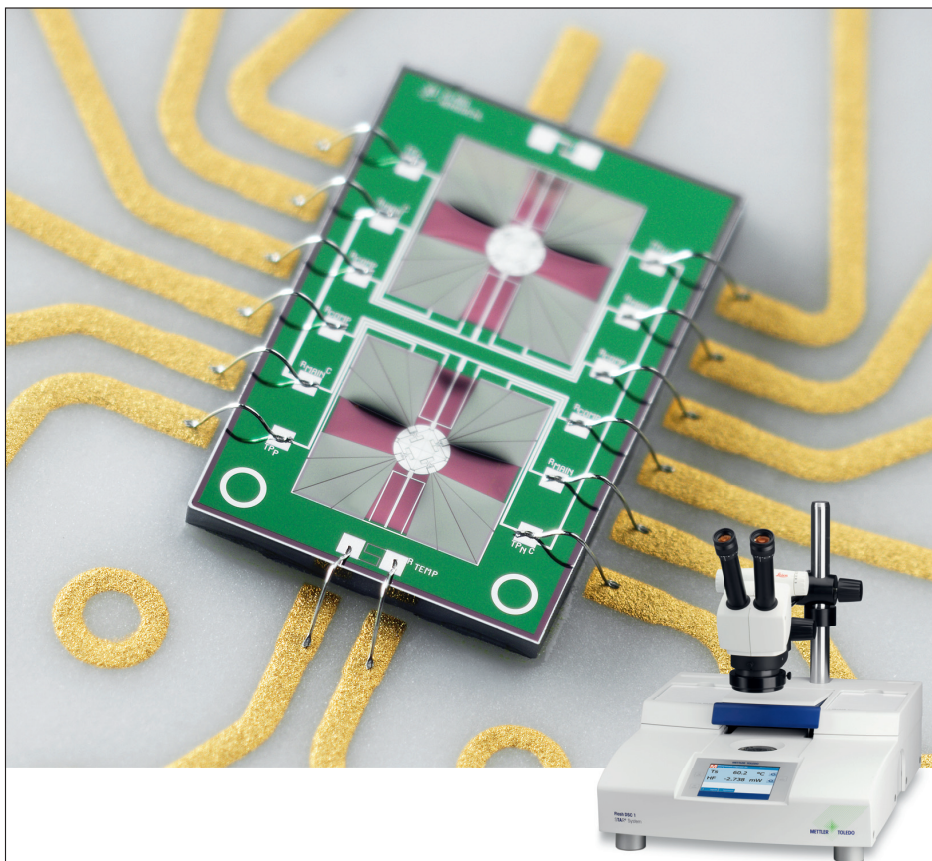
See what advanced solutions can do for you.

At PerkinElmer, we think about the needs of your lab today and tomorrow. Whether you're performing QA/QC applications, studying processes in plastics or pharmaceuticals, or developing the cures of tomorrow, our comprehensive portfolio of thermal analysis, molecular spectroscopy and hyphenated techniques will enable you to see more than you ever thought possible.

Optimize your laboratory's potential. Let us show you how.

www.perkinelmer.com/thermalanalysis





Messen, was bisher nicht messbar war Die neue Dimension der Materialcharakterisierung

Das neue Flash DSC 1 erlaubt durch extrem hohe Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten den Nachweis von Materialeffekten, die bislang nicht gemessen werden konnten.

► www.mt.com/ta-flashdsc

METTLER TOLEDO

Das hat Ihnen gerade noch gefehlt!

- Autoklaven • Syntheseblöcke • Schnelles Screening
- Reaktionskalorimeter • Adiabatische Kalorimeter
- Stufenlose Dosierpumpen • Elektrochemische Sonden für pH, Leitfähigkeit, Ionenkonzentrationen
- Sonden für Partikelgrößen und -formen



Neu!



ProSense
Laboratory & Process equipment

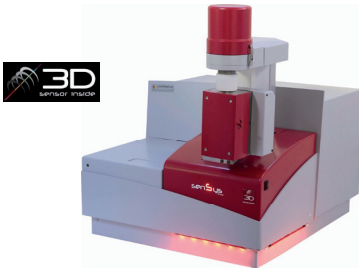
SETARAM – Ihr Partner für die thermische Analyse



SETSYS evo TG-DSC-DTA-EGA
RT bis 2400 °C

Anorganische und organische Werk- und Hilfstoffe, Polymere, Keramiken, Gläser...

Materialcharakterisierung
Thermische Stabilität



SENSYS evo TG-DSC-EGA
-120 °C bis 830 °C

Phasencharakterisierung
thermodynamische Daten



C 80
RT bis 300 °C

Sicherheitsrelevante
Untersuchungen von
Reaktionen

Thermokinetische Analyse



sales@setaram.com www.setaram.com



Neu von TA Instruments DISCOVERY DSC



Discovery DSC - Die neueste Innovation der Dynamischen Differenzkalorimetrie:

- Patentierte, diffusionsgebundene Thermoelemente erzeugen eine durchgängig thermosensitive Fläche
- Präzise, wiederholbare Messungen mit höchster Empfindlichkeit durch die exzellente Basislinie
- Interaktive Kontrolleinheit als bedienerfreundliche Schnittstelle zwischen Anwender und Gerät
- TRIOS Software zur komfortablen Versuchserstellung und Datenverwaltung
- Übersichtliche Historien- und Sequenzansicht in Tabellenform



www.tainstruments.com



Advanced Material Testing



NEU – Höchste Auflösung in der Emissionsgasanalyse – TG-GC-MS-Kopplung

- Einzigartige TG/STA-GC-MS-Kopplung mit Ereignis- oder Temperaturabhängiger GC-MS-Ansteuerung
- Beheizbarer Gastransfer (300°C) von der TG/STA zur Ventilbox und dem Injektor am GC-MS
- Schneller MSD mit weitem Massenbereich für die Analyse des Gas-Chromatogramms



NETZSCH

NETZSCH-Gerätebau GmbH

Wittelsbacherstraße 42
95100 Selb
Deutschland
Tel.: +49 9287 881-0
Fax: +49 9287 881 505
at@netzsch.com
www.netzsch.com/gcms

Poster

Scale-up Based on Advanced Kinetics. Influence of DTBP/Toluene Ratio on the Thermal Behavior of Samples in mg, kg and ton-Scales

B. Roduit^{1*}, M. Hartmann¹, S. Kaneko², P. Folly³, A. Sarbach³, P. Brodard^{4*}, S. Gomez⁴, R. Marti⁴, J.-N. Aebischer⁴

