

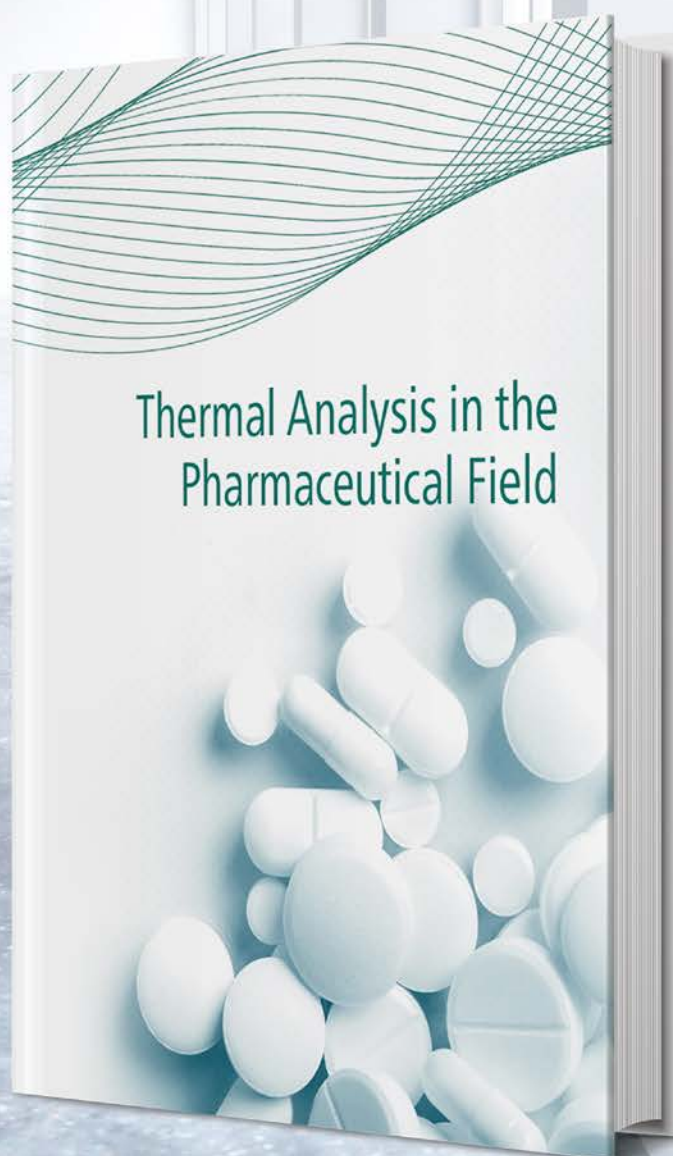
ONset

NETZSCH

KUNDENMAGAZIN

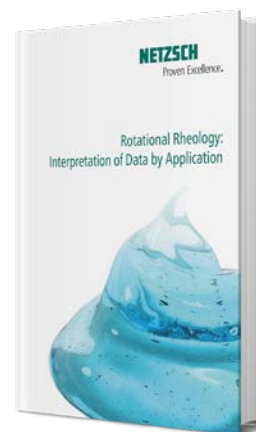
Ausgabe 22 | April 2021

Demnächst erhältlich...



Inhalt

- 4 TITEL | Schneller zum Ziel mit dem neuen NETZSCH-Fachbuch für Anwendungen im Pharmabereich
- 6 Das brandneue Cone Calorimeter TCC 918 für Brandprüfung und Brandschutztechnik
- 10 *Kunden für Kunden*: Hygroskopische Salze als Speicher für Wärme und Wasser
- 16 *Tipps&Tricks*: Rheologie für Anfänger – Viskositätsbestimmung von Handcreme
- 19 Gemeinsam für Ihre Analyse von Pharmazeutika
- 20 Materialwissenschaft im Additive Manufacturing
- 22 sensXPERT: Intelligente Kunststofffertigung mit innovativer Sensorik und künstlicher Intelligenz
- 23 Die Berge fließen vor dem Herrn ...
- 24 Impressum



23

Liebe Leserin,
lieber Leser,

es freut mich, Sie über Neuigkeiten aus der Welt der thermischen Analyse zu informieren. Besonders stolz bin ich, unser neuestes Fachbuch "Thermal Analysis in the Pharmaceutical Field" vorstellen zu dürfen. Damit möchten wir Ihnen ein Nachschlagewerk an die Hand geben, das Sie mit vielen hilfreichen Informationen und praxisrelevanten Beispielen bei pharmazeutischen Anwendungen unterstützt.

Ab Seite 6 präsentieren wir Ihnen unser neues Cone Calorimeter TCC 918 der NETZSCH TAURUS Instruments GmbH, das als eines der wichtigsten Geräte im Bereich Brandprüfung und Brandschutztechnik gilt – einem Gebiet, das in Zukunft an Bedeutung gewinnen wird.

Welchen Beitrag die thermische Analyse leistet, um hygroskopische Salze als Wasser- und Wärmespeicher zu gewinnen, beschreibt die Forschungsgruppe um Prof. Michael Fröba, Uta Sazama und Dr. Paul Kallenberger vom Institut für Anorganische & Angewandte Chemie der Universität Hamburg. Lesen Sie mehr zu diesem topaktuellen Thema ab Seite 10.

Unser Artikel unter der Rubrik *Tipps & Tricks* zum Thema Rheologie zeigt, wie sich mittels Messungen mit dem Kinexus-Rotationsrheometer wichtige Informationen über das gewünschte Verhalten von Handcreme erhalten lassen – einfach und verständlich erklärt, selbst wenn Sie noch wenig Erfahrung auf dem Gebiet der Rheologie haben sollten.

Auf Seite 19 geben wir Ihnen einen kurzen Einblick in unsere Zusammenarbeit mit Malvern Panalytical und zeigen, wie auch Sie davon profitieren können.

Sie interessiert das Thema "Materialwissenschaft im Additive Manufacturing"? Dann werden Sie begeistert sein von unseren Artikeln oder unserer neuen Videoserie, in der alle Aspekte zu dieser Technologie und vielem mehr sehr anschaulich erläutert werden. Erfahren Sie hierzu mehr ab Seite 20, einschließlich aller Links zu unseren aktuellen Videos und Artikeln.

Schließlich möchten wir Sie noch über sensXPART informieren, einem neuen Start-up, entwickelt in Zusammenarbeit mit NEDGEX, der Digitaleinheit der NETZSCH-Gruppe. Durch den Einsatz von Sensoren und künstlicher Intelligenz (KI) resultiert eine intelligente Produktion, die Ihre Fertigungsanlage auf ein neues Niveau zu heben vermag.

Und zu guter Letzt möchte ich Ihnen noch ein weiteres Buch zur Interpretation von Messungen mit Rotationsrheometern ans Herz legen, das wir Ihnen als Ratgeber wärmstens empfehlen können.

Interesse geweckt? Dann wünsche ich Ihnen viel Spaß beim Lesen,

Ihre

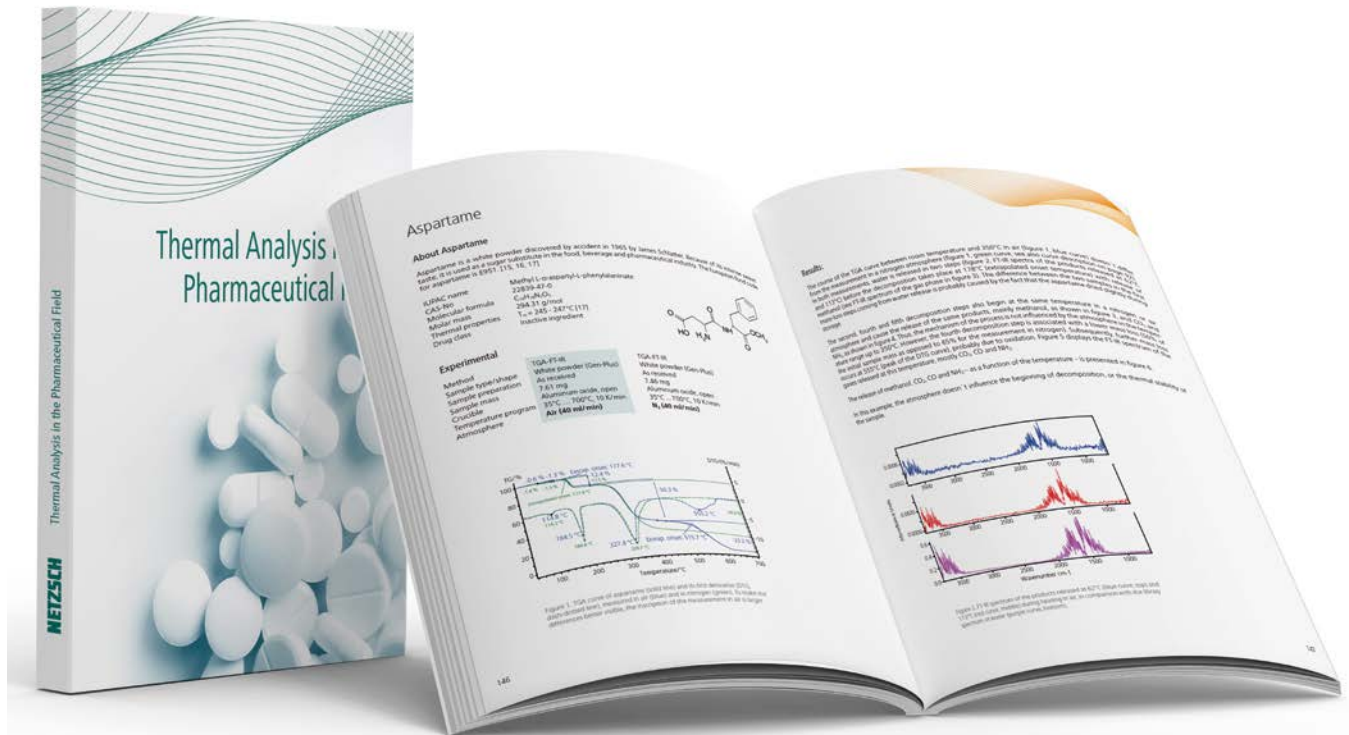


Doris Forst
Mitglied **onset**-Redaktionsteam



Schneller ans Ziel mit dem neuen NETZSCH-Fachbuch für Anwendungen im Pharmabereich

Dr. Gabriele Kaiser, Geschäftsfeld Pharmazie, Kosmetik & Lebensmittel



Auch in Zeiten des Internets gestaltet sich die Informationssuche mitunter aufwendig und zeitraubend. Mit dem Buch „Thermal Analysis in the Pharmaceutical Field“ in englischer Sprache bietet sich Ihnen jetzt die Möglichkeit, diesen Zeitaufwand abzukürzen. Kompetent und kompakt gibt Ihnen das Nachschlagewerk einen Einblick in die Messung, Auswertung und Interpretation von pharmazeutischen Wirkstoffen, Hilfsstoffen und physikalischen Mischungen.

Das Buch deckt ein breites Spektrum ab. In insgesamt acht Kapitel mit den Titeln

- Methods (Methoden)
- Characterization of amorphous and crystalline phases (Charakterisierung von amorphen und kristallinen Phasen)
- Purity (Reinheit)
- Thermal Stability (thermische Stabilität)
- Oxidative stability (oxidative Stabilität)
- Storage conditions and shelf life (Lagerbeständigkeit und Haltbarkeit)

- Polymorphism (Polymorphie)
- Compatibility (Verträglichkeit von Stoffen untereinander)

wird anhand einer Vielzahl von konkreten Anwendungsbeispielen erläutert, wie die entsprechenden Experimente durchgeführt werden und welche Schlüsse sich aus den Ergebnissen ziehen lassen. Eine jedem Themenfeld vorangestellten Einleitung beschreibt die dazu nötigen Methoden und Definitionen und stellt die Verbindung zu pharmazeutischen Fragestellungen her. In Anhängen zu verschiedenen Kapiteln finden sich weiterführende Informationen, so geht es z.B. im Anschluss an das Polymorphie-Kapitel um den Zusammenhang zwischen Polymorphie und Thermodynamik.

