

Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften

Studiengang Chemie- und Umwelttechnik

# Bachelorarbeit

Zur Erlangung des Akademischen Grades Bachelor of Engineering (B. Eng.)

---

Zum Thema

## **„Reaktorgestützte Herstellung hochschmelzender PCM mit hoher Wärmespeicherkapazität auf Basis polyolefinischer Kunststoffe“**

Eingereicht von

Tony Stiller

BCUT 14

Matrikel: 21455

Eingereicht am: 17.04.2018

Erstprüfer: Prof. Dr.-Ing. Mathias Seitz

Zweitprüfer: Dr. Uwe Sauermann

Betriebliche Betreuung: Dr. Uwe Sauermann  
Andreas Laube

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>i</b>
<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen über Latentwärmespeicher und Phasenwechselmaterialien .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Latentwärmespeicher .....</b>	<b>3</b>
<b>2.2 Das Prinzip der Latentwärmespeicherung .....</b>	<b>5</b>
<b>2.3 Einsatz von phase change materials (PCM) als Latentwärmespeicher.....</b>	<b>6</b>
2.3.1 Eutektische Salz-Wasser-Lösungen .....	6
2.3.2 Organische PCM.....	6
2.3.3 Salzhydrate .....	8
<b>2.4 Anforderungen an ein Phasenwechselmaterial .....</b>	<b>8</b>
2.4.1 Physikalische Anforderungen.....	9
2.4.2 Technische Anforderungen .....	10
2.4.3 Marktwirtschaftliche Anforderungen .....	11
<b>2.5 Einsatzgebiete von Phasenwechselmaterialien.....</b>	<b>12</b>
2.5.1 Automobil.....	12
2.5.2 Hausbau.....	12
2.5.3 Solaranlagen.....	13
2.5.4 Transport Catering und Medizintechnik .....	13
2.5.5 Elektronik .....	14
2.5.6 Textilien.....	14
<b>3. Modifizierung von Polyethylen zur Herstellung von Phasenwechselmaterialien .....</b>	<b>15</b>
<b>4. Kalorimetrische Messverfahren zur Charakterisierung von Phasenwechselmaterialien .....</b>	<b>18</b>
<b>4.1 Untersuchungen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie .....</b>	<b>19</b>
4.1.1 Funktionsweise und Prinzip eines Wärmestrom-DSC.....	19
4.1.2 Messmethodik eines Wärmestrom-DSC .....	21
4.1.3 Durchführung einer DSC-Messung .....	23
4.1.4 Auswertung der DSC-Untersuchungen.....	26
<b>4.2 Untersuchung mittels 3-Schicht-Kalorimeter .....</b>	<b>33</b>
<b>4.3 Vergleich 3-Schicht-Kalorimeter und dynamische Differenzkalorimetrie .....</b>	<b>37</b>
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>39</b>
<b>5.1 Zusammenfassung .....</b>	<b>39</b>
<b>5.2 Ausblick.....</b>	<b>41</b>
<b>Quellenverzeichnis.....</b>	<b>I</b>

---

<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>II</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>III</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>V</b>
<b>Anhang: DSC-Thermogramme .....</b>	<b>A</b>
<b>Anhang: Enthalpie-Diagramme 3-Schicht-Kalorimeter .....</b>	<b>G</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung .....</b>	<b>A</b>

## 1. Einleitung

Da die Energiegewinnung allmählich immer weiter in Richtung regenerative Energien und weg von fossilen Brennstoffen geht, wird die effiziente Nutzung der Energie immer wichtiger, da es sonst zu immer weiter steigenden Preisen kommt. Um dies zu erreichen, wird eine effiziente Speicherung von Wärme und Kälte immer wichtiger. Viele Quellen, die Wärme oder Kälte produzieren, erreichen erst einen wirtschaftlich sinnvollen Nutzen, wenn etwas Zeit zwischen Anfall und Bedarf, durch Speicherung überbrückt werden kann. Dies wird zunehmend durch die steigenden Komfortansprüche erschwert. Das zeigt sich unter anderem beim Heizen bzw. Klimatisieren von Gebäuden oder beim Transport von beispielsweise Lebensmitteln, bei denen eine gleichbleibende Temperatur gefordert wird. Außerdem wird immer mehr auf einen möglichst geringen Platzbedarf der Speichersysteme gesetzt, um sie effizient an den verschiedensten Orten einsetzen zu können (z. B. bei der Raumklimatisierung als Teil der Decke und nicht als platzeinnehmendes Teil mitten im Raum). (1)

Genau für solche Probleme sollen nun geeignete Phasenwechselmaterialien (engl. phase change materials – PCM) eingesetzt werden (genauer zu PCMs siehe Punkt 2). Beim Einsetzen dieser Materialien gibt es jedoch viele Punkte, die beachtet werden müssen. So ist insbesondere die Kenntnis des Schmelzbereiches und der dort vorliegenden Schmelzenthalpie von enormer Wichtigkeit, da hier die nutzbare Energie eines PCM vorliegt. Man könnte eine viel größere Kapazität annehmen, indem man die gesamte Kapazität angibt, die sich über den latenten und sensiblen Bereich erstreckt. Der sensible Bereich ist jedoch kaum von Bedeutung. Außerdem gibt es mehrere Methoden, um diese Eigenschaften zu bestimmen, wodurch unterschiedliche Werte für ein und denselben Stoff auftreten können. Apparate mit denen dies möglich ist, sind z. B. das 3-Schicht-Kalorimeter oder das dynamische Differenzkalorimeter. Um solchen Unklarheiten entgegenzuwirken, hat sich im Jahr 2006 die RAL Gütegemeinschaft PCM e. V. gebildet, die aus mehreren Firmen und Institutionen besteht, die miteinander den Fortschritt der wirtschaftlichen Nutzung, eine Vereinheitlichung der Standards zur Vermessung und die technische sowie funktionale Bewertung von PCMs zur Qualitätssicherung vorantreiben wollen. (1)

Ziel dieser Arbeit ist es, polyolefinische Kunststoffe zu finden, die selbst oder nach entsprechender Modifizierung hohe Schmelzenthalpien aufweisen, die im Bereich über 130 °C liegen und einen schmalen Temperaturbereich um den Schmelzpunkt besitzen. Außerdem soll überprüft werden ob es möglich ist, Abbauwachse aus Kunststoffen, die bislang für den PCM-Einsatz im Extruder hergestellt wurden, auch im Reaktor herzustellen, um eine wirtschaftlichere Herstellung zu ermöglichen. Dazu werden verschiedene

---

Kunststoffe mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (eng. differential scanning calorimetry, DSC) und vergleichshalber mittels 3-Schicht-Kalorimeter thermisch analysiert.

Die vorliegende Arbeit dient dabei als Grundlage und als Einstieg für Anschlussforschungen zur Entwicklung bislang am Markt nicht verfügbarer, kunststoffbasierter hochschmelzender PCM mit Schmelzenthalpien  $>180$  kJ/kg, Schmelzpunkten  $>130^{\circ}\text{C}$  und großer Zyklenstabilität. Der Praxispartner Steinbeis-Innovationszentrum Ressourcen-Effizienz in Halle beabsichtigt, ab Mai 2018 im Rahmen des vom Bundeswirtschaftsministerium geförderten Forschungsvorhabens EMKAL derartige Speichersysteme zu entwickeln.

## 2. Grundlagen über Latentwärmespeicher und Phasenwechselmaterialien

Phasenwechselmaterialien sind die Materialien, die in den Latentwärmespeichern eingesetzt werden, um die Wärmemenge, die bei einem Phasenübergang des Materials freigesetzt wird, zu speichern.

### 2.1 Latentwärmespeicher

Latentwärmespeicher (auch transformative Wärmespeicher genannt) nutzen die Energie, die bei einem Phasenwechsel des Speichermaterials freigesetzt wird. Als Speichermaterial eingesetzt werden hier PCMs. Ihnen wird Wärme zugeführt, die über der Phasenwechseltemperatur des jeweiligen Stoffes liegt, bis sich der Aggregatzustand ohne eine Temperaturänderung ändert. Das Prinzip wird in Punkt 2.2 genauer beschrieben. (2)

Mit dieser Methode der Wärmespeicherung kann Wärme verlustarm und über viele Wiederholzyklen gespeichert werden. Als Materialien eingesetzt werden Wasser/Eis, Wachse, Paraffine, Salze, Salzhydrate und deren Mischungen, Zuckeralkohole und viele eutektische Salz-Wasser-Lösungen (genauer siehe Punkt 2.3). (2)

In Abbildung 2 dargestellt ist ein kleiner Testspeicher der Firma Axiotherm GmbH. Er fasst ein Volumen von 406 l bei einem Durchmesser von 600 mm. Er ist mit HeatSels, einem Speicherelement der Firma Axiotherm (siehe Abbildung 1), und Wasser als Träger- und sensiblem Speichermaterial gefüllt. Der Speicher beinhaltet 352 Stück der HeatSels und 260 l Wasseranteil. Als PCM eingesetzt wird ATS 58 (ein Salzhydrat mit dem Schmelzpunkt bei 58 °C), was eine Kapazität von 240 kJ/kg aufweist. Eine HeatSel ist mit 0,4 kg ATS 58 gefüllt, was ein Gesamtgewicht von 140 kg PCM ergibt.

Die Kapazität des Speichers liegt im Temperaturbereich von 50 – 65 °C (15 K) und beläuft sich auf 9700 Wh für das PCM und 4700 Wh für das Wasser. Daraus ergibt sich eine Gesamtkapazität von 14400 Wh. Würde man den Speicher ausschließlich mit Wasser betreiben, käme man auf eine Gesamtkapazität von 6200 Wh. Der Latentwärmespeicher ist also mehr als doppelt so effektiv wie ein sensibler Wärmespeicher ausschließlich auf Wasserbasis. (3)



Abbildung 1: HeatSels der Firma Axiotherm GmbH (4)

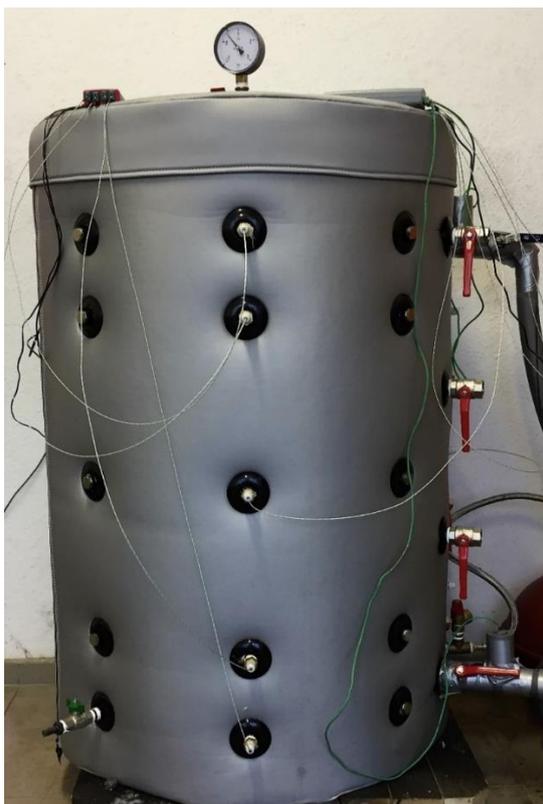


Abbildung 2: Test-Latentwärmespeicher der Firma Axiotherm (3)



Abbildung 3: Wasseranschlüsse (3)

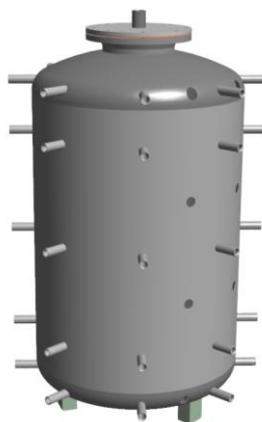


Abbildung 4: Tauchhülsenanschlüsse (3)

## 2.2 Das Prinzip der Latentwärmespeicherung

Bei der Speicherung von Wärme treten meist große Temperaturdifferenzen auf, wie beispielsweise bei Warmwasserspeichern. Bei der Einspeicherung der Wärme in das jeweilige Speichermaterial erhöht sich dessen Temperatur. Diese Erhöhung ist deutlich fühlbar, weshalb sie auch als sogenannte fühlbare bzw. sensible Wärme bezeichnet wird (blaue Gerade, Abbildung 5). (1)

Im Gegensatz dazu führen einige Materialien bei ihrer Erwärmung einen Phasenwechsel von z. B. fest zu flüssig durch. Bei der Einspeicherung von Wärme in das Material beginnt das Material bei Erreichen seines Phasenübergangs zu schmelzen. Ab diesem Zeitpunkt erhöht das Material seine Temperatur nicht mehr fühlbar, speichert jedoch weiter Wärme ein. Dies ist der Beginn der sogenannten versteckten bzw. latenten Wärmespeicherung. Dies hält an bis das Material vollständig geschmolzen ist, ab hier beginnt das Material seine Temperatur wieder fühlbar zu erhöhen (rote Kurve, Abbildung 5). (1)

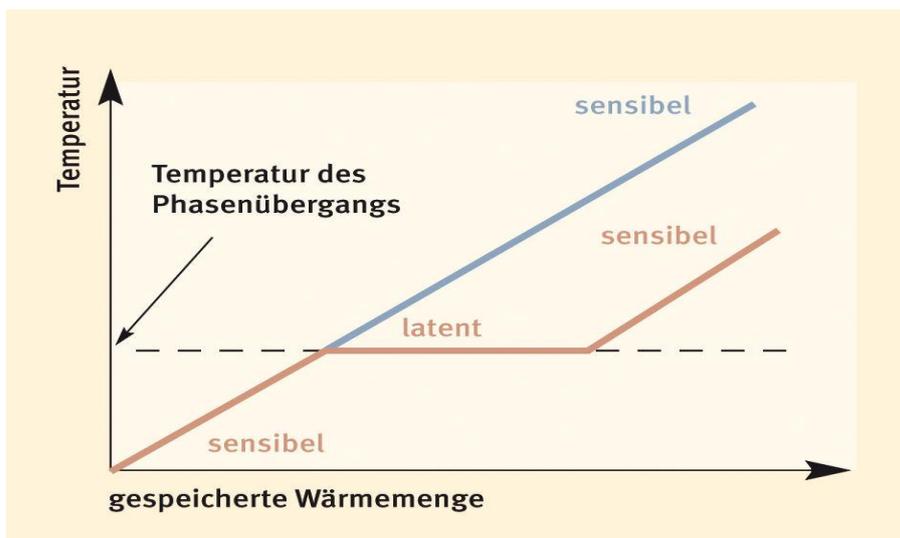


Abbildung 5: Temperaturverlauf bei latenter und sensibler Wärmespeicherung (5)

Die Temperatur des Phasenübergangs ist von Stoff zu Stoff unterschiedlich, je nachdem wo er seinen Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt hat. Beim Übergang von fest zu flüssig entspricht die latente Wärme der Schmelz- bzw. Kristallisationswärme.

In der Öffentlichkeit bekannt ist dieses Phänomen vor allem in Form vom Schmelzen von Eis zu Wasser und bei den Wärmekissen auf Basis von Natriumacetat-Trihydrat. (1)

Vorteilhaft an der latenten Wärmespeicherung ist, dass man in einem kleinen Temperaturbereich große Wärme- und Kältemengen speichern kann. Da der Temperaturübergang bei

nahezu konstanter Temperatur abläuft, treten ebenfalls keine Temperaturschwankungen auf, was kurzzeitig auftretende zu hohe oder zu niedrige Temperaturen verhindert. (1)

## 2.3 Einsatz von phase change materials (PCM) als Latentwärmespeicher

PCMs lassen sich in drei verschiedene Klassen einteilen. Diese unterscheiden sich in Funktionsweise und Einsatzgebiete.

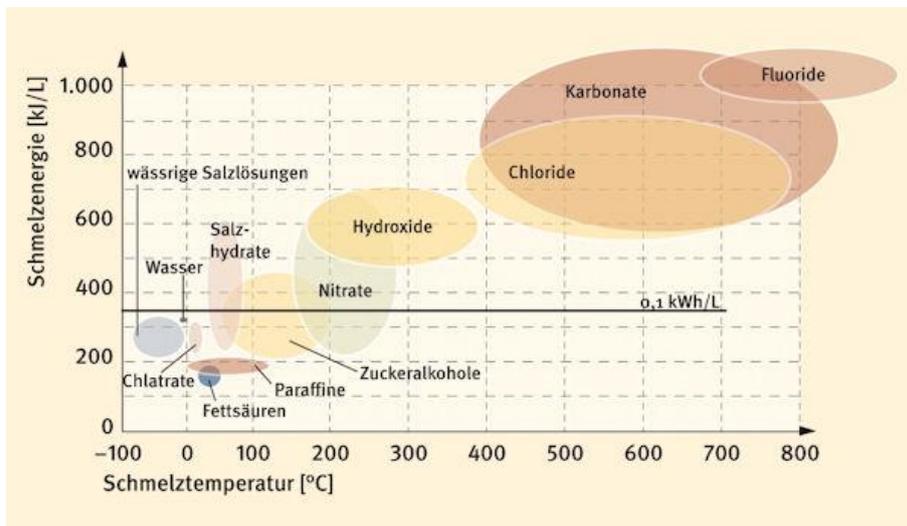


Abbildung 6: Arten von PCMs (5)

### 2.3.1 Eutektische Salz-Wasser-Lösungen

Wie in Abbildung 6 zu sehen ist, werden die eutektischen Salz-Wasser-Lösungen zur Kältespeicherung eingesetzt, da ihr Schmelzbereich unter 0 °C liegt. Sie sind Mischungen von Stoffen, die im festen Zustand nicht und im flüssigen vollständig mischbar sind. (6)

### 2.3.2 Organische PCM

Bei den organischen PCMs gibt es eine Vielzahl von unterschiedlichen Arten. Als wichtigste zu nennen sind die Paraffine, Wachse und Zuckeralkohole.