¹AKTS AG, TECHNOArk 1, 3960 Siders, Switzerland, <http://www.akts.com>

²Palmetrics Corp., 〒350-1328, Hirose-dai 2-16-15, Sayama city, Japan

³armasuisse, Science and Technology Centre, 3602 Thun, Switzerland

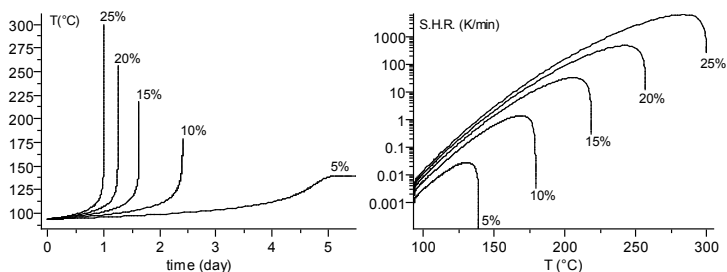
⁴Univ. of Appl. Sci. of Western Switzerland, Bd de Pérolles 80, 1705 Fribourg, Switzerland

* E-mail: b.rodut@akts.com, Tel.: +41-848 800221; Fax: +41-848 800222

pierre.brodard@hefr.ch, Tel.: +41-26 429 67 19; Fax: +41-26 429 66 00

Adiabatic calorimeters are often used for the investigation of runaway processes occurring during exothermic reactions. However, during these experiments some deviations from the fully adiabatic procedure may arise, resulting from (i) the thermal inertia of the test system or heat lost into the sample container and (ii) the loss of heat from the container itself to the environment that reflects the 'operational adiabaticity' of the instrument. Therefore, in addition to adiabatic testing, the advanced kinetic approach based on the kinetic parameters determined from DSC data performed under different heating rates is recently also applied. It enables to simulate what may happen in a large scale by elaborating and up-scaling results obtained with a small amount of the sample.

The present study describes the method of the evaluation of kinetic parameters of the decomposition of mixtures of Di-tert-butyl peroxide (DTBP) in toluene. Kinetic analysis was performed with DSC signals measured in non-isothermal experiments carried out with the heating rates of 0.5-8 K·min⁻¹ for concentrations of DTBP ranging from 5 to 100%.



Determined kinetic parameters were applied for scale-up simulations after introducing the kinetic description of the reaction into the heat balance equations. It allowed simulations of the influence of the ratios of DTBP/toluene on the thermal behaviour of mixtures in mg - (as e.g. during DSC experiments), kg- (as e.g. Self Accelerating Decomposition Temperature SADT, etc.) and ton- scales (as e.g. when determining Time to Maximum Rate under adiabatic conditions TMR_{ad} for various initial temperatures). The figures present the examples of the simulation of thermal safety diagrams depicting the runaway and self-heating rate curves as a function of time and temperature for few concentrations of DTBP. Additionally, the influence of thermal inertia of the system (expressed by the Φ -factor) on the reaction course in concentrated and diluted solutions was determined and compared with results gained from ARC experiments.

Thermochemical Analysis of Diels-Alder Systems attached to nanoparticles

Tom Engel, Guido Kickelbick

Saarland University, Am Markt Zeile 3, 66125 Saarbrücken

t.engel@mx.uni-saarland.de

Self-healing materials require reversible reactions, which often have specific requirements with respect to the breakage and formation of the bonds in a material. One thermoreversible reaction type which attracted a lot of interest in the self-healing community is the Diels-Alder (DA) reaction. We use this type of reaction for a thermoreversible crosslinking of nanocomposites. In the presented study 5 nm silica particles were functionalized with maleimide groups and their reactivity with regard to DA reactions were investigated applying various techniques of thermal analysis. Differently modified maleimido coupling agents were used for surface modification. The surface coverage of the samples was characterized applying CHN-analysis, TGA-FTIR coupling as well as FTIR spectroscopy. Evidence for Diels-Alder and retro-Diels-Alder reactivity on the silica surface was established through DSC and TGA measurements. Thermal analysis was a helpful tool to emphasize the influence of surface coverage and the accompanying sterical crowding on the reactivity of functional groups attached to nanoparticle surfaces.

Einfluss der Carbonatbildung auf die thermische Umwandlung von Lanthanhydroxid zu Lanthanoxid

Elena Haibel und Dirk Walter

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

Elena.Haibel@chemie.uni-giessen.de

Lanthanoxid (La_2O_3) wird in der heterogenen Katalyse als Katalysatormaterial eingesetzt [1]. Dazu wird La_2O_3 vielfach über die Entwässerung von Lanthanhydroxid ($\text{La}(\text{OH})_3$) dargestellt. $\text{La}(\text{OH})_3$ reagiert in einer zweistufigen thermischen Umwandlung über das Lanthanoxidhydroxid (LaOOH) zum La_2O_3 [2, 3]. Mit Wasser reagiert La_2O_3 wieder zurück zum $\text{La}(\text{OH})_3$. In CO_2 -haltiger Atmosphäre, wie Luft, wandelt sich $\text{La}(\text{OH})_3$ zudem teilweise in carbonathaltige Anteile der allgemeinen Zusammensetzung $\text{La}_2(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$ um. Der Carbonat-Anteil des Lanthanhydroxides übersteht die thermische Umwandlung zum Lanthanoxid ohne Zersetzung und wird erst oberhalb von 600°C als CO_2 abgegeben [4]. Mit Hilfe der thermischen Analyse (TG-FTIR), der Elektronenmikroskopie (TEM, REM) und der Pulverröntgenbeugung wurde der Einfluss der Carbonatbildung auf die thermische Umwandlung von $\text{La}_2(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$ zum La_2O_3 untersucht.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse zeigten ein komplexeres Reaktionsverhalten des carbonathaltigen Lanthanhydroxids im Vergleich zum carbonatfreien $\text{La}(\text{OH})_3$. Die carbonathaltigen Lanthanhydroxidpartikel weisen keine einheitliche Kristallstruktur auf, sondern bestehen aus einem Lanthanhydroxidkern, der von einer basischen Lanthanoxidcarbonatschicht variierender Zusammensetzung umhüllt ist.