Als Methoden kommen zum Einsatz

- Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC)
- Thermogravimetrie (TG)
- Simultane Thermische Analyse (STA)
- Kopplung von Gasanalysesystemen wie FT-IR oder GC-MS an TG/STA.

Bei den verwendeten Proben handelt es sich durchweg um Feststoffe.

Neues NETZSCH- Fachbuch

Ein unentbehrlicher Ratgeber für Forschung/ Entwicklung, Qualitätskontrolle und Lehre

Unabhängig davon, ob Sie sich erst in die Thermische Analyse einarbeiten möchten oder sich schon länger damit befassen, das Fachbuch hält für jeden/jede von Ihnen interessante Aspekte bereit. Neben praktischen Hinweisen zur Durchführung von Experimenten werden die Messergebnisse ausführlich diskutiert und interpretiert. Dadurch bietet „Thermal Analysis in the Pharmaceutical Field“ wertvolle Hilfestellung für die tägliche Arbeit sowohl im industriellen als auch im akademischen Umfeld.

Aufgrund der klaren Gliederung gibt das Buch gleichzeitig auch einen Überblick über die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der Thermischen Analyse von Pharmazeutika. Dabei ist es nicht nötig, jedes Kapitel von der ersten bis zur letzten Seite durchzulesen. Das Buch ist so konzipiert, dass man sich einzelne Beispiele gezielt herausgreifen kann, ohne wichtige Punkte zu übersehen. Dort, wo es sinnvoll erscheint, weitere Kapitel zu Rate zu ziehen, sind entsprechende Querverweise vorhanden.

Auf 263 Seiten werden 28 verschiedene Substanzen behandelt, von Acetylsalicylsäure bis Harnstoff (Urea) – zum Teil als individuelle Probe,

zum Teil (für Verträglichkeitsuntersuchungen) als Mischungskomponente. Die überwiegende Zahl der Messungen wurden in trockener Inertgasatmosphäre (in der Regel Stickstoff) durchgeführt. Im Kapitel „Storage Conditions and Shelf Life“ wird jedoch auch der Einfluss von Feuchtigkeit auf Wirkstoffe und Hilfsstoffe thematisiert.

Machen Sie sich Ihr eigenes Bild!

Auf unseren Internetseiten

www.netzsch.com/pharma-applikation

haben Sie die Gelegenheit, einen ersten Eindruck von Aufbau und Inhalt des Buches zu gewinnen. Als Leseprobe finden Sie dort die Einleitung des Kapitels „Thermal Stability“ (Thermische Stabilität) sowie das thermische Verhalten von Aspartam. Die Seiten, die die experimentellen Beispiele beschreiben, sind immer gleichartig aufgebaut. Nach einigen grundlegenden Informationen zum Probenmaterial und den Messparametern werden die Messkurven (in diesem Fall TG-FT-IR) vorgestellt, analysiert und die Ergebnisse – wenn möglich – mit Literaturdaten verglichen.

Wir wünschen Ihnen viele interessante Lesestunden!



Das brandneue Cone Calorimeter TCC 918 für Brandprüfung und Brandschutztechnik

Dr. André Lindemann, NETZSCH TAURUS Instruments GmbH, Weimar



Abb. 1. Cone Calorimeter TCC 918

Feuer verfügt über eine unberechenbare Kraft. Das Brandverhalten eines Materials ist ein äußerst wichtiger Faktor für die Gewährleistung der privaten und öffentlichen Sicherheit. Deshalb sorgen Brandprüfungen dafür, dass Materialien, Produkte und Prozesse stets sicher, von hoher Qualität und für den vorgesehenen Zweck geeignet sind sowie den Vorgaben entsprechen.

Das Cone Calorimeter TCC 918 (Abbildung 1, schematische Darstellung siehe Abbildung 2) gilt als eines der wichtigsten Geräte in der Brandprüfung. Die Proben werden mit einer Strahlungsheizung erwärmt, durch Funken gezündet und dadurch verbrannt. Die Verbrennungsgase werden in Bezug auf die Zusammensetzung und die Rauchdichte untersucht. Dieses Prinzip wird als "Sauerstoffverbrauchsprinzip" bezeichnet und gehört zu den Methoden der Kalorimetrie. Aus der Sauerstoffkonzentration wird die freigesetzte Wärme berechnet.

Die Messung schließt ebenso die Aufzeichnung der Durchflussrate im Abluftrohr und den Massenverlust der Probe ein. Die Rauchdichte wird über die Messung der Intensität des Laserlichts durch den Rauchgasstrom ermittelt.

Das TCC 918 arbeitet gemäß nationaler und internationaler Normen, einschließlich ISO 5660-1, ASTM E1354, ASTM E1474, ASTM E1740 und ASTM F1550.

Messprinzip

Die Probe ($100 \times 100 \times 50 \text{ mm}^3$) wird auf einem Probenhalter positioniert, der in einer Wägezelle platziert ist. Die Wägezelle zeichnet die Probenmasse während der Messung auf.

Ein konusförmiger elektrischer Heizer bestrahlt die Probe gleichmäßig von oben. Zwischen Probenoberfläche und konusförmigem Heizer befindet sich eine Zündvorrichtung. Diese entzündet die von der Probe freigesetzten, brennbaren Gase. Sobald genügend Pyrolyseprodukte entstanden sind, löst ein elektrischer Funke die Verbrennung aus. Brennt die gesamte Probenoberfläche, wird der Zünder ausgeschaltet. Die entstehenden Verbrennungsgase strömen durch den Heizkegel und werden von einem Abluftsystem mit Radiallüfter und Haube aufgefangen. Im Rauchgaskanal werden der Gasdurchfluss, die O_2 -, CO - und CO_2 -Konzentrationen gemessen. Ein laserphotometrischer Strahl bestimmt die Dichte des erzeugten Rauchs.

Messung der Gaskonzentration

Die Messung von Gasfluss und Sauerstoffkonzentration ermöglicht die Berechnung der Wärmeabgabemenge pro Zeiteinheit und Oberfläche. Die Wärmefreisetzungsrate (engl. Heat Release Rate, HRR) wird in J/s oder W

angegeben. Die Entwicklung der HRR in Abhängigkeit von der Zeit wird typischerweise zur Analyse der Brandeigenschaften eingesetzt. Die Analyse der HRR-Kurve gegen die Zeit erlaubt aber auch die Ermittlung des Zündzeitpunktes (engl. Time of Ignition, TOI oder TTI) und Zeit der Verbrennung oder des Erlöschens (engl. Time of Combustion/Extinction, TOF). Das System ist mit einem Siemens-ULTRAMAT/OXAMAT 6E zur normgerechten Detektion der infrarotaktiven Gase, CO und CO_2 , sowie zur Detektion von O_2 ausgestattet.

Messung der Rauchdichte

Zwischen Gasentnahmering und Ventilator befindet sich ein optisches Messsystem. Die Transmission von Laserlicht (HeNe-Laser) durch den Rauch wird als Maß für die erzeugte Rauchdichte verwendet und ist die Grundlage für die Bestimmung der Rauchfreisetzung über die Zeit sowie die Gesamtrauchentwicklung (TSR). Das optische Gerät verfügt über eine optimierte Elektronik für einen stabilen und sicheren Betrieb.

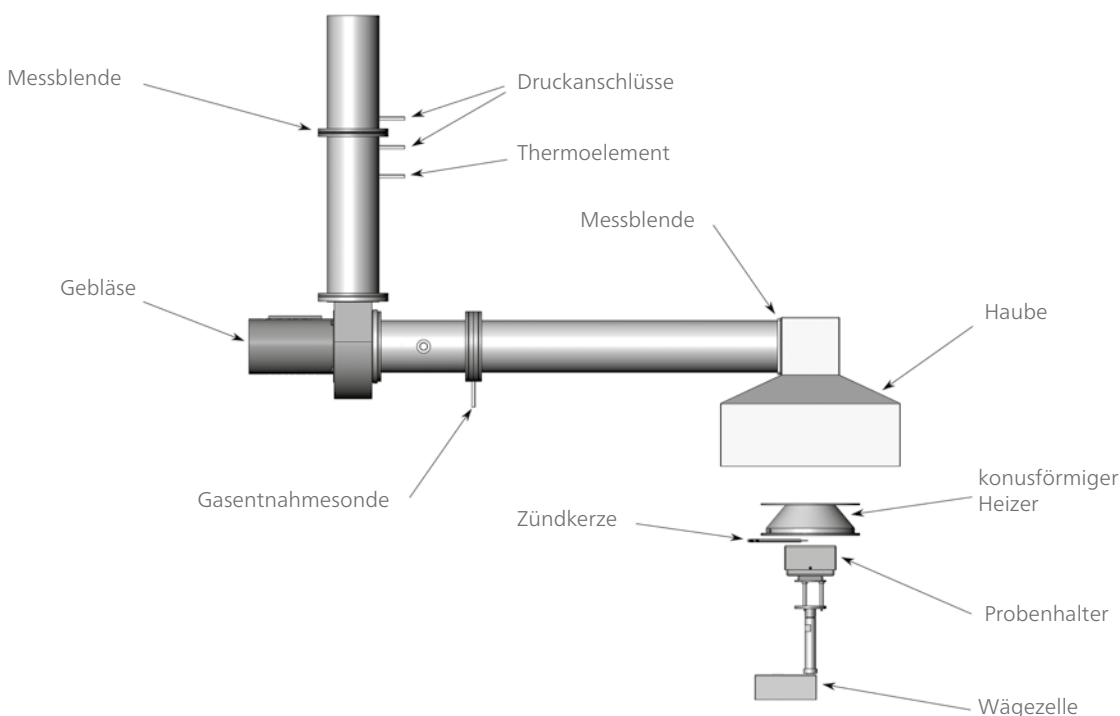


Abb. 2. Schematische Darstellung des Cone Calorimeters TCC 918

Cone Calorimeter TCC 918

Entflammbarkeitsparameter in Verbindung mit dem Abbrandverhalten der Probe zur Vorhersage des Echtzeit-Brandverhaltens

- Entzündungszeit
- Massenverlustrate
- Verbrennungsprodukte
- Wärmefreisetzungsrate
- Rauchentwicklung
- Effektive Verbrennungswärme
- Brandmodellierung
- Vorhersage des realen Brandverhaltens
- Entwicklung neuer Produkte (Pass-Fail-Tests)

Messung des Massenverlusts

Während des Experiments wird die Probenmasse von einer Wägezelle des renommierten Herstellers Sartorius erfasst. Sie weist einen Wägebereich von 8,2 kg und eine Genauigkeit von 0,01 g auf.

Probenhalter

Der Probenhalter aus Edelstahl ist mit Halterahmen und zusätzlichen CaSi-Platten ausgestattet. Er ist für eine einfache Probenbestückung oben offen – je nach Probe sind zusätzliche Abdeckkappen verwendbar. Diese kommen zum Einsatz, wenn die Probe während der Aufheizung aufquillt. Zusätzlich kann ein Probenhalter mit einem Drahtgeflecht verwendet werden, um die Probe während des Aufquellens an Ort und Stelle zu halten. Der Abstand zwischen Probenoberfläche und

Heizer wird über die Software und unabhängige motorische Hubvorrichtungen für Heizer und Probenhalter geregelt.