Paraffine sind langkettige Kohlenwasserstoffe, die auf nur einem Stoff basieren. Damit ist schon eine wesentliche Anforderung, die an ein PCM gestellt wird, gewährleistet - die Zyklenstabilität, denn beim Schmelzen bildet sich somit kein weiterer Stoff, der ein homo-

genes kristallisieren behindert. Des Weiteren weisen sie günstige Eigenschaften wie eine geringe Reaktivität, ein nicht toxisches Verhalten auf und sind nicht korrosiv. Jedoch liegt ihre Schmelzenthalpie wie in Abbildung 6 zu sehen, bei ca. 200 kJ/kg mit relativ geringen Dichten von 0,7 bis 0,9 kg/l, weshalb sie zumeist nur auf volumenspezifische Schmelzenthalpien von unter 200 kJ/l kommen. (6)

Einige Polyolefin-Modifikationen hingegen sprechen dem entgegen. HDPE-Wachse erreichen Dichten von ca. 0,9 kg/l bei Schmelzenthalpien von bis zu 230 kJ/l oder sogar darüber. Diese Wachse sind natürliche oder synthetische Stoffe, die durch bestimmte Eigenschaften nach Jörg Abraham wie folgt charakterisiert werden:

1. Tropfpunkt > 40 °C
2. Schmelzviskosität übersteigt bei 10 °C über dem Tropfpunkt keine 10.000 mPa\*s
3. unter leichtem Druck polierbar, stark temperaturabhängig in Konsistenz und Löslichkeit.
4. bei 20 °C knetbar, fest bis brüchig-hart, grob bis feinkristallin, durchscheinend bis opak, jedoch nicht glasartig.
5. über 40 °C ohne Zersetzung schmelzbar.
6. schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos.
7. Wachse schmelzen normalerweise zwischen ca. 50 °C und 90 °C (in Sonderfällen bis zu 200 °C).
8. Wachse brennen im Allgemeinen nach Zündung mit einer rußigen Flamme
9. Wachse können Pasten oder Gele bilden.
10. schlechte Leiter für Wärme und Elektrizität (thermische und elektrische Isolatoren).

(7)

Das hier genannte HDPE-Wachs gehört zu den synthetischen Wachsen und ist ein vollsynthetisches Wachs.

Wie man schon an Punkt 10 der Eigenschaften sehen kann, gibt es ein großes Problem bei den Wachsen. Um als PCM eingesetzt zu werden, ist eine hohe Wärmeleitfähigkeit gewünscht. Deshalb muss für den Einsatz von Wachsen als PCMs eine gute Verkapselung gefunden werden.

Zuckeralkohole haben hingegen höhere Schmelzenthalpien bei höheren Schmelzpunkten, was sie interessant für Anwendungen im Hochtemperaturbereich machen könnte. Jedoch besitzen einige eine unspezifische Kristallmorphologie oder weisen ein hygroskopisches Verhalten auf. Aus diesen Gründen und hohen Preisen sind sie jedoch auf dem momentanen Stand noch nicht praxisrelevant. (6)

### 2.3.3 Salzhydrate

Die Schmelzenthalpien der Salzhydrate liegen ungefähr im Bereich der Paraffine, jedoch besitzen sie deutlich höhere Dichten, die im Bereich 1,4 – 1,6 kg/l liegen, weshalb sie auf volumenspezifische Schmelzenthalpien weit über denen der Paraffine gelangen. Es gibt viele Arten, die im Temperaturbereich von 0 bis 130 °C eingesetzt werden können. (6) Einige wichtige sind in Tabelle 1 aufgeführt:

Salz	chem. Formel	Schmelzpunkt [°C]	Schmelzenthalpie [kJ/l]
<b>Natriumthiosulfat</b>	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	48	326
<b>Natriumacetat-Trihydrat</b>	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	58	364
<b>Magnesiumnitrat + Litium-nitrat</b>	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{LiNO}_3$	72	290
<b>Bariumhydroxid</b>	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	78	572

Tabelle 1: thermische Eigenschaften von ausgewählten Salzhydraten (8)

Das Gebiet im Hochtemperaturbereich ist noch weitestgehend unerforscht, weshalb in den meisten Literaturquellen auf Salzhydrate in diesem Bereich verwiesen wird, da sie theoretisch ein weites Spektrum an Schmelzbereichen bei hohen Schmelzenthalpien aufweisen. Diese eignen sich jedoch eher weniger, da die meisten inkongruent schmelzen oder andere giftig bzw. teils sogar explosiv sind. Ein paar wenige, die sich geeignet hätten, sind jedoch sehr selten im Vorkommen bzw. ist die jährliche Produktion beschränkt, sodass der Preis extrem hoch ist und eine wirtschaftliche Nutzung somit undenkbar.

## 2.4 Anforderungen an ein Phasenwechselmaterial

Die Anforderungen an ein PCM lassen sich in drei große Gruppen unterteilen: Physikalische, technische und marktwirtschaftliche Anforderungen. Allen Anforderungen nachzukommen ist kaum lösbar, weshalb an gewissen Punkten Abstriche gemacht werden müssen, die in dem einzusetzenden System bzw. bei der spezifischen Anwendung möglicherweise nicht ausschlaggebend sind.

### 2.4.1 Physikalische Anforderungen

- Hohes  $\Delta H$  und  $c_p$ 

Die größte Kapazität liefert die Phasenumwandlungswärme, also die Schmelzenthalpie. Einen geringeren Teil macht dabei die sensible Wärme, die spezifische Wärmekapazität aus. Optimal wäre also neben der hohen latenten Wärme eine hohe sensible Wärme im festen sowie im flüssigen Aggregatzustand. (6)
- Schmelz- und Erstarrungsverhalten

Im erwünschten Fall schmilzt ein PCM kongruent, d. h., es besitzt einen definierten Schmelzpunkt und eine homogene Schmelze. In diesem Fall gewinnt man nach Abkühlen der Schmelze ein vollständig homogenes Edukt zurück.

Im ungünstigen Fall schmilzt das PCM inkongruent, d. h., es zersetzt sich in eine Schmelze und andere Stoffe. Aufgrund von unterschiedlichen Dichten separieren sich nun die Komponenten.

Dies ist von Bedeutung, da sich bei der Kristallisation der Schmelze, die sogenannte Kristallisationswärme freisetzt. Dazu müssen sich jedoch Kristallisationskeime bilden, die unterhalb der Schmelztemperatur entstehen. Dies ist die sogenannte Unterkühlung. Bei einem inkongruent schmelzenden PCM ist die Kristallisation jedoch gehemmt bzw. sogar vollständig gehindert. Die Rückbildung dauert also zu lange und kann nicht zur gewünschten Zeit abgerufen werden. Dies ist in der Regel bei Salzen und Salzhydraten der Fall.

Deshalb ist neben dem kongruenten Schmelzen auch eine schnelle Kristallisation und damit einhergehend eine geringe Unterkühlung erwünscht. (6)
- Wärmeleitfähigkeit

Ist die Wärmeleitfähigkeit hoch, können PCMs auf Wunsch schnell be- und entladen werden. Jedoch ist dies meist ein großer Schwachpunkt, da viele PCMs eine eher geringe Wärmeleitfähigkeit haben. (6)
- Dichte

Besteht eine zu große Dichtedifferenz zwischen dem kristallinen Stoff und der Schmelze, hat der Phasenwechsel eine Volumenzunahme zur Folge. Dies kann zu Schäden der Speicherbehälter der PCMs führen. Folglich

sollten keine großen Dichteunterschiede zwischen der Schmelze und dem kristallinen Stoff auftreten.

Auf die Dichte muss auch in anderer Hinsicht geachtet werden, denn umso höher die Dichte des Stoffes, desto höher ist die volumenspezifische Schmelzenthalpie. (6)

- **Temperaturbeständigkeit**  
PCMs arbeiten in einem vordefinierten Temperaturbereich, in dem sie die meiste Wärme speichern können. Dieser wird durch beispielsweise Kühlwasser geregelt. Treten jedoch Fehler im Kühlsystem auf, kann es zu einer Überhitzung der PCMs führen. Es muss also auch bei erhöhten Temperaturen beständig sein und darf sich nicht zersetzen. (6)
  
- **Schmaler Schmelzbereich**  
Hat man ein geeignetes PCM gefunden, benötigt man größtenteils in einem definierten schmalen Temperaturbereich, idealerweise nur beim Schmelzpunkt, eine hohe Schmelzenthalpie. Umso schmaler also der Schmelzbereich ist, desto mehr Energie kann bei der gewünschten Temperatur gespeichert werden. (6)

#### **2.4.2 Technische Anforderungen**

- **Korrosivität**  
Die PCMs befinden sich eingeschlossen in Verkapselungen, um beispielsweise nicht mit dem Trägermaterial zu reagieren. Um ein Auslaufen zu verhindern, darf das PCM nicht mit dem Behältermaterial chemisch reagieren. Es sollte also ein neutrales, nicht korrosives Material verwendet werden. (6)
  
- **Zyklenstabilität**  
Für den Speichervorgang muss das PCM den Phasenwechsel sehr oft (>1000 Mal) durchführen. Aus diesem Grund dürfen sich die Eigenschaften des PCM auch nach vielen Durchläufen nicht verändern. Es darf z. B. nicht plötzlich inkongruent schmelzen oder beim Umwandeln anfangen sich zu zersetzen. (6)

Klassenbezeichnung	Zyklenzahl
A	≥ 10.000 Zyklen
B	≥ 5.000 Zyklen
C	≥ 1.000 Zyklen
D	≥ 500 Zyklen
E	≥ 100 Zyklen
F	≥ 50 Zyklen

Tabelle 2: Zyklensklassen und benötigte Zyklenzahl zur Erreichung

### 2.4.3 Marktwirtschaftliche Anforderungen

- **Toxikologische Unbedenklichkeit und Umweltverträglichkeit**  
Auch die PCMs müssen den aktuellen Standards und Normen entsprechen. Es sollten keine toxikologischen Auswirkungen auf den Menschen oder die Natur durch die PCMs auftreten, falls es zu einem Auslaufen durch z. B. Beschädigungen in den Verkapselungen kommt. Außerdem muss der Stoff unbedenklich entsorgt bzw. recycelt werden können, um die Natur nicht zu gefährden. (6)  
Für bestimmte Anwendungen dürfen keine brennbaren PCMs wie Wachse oder Paraffine eingesetzt werden. In diesen Fällen wird trotz geringerer Funktionalität, auf andere PCMs wie Salzhydrate, Salzschnmelzen oder Zuckeralkohole zurückgegriffen
- **Preiswert**  
Der Preis kommt auf das PCM an, welches verwendet wird. Allgemein wird jedoch bei jeder Produktion ein möglichst geringer Preis für die Herstellung gefordert bei maximaler Speicherkapazität. Einige PCMs würden sich in z. B. Hochtemperaturbereichen einsetzen lassen, sind jedoch so teuer und teils sogar in der jährlichen Produktion beschränkt, sodass ein Einsatz vollkommen undenkbar ist. (6)
- **Handling/Verarbeitung**  
Das PCM sollte leicht in der Verarbeitung und der Nacharbeitung sein, d. h., es sollte ohne großen technischen Aufwand und teure Produktionsschritte herstellbar und abfüllbar sein und soll keine bleibenden und schwer entfernbaren Verunreinigungen hinterlassen.

## 2.5 Einsatzgebiete von Phasenwechselmaterialien

### 2.5.1 Automobil

Als Sonderausstattung findet man z. B. das PCM 72 im BMW der 5er Reihe. Dort ist es in den Kühlwasserkreislauf eingebunden und wird durch die Abwärme des Motors betrieben. Beim nächsten Kaltstart wird die gespeicherte Wärme zum Aufheizen des Motors und des Fahrerraums sowie zur Reduzierung des Benzinverbrauchs genutzt. (6)

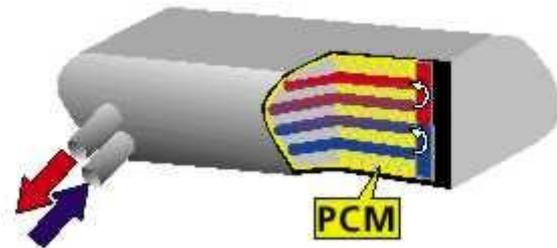


Abbildung 7: PCM Einsatz im Kühlwasserkreislauf eines BMW (9)

### 2.5.2 Hausbau

PCMs werden in die Hauswand eingelassen, sodass diese durch Sonneneinstrahlung am Tage aufgeladen werden und in der Nacht, wenn es kälter wird, die Wärme wieder abgeben wird. Dies reicht in den meisten Fällen sogar, sodass auf eine zusätzliche Klimatisierung verzichtet werden kann.

Im Fußboden können mikroverkapselte PCMs die ansonsten genutzte sehr dicke Estrichschicht um bis zu 50 % einsparen. Außerdem wird die Temperatur so im Boden relativ konstant gehalten, was vor Überhitzungen schützt. (6)

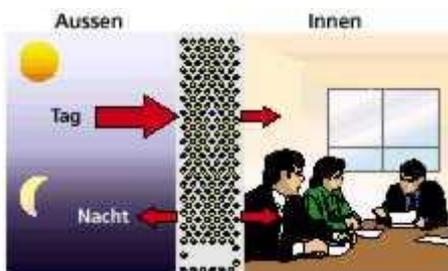


Abbildung 8: PCM in der Hauswand (9)

### 2.5.3 Solaranlagen

Sonneneinstrahlung steht nicht immer zur Verfügung. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, die Energie, die bei Solaranlagen im Überschuss produziert wird, zwischenzu speichern. Im Normalfall werden Wasserspeicher genutzt, jedoch benötigen Latentwärmespeicher ein geringeres Volumen bei mehr als doppelter Kapazität. Diese Wärme kann dann bei Bedarf gezielt für Heizung oder Warmwasser genutzt werden. (6)

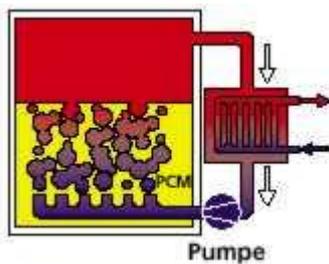


Abbildung 9: Latentwärmespeicher zur Speicherung von überschüssiger Solarenergie (9)

### 2.5.4 Transport Catering und Medizintechnik

Essenslieferanten müssen dafür sorgen, dass das Essen warm beim Kunden ankommt. PCMs könnten hierfür die optimale Lösung bieten. Man benötigt ein spezielles PCM, das einen Schmelzpunkt bei der Temperatur besitzt, auf die das Essen gehalten werden soll. Da es sich meist um Zeiten von ca. 1 h handelt, ist es für PCMs kein Problem, das Essen so lange warm zu halten. Sie müssen lediglich vorher geladen werden. Es gibt bereits PCMs, die in der Mikrowelle in kurzer Zeit aufgeladen werden können und sich sehr gut für den Catering-Bereich eignen. Ähnliches gilt für den Medizintechnikbereich. Hier werden auf ähnliche Art und Weise, Blutproben oder Organe beim Transport auf einer bestimmten Temperatur gehalten. (6)

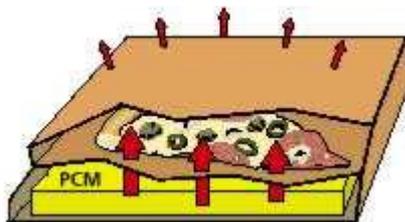


Abbildung 10: PCM zum Warmhalten von Essenslieferungen (9)

### 2.5.5 Elektronik

Elektrische Bauteile könnten jeder Zeit überhitzen, was ihre Lebensdauer verkürzt. Dagegen werden große Wärmeleitbleche mit Lüftern zur Kühlung eingesetzt. Teile, die ebenfalls ausfallen können. PCMs hingegen werden nur durch ihre Zyklenstabilität eingeschränkt. Zwischen den Wärmepeaks können sich die PCMs über Kühlrippen entladen. Bei Hochleistungsrechnern, die ohne Pause im Einsatz sind, hätten die PCMs jedoch keine Zeit sich zu entladen, weshalb sie hier eher ungeeignet wären. (6)

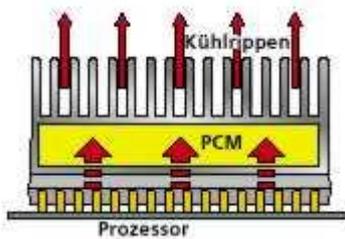


Abbildung 11: PCM zum kühlen von Computerprozessoren (9)

### 2.5.6 Textilien

Bei spezieller Ausrüstung wie Raumanzüge oder der Arktisforscherkleidung werden PCMs bereits eingesetzt. In herkömmlicher Winter-, Motorrad- oder Tauchbekleidung ist der Trend nun auch angekommen. Vor allem mikroverkapselte Paraffine werden in die Fütterung der Kleidung eingearbeitet. So nehmen sie bei körperlichen Aktivitäten oder intensiver Sonneneinstrahlung die Wärme auf und verhindern somit gleich ein Überhitzen des Körpers. Bei kälter werdenden Situationen wird die gespeicherte Wärme an den Körper abgegeben, um eine Unterkühlung zu verhindern. So wird immer für einen optimalen Temperaturhaushalt gesorgt. (6)

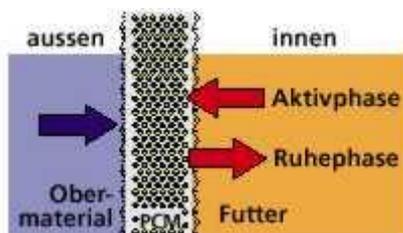


Abbildung 12: PCM in der Fütterung von Textilien (9)

### 3. Modifizierung von Polyethylen zur Herstellung von Phasenwechselmaterialien

Ziel der Modifizierung ist das Herstellen von PCMs im Reaktor. Vorangegangene Versuche des Fraunhofer Institutes IWMH befassten sich damit, HD-PE Wachse im Extruder herzustellen. Um eine wirtschaftlichere Methode zu finden, soll nun überprüft werden, ob die Herstellung auch im Reaktor gelingt.