Aus den Ergebnissen der verschiedenen Untersuchungsmethoden lässt sich ein vereinfachtes Modell für die thermische Umwandlung postulieren: Lanthanhydroxidpartikel bilden an der Oberfläche eine Schicht aus $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, die im Gegensatz zum Calciumhydroxid ein tieferes Eindringen von CO_2 in den Partikelkern (und damit eine vollständige Carbonatbildung des $\text{La}(\text{OH})_3$ -Partikels) erschwert. Die Entwässerungsreaktion der carbonathaltigen Lanthanhydroxide erfolgt in zwei sich überlagerten Prozessen: Zum einen reagiert das carbonatfreie $\text{La}(\text{OH})_3$ aus der Partikelmitte in einer zweistufigen Reaktion zum Oxid ($\sim 310^\circ\text{C}$ und $\sim 420^\circ\text{C}$). Zum anderen bildet sich aus dem oberflächennahen $\text{La}_2(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$ eine Schicht aus Lanthanoxidcarbonat ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) ($\sim 290^\circ\text{C}$), die bis zu ihrer Zersetzung oberhalb von 600°C stabil bleibt.

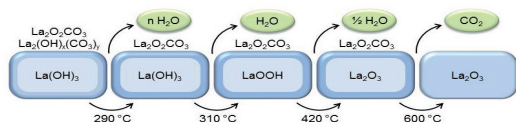


Abbildung 1 Vereinfachtes Modell der thermischen Umwandlung von carbonathaltigem $\text{La}(\text{OH})_3$

- [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, 200-4.
[4] E. Füglein, D. Walter, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, DOI 10.1007/s10973-012-2298-2.

Sicherheitsuntersuchung von Lithium-Ionenakkumulatoren mittels Adiabatischer Kalorimetrie

E. Füglein

NETZSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstraße 42, 95100 Selb

ekkehard.fueglein@netzsch.com

Die Anstrengungen im Bereich „Grüner Energie“ haben sich durch das Bewusstsein der Verknappung fossiler Brennstoffe in den vergangenen Jahren enorm verstärkt. Viele Regierungen unterstützen zudem mit Förderprogrammen die technische Entwicklung zur Nutzung von regenerativen Energiequellen. Die Verwendung der wichtigsten Energiequellen wie Sonne, Wind, Wasser, Erdwärme oder Biomasse wird in Zukunft auch zu einer verstärkten Abkehr von Großkraftwerken hin zu einer dezentralen Energieerzeugung führen. Mit dieser Entwicklung eng verbunden ist auch die Frage des Energietransports und der Speicherung von elektrischer Energie. Den wieder aufladbaren Batterien oder Akkumulatoren kommt in diesem Punkt eine Schlüsselfunktion zu, weshalb große Anstrengungen zur deren Weiterentwicklung unternommen werden. Ein besonderes Augenmerk gilt dabei der Sicherheit im Zusammenhang mit der Nutzung solcher Energiespeicher. In jüngster Vergangenheit haben Videos für Aufsehen gesorgt, in denen die Auswirkungen von brennenden oder explodierenden Notebooks, portablen Navigationssystemen oder Mobiltelefonen gezeigt werden. In den meisten Fällen geht solchen Szenarien eine unsachgemäße Lagerung in Bezug auf Temperatur oder Ladezustand voraus.

Die Fragen, bei welcher Temperatur die Verwendung oder Lagerung beispielsweise von Lithiumionenzellen oder deren Komponenten zu einer stark exothermen Reaktion führt, wie viel Energie bei dieser Reaktion frei wird, wie schnell die Reaktion abläuft und welcher Druck durch die gebildeten Zersetzungsgase entsteht, können mit Hilfe der adiabatischen Kalorimetrie im Rahmen eines „worst-case-scenarios“ beantwortet werden. Das „United States Advanced Battery Consortium“ (USABC) schreibt deshalb in der Prüfvorschrift SAND99-0497 einen solchen „worst-case-scenario“-Test mit einem Adiabatischen Kalorimeter (ARC) vor, in dem komplette, geladene Akkumulatoren zu untersuchen sind.

Adiabatische Kalorimeter oder „Accelerating Rate Calorimeter“ sind so konstruiert, dass sie den oben beschriebenen Szenarien bei der Untersuchung von Standardakkumulatoren, sogenannten „18650“-Zellen, Stand halten. Die wichtigsten Messgrößen sind neben dem Temperatur- und dem Druckanstieg die Geschwindigkeit, mit der die Temperatur- und Druckerhöhung stattfindet, also die entsprechenden Raten. Aus dem adiabatischen Temperaturanstieg lassen sich die Reaktionsenthalpie und die Zeit ermitteln, die bis zum Erreichen der maximalen Temperaturanstiegsrate, der sogenannten „time-to-maximum-rate“, vergeht. Solche Informationen lassen sich für die Entwicklung und Konzeption von einzelnen Zellen ebenso nutzen wie für die Untersuchung der für Anode, Kathode, Elektrolyt und Separator benötigten Materialien.

Thermogravimetrische Analyse in Kombination mit FTIR

Wolfgang Kunze, Monika Schennen, Waters GmbH, UB TA Instruments, Eschborn

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) liefert quantitative Informationen zu Masseverlusten und Verlusttemperaturen, eine Identifizierung der Abbauprodukte ist jedoch nicht möglich.

Zur Identifizierung der während der Aufheizung austretenden flüchtigen Komponenten bzw. Zersetzungsprodukte kann die Thermogravimetrie mit Gasanalytik gekoppelt werden: Hierzu kann z.B. ein FTIR genutzt werden. Die zu identifizierenden Materialien werden mit dem Spülgasstrom des TGA kontinuierlich aus dem Ofen in die Gaszelle des FTIR überführt. Die TGA-FTIR Kopplung findet Anwendung in der Identifizierung von (Rest-) Lösungsmitteln, Monomeren, Additiven, freigesetzten Gasen und Zersetzungsprodukten.

Um die Gefahr der Kondensation – und damit das Verstopfen der Transferleitung und des TGA Auslass – zu minimieren, wird bei dem verwendeten System Discovery TGA, TA Instruments der Ofenauslass beheizt, die Transferleitung wird ebenso beheizt.

Während der Messung werden kontinuierlich IR Spektren aufgenommen, die Aufsummierung aller Signale über den gesamten Wellenzahlbereich auf Zeitbasis ergibt das Gram Schmidt Diagramm: Dies gibt dem Anwender eine schnelle Übersicht, zu welchem Messzeitpunkt am FTIR etwas detektiert wird. Wird dieses Diagramm auf einen ausgewählten Wellenzahlbereich limitiert, so erhält man ein Chemigramm. Gram Schmidt und Chemigramm Darstellung sind auf Zeitbasis und können daher zur Übersicht direkt mit dem TGA Signal überlagert werden.

Im Beispiel wurden verschiedene Nagellacke quantitativ (TGA) und qualitativ (FTIR) analysiert. Ziel der Untersuchung war der Vergleich der verwendeten Lösungsmittel und der Trocknungszeiten, hierzu wurden isotherme Versuche gefahren. Die bereits getrocknete Lacke wurden zusätzlich thermisch belastet und die Zersetzungsprodukte identifiziert.