Bedienung mittels Touchscreen

Das System ist standardmäßig mit einem internen Single Board Computer (SBC) und zwei Touchscreen-Panels ausgestattet. Die Software berücksichtigt die Darstellung aller relevanten Daten und Messergebnisse in Form von Tabellen und Diagrammen. Mit Hilfe des Touchscreens wird der Anwender einfach und sicher durch das Programm geführt. Es erfolgt eine Online-Auswertung für eine Vielzahl von Parametern, wie z.B. Wärmefluss, Rauchentwicklung, Massenverlust usw. Auch Kalibriervorgänge sind einfach und laufen automatisch ab. Der Messbericht kann ins PDF-Format konvertiert oder als Textdatei verwendet werden.

Messbeispiel PA 6

Um den Einfluss verschiedener Flammschutzmittel auf das Brandverhalten von PA 6 zu verdeutlichen, wurden Proben verschiedener Compounds zu Platten mit 100 x 100 x 4 mm³ gespritzt und im TCC 918 untersucht.

Abbildung 3 zeigt die Messergebnisse von reinem PA 6 und die Visualisierung in der TCC-Software. In Abbildung 4 sind die Messergebnisse hinsichtlich Massenverlust, Wärmefreisetzungsrate und Transmission in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Probe mit Flammschutzmittel auf Graphitbasis (rote Kurve) weist den geringsten Massenverlust, die niedrigste Wärme- und Rauchfreisetzung (geringste



Reduktion der Transmission) auf. Die Probe mit dem nicht-halogenierten Flammschutzmittel (grüne Kurve) verhält sich ähnlich wie reines PA 6 (blaue Kurve) mit der Ausnahme, dass die Werte für die Wärmefreisetzung niedriger sind und das Ende schneller erreicht wird. Hinsichtlich Transmission ist die Rauchentwicklung wesentlich höher als bei reinem PA 6.

Resumee

Die Untersuchung des Echtzeit-Brandverhaltens nimmt in der Brandschutztechnik eine immer wichtigere Rolle ein. Hier stellt das TCC ein hochmodernes Brandprüfgerät für kleinere Proben dar.

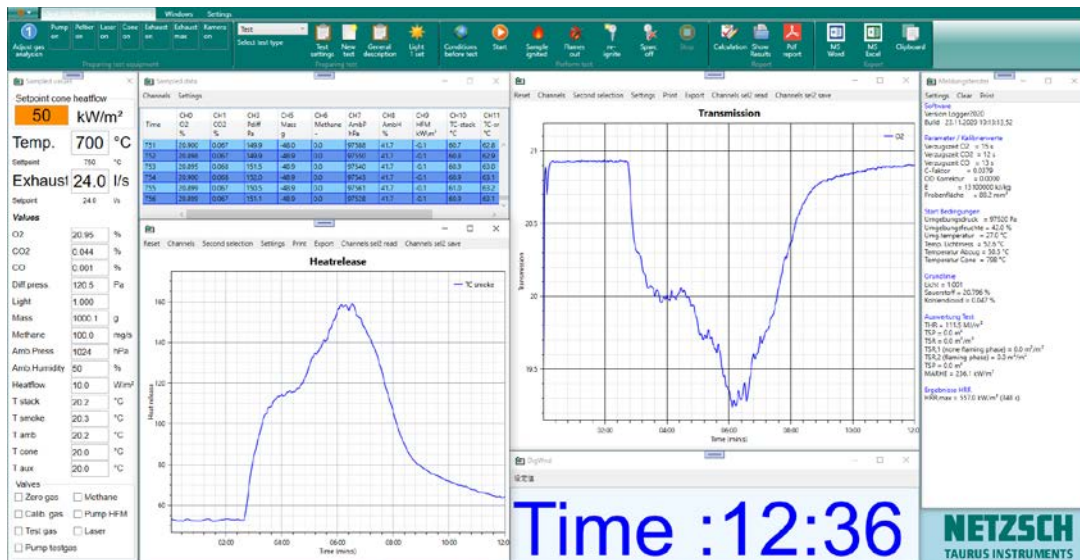


Abb. 3: Überblick über die TCC-Messung an reinem PA 6 in der TCC-Software: Messeingabedaten (linke Spalte), Messwerte von 751 s bis 756 s und zwei exemplarische Messkurven (mittlere Spalten), Übersicht über die Analysewerte (rechte Spalte).

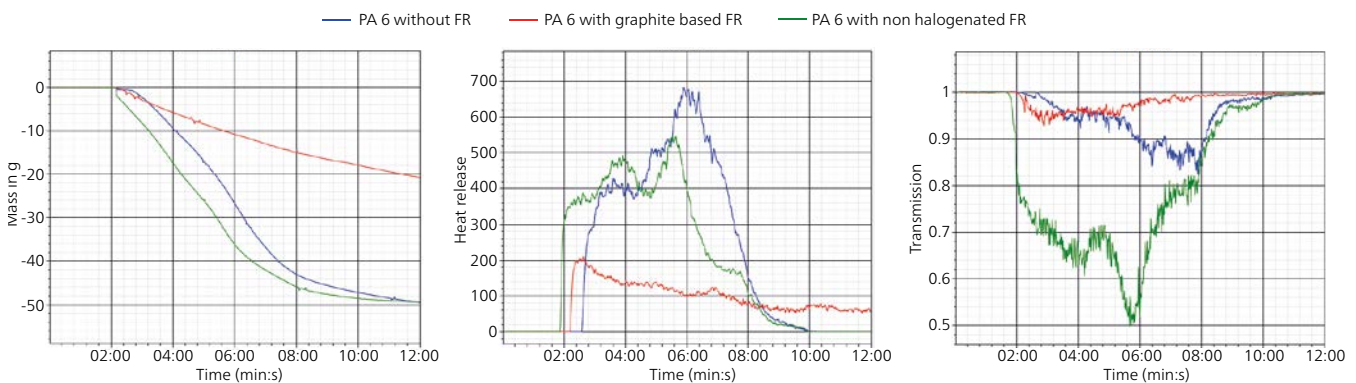


Abb. 4
 Reines PA 6 (blau), PA 6 mit Flammschutzmittel auf Graphitbasis (rot) und PA 6 mit nicht-halogeniertem Flammschutzmittel (grün)
 a) Massenverlust b) Wärmefreisetzungsrate und c) Transmission (Quelle: BPI)

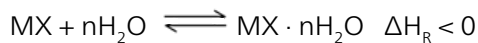
Hygroskopische Salze als Speicher für Wärme und Wasser

U. Sazama, Dr. P. Kallenberger, Prof. M. Fröba, Inst. für Anorganische & Angewandte Chemie der Universität Hamburg

Einleitung

Der Zugang zu Energie- und Trinkwasserquellen wird unabhängig voneinander zunehmend Gegenstand der weltpolitischen Auseinandersetzung. Aus ethischen, umweltpolitischen und wirtschaftlichen Standpunkten kann die Frischwasser- und Wärmespeicherung aus der Luft mittels Erdalkalisalzen eine gelungene Alternative sein.

Grundlage ist hierfür die thermochemische Reaktion eines wasserfreien Salzes, das unter Aufnahme von Wasser hydratisiert bzw. unter Abgabe von Wasser wieder dehydratisiert werden kann.



Die Idee, Trinkwasser mittels hygroskopischer Erdalkalisalze zu gewinnen, geht dabei deutlich über die einfache Wasserdampfadsorption und Desorption wie z.B. in Zeolithen oder metallorganischen Gerüstverbindungen hinaus.

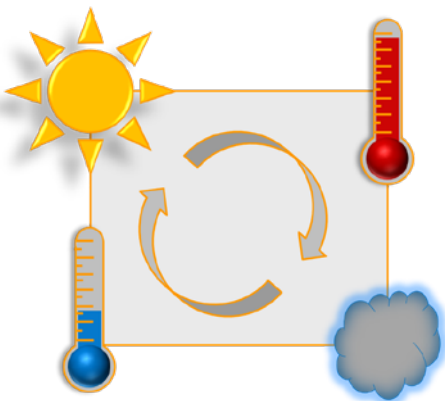


Abb. 1. Andeutung des Reaktionsverlaufes zur Energie- und Wassergewinnung

Der Natur gleich soll ausschließlich die natürliche Luftfeuchtigkeit als Wasserquelle und für die Wärme-freisetzung (Hydratation) sowie die Energie der Sonnenstrahlen für die Regenerierung des Materials (Dehydratation) genutzt werden.

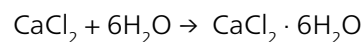
Dieser Anwendungsrahmen setzt jedoch voraus, dass die endotherme Aktivierungsreaktion bei Temperaturen unterhalb von 150 °C durchgeführt werden kann. Welches Salz zur Wärmespeicherung und Süßwassergewinnung durch Hydratation und Dehydratation geeignet ist, wird außerdem durch die verfügbare relative Luftfeuchtigkeit bestimmt. Ein systematisches

Literatur-Screening zeigte, dass vor allem Hydrate von MgSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 , SrBr_2 , LaCl_3 und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ besonders für praxisnahe Untersuchungen geeignet sind. [1,2,3,4]

Experimentelles

Allen untersuchten Salzen ist gemein, dass die positiven Wasseraufnahme- und abgabeeigenschaften der reinen Pulver in mehrfachen Kreisläufen deutlich reduziert werden. Ursache hierfür ist die Ausbildung von Passivierungsschichten auf der Oberfläche und eine Agglomeration der Salzpartikel, welche die Gasdurchlässigkeit und damit eine vollständige Hydratisierung bzw. Dehydratisierung stark behindert. Ein Ansatzpunkt, um diesem Problem zu begegnen, ist die experimentelle Entwicklung eines makroskopisch strukturierten Trägermaterials, welches die Gasdurchlässigkeit der aufgenommenen Salzpartikel erhält, ohne die hohe volumetrische sowie gravimetrische Wasseraufnahme- und Wasserabgabekapazität der Salze einzuschränken. In diesem Zusammenhang wurden Verbundwerkstoffe von Matrixmaterialien, die an ihrer Oberfläche Wasser adsorbieren können, und hygroskopische Salze, die durch Hydratisierung Wasser aufnehmen, bereits beschrieben. [1,5-9]

Der Übersichtlichkeit halber wird im Folgenden aber nur ein Kompositmaterial aus CaCl_2 und einer alginatbasierten Matrix beschrieben, bezeichnet als A- CaCl_2 .



$$\Delta_{\text{hyd}}H = -722,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ungiftiges Calciumchlorid ist kommerziell (u.a. als industrielles Abfallprodukt) günstig verfügbar und hat das Potential, mehr als 95 % seines Eigengewichts an Wasser aufzunehmen und innerhalb eines Temperaturbereiches bis 100 °C wieder abgeben zu können. Es zeigt bei geringen Luftfeuchtigkeiten eine schnelle Hydratationskinetik und ist daher für die Entwicklung anwendungsorientierter Materialien, welche für die Speicherung von Wärme oder Süßwasser genutzt werden sollen, besonders geeignet.

Vergleichbares gilt für das Natriumalginat. Aus Braunalgen gewonnen wird es als Gelier-, Verdickungs- und Überzugsmittel in der Lebensmittelindustrie als Zusatzstoff E401 eingesetzt.