Polyethylen wurde verwendet, um die Herstellung im Reaktor zu untersuchen. Dazu wurden die Schmelzen auf ihre Schmelzpunkte und Schmelzenthalpien untersucht. HDPE Holasten wurde dazu auf 280 - 350 °C erhitzt und dabei geschmolzen. Der Versuch wurde drucklos und ohne Gasspülung im Rührkesselreaktor durchgeführt. (2)

Für den Versuch wird der Rührbehälter des diskontinuierlichen Rührreaktors einmalig mit 300 g HDPE Holasten gefüllt. Das Gehäuse wird in die dafür vorgesehene Halterung gehängt und von einem Heizzylinder umhangen. Ein Thermoelement befindet sich innerhalb des Reaktors, um die Temperatur der Schmelze zu messen. Ein weiteres Element ist zum Einstellen der Temperatur des beheizten Rohres, wo das Gas austritt, und ein letztes Thermoelement, um die Temperatur des Heizzylinders zu messen. Die Abgase, die bei höheren Temperaturen entstehen könnten, werden über das beheizte Stahlrohr in einen Kondensator geleitet. Von dort gehen verzweigt zwei Wege ab, a) in eine Gasmaus, um die Gasgeschwindigkeit zu messen, und b) in eine leere und anschließend mit Wasser gefüllte Spülflasche. Von dort wird das Gas an einen Bunsenbrenner geleitet, wo es verbrannt wird. Abbildung 13 zeigt den Aufbau im Labor. (2)

Das PE wird im Reaktor auf die vorgeschriebene Temperatur erhitzt und dabei gecrackt. Bei der erreichten Endtemperatur von 280, 320 und 350 °C wird die Temperatur 10 – 20 min isotherm gehalten. Im Anschluss wird die Heizung abgenommen und der Reaktor abgekühlt. Sofort wird er abgehängt und etwas Probe entnommen, solange die Schmelze noch flüssig ist. (2)



**Abbildung 13:** Versuchsaufbau in der Hochschule Merseburg; rechts: Rührreaktor mit Umhängeheizung; links: Weg des Gases durch den Kondensator, die Spülflaschen und die Gasmaus (2)

Des Weiteren werden verschiedene teilkristalline Kunststoffe auf ihre thermischen Eigenschaften im DSC-Apparat untersucht, mit dem Ziel, besser geeignete Polymere als PE zu finden. Die DSC wird hier als einfachere Screeningmethode gewählt, da hier der gleiche Vorgang im kleinen Maßstab abläuft und das Cracken im Reaktor sehr lange dauert. Unter anderem wurde Polyamid (PA), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyethylenterephthalat (PET), Polyoxymethylen (POM) und einige amorphe Kunststoffe wie Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) und Polystyrol (PS) analysiert. Dazu wurden Testkörper in Form von Schulterstäben von der Firma Polymer Service GmbH Merseburg (PSM) verwendet. Da es sich nur um Testkörper handelt, ist die genaue Zusammensetzung nicht bekannt, lediglich dass einige Additive beigemischt sind.

Von diesen Schulterstäben werden kleine Mengen Probe abgetrennt und im DSC untersucht. Die genaue Durchführung der Probenpräparation und das Einstellen des Temperatur-Zeit-Messprogramms werden in Kapitel 4 genau beschrieben.

Bei der Firma Axiotherm GmbH wird ein anderes kalorimetrisches Messverfahren zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften eingesetzt, das sogenannte 3-Schicht-Kalorimeter.

Mittels dieser Apparatur wird ein Wachs (Behensäure), Salzhydrat (ATS 84) und ein Paraffin (Rubitherm RT 80) untersucht. Diese Stoffe wurden zum Vergleich der zwei Apparaturen, 3-

Schicht-Kalorimeter und DSC, ebenfalls im DSC-Apparat auf gleiche thermische Eigenschaften untersucht.

Die entstandenen Schmelzen aus dem ersten Teilschritt der Aufgabenstellung sind die Endprodukte. Sie werden neben den anderen Kunststoffen auf ihre thermischen Eigenschaften im DSC-Apparat untersucht. Die genaue Auswertung zu den erhaltenen Thermogrammen folgt in Kapitel 4. Dort werden die im Reaktor hergestellten Wachse mit denen im Extruder hergestellten verglichen.

## 4. Kalorimetrische Messverfahren zur Charakterisierung von Phasenwechselmaterialien

Um die thermischen Eigenschaften der PCMs zu charakterisieren, verwendet man so genannte Kalorimeter. Das sind Geräte zur Messung von Wärme. „Unter dem Begriff Kalorimetrie fasst man alle experimentellen Methoden zusammen, die die Messung eines Wärmeaustausches gestatten, der mit einer beliebigen Zustandsänderung eines thermodynamischen Systems verbunden ist.“ (1) Auf Grund der verschiedenen Möglichkeiten einer Zustandsänderung gibt es auch verschiedene Messmethoden. Jedoch beruht jede einzelne von ihnen auf der kalorimetrischen Grundgleichung:

$$dQ = c_p \times dT \quad [1]$$

Das Ziel der kalorimetrischen Messungen ist entweder das Messen eines Wärmeaustausches bei Reaktionen oder einer Wärmekapazität. Experimentell steht die Messung einer Temperaturdifferenz und einer Wärmemenge im Vordergrund. Untersucht werden durch Kalorimeter Wärmekapazitäten, chemische Reaktionen, Phasenumwandlungen oder sogar die Wärmeproduktion von Lebewesen.

Als Differentialgleichung erlaubt die Grundgleichung der Kalorimetrie [1]

$$\Delta Q = c_p \times \Delta T \quad [2]$$

die Bestimmung einer ausgetauschten Wärme  $\Delta Q$  bzw. der Wärmekapazität  $c_p$  eines Systems, wenn die jeweils andere Größe bekannt ist und  $\Delta T$  gemessen wird.

## 4.1 Untersuchungen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie

### 4.1.1 Funktionsweise und Prinzip eines Wärmestrom-DSC

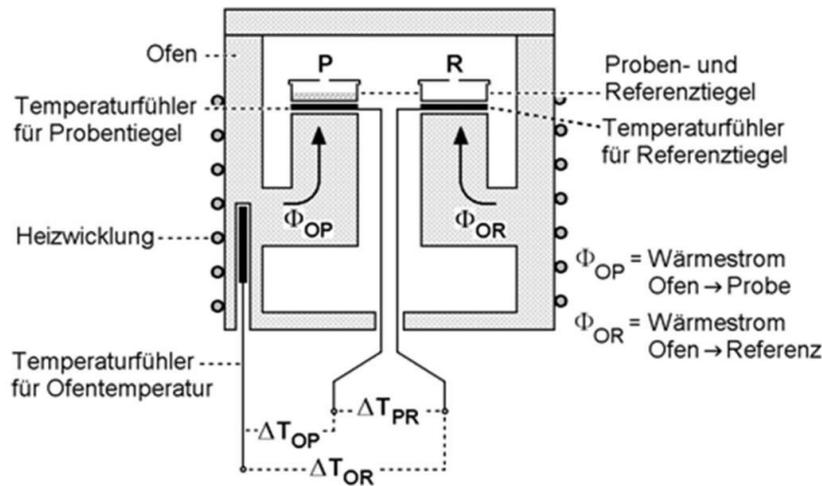


Abbildung 14: Aufbau eines Wärmestrom-DSC (Quelle: <http://pharmazie-lehrbuch.de/Moderne%20Pharmazeutische%20Technologie.pdf>) (10)

Im Inneren des Ofens befindet sich bei einem Wärmestrom-DSC eine Wärmeleitstrecke, die sich verzweigt und an zwei Stellen im Ofenraum endet, den Heizplatten für Probe und Referenz. Unterhalb der Probe, in der Heizplatte integriert, befinden sich die Kontakte jeweils eines Thermoelementes, womit die Proben- und Referenztemperatur gemessen wird, um die Differenz zu bestimmen.

Der Ofenraum kann mit Stickstoff oder Argon gespült werden, um eine inerte Atmosphäre zu schaffen, oder mit Luft oder reinem Sauerstoff, um eine oxidative Reaktionsatmosphäre zu schaffen. Die Probe und die Referenz befinden sich jeweils in einem Aluminiumtiegel, der auf den Heizplatten liegt. Der Referenztiegel ist in der Regel ein leerer Tiegel. Läuft eine Messung, wird die Temperatur von beiden Tiegeln kontinuierlich gemessen. Finden keine physikalischen oder chemischen Prozesse statt, ist auch die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz gleich null. Kommt es jedoch zu einem reaktiven Prozess, ändert sich die Temperatur auf Seiten der Probe für eine gewisse Zeit nicht, die Temperatur der Referenz steigt jedoch kontinuierlich weiter. Ist der Umwandlungsprozess vorüber, steigt die Temperatur der Probe nun auch wieder an, bis die Differenz zwischen Probe und Referenz erneut null beträgt. Abbildung 15 zeigt den Temperatur-Zeit-Verlauf einer Probe, die schmilzt.

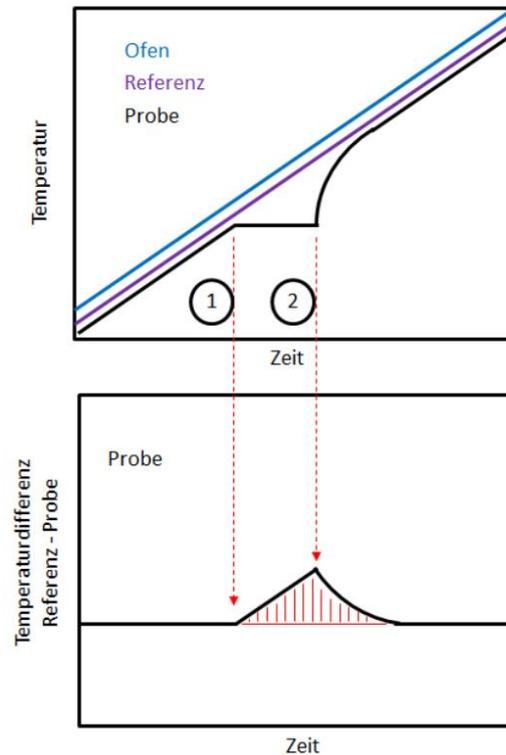


Abbildung 15: Messprinzip einer DSC; oben: Temperaturverlauf des Ofens, der Probe und der Referenz in Abhängigkeit von der Zeit; unten: Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz in Abhängigkeit von der Zeit (Quelle: <https://www.kuz-leipzig.de/en/aktuelles/news/welche-informationen-liefert-eine-dsc-messung/>) (11)

Wird ein Stoff chemisch oder physikalisch umgesetzt, beispielsweise beim Schmelzen oder Kristallisieren, wird eine Energie  $H$  aufgenommen (endotherme Prozesse) oder abgegeben (exotherme Prozesse). Dazu werden die Wärmeströme in Abhängigkeit von der Zeit gemessen, indem die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen der Probe und der Referenz bestimmt wird, während beide ein Temperatur-Zeit-Messprogramm durchlaufen, das mit konstanter Heizrate gefahren wird.

„Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck  $c_p$  gibt an, um welchen Betrag die Enthalpie  $H$  ansteigt, wenn ein Stoff eine Temperaturänderung  $\Delta T$  um 1 K erwärmt wird.“ Da die Bestimmung jedoch gerätetechnisch sehr aufwendig ist, wird meist der Wärmestrom  $\dot{Q}$  und die Masse  $m$  ermittelt. Über den Proportionalitätsfaktor Heizrate  $v$  sind sie der spezifischen Wärmekapazität direkt proportional.

$$v * c_p = \frac{\dot{Q}}{m} \quad [3]$$

Bei einem DSC-Apparat ist es in der Regel üblich, die Wärmemenge  $Q$  nicht in Joule [J] zu messen, sondern die elektrische Leistung in Watt [W] bzw. Milliwatt [mW], einer dem Wärmestrom proportionalen Größe.

### 4.1.2 Messmethodik eines Wärmestrom-DSC

Bei DSC-Messungen erfährt man mehr über die spezifischen Materialeigenschaften und die thermische Vorgeschichte einer Probe. Dazu durchläuft sie in der Regel drei Messzyklen: das 1. Aufheizen, das 1. Abkühlen und das 2. Aufheizen.

Abbildung 16 zeigt in hellrot den Verlauf der 1. Aufheizung, in dunkelgrün die 1. Abkühlung, in dunkelrot die 2. Aufheizung und in hellgrün als weiteren Zyklus das 2. Abkühlen.

Die Starttemperatur sollte mindestens 50 °C unterhalb des ersten auftretenden Effekts liegen. Um nun den Schmelz- und Kristallisationsvorgang vollständig zu erfassen, sollten die Proben mindestens 20 °C über den zu erwartenden Effekt erhitzt werden. Jedoch nicht zu hoch, da ab einer gewissen Temperatur die Zersetzung einsetzt. Dies wurde bei dem HDPE in Abbildung 16 getan und der Vorgang des 2. Abkühlens ist zur Überprüfung, ob sich die Probe zersetzt hat. Da kein Kristallisationspeak mehr zu sehen ist, weiß man, dass die Probe vollständig zersetzt wurde.

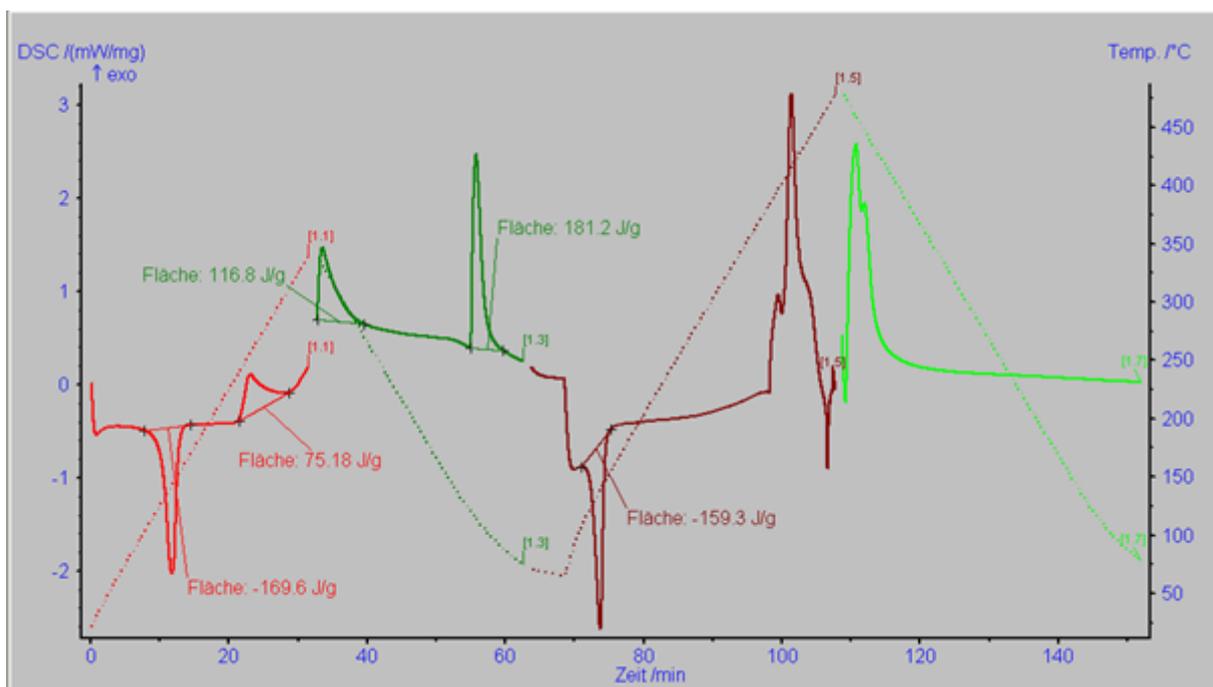


Abbildung 16: Messzyklen einer HDPE-Holasten-Probe. hellrot: Kurve des 1. Aufheizens; dunkelgrün: Kurve des 1. Abkühlens; dunkelrot: Kurve des 2. Aufheizens; hellgrün: Kurve des 2. Abkühlens (2)

Unterschieden wird bei der Methodik nach der Kristallstruktur der Kunststoffe. Das Aufschmelzen und Erstarren wird bei den teilkristallinen Proben durchgeführt. Demgegenüber stehen die amorphen Kunststoffe, bei denen kein Schmelzen und Erstarren auftritt. Sie besitzen also keine definierte Schmelztemperatur, weshalb es ausreicht, die Probe ca. 50 °C über ihre Glasübergangstemperatur zu erhitzen. Der Glasübergang ist ein reversibler Übergang von amorphen oder den teils amorphen Bereichen bei teilkristallinen Kunststoffen, bei

dem die Substanzen von einem harten, spröden in einen gummiartigen Zustand übergehen. Nach dem Erhitzen wird die Probe ca. 50 °C unter ihre Glasübergangstemperatur abgekühlt, um anschließend erneut aufgeheizt zu werden. In Abbildung 17 ist bei ca. 105 °C der Glasübergang der ABS Probe zu erkennen. Weitere Effekte bleiben bis zur Zersetzung aus.