Die Messungen ergaben, dass alle Lacke mit dem gleichen Lösungsmittel versetzt waren: Mit verkürzter Trocknungszeit (Herstellerinformation) verringert sich der TGA Rückstand, das heißt, der Lösungsmittelanteil steigt. Somit ergibt sich für die Anwenderin eine geringere Schichtdicke bei der Applikation: dies erklärt die geringere Belastbarkeit eines schnelltrocknenden Lackes.

The input of microcalorimetric techniques for the characterization of latent and sensible heat storage materials

Edgar Langenberg, Rémi André, Pierre Le Parlouër
SETARAM Instrumentation, 7 rue de l'Oratoire, Caluire, France

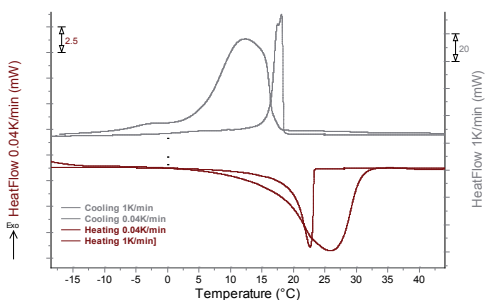
leparlouer@setaram.com

Among other energy savings related applications, phase change materials are used to design thermal energy storage system adapted to discontinuous energy production, which is the case of most of the modern alternative energies, or more efficient insulation systems. Indeed, these substances can be encapsulated in building materials such as bricks, or other wall, flooring, roofing, and ceiling materials. By successive melting and crystallization, they can damp the day / night outside temperature variations and allow maintaining acceptable indoor temperatures.

Fatty acids, paraffin, organic substances, or inorganic salts can be employed if they have high enough latent heat and temperatures of phase change adapted to the application. Moreover, the sensible heat, or the heat capacity change over the temperature range of the considered transition can play an important role, together with the thermal conductivity properties of the material.

To be suitable for energy storage, a PCM has to fulfil specifications such as a large phase change enthalpy, a phase change temperature adapted to a given energy storage system, good cycling or thermal ageing properties or a limited subcooling.

All these parameters are measured via the calorimetric technique. The calorimeters and DSC that are able to investigate solid and liquid materials can apply for the determination of latent heat. However there are significant differences in term of sample volume and temperature scanning rate. The choice of these two parameters is of high importance in the thermal investigation of PCM's. As an example, the figure below show experimental DSC melting and crystallization profiles of an encapsulated paraffin at 0.04K/min and 1K/min



The technique allows handling large heterogeneous samples, with odd shapes. It can scan temperatures at extremely low scanning rates in the heating and cooling mode, which are representative of real conditions of use of some PCMs and approach thermodynamically stable conditions necessary for the determination of the heat stored at any temperature [1].

References

[1] H. Mehling, H.-P. Ebert, P. Schossig, 7th IIR Conference on Phase Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning.

A Reliable Quantitative TA-FTIR Method for Cementitious Material Characterisation

D. Merz, O. Dregert, K. Garbev, P. Stemmermann

Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Technical Chemistry,
Herrmann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Thermal Analysis (TA) is widely used to study mass - and enthalpic changes during thermal treatment of numerous materials. However, in order to investigate structural features of nano-scaled novel cementitious materials (e.g. Celiment®), the thermo gravimetric data from TA is not sufficient. In fact, the detailed quantitative determination of CO_2 , H_2O and SO_2 is necessary.

Since the release of CO_2 , H_2O and SO_2 occurs oftentimes in identical or overlapping temperature ranges resp. mass loss steps, the detailed quantification of each released analyte is impossible by TA solely. The complex TA data is due to the presence of both, different H_2O -containing species (Calcium-Silicate-Hydrates, C-S-H phases, Afm and Aft phases) and CO_2 releasing polymorphs of CaCO_3 (amorphous CaCO_3 , calcite, vaterite, aragonite. In addition sulfate-hydrate species like gypsum, hemihydrate and resulting ettringite and monosulfate are present, causing the release of SO_2 .

In order to gain additional chemical information to the TA data, the coupling of TA to FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) has proven to be extremely useful. The goal of this study was to develop and evaluate a new reliable quantitative TA-FTIR method for the quantitative determination of CO_2 , H_2O and SO_2 in broad concentration ranges.

When it comes to quantitative TA-FTIR, we have to face various challenges: Since quantification via FTIR-spectroscopy is based on Lambert-Beer's law, the concentration range has to be selected accordingly. In practice, however, molecular interaction effects and other known phenomena result in a non-linear behavior in higher concentration ranges. This has to be investigated for each analyte. Further, for a successful quantification experiment of ubiquitous substances like CO_2 and H_2O , background signals of the experimental settings have to be kept constant or are to be excluded. Parameters like transfer gas volumes and purity, sample homogeneity, mass and bulk volume in the crucible may influence the results.

We used a Jupiter F3 – Tensor 27 TA-FTIR system (Netzsch/Bruker) for that task and applied our method to the analysis of different H_2O environments of cementitious materials and for complex CO_2 environments (amorphous CaCO_3 , crystalline CaCO_3 and Ca-Si-carbonate). We performed dynamic TA/DSC experiments up to 1400 °C and used the FTIR spectrometer for the quantitative determination of CO_2 , H_2O and SO_2 released from the material. More than two hundred different samples from that material family were investigated by us that way. The observed release kinetics were moderate, the released amount varied within a broad range. (Percent of sample weight Intervals: CO_2 [0,2...7], H_2O [1...27], SO_2 [0,1...1,5]).

In order to draw conclusions about the accuracy of the new quantitative FTIR method, we compared the additive quantitative FTIR results during a distinct temperature range

with the thermo gravimetric data (e.g. mass loss) in the same temperature range. The essential prerequisite for that kind of evaluation was that, according to theory and gas analysis, no gases other than the known analytes are released from these materials upon the mass loss step selected.

The comparison of the quantitative FTIR data with the reference data shows, that the differences for two-component analysis (sum of H_2O and CO_2) in comparison to the thermo gravimetric reference data are very small (average difference: less than 0.5% relative). For three component analysis (sum of H_2O , CO_2 , SO_2) reference and analytical data differ in average less than 1% relative. Given that two completely different quantification techniques were used (thermo gravimetric and spectroscopic) this can be considered a very good correlation. The method is suitable for the intended task, and we will further improve the technique for a broader scope of applications.