Kunden für Kunden

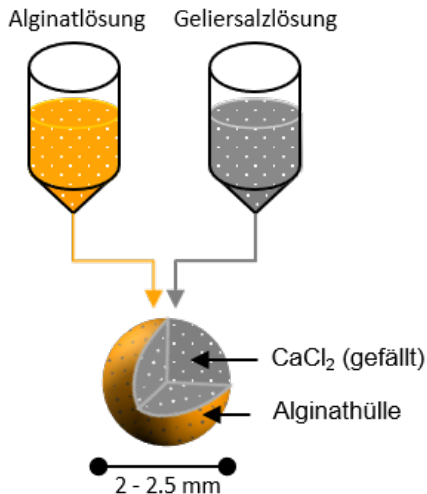


Abb. 2. Schematische Darstellung der Kompositsynthese durch Salzfallung

Abbildung 2 skizziert die Synthese des A-CaCl₂-Komposits durch die Fällung des Geliertsalzes (hier: CaCl₂) innerhalb der alginatbasierten Trägerstruktur. Zunächst entstehen Hydrogelkugeln (Abb. 3a), welche nach einem formserhaltenden Trocknungsprozess bis 140 °C ein kugelförmiges Granulat bilden. (Abb. 3b).

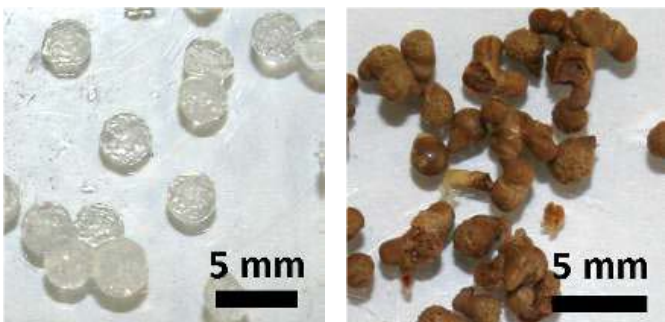


Abb. 3a. Hydrogelkugeln und Abb. 3b. getrocknetes Komposit-Granulat

Grundlage für die Anwendung als Hydrat-Speicher-material ist eine hohe Porosität, verknüpft mit einem hohen Salzanteil des Komposits. Das A-CaCl₂-Komposit wurde unter Verwendung einer Geliertsalzlösung mit einer Salzkonzentration von 6.7 mol·l⁻¹ hergestellt. Bezogen auf das vollständig dehydratisierte Komposit ergibt sich daraus ein Salzgehalt von 70 Gew.-% bis 78 Gew.-%.

Thermische Analyse

Verschiedene thermochemische Untersuchungen haben die experimentelle Entwicklung vom hygroskopischen Salz hin zum A-CaCl₂-Komposit begleitet. Dabei lag das Augenmerk auf dem Temperaturbereich < 150 °C und der Erhaltung der Speicherkapazität gegenüber Wasser bei gleichzeitiger Unterdrückung der Agglomeration des Calciumchlorids.

Alle TG-DTA Messungen wurden mit einer STA 449 **F3 Jupiter**® mit Siliziumcarbid-Ofen bei einer Heizrate von 1 K·min⁻¹ unter Verwendung von DTA-TG-Tiegeln aus Al₂O₃ mit 0.3 ml Volumen durchgeführt. Als Atmosphäre wurde Argon und Sauerstoff im Mischungsverhältnis 4:1 bei einem Durchfluss von 20 ml·min⁻¹ verwendet. Flüchtige Zersetzungsprodukte wurden während der thermischen Analyse mittels eines kapillargekoppelten *Aëolos*® Quadrupol-Massenspektrometers qualitativ nachgewiesen. Der Übersichtlichkeit halber sind diese Daten in diesem Artikel nicht abgebildet.

Das Thermogramm (Abb. 4) zeigt einen Gewichtsverlust von 12,5 % im Temperaturbereich bis 125 °C, der auf die Abgabe von Wasser, welches bei Raumtemperatur adsorbiert wurde, zurückzuführen ist. Des Weiteren beweist Natriumalginat bis auf die Abgabe von Restfeuchte (2,4 %) eine gute thermische Stabilität bis 200 °C und bestätigt die Auswahl als geeigneten Reaktionspartner für die angestrebte Nutzung.

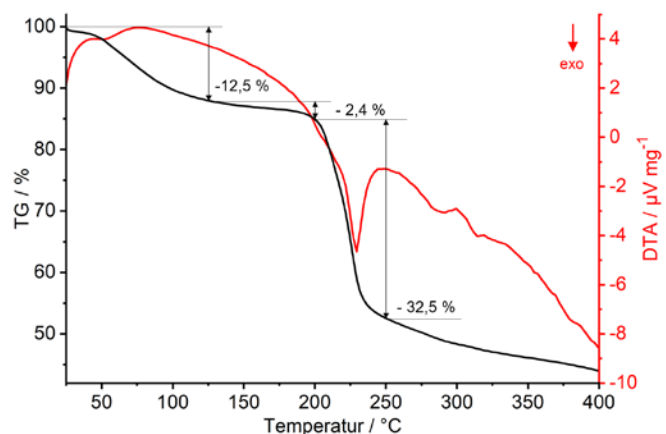


Abb. 4. Simultane TG-DTA von Natriumalginat

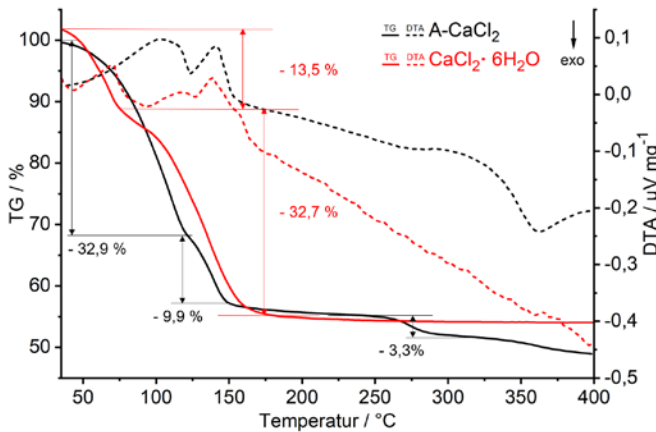


Abb. 5. Simultane TG-DTA der Dehydratation des A-CaCl₂-Komposits im Vergleich zum reinen CaCl₂·6H₂O Salz

Die vollständige Dehydratation des reinen CaCl₂·6H₂O-Salzes (Abb. 5 rote Linien) ist durch einen zweistufigen Massenverlust gekennzeichnet, welcher bei einer Temperatur von 175 °C endet. Der erste Massenverlust bis 75 °C korrespondiert mit der Dehydratation vom Hexahydrat zum Tetrahydrat (16,9% d.Th.). Der zweite Massenverlust bildet die vollständige Dehydratation vom Tetrahydrat über das Dihydrat (33,8% d.Th.), welcher in der DTA als Doppelpeak sichtbar ist, bis hin zum wasserfreien Salz ab, welches bis 400 °C stabil ist. Bei der Darstellung des vergleichenden Dehydrationsverlaufes wurde berücksichtigt, dass das CaCl₂-Salz mit sehr schneller Hydratationskinetik Wasser aus der Umgebungsluft absorbiert, sodass es bereits bei der Probenpräparation zu einer Gewichtszunahme und partieller Deliquescenz kommen kann. Diese partielle Deliquescenz führt außerhalb der Thermowaage zu ungenauen Einwaagen, deshalb wurde die Startmasse des reinen Salzes zu Vergleichszwecken berechnet. Dabei wurde, aufgrund von weiteren thermoanalytischen Untersuchungen, die Restmasse bei 400 °C als wasserfreies Salz definiert, dies spiegelt sich, mit einem Wert von > 100 %, zu Beginn der Massenabnahme des reinen CaCl₂·6H₂O im Thermogramm Abb. 5 auch wider. Im Gegensatz dazu wurde für das A-CaCl₂-Komposit (Abb. 5) auf eine Berechnung der Startmasse verzichtet, da die Trägerstruktur zu einem verminderten Kontakt mit der Umgebungsluft beiträgt.

Das A-CaCl₂-Komposit zeigt eine vollständige Dehydratation bis 150 °C. Im Gegensatz zum reinen Salz

zeigt sich hier zunächst ein Masseverlust bis etwa 125 °C, der Gewichtsverlust korrespondiert mit der Bildung des Dihydrats. Dieser ersten TG-Stufe folgt unmittelbar eine zweite Masseverluststufe zwischen 125 °C und 150 °C und ist auf die vollständige Dehydratation des A-CaCl₂-Komposits zurückzuführen. Das parallel verschobene DTA-Signal (schwarz gepunktete Linie Abb. 5) mit zwei ineinander übergehenden endothermen Prozessen bis 150 °C legt eine geminderte Diffusion aufgrund der Trägerstruktur nahe. Bis etwa 250 °C ist das Komposit thermisch stabil. Danach beginnt die Verbrennung des Trägermaterials, welche durch eine deutlich sichtbaren Massenverlust um 275 °C gekennzeichnet ist. Dieser setzt sich über 400 °C hinaus fort (Vergleiche auch Thermogramm von Natriumalginat Abb. 4).

Nach der vollständigen Dehydratation im Temperaturbereich zwischen 150 °C bis 250 °C sollte der Massenunterschied zwischen Komposit und reinem Salz, welcher der Masse des Trägermaterials entspricht, sichtbar werden. Bei vollständiger Dehydratation des reinen Salzes wurde eine Restmasse von zirka 50 % erwartet. Ermittelt wurde aber eine 5 % größere Restmasse. Der Grund dafür ist die Agglomeration von Salzpartikeln während der Hydratation und die damit verbundene Passivierung, welche die vollständige Dehydratation verhindert.

Tab. 1: Dargestellt sind die theoretischen Restmassen des A-CaCl₂-Komposits beim Durchlaufen der unterschiedlichen Hydratstufen. Die Werte wurden auf das Hexahydrat normiert und für einen 70 Gew.-% Salzanteil berechnet.

Hydrat im Alginat-Komposit (CaCl ₂)	rel. Masse theoretisch in %	rel. Masse TG-DTA in %	rel. Masse TG-DTA in °C
A-CaCl ₂ ·6H ₂ O	100	100	25
A-CaCl ₂ ·4H ₂ O	88	-	-
A-CaCl ₂ ·2H ₂ O	77	68	125
A-CaCl ₂	66	57	150

Tabelle 1 ermöglicht einen Vergleich der theoretischen Massenverluste für die Dehydratation des Komposits unter Berücksichtigung eines Salzanteils von 70 Gew.-% und der mittels thermischer Analyse ermittelten Werte. Geringe Abweichungen sind auf Fehlerquellen wie einen unterschätzten Salzanteil im Komposit und die im Kurvenverlauf nicht klar trenn-

baren Hydratstufen zurückzuführen. Zusätzlich sind die relativen Massen bzw. die für die Bildung der jeweiligen Hydrate entsprechenden Temperaturen aus TG/DTA Experimenten (Abb. 5) aufgeführt.

Thermische Analyse unter kontrollierter Luftfeuchtigkeit

Für den Stabilitätsnachweis des Kompositmaterials wurden neben thermochemischen Eigenschaften auch mögliche Veränderungen im Verlauf wiederholter Hydratation und Dehydratation des Salzes innerhalb der Trägerstruktur thermoanalytisch untersucht.