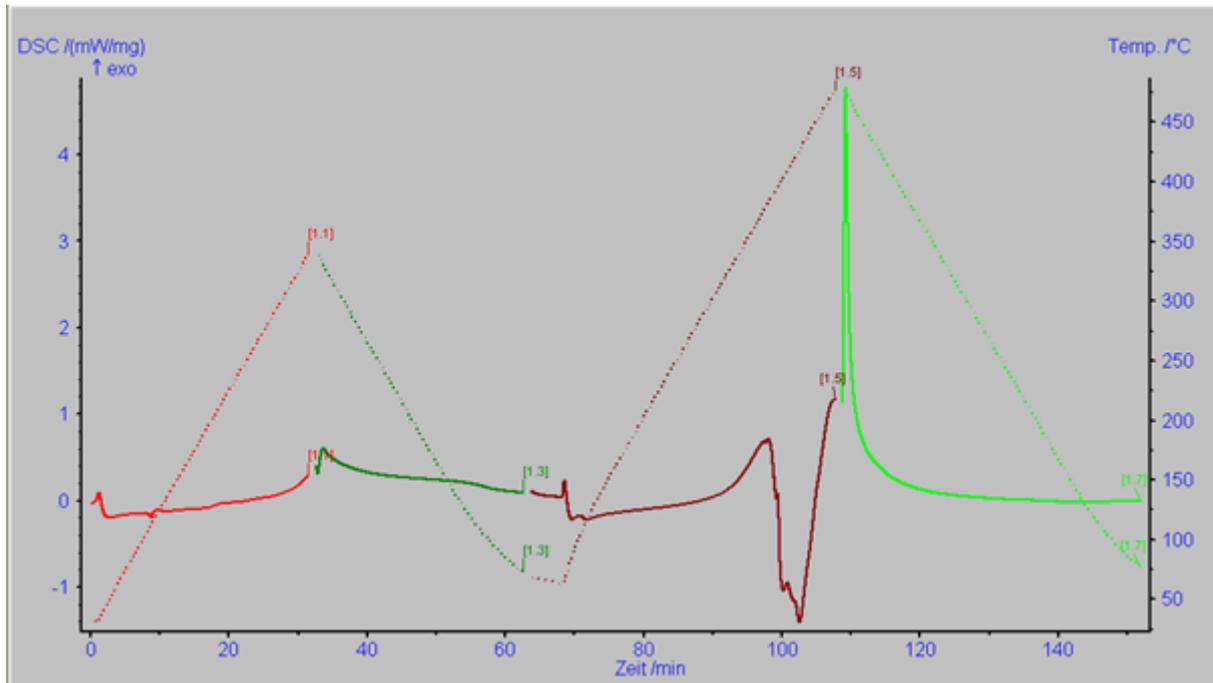


Abbildung 17: Messzyklen einer ABS Probe. hellrot: Kurve des 1. Aufheizens; dunkelgrün: Kurve des 1. Abkühlens; dunkelrot: Kurve des 2. Aufheizens; hellgrün: Kurve des 2. Abkühlens

Eine geeignete Heiz- und Kühlrate hängt von den gewünschten zu messenden Effekten ab. Für Schmelz- und Kristallisationsuntersuchungen bei Kunststoffen geben zahlreiche Quellen eine Heiz- und Kühlrate von 10 K/min an. Dort treten noch keine besonderen Überlagerungen der messbaren, thermischen Effekte auf und die Signal-Peaks können ausreichend getrennt erfasst werden. Bei den PCMs jedoch führen die hohen Schmelz- und Kristallisationswärmen zu einem sehr großen Signal im Wärmestrom und damit zu einer Verfälschung der Messergebnisse, wenn das Gerät der schnellen Änderung nicht folgen kann. Deshalb sollte die Heiz- und Kühlrate so klein wie möglich gewählt werden (z. B. 1 K/min oder sogar noch geringer).

Wie in den Abbildungen 16 und 17 zu erkennen, ist nach jeder Phase eine kleine Lücke in den Thermogrammen. Diese Lücke ist eine kurze Phase, in der die Temperatur isotherm gehalten wird. Sie soll dem Temperatúrausgleich in der Probe und dem Herstellen definierter thermischer Ausgangskonditionen dienen. Um DSC-Messungen zu vergleichen, muss immer mit einem einheitlichen Temperatur-Zeit-Messprogramm gefahren werden. Einflussparameter auf die Messung sind:

- Starttemperatur
- Endtemperatur
- Isothermphasen
- Heiz- und Kühlrate
- Ofenatmosphäre
- Tiegelart und -größe
- Probenmasse und -geometrie

### 4.1.3 Durchführung einer DSC-Messung

Bei der Durchführung einer DSC-Messung gilt es auf mehrere Punkte zu achten, auf die nachfolgend eingegangen wird. Einen Überblick verschafft die folgende Aufzählung:

1. Wahl eines geeigneten Probentiegels
2. Präparation der Probe
3. Bestimmung der Masse eines leeren und gelochten Tiegels
4. Einbringen und Verschließen der Probe mittels einer Presse in den präparierten Tiegel
5. Bestimmung der Masse des Tiegels + Probe
6. Einbringen des Tiegels in die Messzelle
7. Wahl des Spülgases und des Volumenstroms
8. Einstellen des geeigneten Temperatur-Zeit-Messprogramms
9. Starten des Programms.

#### ➤ Probenpräparation

Beim DSC-Verfahren muss zur Untersuchung eine repräsentative Probe genommen werden. Dies kann bei einigen PCMs zum Problem werden, da die DSC-Pfännchen nur sehr kleine Volumina besitzen. Die Probenmasse hängt außerdem stark von den zu untersuchenden kalorischen Effekten ab, weshalb speziell darauf geachtet werden muss. Bei der Untersuchung von Schmelz- und Kristallisationsvorgängen bei teilkristallinen Stoffen wird eine Einwaage von 5 – 10 mg empfohlen. Da die zu untersuchenden Proben in unterschiedlichen Formen vorliegen, ist es unter Umständen schwierig dies einzuhalten. Um vergleichbare Ergebnisse zu bekommen, müssen die unterschiedlichen Proben auch vergleichbare Massen aufweisen. Aufgrund der teils unterschiedlichen Dichten und der verschiedenen Formen passen die Proben unter Umständen nicht in den Tiegel, wenn eine bestimmte Masse erfordert wird. Dies muss durch eine richtige Probenpräparation geregelt werden. Dazu werden spezielle Werkzeuge benötigt, um keine merklichen Schäden an der Probe zu hinterlassen. So wird bei weichen Materialien beispielsweise ein Skalpell oder ein Stanzeisen verwendet, bei harten Werkstoffen hingegen eine wassergekühlte Säge oder ein Seitenscheider. In jedem

Fall ist darauf zu achten, dass keine Deformationen oder Erwärmungen erfolgen. In Diagramm 1 wird deutlich, welche Auswirkungen mechanische Einflüsse auf die Probe haben. Bei Abnahme der Schmelzenthalpie um bis zu 30 J/g lag auch die Reproduzierbarkeit der Peaktemperatur 5 % schlechter, im Gegensatz zum Grundmaterial. Dies folgt offensichtlich daher, dass die Kristallstruktur beschädigt wurde.

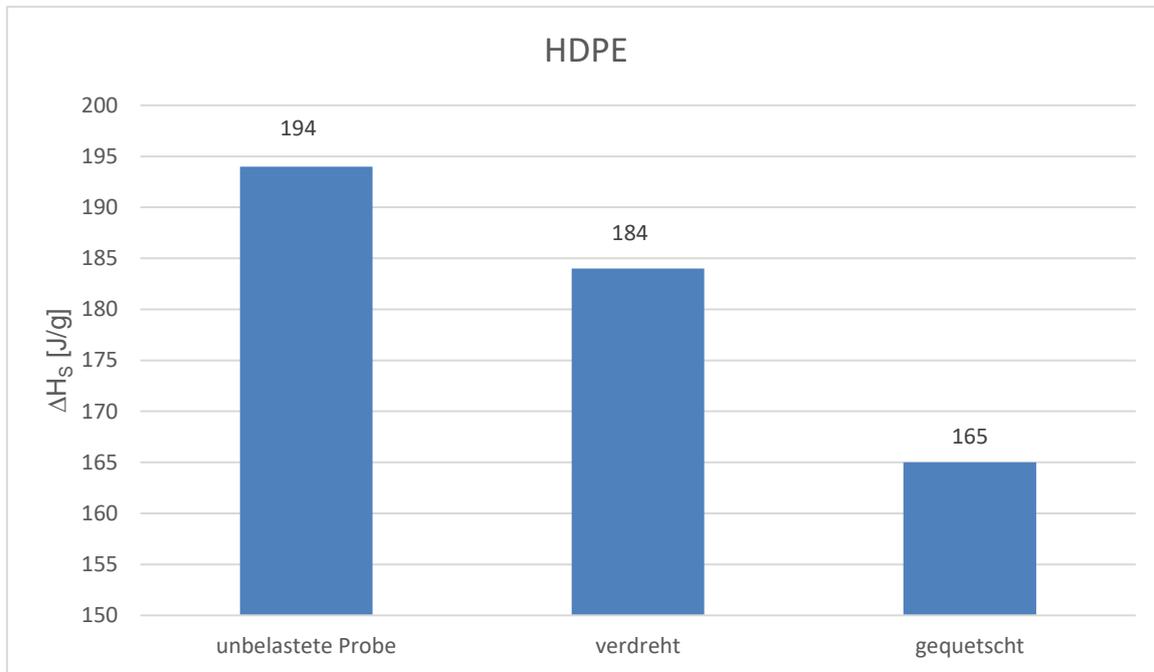


Diagramm 1: Einfluss mechanischer Präparation auf die Schmelzenthalpie  $\Delta H$  einer HDPE-Probe (12)

Bei den durchgeführten Versuchen standen die Proben in unterschiedlichen Formen zur Verfügung. Dabei handelte es sich um HDPE Holasten und die Proben der Firma Axiotherm, zum Vergleich im 3-Schicht-Kalorimeter, die in Granulatform vorlagen und die verschiedenen Kunststoffe der Firma PSM, welche als Schulterstäbe vorlagen. Als letztes die entstandenen Schmelzen aus den Laborversuchen mit dem PE, die einem Formteil glichen.

Aufgrund von fehlenden Präparationshilfsmitteln konnten jedoch nicht alle oben beschriebenen Punkte eingehalten werden. So wurden die Schulterstäbe, anstelle mittels Stanzeisen ausgestanzt zu werden, an einer Schneidbank zurechtgeschnitten. Im Falle der HDPE-Schmelze wurde direkt nach dem Versuch ein klein wenig Probe entnommen, solange sie noch zähflüssig war. Davon musste mit einer Zange die Probe zurechtgeschnitten werden, da kein Skalpell vorhanden war. Das größte Problem jedoch war die Größe der Proben. Da fast alle Präparate zu dick waren, wurden sie mit einer Kneifzange zusammengedrückt, was erhebliche Einbußen der Schmelzenthalpien zur Folge hat. Dies wurde mit allen Proben gemacht, wodurch ein kontinuierlicher Fehler entstanden ist, der unter Berücksichtigung tendenzielle Aussagen zulässt (siehe Diagramm 2 und 3).

Für ein optimales Aufheizen und Erstarren der Probe wird ein guter Kontakt mit dem Boden des Tiegels benötigt. Hier liegt der einzige Vorteil des Zusammenpressens der Proben, es wird eine große Oberfläche erzeugt, die einen guten Bodenkontakt ermöglicht und außerdem ist die Probe so dünner, was weniger Kontakt mit der Tiegelwand zur Folge hat. Dies ermöglicht eine gleichmäßige und definierte Wärmeübertragung zwischen Probe, Tiegel und Temperatursensor. Der Tiegel muss dementsprechend einige Anforderungen erfüllen. Zum einen braucht er eine gute Wärmeleitfähigkeit, zum anderen sollte er nicht zu dick sein, um einen möglichst geringen Widerstand zu erzeugen, sodass die Hitze direkt bei der Probe ankommt und keine großen Verzögerungen entstehen. Von daher wäre ein Tiegel mit geriffeltem Boden untauglich und der Boden der Probe sollte aus diesem Grund ebenfalls möglichst eben sein.

➤ Gegebenheiten

Die Aluminiumtiegel, in denen die Proben liegen, haben einen Durchmesser von 7 mm und eine Höhe von 2 mm. Die Massen der Tiegel sind in etwa gleich und unterscheiden sich nur um wenige Milligramm. Sie liegen alle im Bereich um 76 mg.

Es wurden drei verschiedene Temperatur-Zeit-Messprogramme durchlaufen. Zuerst wurde das HDPE Holasten und dessen Schmelzen und die verschiedenen Kunststoffe der Firma PSM auf alle Eigenschaften untersucht. Dazu wurde bei 25 °C begonnen bis auf 340 °C mit einer Heizrate von 10 K/min zu erhitzen. Im Anschluss wurde 1 min die Temperatur isotherm gehalten. Abgekühlt wurde nun bis 40 °C und es wurde wieder eine Isotherme von einer Minute eingesetzt. Nun wurde bis zur Zersetzung auf 480 °C erhitzt und anschließend ein letztes Mal auf 50 °C abgekühlt.

Beim zweiten Temperatur-Zeit-Messprogramm wurden die Stoffe der Firma Axiotherm (siehe Kapitel 3) untersucht. Hier wurde bei 20 °C begonnen auf 110 °C zu erhitzen. Eine Isothermphase wurde nun 10 min durchgeführt. Anschließend wurde auf 40 °C abgekühlt. Nun wurde die Temperatur wieder 10 min konstant gehalten. Dieses Temperaturprogramm wurde auch beim zweiten Mal durchgeführt. Es wurde also wieder bis 110 °C erhitzt, 10 min isotherm gehalten und anschließend auf 40 °C abgekühlt. Es wurde mit unterschiedlichen Heiz- und Kühlraten (0,2; 0,5 und 1 K/min) experimentiert.

Eine weitere Ausnahme bildet der einmalig durchgeführte Zyklentest mit der 320 °C Schmelze des HDPE. Hier begann das Programm bei einer Temperatur von 60 °C zu messen. Es wurde auf 180 °C erhitzt, für 10 min isotherm gehalten und anschließend wieder auf 60 °C abgekühlt. Dies wurde 26 Mal wiederholt, um die Zyklenstabilität ansatzweise zu überprüfen.

Bei der Durchführung wurde der Ofenraum mit Stickstoff gespült. Beim Abkühlen wurde weder Wasser noch flüssiger Stickstoff verwendet, es wurde lediglich mit einem Ventilator und Luft gekühlt.

#### 4.1.4 Auswertung der DSC-Untersuchungen

Während in der Vorarbeit, dem Praktikumsbericht, nur auf das HDPE Holsten und dessen Schmelzen eingegangen wurde, werden in dieser Arbeit weiterführend die Kunststoffe von PSM und Axiotherm betrachtet. Abbildungen 18,19 und 20 zeigen jeweils einen Vertreter des PE, der Kunststoffe von PSM und von Axiotherm. Die weiteren Thermogramme sind dem Anhang zu entnehmen.

##### ➤ PE-Vertreter

Abbildung 18 zeigt das Thermogramm der Schmelze von HDPE Holsten bei 320 °C. Anfangs ist wie bei allen Proben ein Einpegeln der Basislinie zu erkennen. Diese verläuft nicht auf der Nulllinie, sondern mit einer kleinen Verschiebung, auf Grund der Änderung der spezifischen Wärmekapazität  $\Delta c_p$ . Bei einer Onsettemperatur von 127,32 °C beginnt das 1. Schmelzen, der erste kalorische Effekt. Er ist der Übergang vom festen in den flüssigen (zähflüssigen) Zustand. Hier beginnen anfangs die dünnen Kristalllamellen zu schmelzen, bis auch die dickeren bei einer Temperatur von 139,3 °C im Peak anfangen zu schmelzen. Die ganz dicken Bereiche schmelzen vermutlich erst kurz vor Ende des Schmelzvorgangs. Bei einer Endsettemperatur von 144,9 °C endet der erste Schmelzvorgang. Dies ergibt eine Peakbreite von  $\Delta T=17,6$  K. Bei diesem kalorischen Effekt trat eine Schmelzenthalpie von 211 J/g auf. Diese wurde durch das Auswertprogramm von NETZSCH für diesen Peak berechnet. Beim Erhitzen bis auf 340 °C ist ein weiterer kleiner Peak zu erkennen. Dieser hat keine wichtige Bedeutung. Er könnte aufgrund von Additiven oder Verunreinigungen in der Probe entstanden sein.

Nun beginnt die Kurve des 1. Abkühlens, die sogenannte Abkühl- bzw. Kristallisationskurve. Bei diesem Vorgang erstarrt die Probe vom flüssigen in den festen Zustand. Bei einer Unterkühlung unterhalb des Schmelzpunktes beginnen sich Keime zu bilden, die sogenannten Kristallisationszentren. Bei einer Onsettemperatur von 117,4 °C beginnt das Kristallisieren. Nachdem sich alles verfestigt hat, endet bei 104,6 °C der Kristallisationsvorgang. Dabei wurde eine Schmelzenthalpie von 194 J/g freigesetzt. Die Temperaturdifferenz liegt somit bei  $\Delta T=12,74$  K. Hier muss darauf geachtet werden, wie schnell die Probe abgekühlt wird. Bei großen Kühlraten treten immer größere Unterkühlungen auf, was unerwünscht ist (siehe Punkt 2.4.1). Außerdem kann bei sehr großen Kühlraten (im Bereich um 1000 K/min) die

Bildung von Kristallisationszentren behindert bzw. sogar ganz verhindert werden, was dazu führen würde, dass die Probe im dickflüssigen Zustand verbleiben würde.

Nun beginnt der Vorgang des 2. Schmelzens. Hier beginnt der Peak bei einer extrapolierten Onsettemperatur von 124,6 °C und endet bei einer Endsettemperatur von 142,5 °C. Durch eine erneute Änderung der spezifischen Wärmekapazität  $\Delta c_p$  gibt es eine Basislinienverschiebung beim Peak des zweiten Schmelzens. Aus diesem Grund muss eine extrapolierte Onsettemperatur verwendet werden. Wegen der schnellen Kühlrate hatten die Kristalle nicht genügend Zeit sich zu bilden, weshalb beim zweiten Schmelzen der Peak bei geringeren Temperaturen als beim ersten Schmelzen liegt.