Structure formation and reorganization in rapidly cooled beta nucleated polypropylene

Ayret Mollova¹, René Androsch¹, Sergio Funari², Daniela Mileva³, Markus Gahleitner³, Petar Doshev³, Igor Kolesov¹

¹Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Center of Engineering Sciences, D-06099 Halle/Saale, Germany

²Hasylab at DESY, Notkestr. 85, D-22607 Hamburg, Germany

³Borealis Polyolefine GmbH, Innovation Headquarters, A-4021 Linz, Austria

ayret.mollova@iw.uni-halle.de

Isotactic polypropylene (iPP) is a fascinating thermoplastic polymer with unique polymorphic forms. Slow melt-crystallization at rates below 102 K s^{-1} results in formation of monoclinic crystal phase, which is replaced by mesomorphic domains if the quench is performed to ambient temperature at rates larger than 102 K s^{-1} . Gamma or beta polymorphs of iPP can be found in case of inclusion of constitutional defects along the polymer chain or applying mechanical deformation, respectively. Fully amorphous iPP is obtained when cooling the quiescent melt below the glass transition temperature at rates higher than 103 K s^{-1} . The generation of a certain crystallographic form of iPP can be stimulated by doping with additives like nucleating agents, as well. Of particular interest in the present study was the structure formation on cooling and subsequent reorganization on heating of beta-nucleated iPP. Fast scanning and standard calorimetry were used to analyse the crystallization behaviour in the range of cooling rates from 10^{-1} to 103 K s^{-1} . Wide-angle X-ray scattering confirmed formation of beta, alpha and mesomorphic polymorphs of iPP as a function of cooling rate. The thermal stability and reorganization of a quenched beta nucleated iPP was followed by synchrotron X-ray radiation.

Berechnung des Brennwertes von Flüssiggas (LNG – liquid natural gas) bei verschiedenen thermodynamischen Bedingungen

Jürgen Rauch

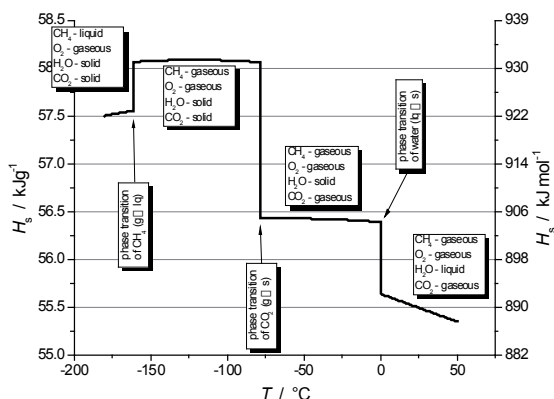
Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, 38116 Braunschweig, Germany

Juergen.Rauch@ptb.de

Im Rahmen des EMRP-Projektes (European Metrology Research Programme) “ENG03 Metrology for LNG” soll der Brennwert von Flüssiggas insbesondere im realen, d.h. flüssigen Zustand berechnet werden. Beim Transport und bei der Anlieferung durch Tankschiffe befindet sich das Flüssiggas unter thermodynamischen Bedingungen von einigen bar Druck und etwa $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Anlass für diese Aufgabenstellung ist die Tatsache, dass die Berechnung des Brennwertes unter den genannten Bedingungen in keinem Standard oder keiner Richtlinie beschrieben wird. Außerdem bestehen für Flüssiggas beträchtliche Unterschiede in den Enthalpien zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Zustand. Dies hat eine unmittelbare wirtschaftliche Relevanz. Auf dem Tankschiff besitzt LNG einen unterschiedlichen Energiegehalt pro Masse im Vergleich dazu, wenn es in das Gasverteilungsnetz eingespeist wird.

Als Basis für die Berechnungen dient der Hesssche Satz und die GERG2004 Zustandsgleichungen [1]. Als Referenzbedingungen wurden $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei 1.01325 bar gewählt und die entsprechenden Bildungsenthalpien der NIST Datenbank verwendet.



Das linke Bild zeigt exemplarisch für reines Methan den Brennwert als Funktion der Temperatur. Der maximale Brennwert von Methan liegt demnach bei etwa $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Normaldruck (der Einfluss höherer Drücke von 1 bis 2 bar ist relativ gering). Ein hypothetischer technischer Prozess würde gasförmiges Methan unter diesen Bedingungen zusammen mit Sauerstoff zu Trocken- und Wassereis umsetzen, aber mit maximaler Energieausbeute.

[1] Kunz, Klimeck, Wagner, Jaeschke, The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures. GERG Technical Monograph 15 (2007). Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 6, Nr. 557, VDI Verlag, Düsseldorf 2007

The melting behavior of different stretched PET films measured by fast scanning DSC (Flash DSC1)

Jürgen Schawe, Rudolf Riesen

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

juergen.schawe@mt.com

The Flash DSC1 is a fast scanning DSC for heating rates up to several ten thousands Kelvin per second [1-3]. At such high heating rates it is possible to suppress or reduce reorganization during the measurement. Thus in contrast to conventional DSC curves [4], the measured Flash DSC1 curves represent more the initial polymer structure. To reach such high heating rates, the specimen mass and contact resistance between sample and DSC sensor must be low. Therefore the sample is usually molten before the first measurement. But this kind of sample preparation avoids the measurement of the melting behavior of the initial sample at high heating rates.

In this paper we present a technique to measure the first melting curves of polymers at heating rate up to 6000 K/s using silicone oil as a contact medium. To prepare the sensor, small drops of the oil with appropriate viscosity are placed on sample and reference side and heated several times to 300 °C. Then several specimens of about 0.1 mg were placed on the sensor and one positioned in the center of the heated area of the sensor (Fig. 1).

This technique is used to measure the melting behavior of differently stretched PET film.

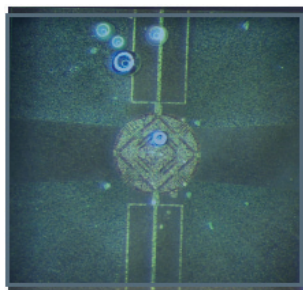


Figure 1: Sample side of the DSC sensor MultiSTAR UFS 1

Acknowledgement

The authors thank Prof. Takeshi Kikutani from the Tokyo Institute of Technology for initiating the idea to measure stretched polymer films using Flash DSC 1 and for providing the samples.