Für die Messung unter kontrollierter Luftfeuchtigkeit wurde die STA 449 **F3 Jupiter**® mit dem Feuchtgenerator MHG32 erweitert. Die Erzeugung des Gasstromes mit definierter Luftfeuchtigkeit erfolgt in einem Mischmodul, welches über ein beheizbares Rohr direkt an den Siliziumcarbid-Ofen angeschlossen ist.

Bei der Konzipierung der Hydratationsmessungen haben wir uns für die Verwendung von abgeschnittenen DTA/TG-Tiegeln aus Al_2O_3 mit 0,3 ml Volumen entschieden. Sie bieten gegenüber Netzen und Aufsteckplatten den Vorteil, dass das kugelförmige Granulat am Platz verbleibt, energetische Effekte weiterhin beobachtet werden können und eine praxisnahe Zugänglichkeit der eingestellten Feuchtigkeit zum Material gewährleistet ist. (Abb. 6)



Abb. 6a. Original und 6b+c. Schematische Anwendung des abgeschnittenen Al_2O_3 -Tiegels für das A- CaCl_2 -Komposit-Granulat (gelb)

Zum Nachweis der Stabilität wurde in weiteren thermochemischen Experimenten die Wasserversorption über mehrere Zyklen verfolgt. [8]

Abbildung 7 zeigt einen achtfachen Analysezyklus, mit dessen Hilfe der Einfluss wiederholter Hydratation und Dehydratation auf das CaCl_2 innerhalb der Alginate-Trägerstruktur untersucht wurde. Zu Beginn der Messung (Schritt 1 in Abb. 8) wird das Kompositmaterial vollständig dehydratisiert, um die relative Masse für den weiteren Verlauf der Zyklisierung zu bestimmen. Im zweiten Schritt erfolgt die Hydratation bei 25 % relativer Luftfeuchtigkeit (entspricht einem Partialdruck des Wassers von 10,6 mbar) für 5 h bei 30 °C. Der dritte Schritt beschreibt die Dehydratation. Unter trockenem Stickstoff wird mit 2 K/min auf 150 °C erwärmt. In einem vierten Schritt wird die Desorptionstemperatur für 5 h gehalten. Im fünften Schritt findet die Abkühlung auf 30 °C mit einer Kühlrate von ca. 1 K/min und die anschließende Equilibrierung für 2 h statt. Die Wiederholung der Zyklen beginnt dann immer mit Schritt zwei.

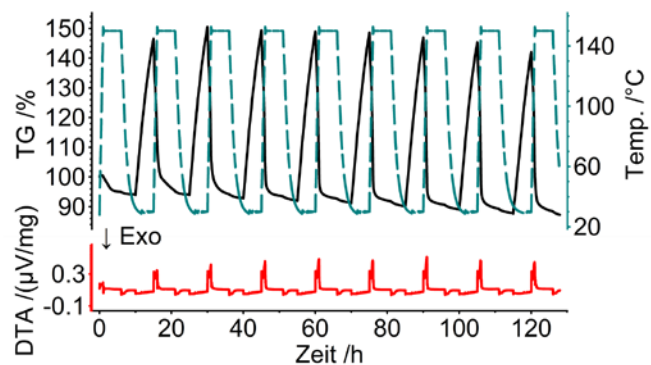


Abb. 7 Simultane TG-DTA Messung des Alginate- CaCl_2 -Komposits. Über acht Zyklen wird bei 0 % r.h und 150 °C dehydriert, um anschließend bei 30 °C und 25 % r.h wieder hydratisiert zu werden.

Innerhalb der acht Zyklen (5 ½ Tage) kam es gerätebedingt zu leicht unterschiedlichen Bedingungen (Drift der Waage; indirekte Kühlung des SiC-Ofens), welche der Übersichtlichkeit wegen bei der temperaturskalierten Darstellung (Abb. 8) rechnerisch unterdrückt wurden. Da bei dieser Darstellung in der *Proteus*®-Software die isothermen Segmente ausgeblendet werden, ist eine Darstellung wie in Abbildung 8 nur mittels eines zusätzlichen Analyse- und Darstellungsprogramms möglich (hier Origin).

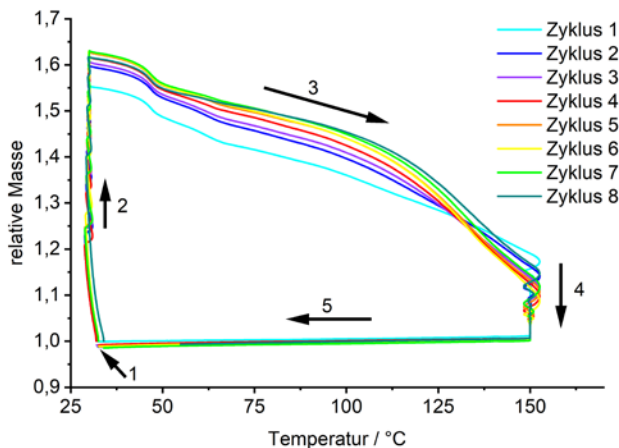


Abb. 8. Relative Masse des A-CaCl₂-Komposits im Verlauf der Zyklisierung. Abschnitt 1) Vollständig dehydratisiertes Material zu Messbeginn (Startpunkt der Zyklen). 2) Hydratation bei 30 °C und 25 % r.h. 3) Heizen auf 150 °C. 4) Dehydratation bei 150 °C für 5 h. 5) Abkühlen auf 30 °C und Wiederholung des Zyklus.

Der ungewöhnliche, weil nicht lineare, Verlauf der relativen Masse in Abschnitt 2) und 4) (Abb. 8) wird durch eine mangelnde Temperaturstabilität aufgrund der Differenzkühlung des Siliziumcarbid-Ofens verursacht und ist eine direkte Folge der temperaturskalierten Darstellung der verwendeten isothermen Segmente. Die hier verwendete Materialcharge (Salzanteil von 70 Gew.-%) nimmt unter den ausgeführten Bedingungen etwa 65 Gew.-% Wasser auf. Die hier gewählte Dehydratationszeit führt nicht zur vollständigen Dehydratation der gesamten Salzspezies. Auch entsprechen weder das rechnerisch resultierende hydratisierte noch das dehydratisierte Salz einer bekannten thermodynamisch stabilen Hydratstufe. Die wiederholenden Zyklen zeigen aber, dass problemlos erneut eine große Menge Wasser aufgenommen wird und eine annähernd vollständige Dehydratation des Materials durch eine Erwärmung auf 150 °C möglich ist. Aufgrund der immer wiederkehrenden gleichen relativen Masse (von 1,0) nach der Dehydratation ist davon auszugehen, dass das unter den hier gewählten Messbedingungen entstehende Salz thermodynamisch auch nach etlichen Zyklen stabil bleibt.

Zusammenfassung

In einem offenen System ist die thermochemische Reaktion selbstverständlich von der Erwärmung der Umgebungsluft abhängig. Die Erzeugung einer kontrollierten Luftfeuchtigkeit mit trockenem Stickstoff

unter Verwendung einer STA 449 **F3 Jupiter**® mit dem Feuchtegenerator MHG32 ist jedoch unabdingbar für die gezielte Ausarbeitung von praxisnahen Reaktionsbedingungen.

Am Beispiel eines Alginat-CaCl₂-Komposits konnte gezeigt werden, dass schon bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 25 % eine Wasseraufnahme von mindestens 65 Gew.-% Wasser erreicht werden kann. Die Hydratation des Salzes kann daher mit relativ trockener Luft durchgeführt werden. Dies stellt einen großen Vorteil für thermochemische Speicheranwendungen dar, da in den meisten Fällen keine zusätzliche Befeuchtung der verwendeten Luft erfolgen muss. Aufgrund der extrem hohen Wasserabsorption des Systems wurden die Betrachtungen auf weitere Anwendungsfelder wie die Trocknung von Gasen und Werkstoffen sowie die Trinkwassergewinnung ausgeweitet.

Literatur

- [1] Dissertation Paul Kallenberger, Materialien für die thermochemische Wärmespeicherung, Universität Hamburg, 2018.
- [2] V. van Essen, L. Bleijendaal, B. Kikkert, H. Zondag, M. Bakker, P. Bach, Development of a compact heat storage system based on salt hydrates, Techn. Ber., 2010.
- [3] K. E. N'Tsoukpo, T. Schmidt, H. U. Rammelberg, B. A. Watts, W. K. Ruck, Applied Energy 2014, 124, 1-16.
- [4] V. M. van Essen, J. Cot Gores, L. P. J. Bleijendaal, H. A. Zondag, R. Schuitema, M. Bakker, W. G. J. van Helden, ASME 2009 3rd International Conference on Energy Sustainability Volume 2 2009, 2, 825-830.
- [5] S. K. Henninger, H. A. Habib, C. Janiak, Journal of the American Chemical Society 2009, 131, 2776-2777.
- [6] M. F. De Lange, K. J. F. M. Verouden, T. J. H. Vlugt, J. Gascon, F. Kapteijn, Chemical Reviews 2015, 115, 12205-12250.
- [7] P. A. Kallenberger, F. J. Brieler, K. Posern, M. Fröba Chemie Ingenieur Technik 2016, 88, 379-384.
- [8] P. A. Kallenberger, M. Fröba Communications Chemistry 1, 28 (6 pp) (2018)
- [9] P. A. Kallenberger, K. Posern, K. Linnow, F. J. Brieler, M. Steiger, M. Fröba, Advanced Sustainable Systems 2, 1700160 (2018).

Kunden für Kunden

Die Hauptautoren

Uta Sazama



wirkt als Technische Assistentin am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg. Als Chemielaborantin hat ihr beruflicher Weg 1984 mit Synthesen von Metallorganen begonnen. Eine Stellenveränderung brachte sie ab 1992 mit der Festkörperchemie, katalytischen Anwendungen und mesostrukturierten Materialien, sowie deren gezielte Funktionsoptimierung und -kontrolle mittels thermoanalytischer Methoden in Berührung.

Dank einer abendschulischen Weiterbildung zur Chemietechnikerin war sie in der Lage, ab 2007 die Leitung des Bereiches Thermische Analyse in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. Fröba zu übernehmen. In diesem Umfeld nutzt sie ihre weitreichende Berufserfahrung für die erfolgreiche Bearbeitung komplexer Analysen und trägt so, im Dialog mit wissenschaftlichem Mitarbeiter*innen, zur erfolgreichen Lösung von praxisorientierten und materialwissenschaftlichen Fragestellungen bei.

Internationale Patentanmeldung
PCT/EP2018/061036, 2018
P.A. Kallenberger, M. Fröba, M. Steiger, F.J. Brieler,
K. Posern
Kompositmaterial zur Speicherung von Wasser und/
oder Wärme

Diese Arbeiten wurden vom BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung) im Rahmen des Verbundprojektes ThessaPor (Förderkennzeichen: 03EK3019A und 03EK3019B) finanziert.

Dr. Paul Kallenberger



studierte Chemie an der Universität Göttingen und der Universität Hamburg. Seine Masterarbeit mit dem Thema „Untersuchungen zur Aufskalierung der Synthese von nanoporösen Kohlenstoffen“ fertigte er in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. Fröba an. Aus seiner ebenfalls dort angefertigten Doktorarbeit mit dem Titel „Materialien für die thermochemische Wärmespeicherung“ gingen mehrere Veröffentlichungen und eine Patentanmeldung hervor.

Seit 2018 beschäftigt sich Paul Kallenberger mit Schnittstellenprojekten im Bereich neuer Technologien auch abseits der chemischen Forschung.