Im Anschluss wird der Prozess der Zersetzung untersucht, dazu wird die Probe bis 480 °C erhitzt. Schon bei ca. 400 °C beginnt der Effekt. Diese Temperatur darf also nie erreicht werden, wenn der Stoff zum Einsatz kommt. Es sollte bis ca. 50 °C unter dieser Temperatur maximal aufgeheizt werden, um einen gewissen Sicherheitsbereich abzudecken. Im Normalfall sollte sogar nur bis zu 30 °C über den kalorischen Effekt erhitzt werden und gar nicht weiter, dass davor Beschriebene gilt nur im Extremfall. (12)

Zur Überprüfung wurde als letzter Schritt eine zweite Abkühlkurve durchgeführt um zu überprüfen, in wie weit sich die Probe zersetzt hat. Es ist kein Kristallisationspeak zu erkennen, was auf eine vollständige Zersetzung zurückzuführen ist. Weiterführend müsste mittels Thermogravimetrie (TGA) untersucht werden, bei welcher Temperatur die Zersetzung beginnt, also eine erste Abnahme der Masse zu erkennen ist.

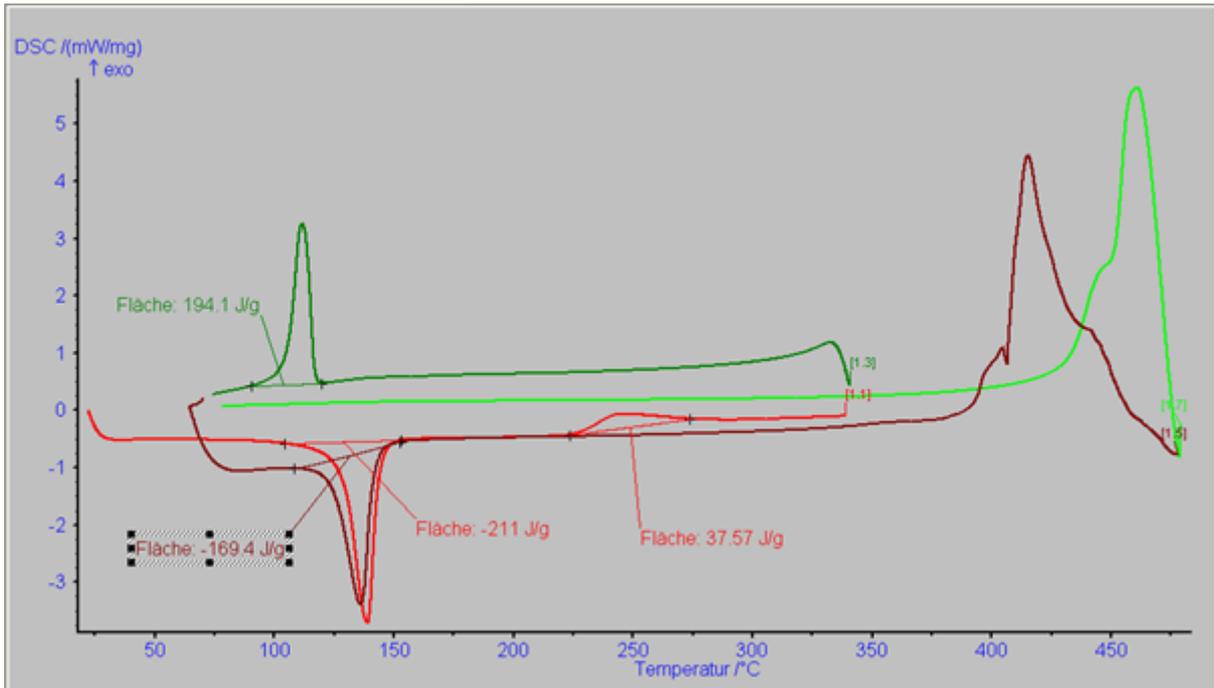


Abbildung 18: Thermogramm der HDPE-Schmelze bei 320 °C. hellrot: Kurve des 1. Aufheizens; dunkelgrün: Kurve des 1. Abkühlens; dunkelrot: Kurve des 2. Aufheizens; hellgrün: Kurve des 2. Abkühlens

Im Anhang sind die weiteren Thermogramme der Schmelzen und des Ausgangsstoffes zu finden. Es ist zu erkennen, dass je höher das HDPE Holasten erhitzt wurde, desto niedriger wurde der Schmelzpunkt und desto höher wurde die Schmelzenthalpie. Dies folgt daher, da mit dem weiteren Erhitzen der Probe Crackvorgänge einhergehen. Dadurch werden die langkettigen Verbindungen zu kurzkettigen aufgespalten. Je kürzer die Kettenlänge ist, desto niedriger liegt der Schmelzpunkt. Diagramm 2 und 3 zeigen die Tendenzen dieser Werte.

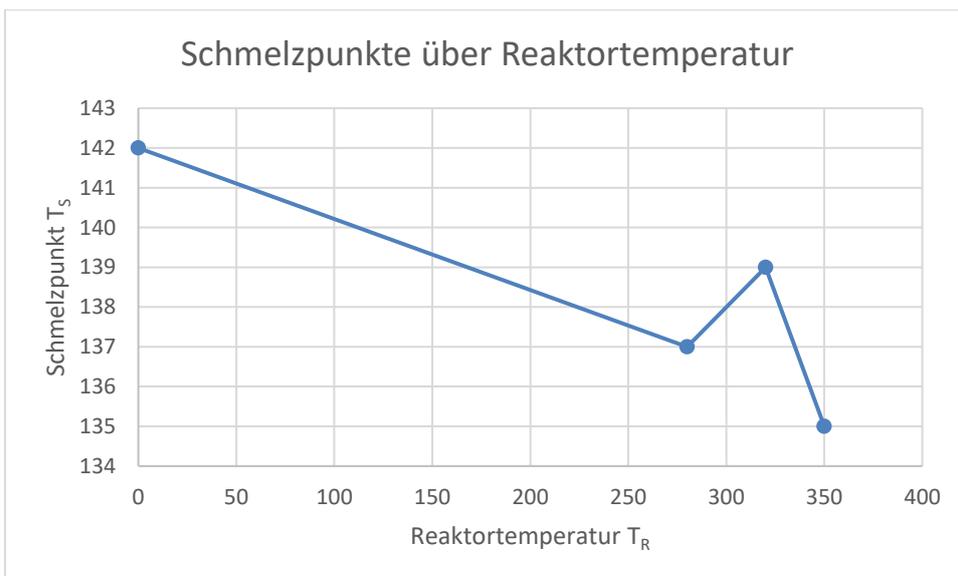


Diagramm 2: Schmelzpunkte des HDPE Holasten für unterschiedliche Reaktortemperaturen

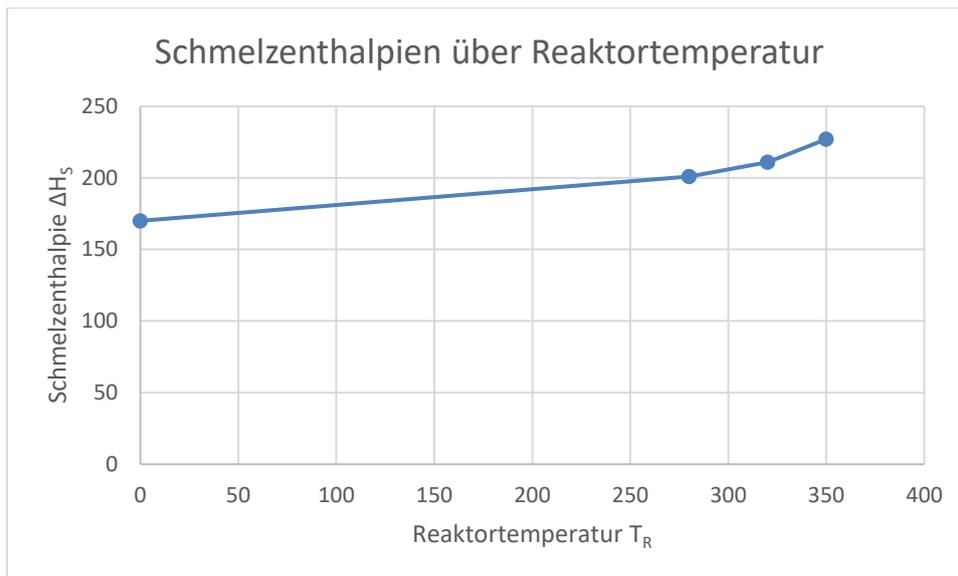


Diagramm 3: Schmelzenthalpien des HDPE Holasten für unterschiedliche Reaktortemperaturen

In Tabelle 3 dargestellt sind die ermittelten thermischen Eigenschaften der Proben:

$T_{\text{Reaktor}}$ [°C]	$T_{\text{Peak}}$ [°C]	$\Delta H_s$ [J/g]	$\Delta T$ [K]
0	142	170	16,1
280	137	201	16,5
320	139	211	17,6
350	135	227	16,3

Tabelle 3: Thermische Eigenschaften des HDPE Holasten nach Reaktion bei den verschiedenen Temperaturen

➤ PSM Kunststoff-Vertreter

In Abbildung 19 ist das Thermogramm von POM zu sehen. Anfangs ist auch hier eine Verschiebung der Basislinie zu sehen. Bei einer Onsettemperatur von 159,6 °C beginnt der Schmelzvorgang und endet bei 177,4 °C. POM besitzt bei 171 °C einen hohen Schmelzpunkt, hat jedoch mit 137 J/g eine geringe Schmelzenthalpie.

Allerdings beginnt bei POM die Zersetzung bei geringeren Temperaturen, weshalb bei dem gefahrenen Temperatur-Zeit-Messprogramm sich das Probenmaterial bereits nach dem Prozess des 1. Aufheizens zersetzt hatte. Dies geschah etwa bei über 250 °C. Aus diesem Grund ist in dem Thermogramm kein Kristallisationspeak zu sehen.

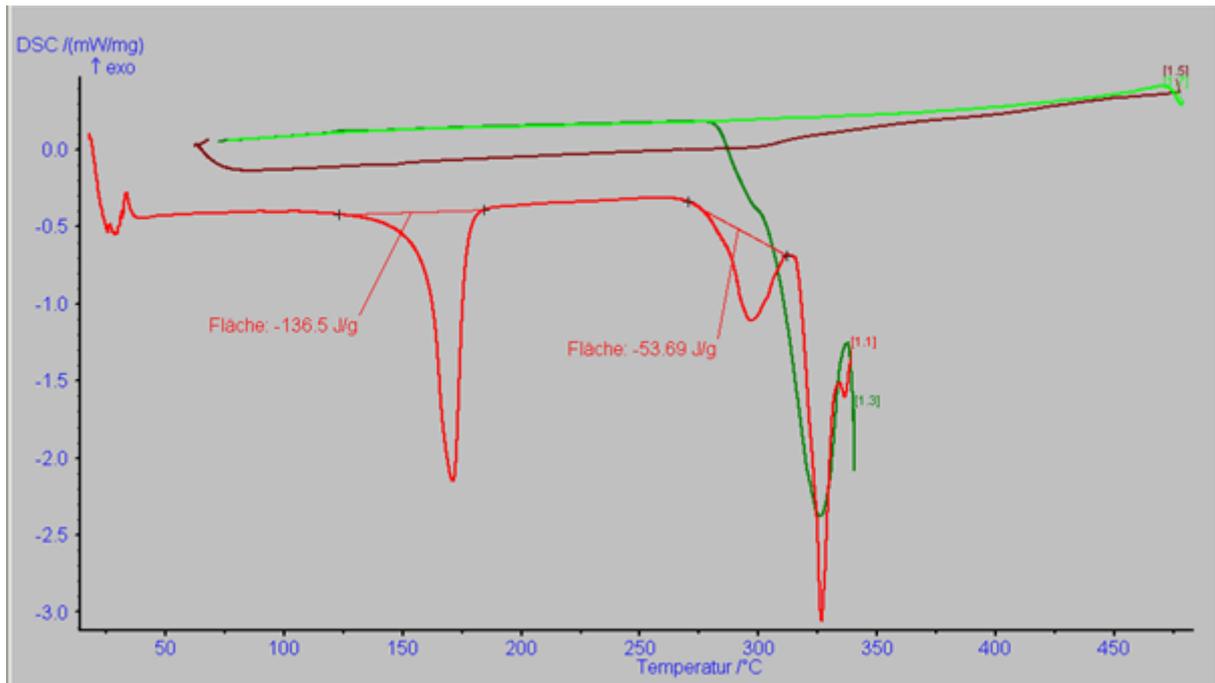


Abbildung 19: Thermogramm der POM Probe. hellrot: Kurve des 1. Aufheizens; dunkelgrün: Kurve des 1. Abkühlens; dunkelrot: Kurve des 2. Aufheizens; hellgrün: Kurve des 2. Abkühlens

Die Thermogramme der anderen Proben sind dem Anhang beigefügt. Hier sind einige amorphe Kunststoffe wie ABS oder PS berücksichtigt, die keinen Schmelzpunkt haben, lediglich einen Glasübergang. Andere Materialien wie PA und PET haben zwar Schmelzpunkte bei hohen Temperaturen, jedoch mit beispielsweise 33 J/g des Polyamids eine sehr geringe Schmelzenthalpie, was sie als Speicher untauglich macht.

	Schmelzpunkt [°C]	Schmelzenthalpie [J/g]	Bewertung [++/+/--/0]	Als PCM ge- eignet? [ja/nein]
PE	135	227	++	Ja
POM	171	137	+	Ja
PET	252	30	--	Nein
PA	226	33	--	Nein
PMMA			0	nein
ABS			0	Nein
PS			0	Nein

Tabelle 4: Bewertung der verschiedenen Kunststoffe auf PCM-Tauglichkeit nach ihren Schmelzpunkten und Enthalpienwerten (++ sehr gut / + gut / - schlecht / -- sehr schlecht / 0 kein PCM)

➤ Axiotherm PCMs

Die Abbildung 20 zeigt das Thermogramm von Behensäure, einem PCM, welches bei der Firma Axiotherm zum Einsatz kommt. Es zeigt den Versuch mit einer Heiz- und Kühlrate von 1 K/min.

Bei den Experimenten mit den Proben von Axiotherm erfolgte keine Verschiebung der Basislinie. Bei einer Onsettemperatur von 71,5 °C beginnt der Schmelzvorgang und endet bei einer Temperatur von 77,2 °C. Beim Schmelzvorgang wurde eine Schmelzenthalpie von 208 J/g aufgenommen. Das Probenmaterial wird bis 110 °C erhitzt und nun 10 min isotherm gehalten und anschließend abgekühlt. Bei 73,5 °C beginnt der Kristallisationsvorgang und endet bei 68,8 °C. Es wird eine Schmelzenthalpie von 207 J/g freigesetzt.

Die weiteren Thermogramme der Stoffe von der Firma Axiotherm sind dem Anhang zu entnehmen.

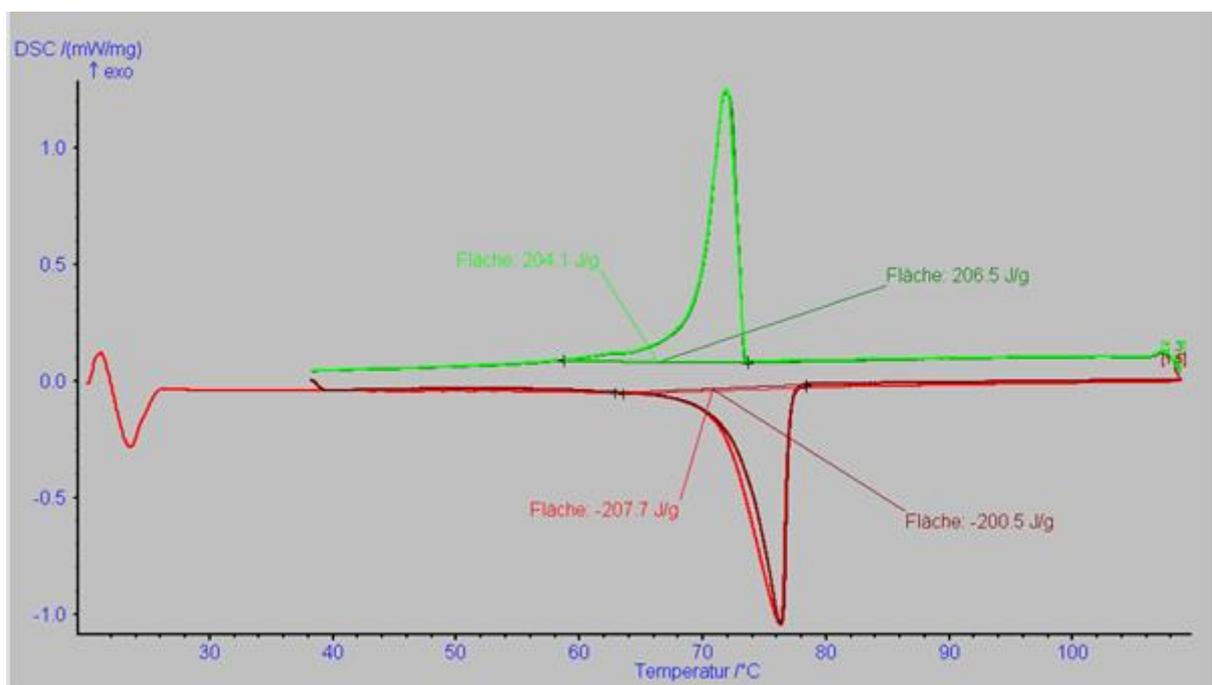


Abbildung 20: Thermogramm der Behensäure-Probe bei einer Heiz- und Kühlrate von 1 K/min. hellrot: Kurve des 1. Aufheizens; dunkelgrün: Kurve des 1. Abkühlens; dunkelrot: Kurve des 2. Aufheizens; hellgrün: Kurve des 2. Abkühlens

➤ Zyklentest mit HDPE bei 320 °C

Normalerweise muss ein Zyklentest für ein PCM bis zu 10.000 Zyklen fahren um zu überprüfen, in welche Klasse es eingeordnet werden kann (siehe Punkt 2.4). Dies dauert jedoch mehrere Tage bzw. Wochen und wurde deswegen nur stichprobenweise durchgeführt. Dafür

wurden 26 Zyklen gefahren. Abbildung 21 zeigt den letzten Zyklus des Tests. Hier sieht man, dass die Probe noch immer intakt ist und weitere Zyklen fahren kann. In Abbildung 18 sieht man, dass die Probe im zweiten Zyklus (dunkelrote Kurve) ebenfalls eine Schmelzenthalpie von ca. 160 J/g und einen Schmelzpunkt von 135 °C aufweist. Es bestehen also nur kleine Abweichungen. Jedoch beginnt bei 50 Zyklen die unterste Klasse F. Das bedeutet, würde die Probe nach diesen 26 Zyklen bereits größere Mängel aufweisen, wäre dieses Material als PCM untauglich.