References

- [1] Jürgen Schawe, The revolutionary new Flash DSC1: Optimum performance for metastable materials, METTLER TOLEDO Thermal Analysis UserCom 32 (2010) p. 12
- [2] J. Schawe, D. Neff, Kunststoffanalytik für Materialien der Zukunft, Plastverarbeiter, 9 (2011) p.70
- [3] Vincent Mathot et. al., The Flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based fast scanning calorimeter (FSC): First findings on polymers, Thermochimica Acta 522 (2011) p. 36
- [4] J. Schawe, An analysis of the meta-stable structure of PET by conventional DSC, Thermochimica Acta, 461 (2007) p. 145

Vapor pressure determination by TGA at ambient pressure

Samuele Giani, Jürgen Schawe, Rudolf Riesen

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

rudolf.riesen@mt.com

The knowledge of the vapor pressure of a chemical compound is fundamental in area such as process design and control, material storage and stability, for establishing pharmaceuticals regulations and required for Material Safety Data Sheets (MSDS).

Thermogravimetric analysis (TGA) techniques are based on continuous recording of mass losses of materials as a function of a combination of temperature with time: this technique is well suited for investigating processes such as evaporation or sublimation [1, 2].

Differently than high vacuum based Knudsen cell approaches, the experimental setup can be parameterized at ambient conditions via an auxiliary reference substance resorting to a generalization of Langmuir equation for free evaporation [3]. We show that vapor pressure data can be assessed in a fast, reliable and sensitive manner. The compounds considered in this work span a pressure range from 10 Pa for low volatile substances and several decades upwards for more volatile ones. Furthermore, relying on Clausius-Clapeyron equation, accurate values for sublimation or vaporization enthalpy of the samples are calculated [4, 5]. This makes TGA class of methods an easy way to estimate both thermodynamic quantities.

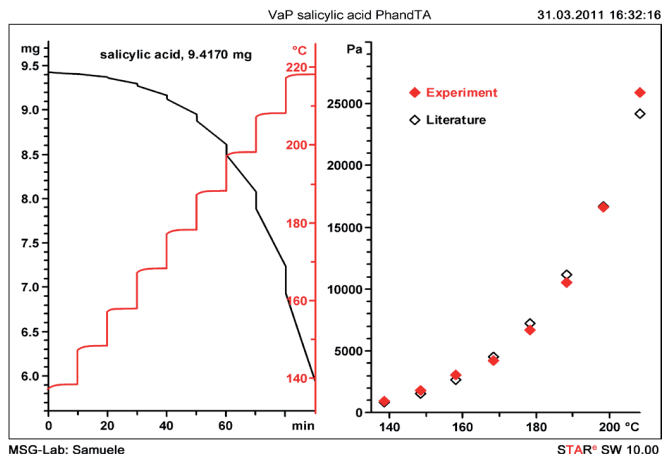


Figure 1: Typical temperature program and its corresponding mass loss profile (respectively red and black curve in the left part), together with the experimentally determined and literature values for vapor pressure of salicylic acid (right part).

References

- [1] Price D.M., Vapor pressure determination by thermogravimetry, *Thermochim. Acta* 367-368 (2001) 253
- [2] Chatterjee K., Dollimore D. and Alexander K.S., Calculation of vapor pressure curves for hydroxyl benzoic acid derivatives using thermogravimetry, *Thermochim. Acta* 392-393 (2002) 107
- [3] Neuenfeld S., Zerweck J., Dampfdruckbestimmung von Flüssigkristallen mittels isothermer Thermogravimetrie, Rückblick GEFTA Jahrestagung (1999), <http://www.gefta.org>
- [4] ASTM E2071 (2010) Standard Practice for Calculating Heat of Vaporization or Sublimation from Vapor Pressure Data
- [5] NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov>

Thermoanalytische und elektronenmikroskopische Charakterisierung einer standardisierten Staubprobe zur Bestimmung des löslichen Anteils der alveolengängigen Fraktion im Rahmen des durch die DFG festgelegten neuen Allgemeinen Staubgrenzwertes

Sabrina Schäfer¹, Markus Mattenklott², Dirk Walter¹

¹Gefahrstofflaboratorien Chemie und Physik am Institut für Arbeitsmedizin der Justus-Liebig-Universität, Aulweg 129, 35392 Gießen

²Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Alte Heerstraße 111, 53757 Sankt Augustin

sabrina.schaefer@anorg.chemie.uni-giessen.de

Die Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) hat die Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) der alveolengängigen Fraktion (A-Fraktion) des Allgemeinen Staubgrenzwertes aufgrund neuer tierexperimenteller Daten von bisher 1,5 mg/m³ auf nun 0,3 mg/m³ abgesenkt und in die Kanzerogenitätskategorie 4 eingestuft.^[1] Die wissenschaftsbasierte Ableitung des Grenzwertes beruht auf einer durch den „Partikel“-Effekt hervorgerufenen Wirkung, d.h. die beobachteten Effekte treten durch granuläre biobeständige Stäube (GBS) ohne spezifische Toxizität auf.^[2] Ursache für die Effekte, wie Entzündungen, Fibrosen und schließlich auch Tumore in den Alveolen (Lungenbläschen), ist die sich ständig wiederholende Freisetzung sogenannter reaktiver Sauerstoff-Spezies (ROS) durch Makrophagen bei dem Versuch die schwerlöslichen Staubpartikel aufzulösen. Als typischer Vertreter eines granulären biobeständigen Staubes gilt Titandioxid.

Während die jährlich aktualisierten MAK-Werte durch die DFG ausschließlich wissenschafts-basiert sind, obliegt es dem Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) im Rahmen der gesetzlichen Umsetzung zu einer Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) möglichen technischen Zwängen bei der praktischen Umsetzung Rechnung zu tragen. Da die wissenschaftsbasierte Ableitung des A-Fraktion Grenzwertes für granuläre biobeständige Stäube (d.h. für schwerlösliche Stäube) erfolgt ist, ist zu klären wie hoch der reale GBS-Anteil innerhalb der A-Fractionen aus den verschiedensten Arbeitsbereichen ist. Für eine Standardisierung der anstehenden Löseversuche muss zunächst ein gut reproduzierbares Gemenge aus Stäuben unterschiedlicher Löslichkeit präpariert und charakterisiert werden.