Die Arbeitsgruppe von **Prof. Fröba** befasst sich in der Forschung mit der Entwicklung von nanoporösen Materialien für die Speicherung von Wasserstoff, Strom oder Wärme sowie mit Untersuchungen zu sogenannten Confinement-Effekten von Flüssigkeiten, Gasen und Festkörpern in Nanoporen. In diesem Zusammenhang werden auch umfangreiche thermoanalytische Untersuchungen zur Thermodynamik und Kinetik chemischer Reaktionen oder Phasenumwandlungen durchgeführt.

Prof. Fröba ist aktuell der Sprecher des Hamburger Energieforschungsverbundes und Mitglied im Vorstand der Hamburger Wasserstoffgesellschaft sowie in der Akademie der Wissenschaften der Freien und Hansestadt Hamburg.

Kontakt:

Prof. Dr. Michael Fröba
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
der Universität Hamburg
Martin-Luther-King-Platz 6
20146 Hamburg
froeba@chemie.uni-hamburg.de

Rheologie für Anfänger – Viskositätsbestimmung von Handcreme



Claire Strasser, Applikationsspezialistin Rheologie, und Dr. Adrian Hill, Technischer Produktspezialist Rheologie

Einleitung

Die rheologischen Eigenschaften einer Creme oder Lotion stehen in engem Zusammenhang mit den unterschiedlichen Erwartungen der Verbraucher:

- Die Creme sollte nicht aus der Tube fließen, bis der Anwender sie herausdrückt.
- Sie sollte nach dem Auftragen standfest sein, bis sie verteilt wird.
- Sie sollte eine gute Fließfähigkeit während des Eincremens besitzen.

Dieser Beitrag zeigt, wie man anhand von Messungen mit dem Kinexus-Rotationsrheometer Informationen über dieses gewünschte Verhalten einer Handcreme erhält.

Allgemeine Informationen

Bei der Messung am Rotationsrheometer befindet sich die Handcreme typischerweise zwischen einem oberen beweglichen Kegel und einer unteren fixierten Platte als Messgeometrie. Zwei Arten von Messungen sind möglich:

Viskosimetrie:

Der obere Kegel rotiert **mit vorgegebener Drehzahl** und erzeugt in der Probe eine definierte Scherrate,

welche durch den Spalt und die Rotationsgeschwindigkeit geregelt wird. Als Ergebnis lässt sich die Scherviskosität η der Probe, d.h. ihr Fließwiderstand, aufzeichnen.

Oszillation:

Der obere Kegel oszilliert **mit definierter Amplitude und Frequenz**. Als Ergebnis erhält man die viskoelastischen Eigenschaften der Probe, beschrieben durch den elastischen Schubmodul G' , den viskosen Schubmodul G'' und den Phasenwinkel δ (um nur einige zu nennen).

Viskosimetrie – Quantifizierung des Verhaltens der Creme in der Tube, während des Herausdrückens und des Verteilens auf der Hand

Abbildung 1 stellt die Viskositätskurve einer kommerziellen Handcreme in Abhängigkeit der Scherrate dar. Das Material zeigt ein scherverdünnendes Verhalten: die Viskosität nimmt mit steigender Scherrate ab.

Die niedrigen Scherraten spiegeln das Verhalten der Creme unter nahezu Ruhebedingungen wider. Die höhere Viskosität bei niedrigen Scherraten liefert zwei Produkteigenschaften: Ohne Druck von außen (= Drücken der Tube) läuft die Creme nicht aus der Tube. Außerdem bleibt sie auch nach dem Auftragen auf der Hand stehen, ohne zu zerfließen.

Beim Drücken der Tube werden höhere Scherraten auf die Creme aufgebracht. Gemäß der resultierenden Kurve führt dies zu einer Abnahme der Produktviskosität, sodass die Creme leicht aus der Tube fließt. Die höheren Scherraten imitieren außerdem das Verhalten der Creme während des Verreibens auf der Haut. Dieser Prozess wird aufgrund der geringen Viskosität erleichtert, was zu einem glatteren Hautgefühl führt.

Ein wichtiger Begriff in diesem Zusammenhang ist die Fließgrenze. Das ist die minimale Schubspannung (Scherkraft pro Fläche), die aufgebracht werden muss, damit die Probe fließt.

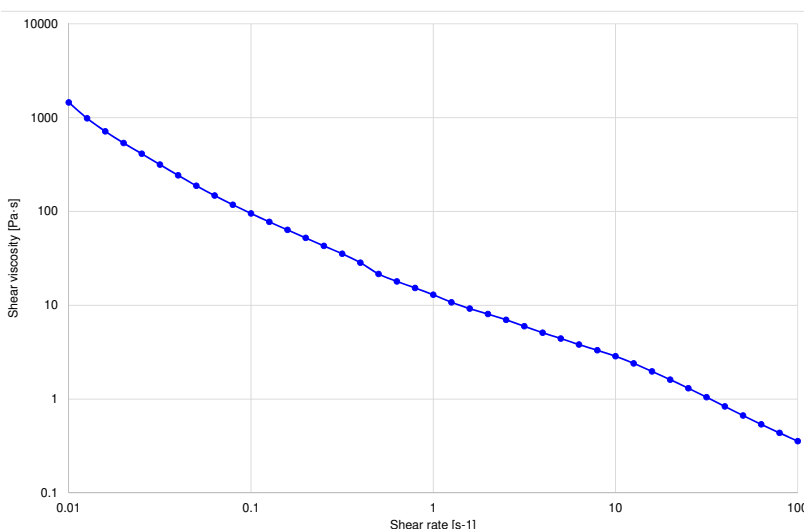


Abb. 1. Scherviskositätskurve einer Handcreme in Abhängigkeit von der Scherrate (Geometrie: Kegel-Platte: 1°/50mm; Messspalt: 0,03 mm; Temperatur: 35 °C, Scherrate: 0,01 bis 100 s⁻¹)

Tipps & Tricks

Abbildung 2 zeigt die Messung an der Handcreme zur Bestimmung der Fließgrenze.

Im unteren Schubspannungsbereich ist eine scheinbare Zunahme der Viskosität erkennbar, die von der Scherung der Probenstruktur vor dem Fließen herrührt. Oberhalb der zum Maximum der Viskosität gehörenden Schubspannung beginnt die Handcreme zu fließen (siehe roter Pfeil). Im vorliegenden Beispiel gibt es einen weiteren Übergang bei höherer Spannung, ab dem die Viskosität stark abfällt und die Creme frei fließt. Die Software berechnet die Fließgrenze automatisch: Die Creme würde ab einer Schubspannung von 11,7 Pa zu fließen beginnen.

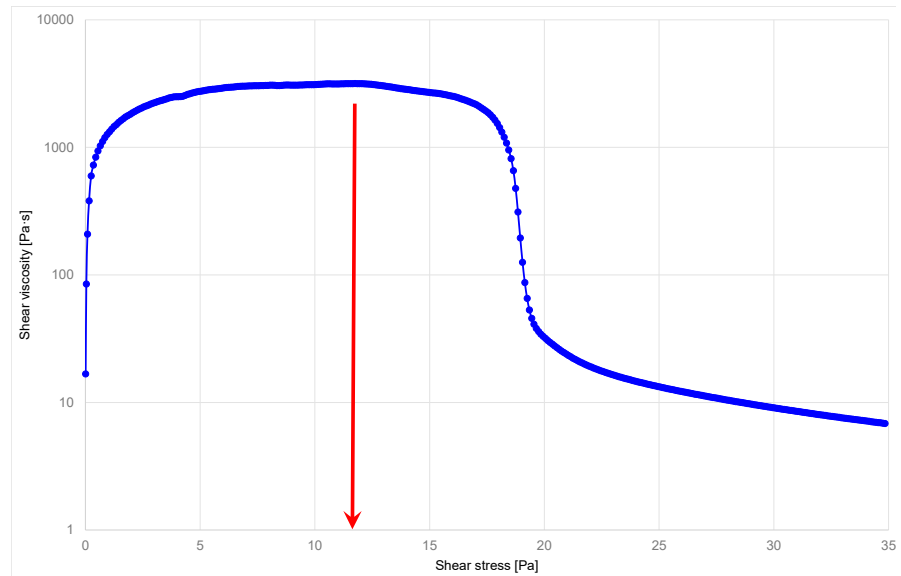


Abb. 2. Schubspannungsrampe zur Bestimmung der Fließgrenze (Geometrie: Kegel-Platte 1°/50mm; Messspalt: 0,03 mm; Temperatur: 35°C; Schubspannungsrampe: 0 bis 200 Pa)

Oszillation – Ein Material, unterschiedliches Verhalten ... abhängig von der Zeitskala des Vorgangs

Amplitudensweep

Bei einer Oszillationsmessung muss sich die Probe im sogenannten linearen viskoelastischen Bereich (LVB) befinden, in dem die aufgebrauchte Deformation oder Spannung nicht zum Bruch der zugehörigen Probenstruktur führt. Deshalb wird in einem ersten Schritt ein Oszillationstest mit definierter Frequenz und variierender Deformationsamplitude am Material durchgeführt. Als Ergebnis erhält man die maximale Amplitude, die eine zerstörungsfreie Prüfung erlaubt – die Spannungs- und Deformationsgrenze des LVB.

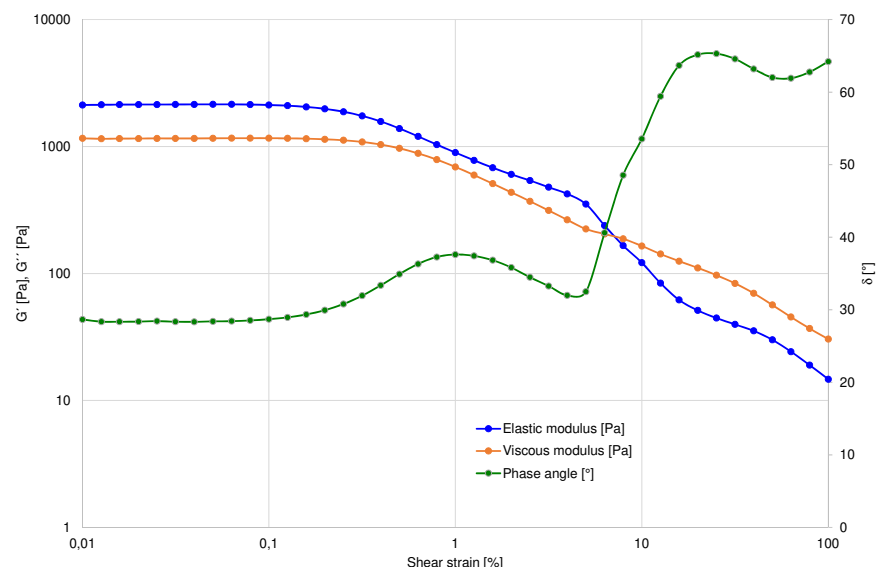


Abb. 3. Elastischer Schubmodul G' , viskoser Schubmodul G'' und Phasenwinkel δ während des Amplitudensweeps zur Bestimmung des LVB (Geometrie: Platte-Platte 40 mm; Messspalt: 1,0 mm; Temperatur: 35 °C, Scherdeformation: 0,01 bis 100 % des Messspalts)

Abbildung 3 zeigt die Kurven des elastischen Schubmoduls G' und des viskosen Verlustmoduls G'' während

des Amplitudensweeps. Der elastische Schubmodul zeigt unterhalb einer Scherdeformation von 0,2 % ein Plateau. Das bedeutet, dass sich die Substanz bei Deformationen von weniger als 0,2 % im LVB befindet.

Frequenzsweep

In der nächsten Messung wurde deshalb die Deformationsamplitude auf 0,1 % eingestellt, während die Frequenz zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften des Materials variiert wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 dargestellt.