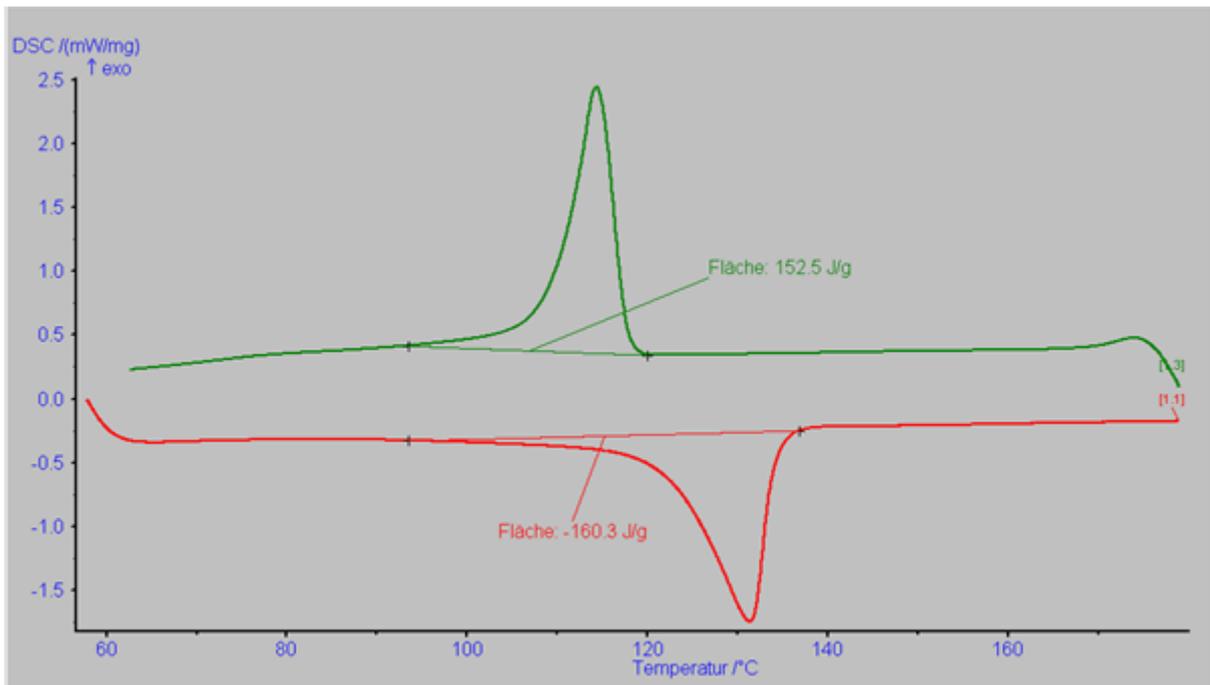


Abbildung 21: 26. Zyklus des Zyklentests der HDPE-Schmelze bei 320 °C. hellrot: Kurve des 26. Aufheizens; dunkelgrün: Kurve des 26. Abkühlens

#### ➤ Gegenüberstellung der Extruder- und Reaktor-Wachse

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse des Versuchs, die beim Fraunhofer Institut IWMH im Extruder hergestellten Wachse im Reaktor zu generieren. Mit den vorangegangenen Erkenntnissen zu den Schmelzpunkten und den Schmelzenthalpien kann man ungefähr sagen, dass der Schmelzpunkt des Reaktor-Wachses weiter runtergegangen wäre und sich dem Schmelzpunkt von dem im Extruder hergestellten Wachs genähert hätte, und dass die Schmelzenthalpie weiter gestiegen wäre, wenn die Reaktor-Wachse auch auf 400 °C gefahren wären würden. Es besteht zwar noch ein etwas größerer Unterschied bei den Schmelzenthalpien, jedoch ist dies auf die Probenpräparation zurückzuführen. Da die Probe zum Untersuchen im DSC-Apparat gequetscht wurde, entstanden Einbußen bei der Schmelzenthalpie.

	Extruder-Wachs	Reaktor-Wachs
<b>Gefahrenre Temperatur [°C]</b>	400	350
<b>Schmelzpunkt [°C]</b>	130,5	135
<b>Schmelzenthalpie [J/g]</b>	264	227,5

Tabelle 5: Vergleich der HDPE-Extruder-Wachsen mit den HDPE-Reaktor-Wachsen

Fasst man dies alles zusammen, kann man sagen, dass das Herstellen der Wachse im Reaktor gelungen ist.

## 4.2 Untersuchung mittels 3-Schicht-Kalorimeter

Die existierenden Messgeräte zur Bestimmung von Wärmespeicherkapazitäten sind teuer und nur für sehr kleine Probenmengen gedacht. Ein großes Problem von z. B. DSC-Untersuchungen ist, dass sie eine sehr genaue Kalibration benötigen und fehleranfällig in Bezug auf die Richtigkeit der Ergebnisse sind. Um diesen Problemen entgegenzutreten, wurde das 3-Schicht-Kalorimeter von der Firma w&a (wärme- und anwendungstechnische Prüfungen) entwickelt. (13)

Das Temperaturprogramm wird in einen Klimaschrank einprogrammiert, in dem sich das 3-Schicht-Kalorimeter mit der 100 ml Probe befindet. Die Heiz- und Kühlrate beträgt 0,3 K/min. Die große Menge von 100 ml reduziert den Einfluss von möglicherweise auftretenden Wiegeabweichungen und erlaubt das genaue Messen von PCMs, aufgrund des hohen Anteils von Keimbildern und Kristallen, die das PCM als Ganzes charakterisieren. Die Außenseite des Kalorimeters ist so konzipiert, dass ein und dieselbe Temperatur auf alle Seiten des Kalorimeters einwirkt. Die nächste Schicht dämpft den eintretenden Wärmestrom in das Innere und vermeidet so ungewollte Konvektionen in der Probe. Die Probe an sich ist in eine weitere Schicht eingeschlossen, welche eine gleichmäßige Temperaturverteilung auf der Oberfläche bewirkt. Aus diesem Grund ist die Temperatur, die im Inneren der Probe gemessen wird, repräsentativ für die gesamte Probe. Die Bestimmung der Kapazität erfolgt nach den Grundprinzipien der Thermodynamik. Kalibriert wird das Kalorimeter durch Proben, deren Enthalpie genau bekannt ist, wie z. B. Wasser. So kann die Enthalpie direkt von den Temperaturkurven der Probe abgelesen werden, die in einem Auswertungsprogramm erstellt werden. (13)



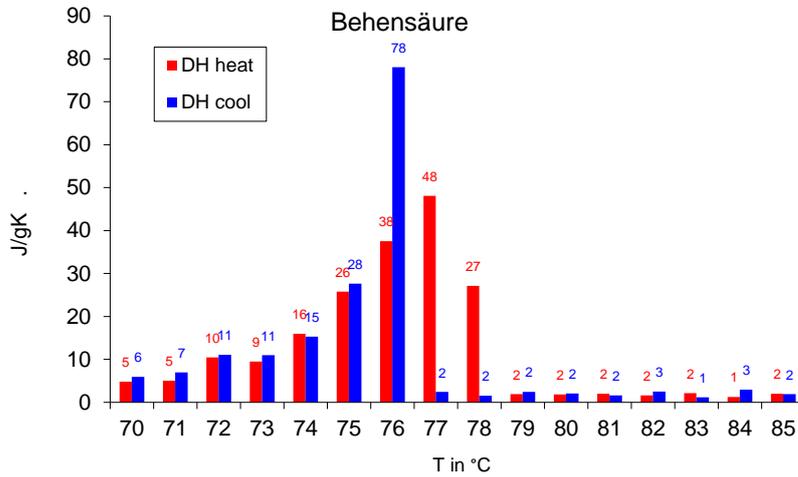
Abbildung 22: 3-Schicht-Kalorimeter (13)

Die Proben werden in Folien aus PE/PP gefüllt. Dazu werden erst die Folien vorbereitet, indem sie auf 220 x 150 mm zurechtgeschnitten werden. Für PCMs mit höheren Schmelzpunkten werden Aluminiumfolien genommen. Nun wird die Dichte der 100 ml Probe bestimmt und sie wird in den Beutel gefüllt. Die Luft wird so gut es geht aus dem Beutel entfernt und er wird verschweißt. Die Folie mit der Probe wird nun gefaltet, um das Thermoelement dazwischen zu legen. Dies wird in den dafür vorgesehenen Platz im 3-Schicht-Kalorimeter gelegt. (13)



Abbildung 23: fertige Probe in PA/PP Folie mit Thermoelement im 3-Schicht-Kalorimeter (13)

Das Auswertungsprogramm für die Messungen ermittelt die Werte der Enthalpien in einem 15 K Intervall um den Schmelz- und Erstarrungspunkt. Dazu wird die Enthalpie bei 1 °C ermittelt, indem die Enthalpie in einem Temperaturintervall von 1 K darum bestimmt wird (z. B. bei 40 °C wird die Enthalpie von 39,5 °C bis 40,5 °C ermittelt). So erhält man 15 Teilenthalpien, die wie in Diagramm 4 vom Programm ermittelt werden.



**Diagramm 4: Schmelzenthalpien des Schmelzens und Kristallisierens der Behensäure in einem 15 K Intervall um den Schmelzpunkt von 77 °C**

Tabelle 6 zeigt die ermittelten Teilenthalpien und die daraus folgende Gesamtenthalpie:

Behensäure	heat	cool	heat	cool
T in °C	Wärmekapazität in J/g		Wärmekapazität in kJ/l	
70	4,8	5,9	4	5
71	5,1	7,0	4	6
72	10,5	11,0	9	9
73	9,5	11,0	8	9
74	15,9	15,3	13	13
75	25,7	27,6	21	23
76	37,5	78,0	31	64
77	48,1	2,4	39	2
78	27,1	1,6	22	1
79	1,9	2,4	2	2
80	1,8	2,1	2	2
81	2,0	1,6	2	1
82	1,6	2,5	1	2
83	2,2	1,1	2	1
84	1,3	3,0	1	2
85	2,0	1,9	2	2
<b>Summe:</b>	197	175	162	143

Tabelle 6: Teilenthalpien und Gesamtenthalpie der Behensäure beim Schmelzen und Kristallisieren

Dieses Kalorimeter hat den entscheidenden Vorteil, dass es auf die Bestimmung der thermischen Eigenschaften von PCMs ausgelegt ist. Von daher lassen sich die Kapazitäten der PCMs leicht aus den ermittelten Daten bestimmen und die Temperaturintervalle, Onset- und Endsettemperaturen, Schmelzenthalpien und Schmelzpunkte sind ebenfalls übersichtlich aufgelistet. Ein großer Vorteil ist weiterhin, dass mit dem 3-Schicht-Kalorimeter auch Salzhydrate untersucht werden können. Wegen der kleinen Probe beim DSC ist keine richtige Kristallisation, nach dem inkongruenten Schmelzen, wegen des eingelagerten Wassers mehr möglich. Im Anhang sind die Thermogramme des 84er Salzhydrates zu finden, die mit dem 3-Schicht-Kalorimeter gemacht wurden und die, die im DSC erstellt wurden. Des Weiteren ist eine Umwandlung in ein von der RAL Gütegemeinschaft PCM e. V. vorgesehene Diagramm gleich in dem Auswertungsprogramm eingearbeitet. Dies ist bei der DSC-Messung sehr umständlich und geht nur, wenn bestimmte Daten aufgenommen wurden, die nicht bei jeder Messung automatisch bestimmt werden. Die RAL-Diagramme zeigen die Teilenthalpien der Temperaturintervalle von 1 K. Diagramm 5 ist ein RAL-Diagramm für das Schmelzen der

Behensäure. Im Anhang sind alle weiteren Diagramme der anderen Stoffe von Axiotherm zu finden.

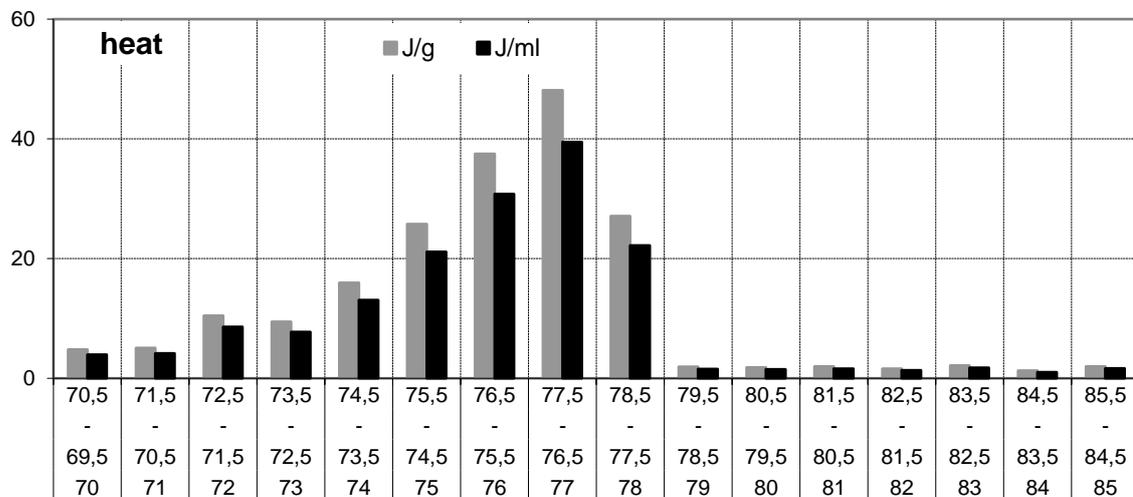


Diagramm 5: RAL-Diagramm für das Schmelzen der Behensäure

### 4.3 Vergleich 3-Schicht-Kalorimeter und dynamische Differenzkalorimetrie

Die bei Axiotherm untersuchten PCMs sind Proben, die bereits in der Praxis eingesetzt werden. Diese wurden nicht mit dem Ziel neue PCMs zu finden untersucht, sondern um das 3-Schicht-Kalorimeter mit dem DSC-Apparat zu vergleichen. Dazu wurden die Behensäure, das organische PCM Rubitherm RT 80 und das 84er Salzhydrat in beiden Kalorimetern untersucht.

Beim Salzhydrat kann man eindeutig sagen, dass das 3-Schicht-Kalorimeter bessere Untersuchungen zulässt als die DSC, wegen der kleinen Probenmenge. Vergleicht man die Ergebnisse der Schmelzpunkte und -enthalpien wie in Tabelle 7, sieht man, dass bei den anderen beiden Proben kaum Unterschiede zu sehen sind. Bei dem Paraffin Rubitherm RT 80 sind keine Unterschiede zu sehen und bei der Behensäure unterscheidet sich der Schmelzpunkt nur um 1 °C. Nur bei der Schmelzenthalpie der Behensäure treten kleine Unterschiede von 10 J/g auf. Dies könnte auf die Präparation zurückzuführen sein. Bei Rubitherm RT 80 ist die Probe so klein und platt, dass das Probenmaterial unbehandelt in den Tiegel gepasst hat. Deshalb gibt es hier vermutlich keine Abweichungen.

	DSC		3-Schicht-Kalorimeter	
	Behensäure	Rubitherm RT 80	Behensäure	Rubitherm RT 80
<b>Schmelzpunkt [°C]</b>	76	78	77	78
<b>Schmelzenthalpie [J/g]</b>	207	215	197	215

Tabelle 7: Vergleich DSC und 3-Schicht-Kalorimeter anhand der Schmelzpunkte und Schmelzenthalpien von Behensäure und Rubitherm RT 80

An diesen Beispielen kann man auch gut sehen, dass die Präparation beim DSC sehr wichtig ist und sorgfältig durchgeführt werden muss. Es können deswegen viele Abweichungen auftreten, die möglicherweise nicht immer wahrgenommen werden können. Beim 3-Schicht-Kalorimeter hingegen erlaubt die große Probenmenge eine weniger sorgfältige Präparation.

Jedoch ist der zu untersuchende Schmelzbereich beim 3-Schicht-Kalorimeter vom Klimaschrank abhängig. Um PCMs im Hochtemperaturbereich zu untersuchen, benötigt man dementsprechend also auch einen Klimaschrank, der solch hohe Temperaturen fahren kann. Das DSC hingegen muss nur kleine Proben erhitzen und kann so sehr hohe Temperaturen erreichen. Dieses Kalorimeter ist von keinen anderen Apparaten abhängig.