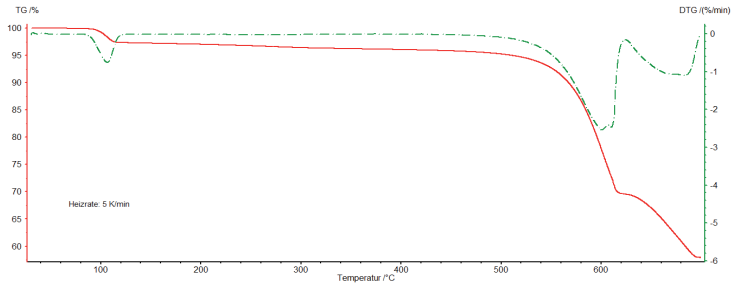


Abbildung 1: TG- und DTG-Kurve des eingesetzten Standardgemenges zur Bestimmung des löslichen Anteils der A-Fraktion

Ein Standardgemenge aus gleichen Masseanteilen Natriumchlorid, Calciumsulfat-Dihydrat, Calciumcarbonat, Titan(IV)dioxid, Eisen(III)oxid und Carbon Black Printex 90 wurde elektronenmikroskopisch und thermoanalytisch charakterisiert. Neben der Bestimmung der Partikelgröße, Agglomerat/Aggregat-Anteilen sowie der Kristallinität durch die Elektronenmikroskopie liefern thermogravimetrische Analysen u.a. eine Art „Fingerprint“ für die Anteile an Calciumsulfat-Dihydrat, Calciumcarbonat und Carbon Black (Abbildung 1) vor und nach den entsprechenden Löseversuchen. Die mit der TG detektierten Masseverluste helfen zudem bei der Quantifizierung der löslichen Anteile des Standardgemenges.

Gefördert durch die Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV)

Literatur

- [1] DFG. MAK-und BAT-Werte Liste. Wiley-VCH. Weinheim; 2011.
- [2] H. Greim, Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 2012, 71, 409.

Thermochemical properties of acrylate-based polymer composites by doping with surface-modified ferromagnetic Fe₃O₄ nanoparticles

Lucie Struncova, Guido Kickelbick

Saarland University, Inorganic Chemistry, Am Markt Zeile 3, 66125 Saarbrücken

E-mail: l.struncova@mx.uni-saarland.de

Magnetic nanoparticles, which can be heated in an alternating electromagnetic field, show many potential applications in fields like materials chemistry, drug delivery, or switchable systems. For these purposes the particles have to be synthesized in specific diameters and functionalized with surface groups to stabilize them in a specific environment.

In the presented study magnetite nanoparticles were modified with different phosphonate coupling agents. The degree of surface coverage was analyzed by TGA and elemental analysis. The thus functionalized nanoparticles were incorporated in a monomer and polymerized to obtain crosslinked nanocomposites. These materials were compared with systems where the nanoparticles were embedded in a preformed polymer matrix. The influence of crosslinking and the amount of nanoparticles incorporated in the polymers on the T_g was investigated by DSC.

Systematic TGA and elemental analysis studies showed their potential to analyze the degree of coverage on the nanoparticle surface. Both methods correlated very well with regards to the small amount of functionalization on the nanoparticle surface.

DSC revealed that even low amounts of particles included in the polymer matrix can raise the T_g considerably. Both methods, TGA and DSC showed their importance for the characterization of the composite materials from the molecular to the macroscopic scale.

Thermogravimetrischer Nachweis von Pulveraktivkohle im Beisein natürlicher organischer Stoffe in Abwässern

Andreas Vogel¹, Thi Thi Vu², Ekkehard Füglein³, Sebastian Platz², Uwe Menzel² und Rainer Gadow¹

¹ Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart, Allmandring 7b, D-70569 Stuttgart

² Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart, Bandtäle 2, D-70569 Stuttgart

³ NETZSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstrasse 42, D-95100 Selb

andreas.vogel@ifkb.uni-stuttgart.de

Zusammenfassung:

Die weitergehende Abwasserreinigung mit Pulveraktivkohleeinsatz zur Spurenstoffadsorption bedingt den Ausschluss der Anwesenheit von spurenstoffbeladenen Pulveraktivkohlepartikeln im Ablauf des gereinigten Wassers aus Klärwerken. Dazu sind eine qualitative Unterscheidung und ein quantitativer Nachweis von Pulveraktivkohle gegenüber anderen organischen Wasserinhaltsstoffen erforderlich. Dieser Nachweis von Pulveraktivkohle gelingt erstmalig durch die Entwicklung einer modifizierten thermogravimetrischen Methode. Der qualitative Nachweis der Pulveraktivkohle erfolgt über die Maximalwerte der Massenänderungsraten und der indirekte quantitative Nachweis ist durch die stöchiometrische Mischungsberechnung aus charakteristischen Massenverlusten bestimmbar.

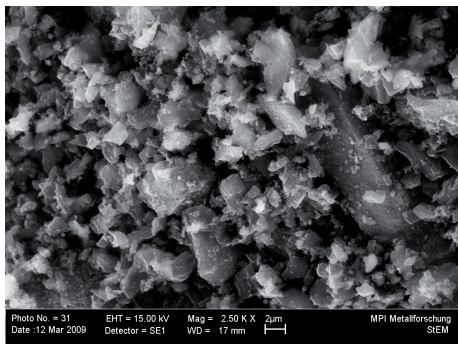
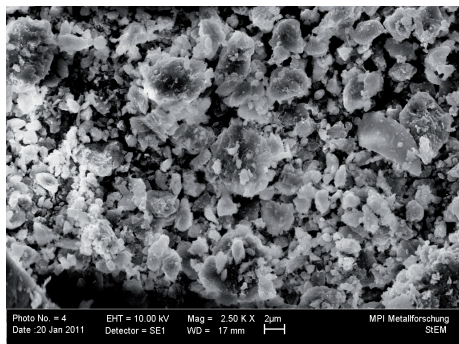


Abb. 1: Trockensubstanz Nachklärbecken (links) und Pulveraktivkohle (rechts)

Abstract:

The new method of using powdered activated carbon to adsorb microcontituents in wastewater can be improved by ensuring that the treated water is free of any such loaded particles upon discharge from the sewage plants. To this end, one must qualitatively differentiate and quantitatively detect the powdered activated carbon in relation to other organic dissolved matter. The development of a modified thermogravimetric method has

made it possible to detect the powdered activated carbon. Qualitative detection of the powdered activated carbon is carried out using the maximum values of the mass change rates, while indirect quantitative detection is done via a stoichiometric composition calculation using characteristic mass losses.

Literatur:

Vu, T. T.; Vogel, A.; Füglein, E.; Platz, S.; Menzel, U.: Nachweis von Pulveraktivkohle in Abwässern mithilfe der Thermogravimetrie. KA – Korrespondenz Abwasser · Abfall 59 (2012), Nr. 3, S. 208-218

Thermal stability of surface functionalization of anatase nanoparticles

Christina Odenwald, Nina Zahn, Guido Kickelbick
Anorganische Festkörperchemie, Universität des Saarlandes

n.zahn@mx.uni-saarland.de

New applications in the fields of catalysis, biotechnology or pharmaceuticals request new materials with properties which can be achieved by combination of organic and inorganic materials. One route towards such substances is the surface modification of an inorganic core with organic coupling agents. Such coupling agents usually consist of an anchor group, a spacer and a functional group. The anchor group provides the attachment of the organic molecule to the inorganic particle surface, the spacer is used to adjust the polarity of the molecule and the functional group enables crosslinking with the matrix or *grafting from* polymerization.[1] The problem in the characterization of such surface-functionalized nanoparticles is that routine chemical analysis is often not suitable to characterize the small molecular layer on the surface of the nanoparticles. Therefore a combination of spectroscopic, elemental and thermal analytical methods is often used in the chemical characterization.