Die G' -Werte sind über dem gesamten Messfrequenzbereich höher als die G'' -Werte: Die elastischen Eigenschaften der Handcreme sind dominanter als ihre viskosen Eigenschaften. Die Creme verhält sich innerhalb ihrer Ruhestuktur wie ein Festkörper. Das lässt sich auch anhand des Phasenwinkels erkennen, der das Verhältnis der viskosen Dämpfung zur Elastizität wiedergibt, von 0° rein elastisch bis 90° rein viskos. Abbildung 4 veranschaulicht, dass diese Probe über dem gesamten untersuchten Frequenzbereich eher elastisch dominiert ist (d.h. Phasenwinkel $<45^\circ$), d.h. sie verläuft nicht.

Zusammenfassung

Der Verbraucher erwartet von einer Handcreme ein nahezu widersprüchliches Verhalten: Sie soll sich wie ein Festkörper verhalten und erst aus der Tube fließen, wenn der Verbraucher sie drückt und nach dem Auftragen auf der Hand nicht zerfließen. Andererseits soll sie sich jedoch auch wie eine Flüssigkeit beim Verteilen auf der Haut verhalten, indem sie frei fließt.

Rheologische Messungen imitieren diese unterschiedlichen Belastungen von der Ruhestuktur bis zum Fließen. Die Viskosität der Creme nimmt mit zunehmender Scherrate ab: Während des Zusammendrückens der Tube oder des Verteilens auf der Hand fühlt sie sich „niedrigviskoser“ an als im Ruhezustand – genau wie vom Verbraucher erwartet.

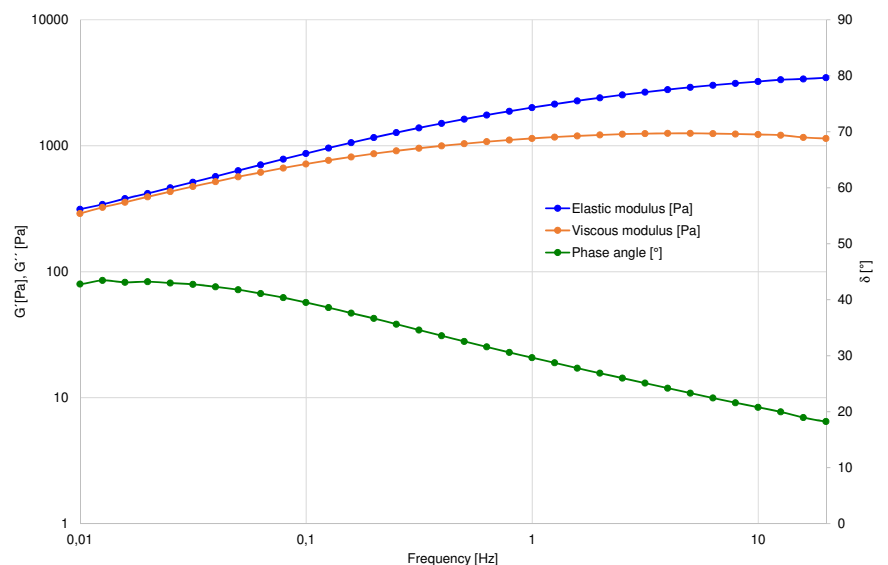


Abb. 4. Elastischer Schubmodul G' , viskoser Schubmodul G'' und Phasenwinkel δ bei unterschiedlichen Frequenzen, (Geometrie: Platte-Platte: 40 mm; Messspalt: 1,0 mm, Temperatur: 35 °C; Scherdeformation: 0,1 %, Frequenz: 0,01 bis 20 Hz)



Gemeinsam für Ihre Analyse von Pharmazeutika

Dr. Gabriele Kaiser, Geschäftsfeld Pharmazie, Kosmetik & Lebensmittel



NETZSCH Analysieren & Prüfen geht Marketing-Kooperation mit Malvern Panalytical ein.

Analysemethoden, die einander ergänzen

Mit Hilfe der Thermischen Analyse lassen sich innerhalb kurzer Zeit viele wichtige Informationen über Wirkstoffe, Hilfsstoffe und Formulierungen gewinnen. DSC (Dynamische Differenzkalorimetrie) ist dabei die am häufigsten verwendete thermoanalytische Methode. Damit gelingt es, das Schmelzverhalten oder die Reinheit von kristallinen Stoffen sowie den Glasübergangsbereich von amorphen oder teilamorphen Substanzen zu charakterisieren.

Da sich viele polymorphe Modifikationen durch ihre Schmelztemperaturen voneinander unterscheiden, wird DSC sehr häufig für Polymorphiestudien eingesetzt. Zusätzlich bietet DSC die Möglichkeit, einen schnellen Überblick über eventuelle Unverträglichkeiten zwischen Wirkstoffen und Hilfsstoffen zu erhalten.

Doch auch DSC ist keine Universal-Analysemethode. Sie hat, genau wie alle anderen analytischen Techniken auch, ihre Grenzen. DSC ist in der Lage, temperaturbedingte Phasenänderungen sichtbar zu machen, kann aber nicht ermitteln, ob und wie sich die Struktur ändert. Das ist die Stärke von strukturaufklärenden Analysemethoden wie z.B. Röntgendiffraktometrie (XRD, X-Ray Diffraction), im Fall von Pulvern auch als Pulverdifferaktometrie (PXRD) bezeichnet. Pulver bestehen aus einer Vielzahl von Kristalliten mit statistischer Orientierung. Wird Röntgenstrahlung unter einem bestimmten Winkel Θ eingestrahlt, wird diese gebeugt/reflektiert, wenn sie auf eine Gitterebene im Kristallgitter trifft. Der Reflex wird dann als Peak in einem Diffraktogramm (Intensität aufgetragen gegen 2Θ) wiedergegeben.

Für die Interpretation der Röntgenaufnahmen ist es zudem sehr nützlich, mehr über die Partikelgrößenverteilung des Pulvers zu wissen. Dies wird üblicherweise

mit einem Partikelgrößenanalysator bestimmt, der z.B. mittels Laserbeugung arbeitet. Das Funktionsprinzip basiert auf der Messung der winkelabhängigen Streulichtintensität, da kleine Partikel das Licht in einem größeren Winkel streuen als große Partikel.

Erst im Zusammenspiel dieser Methoden ergibt sich ein vollständigeres Bild des Materialverhaltens. Partikelgrößenanalyse, Thermische Analyse und Röntgendiffraktometrie ergänzen sich perfekt. Es ist daher nicht verwunderlich, dass in vielen Festkörper-Laboren alle diese Geräte zu finden sind.

"Bei Malvern Panalytical legen wir großen Wert darauf, die Workflows unserer Kunden zu verstehen. Dadurch können wir die vielseitigen Herausforderungen identifizieren und so für die pharmazeutische Industrie Lösungen entwickeln. Dabei sehen wir, dass der Einsatz komplementärer analytischer Methoden oft der Schlüssel zur Problembehebung ist. Deswegen freuen wir uns darauf, zusammen mit NETZSCH neue Applikationen zu erarbeiten, um die Entwicklung pharmazeutischer Produkte voranzutreiben."

Dr. Natalia Dadivanyan, Field Application Scientist X-ray Products, Application & Business Development Pharma & Food Sector bei Malvern Panalytical

Unsere Erfahrung = Ihr Vorteil

Diese Partnerschaft bringt zwei Firmen zusammen, die sich jeweils auf ihrem Gebiet schon viele Jahre lang erfolgreich mit Materialanalyse beschäftigen. Partizipieren Sie an unserem Know-how und nehmen Sie an einer unserer gemeinsamen Veranstaltungen teil. Das nächste gemeinsame Webinar findet am **11. Mai 2021** statt. Nähere Informationen dazu finden Sie in Kürze auf unserer Webseite www.netzsch.com/veranstaltungen.

Materialwissenschaft im Additive Manufacturing

Milena Riedl, Marketing



Dr. Natalie Rudolph, unsere Geschäftsfeldmanagerin für Polymere, führt Sie durch unsere Videoreihe

Einleitung

Additive Manufacturing (AM) oder 3D-Druck wurde im Laufe der letzten Jahrzehnte weiter ausgereift und ist mittlerweile eine Konstante in unseren Zyklen für Produktdesign sowie Entwicklung und hält mehr und mehr Einzug in neue Produkte. Es sind enorme Verbesserungen in Kapazität und Output entstanden und wir verfügen jetzt über eine viel breitere Palette an Materialien und können in kürzerer Zeit robustere und präzisere Komponenten herstellen.

Diese Technologien werden dort eingesetzt, wo komplexe Geometrien mit geringen oder nahezu keinen zusätzlichen Kosten im Vergleich zu traditionellen Methoden benötigt werden. Die Möglichkeit, Funktionalitäten zu kombinieren und die Komplexität zu erhöhen, hat oftmals auch Gewichtsreduzierungen zur Folge, was in vielen Branchen von Vorteil ist.

Bei NETZSCH Analysieren & Prüfen können wir vermehrt feststellen, dass Kunden aus dem Bereich Additive Manufacturing unsere Geräte für die Auswahl von Materialien und zur Optimierung ihrer Prozesse einsetzen. Aus diesem Grund haben wir uns darauf konzentriert, Lehrvideos über die verschiedenen

AM-Technologien sowie Videos und Artikel über die Materialwissenschaft dahinter zu erstellen.

Unser Ziel ist es, unsere Zuschauer und Leser in die Lage zu versetzen, grundlegende Prozessprinzipien zu verstehen, Wechselwirkungen von Prozess und Material zu interpretieren und geeignete thermoanalytische und rheologische Analysemethoden zur Beantwortung ihrer Fragen auszuwählen.

Unsere Videoreihe

Einführung ins Additive Manufacturing

Der erste Teil unserer Videoreihe widmet sich dem allgemeinen Verständnis des Additive Manufacturing, den verschiedenen Kategorien und Handelsnamen sowie dem typischen Prozessablauf.

Hier geht es zum Video:

www.netzsch.com/introductionAM

Wir widmen uns wöchentlich einer neuen Technologie, ihren Verfahrensprinzipien, Materialien sowie Vorteilen und Applikationen. Hierzu folgende zwei Beispiele:



Vat-Photopolymerisation

Im zweiten Teil liegt der Schwerpunkt auf der additiven Produktionstechnologie (VP). Wir erklären das allgemeine Verfahrensprinzip und seine Varianten, gehen auf die häufig verwendete Materialklasse von UV-härtenden Duroplasten ein und diskutieren die Vorteile und Applikationen des Verfahrens.

Hier geht es zum Video:
www.netzsch.com/VatPhotoP

Powder Bed Fusion

Danach wenden wir uns Thermoplasten zu, insbesondere dem Prozess der Powder Bed Fusion. Wir werfen einen detaillierten Blick auf Verfahrensprinzip, Temperaturfeld, Materialien, Vorteile und Anwendung der Polymer Powder Bed Fusion, auch bekannt als Selektives Lasersintern (SLS). Darüber hinaus tauchen wir in das Metal Powder Bed Fusion und einer Variante dieser Technologie – dem Multi Jet Fusion (MJF) – ein.

Hier geht es zum Video:
www.netzsch.com/PowderBedFusion

Die Videos werden durch Artikel über thermische Analyse und rheologische Messungen an den jeweiligen Materialien ergänzt. Den Anfang macht Polymer Powder Bed Fusion.

Unsere Artikel über Selektives Lasersintern

Wie funktioniert das Selektive Lasersintern (SLS)?