Da das 3-Schicht-Kalorimeter speziell auf PCMs ausgelegt ist, kann man mit ihm leicht die offiziellen Diagramme nach der RAL Gütegemeinschaft erstellen, was mit dem DSC etwas komplizierter ist, da spezielle Werte aufgenommen werden müssen.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

### 5.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde untersucht, ob man aus wirtschaftlichen Gründen Polyolefinwachse (in diesem Beispiel aus HDPE Holasten) im Reaktor herstellen kann, anstelle der Herstellung im Extruder. Außerdem wurde nach weiteren verschiedenen PCMs gesucht, die sich im Hochtemperaturbereich wirtschaftlich lohnenswert einsetzen lassen. Dazu wurden thermische Eigenschaften von verschiedenen Kunststoffen im DSC untersucht. Da aber noch ein weiteres großes Problem bei der Untersuchung von PCMs besteht, wurden vergleichshalber von einigen Stoffen die thermischen Eigenschaften auch im 3-Schicht-Kalorimeter untersucht. Das Problem besteht darin, dass es bisher noch keine genaue Vorgabe zur Untersuchung von PCMs gibt. Die Spreizung der Messergebnisse nimmt insbesondere bei Schmelztemperaturen  $>100^{\circ}\text{C}$  exponentiell zu. Es gibt mehrere verschiedene Apparate und Herangehensweisen, um die verschiedenen PCM-Eigenschaften zu bestimmen. So ist bisher die DSC-Methode die am weitesten verbreitete. Jedoch kam mit dem 3-Schicht-Kalorimeter eine sehr gute Alternative hinzu. Da es lange keine Richtlinien gab, hat sich im Jahr 2006 die RAL Gütegemeinschaft PCM e. V. aus mehreren Firmen und Institutionen, die mit PCMs arbeiten, gegründet. Diese hat allerdings keine klaren Normen und Vorschriften vorgegeben, aber zumindest Richtlinien zu den Messmethoden, an denen man sich orientieren kann. So könnten z. B. PCM-Hersteller bei der Angabe der Kapazität ihrer PCMs den sensiblen und latenten Bereich angeben, obwohl lediglich der latente Bereich ausschlaggebend ist. Außerdem ist der Schmelzbereich von großer Wichtigkeit, damit man abschätzen kann, für welchen Temperaturbereich die angegebene Kapazität zählt. Für diese Probleme gibt es bisher noch keine endgültige Lösung bzw. Vereinbarung in der Branche, jedoch wird stark daran gearbeitet, die Forschung voran zu treiben.

#### ➤ Modifizierungsversuche des HDPE

Das im Reaktor hergestellte PE-Wachs wies vergleichbare Ergebnisse wie das im Extruder hergestellte auf. Wegen der unterschiedlich gefahrenen Temperaturen und der falschen Präparation sind Abweichungen des Reaktorwachses zu verzeichnen. Beachtet man jedoch alle Umstände (größere Schmelzenthalpie bei höher gefahrenen Temperaturen und Einbußen durch quetschen der Probe) kommt man zu dem Entschluss, dass beide Wachse dieselben Werte aufweisen. Deshalb kann man davon ausgehen, dass die Herstellung auf die Reaktorproduktion umgestellt werden kann. Es müssten jedoch Maßnahmen getroffen wer-

den, um den Reaktor anschließend reinigen zu können. Im Laborreaktor traten bereits große Probleme auf, das geschmolzene HDPE von den Wänden und dem Boden zu entfernen. Eine Möglichkeit, die im kleinen Maßstab im Reaktor möglich war, ist eine Aluminiumverkleidung um die Wände zu errichten und das HDPE darin schmelzen zu lassen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Probe länger im Reaktor zu lassen und bei Temperaturen  $> 450\text{ °C}$  nahezu vollständig in Gas umwandeln zu lassen. Die letzten Koks- bzw. Aschereste könnten mit einer Hydrolyse ebenfalls entfernt werden. Der Rührer im Rührreaktor setzte bei höheren Temperaturen ebenfalls aus und drehte sich nicht mehr, da die Masse zu zäh wurde. Von daher kann dieser weggelassen werden, da er sonst nur verklebt. Ein weiteres Problem ist die Temperaturdifferenz beim Schmelzen. Mit ca. 16 K ist der Bereich zwar noch nicht ganz so groß, jedoch kann man sagen, dass ab einer Temperaturdifferenz von 11 K die Speicherfähigkeit abnimmt.

- Finden weiterer PCMs für den Hochtemperaturbereich

Die weiteren untersuchten Kunststoffe schienen eher ungeeignet zu sein. Einige amorphe Kunststoffe waren darunter, welche keinen Schmelzbereich haben und lediglich einen Glasübergang aufweisen. Diese eignen sich aufgrund ihrer Kristallstruktur nicht als PCM. Andere teilkristalline Kunststoffe wie PA und PET besitzen zwar einen hohen Schmelzpunkt, jedoch eine sehr geringe Schmelzenthalpie (im Bereich 30 J/g). Diese nicht erfüllten Anforderungen machen sie trotz ihrer hohen Dichten ebenfalls untauglich. Der einzige, der untersuchten Stoffe, der alternativ zu PE in Frage kommen würde, ist das POM. Die Temperaturdifferenz ist mit 18 K recht hoch. Es erreicht außerdem lediglich eine Schmelzenthalpie von 137 J/g, jedoch hat es mit  $1,4\text{ g/cm}^3$  eine recht große Dichte, wodurch es auf eine volumenspezifische Schmelzenthalpie von 192 J/g kommt. Außerdem wurde diese Probe, wie die anderen auch, mit einer Zange gequetscht, was auch bei dieser Probe zu Einbußen der Schmelzenthalpie geführt hat. Dieser Stoff würde also prinzipiell für weitere Untersuchungen in Frage kommen. Da sich bei dem gefahrenen Temperatur-Zeit-Messprogramm bereits beim 1. Aufheizen das Probenmaterial zersetzt hatte, sind leider keine weiteren Aussagen möglich. Der Stoff müsste nun also ein anderes Messprogramm fahren, um zu überprüfen, wie groß die freigesetzte Schmelzenthalpie beim Kristallisieren ist und in welche Zyklusklasse es einzuordnen ist.

- 3-Schicht-Kalorimeter als alternative für das dynamische Differenzkalorimeter

Die bisher noch am häufigsten verwendete Methode zur Untersuchung, die DSC, weist einige Schwächen bei der Charakterisierung der PCMs auf. Dies wären zum einen die Notwendigkeit einer exakten Probenpräparation, da bei einigen Fehlern schon große Abweichungen auftreten können, und zum anderen die kleine Probenmenge, die verwendet

wird. PCMs weisen oft inhomogenes Schmelzen und Unterkühlungsneigungen auf. Diese Eigenschaften sind für die kleinen Probenmengen, die beim DSC-Verfahren verwendet werden, sehr problematisch. Einige Stoffe wie beispielsweise Salzhydrate können aus diesem Grund nicht mit reproduzierbaren Ergebnissen untersucht werden.

Aus diesen Gründen wurde das 3-Schicht-Kalorimeter entwickelt. Die größeren Proben von 100 ml erlauben das Untersuchen von Proben mit diesen Eigenschaften. Die Temperatur, bis wohin man die Proben aufheizen kann, ist jedoch von einem extra Klimaschrank abhängig. Beim DSC hingegen können sehr hohe Temperaturen gefahren werden, was eine Untersuchung der Zersetzung zulässt. Außerdem können die Heiz- und Kühlraten bei DSC einfacher variiert werden.

Alles in allem ist man noch immer beim DSC als Standardmessverfahren. Das 3-Schicht-Kalorimeter bietet sich aber als vielversprechende Alternative an.

## 5.2 Ausblick

Es wurde gezeigt, dass die Herstellung von Polyolefinwaxse im Reaktor möglich ist. Dies erlaubt eine wirtschaftlichere Herstellung, worauf ein besonderer Fokus bei der PCM-Forschung liegt. Für die Frage, welche PCMs sich gut im Hochtemperaturbereich einsetzen lassen, wurde noch keine endgültige Lösung gefunden. Es gibt potenzielle Material-Kandidaten, jedoch überwiegen die negativen Eigenschaften, was gerade eine wirtschaftliche Nutzung verhindert. Bei einigen Stoffen müssen genauere Untersuchungen durchgeführt werden um festzustellen, ob sie sich eignen oder die negativen Eigenschaften doch überwiegen. POM bietet beispielsweise so ein Potenzial. Oder aus der Literatur könnten syndiotaktisches Polystyrol oder isotaktisches Polypropylen interessant sein. Es gibt also noch weitere Stoffe, vor allem unter den Polyolefinen, die Potenzial für hochschmelzende PCM besitzen.

Weiterhin hat sich im Hinblick auf die PCM-Analytik und -Bewertung herausgestellt, dass das 3-Schicht-Kalorimeter großes Potenzial besitzt als Messverfahren zur Bestimmung von Phasenwechselmaterialieneigenschaften. Es erlaubt, mehr Stoffe als das DSC zu untersuchen und ist dabei sehr genau. Außerdem lassen sich damit sehr gut die von der RAL Gütegemeinschaft als Richtwerte gegebenen Diagramme erstellen, was vor allem für die Anwender von Latentwärmespeichern von Interesse sein dürfte.

---

## Quellenverzeichnis

1. **Hiebler, Stefan.** *Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung der Enthalpie von Latentwärmespeichermaterialien während des Phasenübergangs.* München : s.n., 2006.
2. **Stiller, Tony.** *Praktikumsbericht.* Merseburg : s.n., 2018.
3. **Laube, Andreas.** *Axiotherm Testspeicher.* Fürstenwalde, Brandenburg, Deutschland : s.n., 14. Mai 2017.
4. **o.A.** Axiotherm HeatSel. [Online] [Zitat vom: 14. März 2018.]  
<https://www.axiotherm.de/de/produkte/axiotherm-heatsel/>.
5. —. BINE Informationsdienst. [Online] 2009. [Zitat vom: 17. Februar 2018.]  
<http://www.bine.info/publikationen/publikation/latentwaermespeicher-in-gebaeuden/phasenuebergang-puffert-waerme/>.
6. **Oberpaul, Petra.** *Latentwärmespeicher - Funktion und Anwendungsbereiche* -. 13. Dezember 2002.
7. **Abraham, Jörg, et al.** *Netzwerk Wachse - Innovative Ansätze zur Herstellung von Wachsen aus Kunststoffen.* Stuttgart : Steinbeis-Edition, 2010.
8. **Marx, Heiner.** *Wärmespeicher auf Salzbasis.* Erfurt, Thüringen, Deutschland : s.n., 14. April 2010.
9. **o.A.** LEIFI Physik. [Online] [Zitat vom: 27. Februar 2018.]  
<https://www.leifiphysik.de/waermelehre/innere-energie-waermekapazitaet/ausblick/phase-change-materials>.
10. **Keck, Cornelia M.; Müller, Rainer H.** *pharmazie-lehrbuch.* [Online] 25. Januar 2009. [Zitat vom: 20. März 2018.] <http://pharmazie-lehrbuch.de/Moderne%20Pharmazeutische%20Technologie.pdf>.
11. **Ventzke, Ulrike.** *Kunststoff-Zentrum Leipzig.* [Online] 28. August 2017. <https://www.kuz-leipzig.de/en/aktuelles/news/welche-informationen-liefert-eine-dsc-messung/>.
12. **Ehrenstein, Gottfried W., Riedel, Gabriela und Trawiel, Pia.** *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen.* Bad Langensalza : Hanser, 2003.
13. **Laube, Andreas.** *The 3-layer calorimeter.* [Anleitung] Fürstenwalde : w&a - wärme- und anwendungstechnische Prüfungen, 2018.

## Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: thermische Eigenschaften von ausgewählten Salzhydraten (8).....</i>	<i>8</i>
<i>Tabelle 2: Zyklklassen und benötigte Zyklenzahl zur Erreichung .....</i>	<i>11</i>
<i>Tabelle 3: Thermische Eigenschaften des HDPE Holasten nach Reaktion bei den verschiedenen Temperaturen .</i>	<i>29</i>
<i>Tabelle 4: Bewertung der verschiedenen Kunststoffe auf PCM-Tauglichkeit nach ihren Schmelzpunkten und Enthalpiewerten (++ sehr gut / + gut / - schlecht / - - sehr schlecht / 0 kein PCM) .....</i>	<i>30</i>
<i>Tabelle 5: Vergleich der HDPE-Extruder-Wachsen mit den HDPE-Reaktor-Wachsen.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabelle 6: Teilenthalpien und Gesamtenthalpie der Behensäure beim Schmelzen und Kristallisieren .....</i>	<i>36</i>
<i>Tabelle 7: Vergleich DSC und 3-Schicht-Kalorimeter anhand der Schmelzpunkte und Schmelzenthalpien von Behensäure und Rubitherm RT 80 .....</i>	<i>38</i>

## Diagrammverzeichnis

<i>Diagramm 1: Einfluss mechanischer Präparation auf die Schmelzenthalpie <math>\Delta H</math> einer HDPE-Probe (12) .....</i>	<i>24</i>
<i>Diagramm 2: Schmelzpunkte des HDPE Holasten für unterschiedliche Reaktortemperaturen .....</i>	<i>28</i>
<i>Diagramm 3: Schmelzenthalpien des HDPE Holasten für unterschiedliche Reaktortemperaturen .....</i>	<i>29</i>
<i>Diagramm 4: Schmelzenthalpien des Schmelzens und Kristallisierens der Behensäure in einem 15 K Intervall um den Schmelzpunkt von 77 °C.....</i>	<i>35</i>
<i>Diagramm 5: RAL-Diagramm für das Schmelzen der Behensäure .....</i>	<i>37</i>
<i>Diagramm 6: Teilschmelzenthalpien des Schmelzens und Kristallisierens vom Paraffin Rubitherm RT 80 .....</i>	<i>G</i>
<i>Diagramm 7: Teilschmelzenthalpien des Schmelzens und Kristallisierens vom Salzhydrat ATS 84 .....</i>	<i>G</i>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: HeatSels der Firma Axiotherm GmbH (4) .....	4
Abbildung 2: Test-Latentwärmespeicher der Firma Axiotherm (3) .....	4
Abbildung 3: Wasseranschlüsse (3)    Abbildung 4: Tauchhülsenanschlüsse (3).....	4
Abbildung 5: Temperaturverlauf bei latenter und sensibler Wärmespeicherung (5) .....	5
Abbildung 6: Arten von PCMs (5).....	6
Abbildung 7: PCM Einsatz im Kühlwasserkreislauf eines BMW (9) .....	12
Abbildung 8: PCM in der Hauswand (9).....	12
Abbildung 9: Latentwärmespeicher zur Speicherung von überschüssiger Solarenergie (9) .....	13
Abbildung 10: PCM zum Warmhalten von Essenslieferungen (9) .....	13
Abbildung 11: PCM zum kühlen von Computerprozessoren (9).....	14
Abbildung 12: PCM in der Fütterung von Textilien (9).....	14
Abbildung 13: Versuchsaufbau in der Hochschule Merseburg; rechts: Rührreaktor mit Umhängeheizung; links: Weg des Gases durch den Kondensator, die Spülflaschen und die Gasmaus (2).....	16
Abbildung 14: Aufbau eines Wärmestrom-DSC (Quelle: <a href="http://pharmazie-lehrbuch.de/Moderne%20Pharmazeutische%20Technologie.pdf">http://pharmazie- lehrbuch.de/Moderne%20Pharmazeutische%20Technologie.pdf</a> ) (10) .....	19
Abbildung 15: Messprinzip einer DSC; oben: Temperaturverlauf des Ofens, der Probe und der Referenz in Abhängigkeit von der Zeit; unten: Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz in Abhängigkeit von der Zeit (Quelle: <a href="https://www.kuz-leipzig.de/en/aktuelles/news/welche-informationen-liefert-eine-dsc-messung/">https://www.kuz-leipzig.de/en/aktuelles/news/welche-informationen-liefert-eine-dsc-messung/</a> ) (11) .....	20
Abbildung 16: Messzyklen einer HDPE Holasten Probe. hellrot: Kurve des 1. Aufheizens; dunkelgrün: Kurve des 1. Abkühlens; dunkelrot: Kurve des 2. Aufheizens; hellgrün: Kurve des 2. Abkühlens (2).....	21
Abbildung 17: Messzyklen einer ABS Probe. hellrot: Kurve des 1. Aufheizens; dunkelgrün: Kurve des 1. Abkühlens; dunkelrot: Kurve des 2. Aufheizens; hellgrün: Kurve des 2. Abkühlens .....	22
Abbildung 18: Thermogramm der HDPE-Schmelze bei 320 °C. hellrot: Kurve des 1. Aufheizens; dunkelgrün: Kurve des 1. Abkühlens; dunkelrot: Kurve des 2. Aufheizens; hellgrün: Kurve des 2. Abkühlens.....	28
Abbildung 19: Thermogramm der POM Probe. hellrot: Kurve des 1. Aufheizens; dunkelgrün: Kurve des 1. Abkühlens; dunkelrot: Kurve des 2. Aufheizens; hellgrün: Kurve des 2. Abkühlens .....	30
Abbildung 20: Thermogramm der Behensäure-Probe bei einer Heiz- und Kühlrate von 1 K/min. hellrot: Kurve des 1. Aufheizens; dunkelgrün: Kurve des 1. Abkühlens; dunkelrot: Kurve des 2. Aufheizens; hellgrün: Kurve des 2. Abkühlens .....	31
Abbildung 21: 26. Zyklus des Zykletests der HDPE-Schmelze bei 320 °C. hellrot: Kurve des 26. Aufheizens; dunkelgrün: Kurve des 26. Abkühlens.....	32
Abbildung 22: 3-Schicht-Kalorimeter (13) .....	34
Abbildung 23: fertige Probe in PA/PP Folie mit Thermoelement im 3-Schicht-Kalorimeter (13).....	34
Abbildung 24: Thermogramm des HDPE Holasten Ausgangsstoffes.....	A
Abbildung 25: Thermogramm der HDPE-Schmelze bei 350 °C .....	A