In this presentation investigations of the properties of different anchor groups with respect to the binding strength to the particle surface was studied applying thermal methods. Carbonic acids, sulfonic acids, phosphonic acids, phosphine oxides and silanes were applied as typical anchor groups. The stability of the bond to the particle surface was characterized by thermogravimetry and differential scanning calorimetry. We figured out that the cleavage of the coupling occurs in several steps, which we further analyzed by *in situ* FT-IR spectroscopy of the splitted gases.

The strongest linkage to the surface is provided by the phosphonic acid and silane anchor groups. The organic groups are cleaved between 500°C and 600°C, but the anchor group remains on the particle surface. Even after heating up to 800°C under oxygen atmosphere the P-O-Ti and Si-O-Ti vibration are still observed in the FT-IR spectrum. [2] Otherwise all other coupling agents are decomposed at about 400°C including their anchor groups.

For this reason we used the phosphonic acids for further modifications in the synthesis of anisotropic modified nanoparticles, so called Janus nanoparticles. Janus nanoparticles are examples for synthetic asymmetric systems because they combine different properties like chemical composition, charge, polarity, optical and magnetic properties on their two hemispheres. Due to the disparity of properties these biphasic particles are unique among the large group of colloidal micro- and nanoparticles. The possible utility of these particles spreads over a large range of applications, for example they could be used as drug carrier, stabilizer for emulsion or as basic elements for the design of electronic paper.[3] The synthesis of Janus nanoparticles with an inorganic core and differentiating organic surfaces based on a variety of coupling agents placed on the surface. Particles with hydrophobic/hydrophilic surfaces were prepared by the

Pickering approach.[4] The anisotropic surface modification was analyzed through a combination of methods. Particularly thermal analysis showed nicely the anisotropic character and was correlated to CHN-analysis and Zeta potential measurements.

[1]M D. Holzinger and G. Kickelbick, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2017-2023.

[2]W. Choi, A. Termin, M.R. J. Hoffmann,, *Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13669-13679.

[3]A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3745-3760

[4]S. U. Pickering, *J. Chem. Soc., Trans.* **1907**, *91*, 2001-2021

Isothermal Titration Calorimetry Guided Identification and Optimization of Small-Molecule Antagonists Targeting the *Pseudomonas aeruginosa* Transcriptional Regulator PqsR

Tobias Klein[†], Claudia Henn[†], Johannes C. de Jong[†], Christina Zimmer[†], Dominik Pistorius[†], Rolf Müller^{†,§}, Anke Steinbach[†] and Rolf W. Hartmann^{†,‡}

[†]Helmholtz-Institute for Pharmaceutical Research Saarland (HIPS), Campus C2.3, 66123 Saarbrücken, Germany

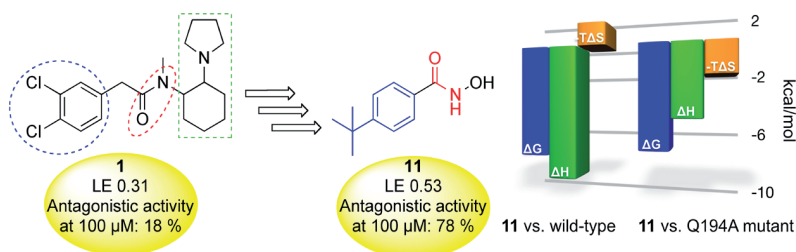
[‡]Department of Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, Saarland University, Campus C2.3, 66123 Saarbrücken, Germany

[§]Department of Pharmaceutical Biotechnology, Saarland University, Campus C2.3, 66123 Saarbrücken, Germany

m.zender@mx.uni-saarland.de

The Gram-negative opportunistic pathogen *Pseudomonas aeruginosa* produces an intercellular alkyl quinolone signaling molecule, the *Pseudomonas* quinolone signal (PQS). The *pqs* quorum sensing communication system that is characteristic for *P. aeruginosa* regulates the production of virulence factors and biofilm formation.¹ Therefore, we consider the *pqs* system as a novel target to limit *P. aeruginosa* pathogenicity without affecting bacterial viability. Recently, we reported on the first antagonists of the transcriptional regulator PqsR, a key player of the *pqs* system.² However, as their structures are derived from the natural effector HHQ they have insufficient physicochemical properties to be used as a drug.

Here, we present the discovery and optimization of small molecules targeting PqsR. We applied a rational design strategy that involves the simplification of the κ -opioid receptor agonist ($\pm$)-*trans*-U50488 (**1**), which was recently found to stimulate the transcription of *pqsABCDE* in PAO1,³ into smaller fragments and analogues. In combination with surface plasmon resonance (SPR) biosensor analysis this approach led to the identification of PqsR binders with good ligand efficiencies (LEs). Determination of thermodynamic binding signatures using isothermal titration calorimetry (ITC) and functional characterization in an *E. coli* reporter gene assay confirmed a promising hit that was elaborated to the potent hydroxamic acid-derived PqsR antagonist **11**. This compound shows a K_D value of 4.1 μ M and remarkably it is also potent in *P. aeruginosa*. Beyond this, site-directed mutagenesis together with thermodynamic analysis provided insights into the energetic characteristics of protein-ligand interactions suggesting the presence of hydrogen bonds and CH/ π interactions.



In summary, the rational simplification strategy in combination with biophysical methods, using LE as a primary filter, revealed a promising hit. Future experiments will address hit to lead optimization to open the door for antibiotics with novel modes of action for the treatment of *P. aeruginosa* infections.

References:

- 1 J.-F. Dubern, S. P. Diggle, *Mol. BioSyst.* **2008**, *4*, 882.
- 2 C. Lu, B. Kirsch, C. Zimmer, J. C. de Jong, C. Henn, C. K. Maurer, M. Müsken, S. Häussler, A. Steinbach, R. W. Hartmann, *Chem. Biol.* **2012**, *19*, 381.
- 3 O. Zaborina, F. Lepine, G. Xiao, V. Valuckaite, Y. Chen, T. Li, M. Ciancio, A. Zaborin, E. Petroff, J. R. Turner, L. G. Rahme, E. Chang, J. C. Alverdy, *PLoS Pathog.* **2007**, *3*, e35.