SLS ist eine der am häufigsten angewandten Technologien des Additive Manufacturing zur Herstellung

struktureller Kunststoffteile. In diesem Artikel erklären wir das Verfahrensprinzip und die im SLS-Prozess verwendeten Materialien.

Hier geht es zum Artikel:
www.netzsch.com/wie-funktioniert-selektives-lasersintern-sls

Bestimmung des Prozessfensters für SLS-Pulver mittels DSC

Beim SLS-Verfahren wird das Bauteil in einem Pulverbett schichtweise aufgebaut, indem das Pulver mit einem Laserstrahl, der über den Querschnitt der Schicht geführt wird, lokal geschmolzen wird. Um ein Polymerpulver auf seine Eignung für den SLS-Prozess zu charakterisieren und das mögliche Prozessfenster zu bestimmen, wird die Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC) eingesetzt. Erfahren Sie mehr über Messaufbau und Interpretation der Ergebnisse.

Hier geht es zum Artikel:
www.netzsch.com/bestimmung-des-prozessfensters-von-sls-pulvern-mittels-dsc

Und das ist noch nicht alles! Halten Sie Ihre Augen offen und folgen Sie uns auf unseren Social-Media-Kanälen; informieren Sie sich als erster über neue Inhalte.



Intelligente Kunststofffertigung mit innovativer Sensorik und künstlicher Intelligenz


NETZSCH

Dr. Alexander Chaloupka, Geschäftsfeld für Prozessanalytik

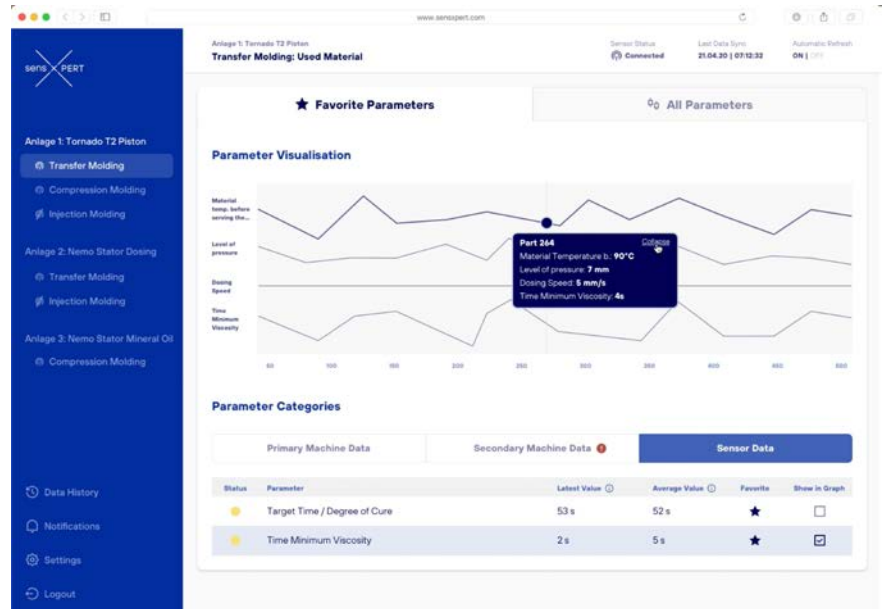
sensXPERT wird entwickelt von NETZSCH-Gerätebau in Zusammenarbeit mit NEDGEX, dem digitalen Inkubator der NETZSCH-Gruppe, in einem Start-up-Umfeld.

sensXPERT steht für eine einfache und intelligente Produktion von Kunststoffteilen und hebt die Fertigung von Duroplasten und Faserverbundwerkstoffen auf ein neues Niveau. Der Einsatz von Sensoren und Künstlicher Intelligenz (KI) bei gleichzeitiger Vernetzung mit der Fertigungsanlage ermöglichen eine Produktion, in der intelligente Werkzeuge relevante Materialeigenschaften messen und dadurch Einfluss auf die Prozessführung nehmen können.

sensXPERT bietet neben der Unterstützung dielektrischer Sensoren für die Materialcharakterisierung (Mischungsverhältnis, Aushärtung) auch die Option, Druck- oder Temperatursensoren anzuschließen und deren Signale zu verarbeiten. Als Speichersystem inklusive Anzeige des Prozessstatus liefert sensXPERT eine Cloud-Umgebung, die unabhängig vom Aufenthaltsort zugänglich ist.

Der digitale Zwilling der Bauteilfertigung und 100% Qualitätssicherung

Im Gegensatz zu digitalen Zwillingen, welche ein 3D-Abbild von Anlagen und Komponenten für Ersatzteilauswahl bereitstellen, arbeitet sensXPERT mit den Fertigungsparametern von kunststoffverarbeitenden Maschinen und Daten aus den Formwerkzeugen, in dem ein Bauteil in Form gebracht wird. Maschinenparameter und



Klar strukturierte Benutzeroberfläche der Cloud-basierten Software

die Materialantwort des Werkzeuginnenraums verschmelzen zu einer Einheit. In der Anwendung bedeutet dies, dass Prozesse wie Heißpressen, Resin Transfer Molding, Vakuuminfusion, Reaktiv-Spritzguss vollständig abgebildet werden.

Das Speichern in der sensXPERT-Cloud schafft Transparenz und macht die Bauteilfertigung nachvollziehbar. Um stets den Überblick über die Effizienz der Anlage zu behalten, wird jeder Materialparameter zu jedem Bauteil in Form von Ampelfarben visualisiert.

Die Kombination aus Fertigungsanlage und intelligentem Werkzeug ermöglicht Dank sensXpert eine 100%-ige Bauteilqualifizierung bereits in der Herstellung und reduziert Engpässe, welche sich durch die nachgelagerte Qualitätsüberprüfung ergeben können. Zudem greift sensXPERT im Hinblick auf dynamische Zykluszeiten in den Prozess ein, sodass die Materialantwort entscheidet, ob ein Bauteil fertiggestellt ist oder noch im heißen Werkzeug verbleiben muss.

Doch sensXPERT geht noch einen Schritt weiter: In die sensXPERT-Cloud kann eine annähernd unbegrenzte Anzahl neuer und bereits bestehender Anlagen aufgenommen werden. Mittels eines ausgefeilten User-Managements kann für jeden Anwender der Zugang zu einzelnen Anlagen gewährt oder blockiert werden.

Maschinelles Lernen trifft Materialwissenschaft

sensXPERT macht erlebbar, was Künstliche Intelligenz im Arbeitsalltag leisten kann. Kern der Echtzeit-Qualitätskontrolle und Prozessregelung ist

sensXPERT



maschinelles Lernen, welches auf dem sensXPERT-Interface und der Cloud-Umgebung zum Einsatz kommt. Das sensXPERT-Interface ist die intelligente Hardware, an der die Sensoren angeschlossen werden und die über industrielle Kommunikationsprotokolle mit der Fertigungsanlage im Austausch steht. Dadurch wird ermöglicht, dass sämtliche bereits installierte Sensoren als auch sensXPERT-Sensoren gleichermaßen mittels Künstlicher Intelligenz verarbeitet werden.

Das maschinelle Lernen von sensXPERT baut auf der Materialwissenschaft des zu verarbeitenden Werkstoffes auf: Reaktionskinetische Zusammenhänge werden gleichsam mit reellen Daten aus dem Fertigungsprozess in einem maschinellen Lernmodell zusammengefasst. Das Modell entwickelt sich mit einer zunehmenden Anzahl an gefertigten Bauteilen kontinuierlich weiter und lernt die optimalen Verarbeitungsparameter immer besser kennen. Die Folge ist eine stetige Effizienzsteigerung in der Fertigungsumgebung.

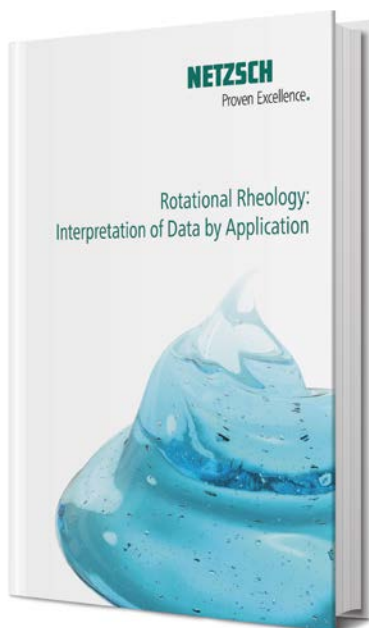
Pilotphase in der Serienfertigung

sensXPERT ist bereits bei einigen namhaften Unternehmen und Konzernen in der Kunststoff- und Verbundwerkstoff-Verarbeitung installiert und liefert von dort wertvolle Informationen, die für den Ausbau der Lösung verwendet werden. Das sensXPERT-Team ist jederzeit daran interessiert, das Spektrum unterschiedlicher Applikationen auszubauen und freut sich auf den Austausch mit Interessenten.

sensXPERT macht die Kunststoffproduktion intelligent und einfach. Haben Sie mit langen Prozesszeiten, nachgelagerter Qualitätssicherung, hohen Ausschussraten oder Ineffizienz zu kämpfen?

Nehmen Sie Kontakt mit uns unter info@sensxpert.com auf und nehmen Sie bereits heute teil an der Reise mit sensXPERT!

Die Berge fließen vor dem Herrn....



kriegs auf den Markt kam, kann sie in gewisser Weise als eine sehr alte Wissenschaft betrachtet werden, deren Wurzeln in der Antike liegen.

Was heute als "Rheologie" bekannt ist, lässt sich auf den griechischen Philosophen Heraklit und die jüdische Prophetin Deborah (Deborahzahl mit dem Formelzeichen D_e = Zeit der Entspannung/Zeit der Beobachtung) zurückführen. Später wurde als Motto "panta rhei" (alles fließt) übernommen.

Die Rheologie befasst sich sowohl mit der Verformung von festkörperähnlichen Materialien als auch mit dem Fließen von flüssigkeitsähnlichen Materialien und insbesondere mit dem Verhalten komplexer viskoelastischer Materialien, die als Reaktion auf eine Kraft sowohl festkörperähnliche als auch

flüssigkeitsähnliche Eigenschaften zeigen.

Demnächst erhältlich: Neuer Band zur Interpretation von Messungen mit Rotationsrheometer
www.netzsch.com/rheologybooklet

Die neue Lektüre hilft, das rheologische Verhalten von Substanzen zu verstehen, und selbst, wenn Ihre Anwendung nicht speziell erwähnt wird, werden Sie doch inspiriert, wie eine ähnliche Prüfmethode angepasst werden kann, um einen Hinweis auf die Eigenschaften Ihres Materials in einem bestimmten Prozess zu erhalten.

Viel Spaß beim Lesen!

Philip Rolfe
Applikationsspezialist Rheologie

... steht in Kapitel 5 des Buches der Richter. Obwohl die Rheologie erst nach dem Ende des Zweiten Welt-

NETZSCH

Proven Excellence.

Impressum

Herausgeber

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

Redaktion

Dr. Gabriele Kaiser, Doris Forst,
Dr. Ekkehard Füglein, Dr. Elisabeth
Kapsch, Philipp Köppe, Milena Riedl

Übersetzungen

Doris Forst, Nicole Unnasch

Copyright

NETZSCH-Gerätebau GmbH, 04/21

Druck

NETZSCH Werbe- und Service-GmbH
Gebrüder-Netzsch-Straße 19
95100 Selb
Deutschland
Tel.: +49 9287 75-160
Fax: +49 9287 75-166
promotion@netzsch.com
www.netzsch.com