---

<i>Abbildung 26: Thermogramm des IWMH-Waxes ZE25_1006.....</i>	<i>B</i>
<i>Abbildung 27: Thermogramm von PA .....</i>	<i>B</i>
<i>Abbildung 28: Thermogramm von PS.....</i>	<i>C</i>
<i>Abbildung 29: Thermogramm von PMMA.....</i>	<i>C</i>
<i>Abbildung 30: Thermogramm von PET.....</i>	<i>D</i>
<i>Abbildung 31: Thermogramm von Rubitherm RT 80 (Heizrate 1 K/min).....</i>	<i>D</i>
<i>Abbildung 32: Thermogramm von Rubitherm RT 80 (Heizrate 0,5 K/min).....</i>	<i>E</i>
<i>Abbildung 33: Thermogramm von Rubitherm RT 80 (Heizrate 0,2 K/min).....</i>	<i>E</i>
<i>Abbildung 34: Thermogramm von Behensäure (Heizrate 0,5 K/min).....</i>	<i>F</i>
<i>Abbildung 35: Thermogramm des 84er Salzhydrates.....</i>	<i>F</i>

---

## Abkürzungsverzeichnis

PCM –	Phase change materials (Phasenwechselmaterialien)
DSC –	differential scanning calorimetry (dynamische Differenzkalorimetrie)
TGA –	Thermogravimetrie
PSM –	Polymer Service GmbH Merseburg
w&a -	wärme- und anwendungstechnische Prüfungen
HD-PE/HDPE –	high-density polyethylene (Polyethylen hoher Dichte)
PE –	Polyethylen
PA –	Polyamid
PMMA –	Polymethylmethacrylat
PET –	Polyethylenterephthalat
POM –	Polyoxymethylen
ABS –	Acrylnitril-Butadien-Styrol
PS –	Polystyrol
$c_p$ –	spezifische Wärmekapazität
T –	Temperatur
Q –	Wärmemenge
H –	Energie
$\dot{Q}$ -	Wärmestrom
$\Delta H_S$ -	Schmelzenthalpie
$\Delta T$ -	Temperaturdifferenz
$T_{Peak}$ -	Schmelztemperatur/Peaktemperatur
$T_{Reaktor}$ -	Reaktortemperatur

v - Heizrate

m - Masse

## Anhang: DSC-Thermogramme

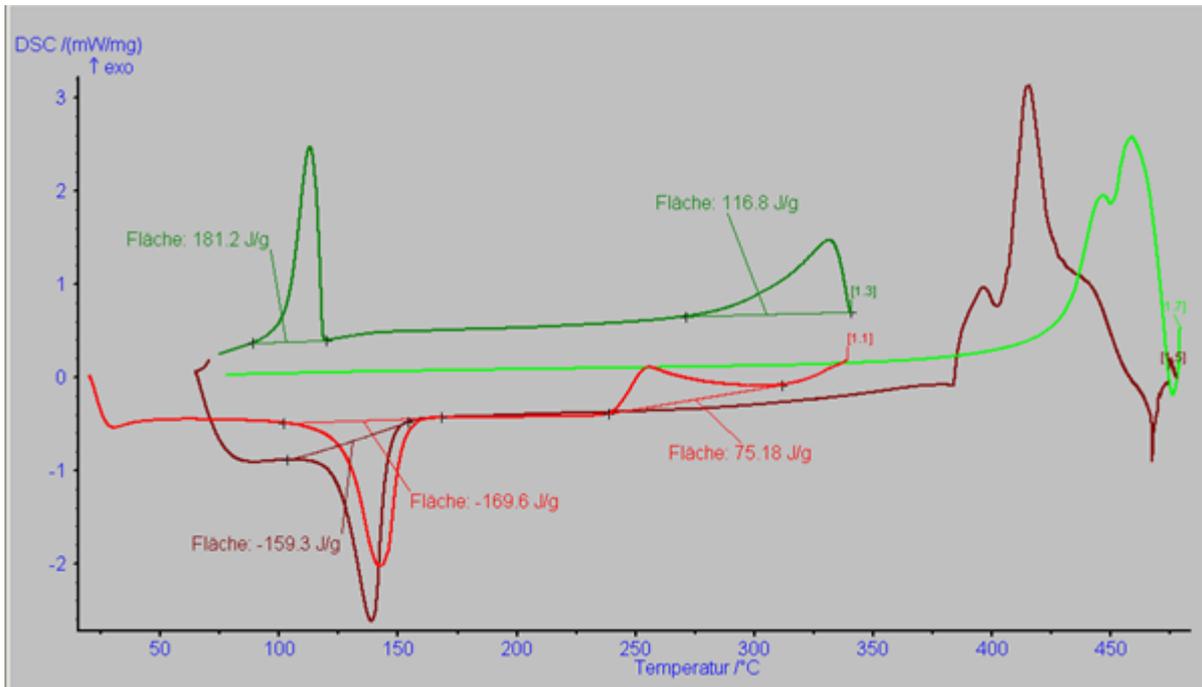


Abbildung 24: Thermogramm des HDPE Holasten Ausgangsstoffes

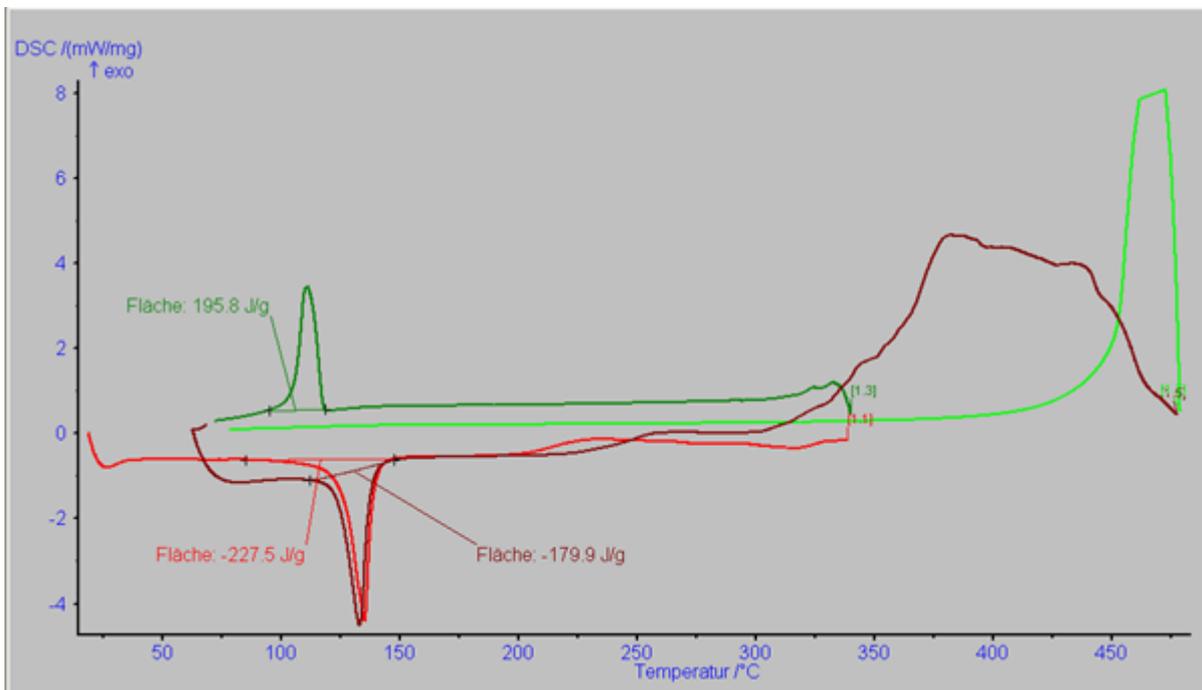


Abbildung 25: Thermogramm der HDPE-Schmelze bei 350 °C

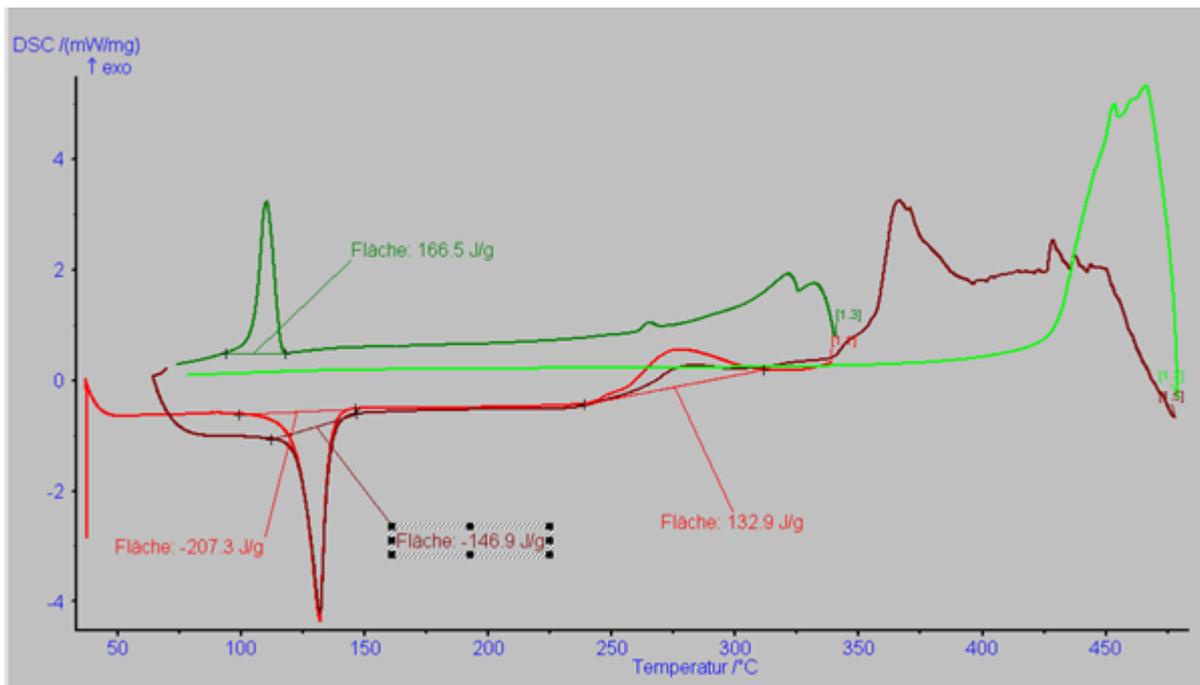


Abbildung 26: Thermogramm des IWMH-Waxes ZE25\_1006

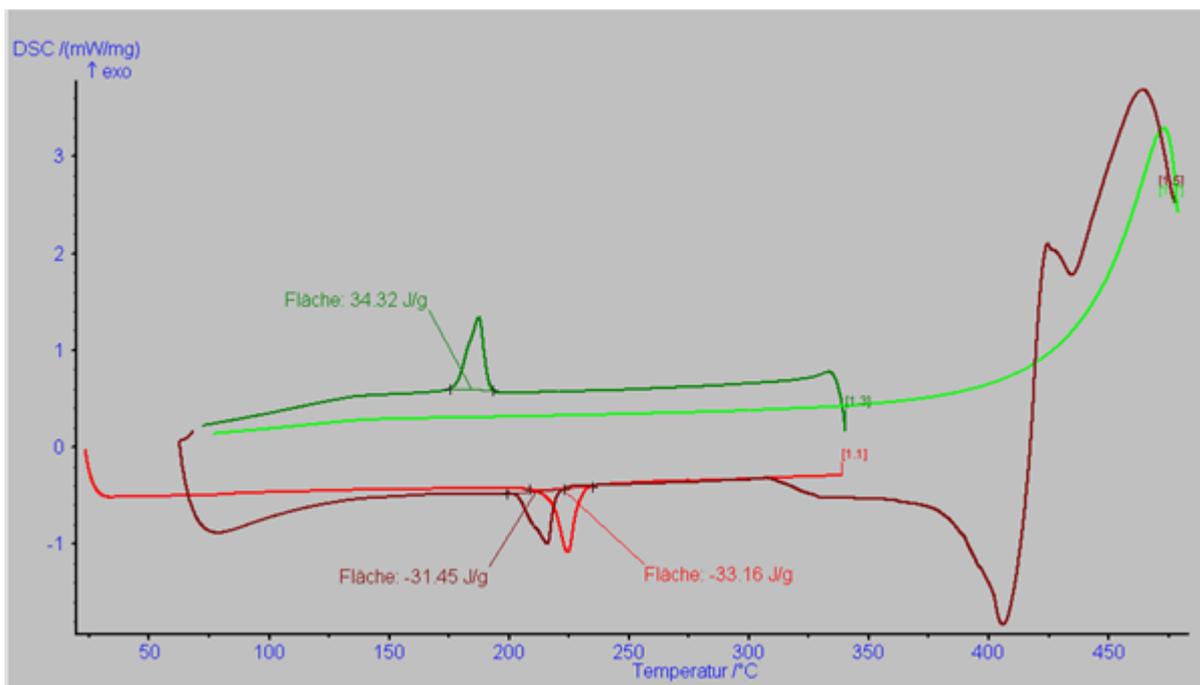


Abbildung 27: Thermogramm von PA

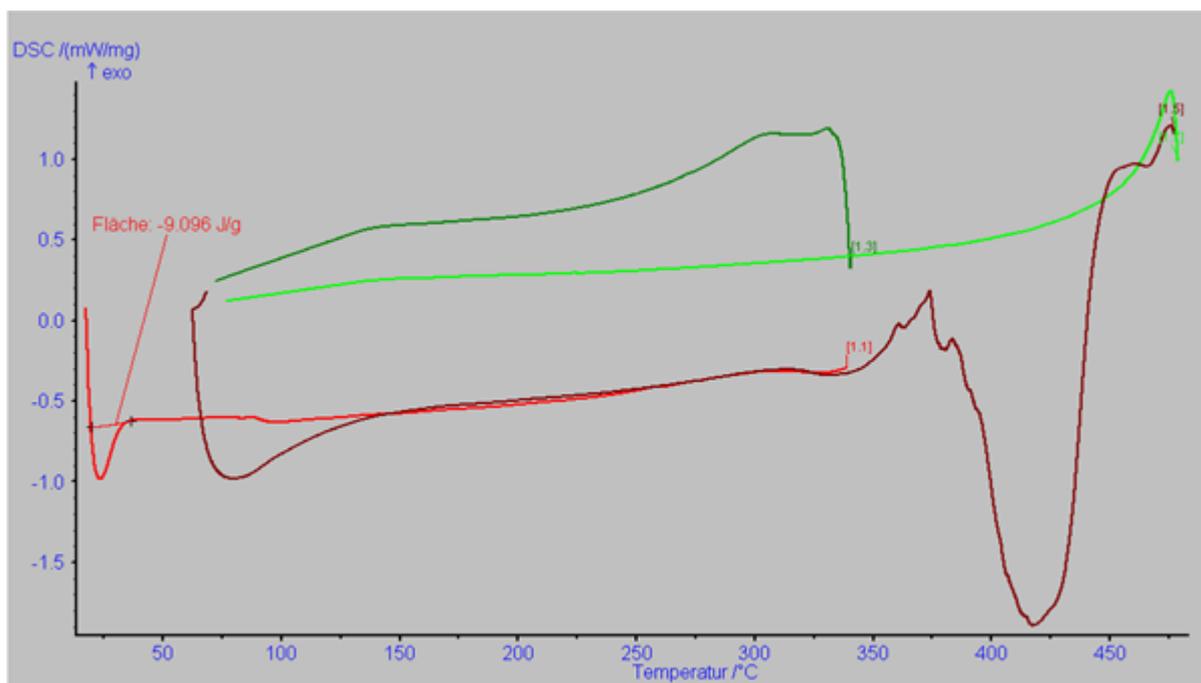


Abbildung 28: Thermogramm von PS

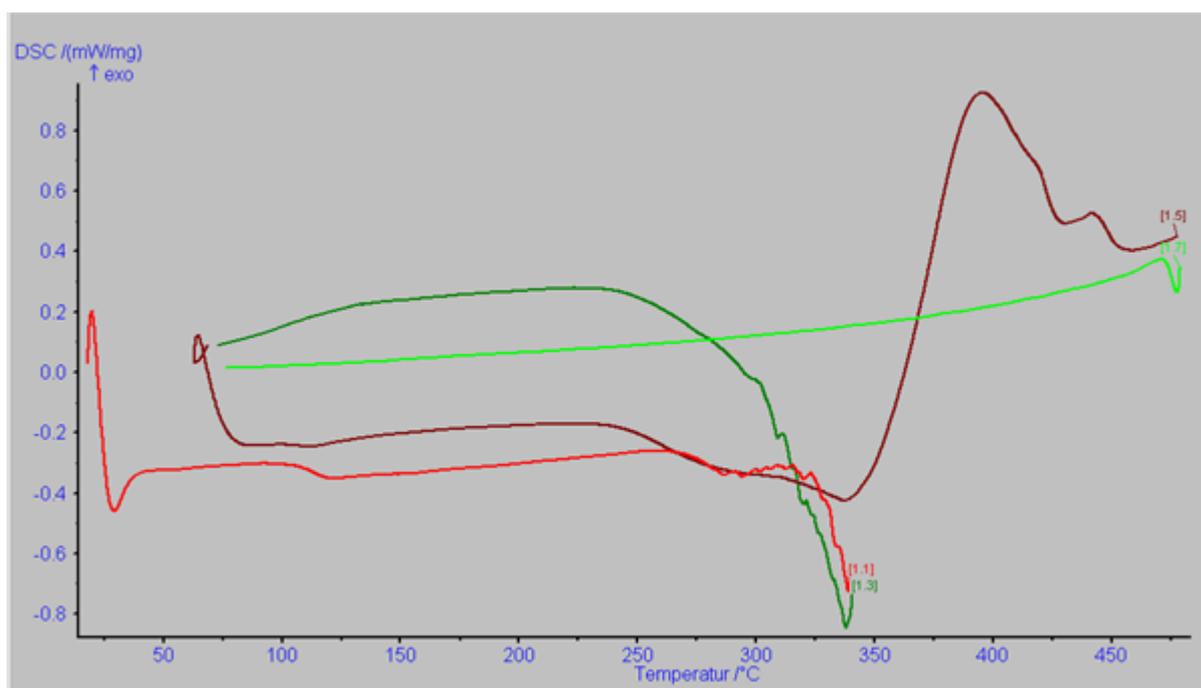


Abbildung 29: Thermogramm von PMMA

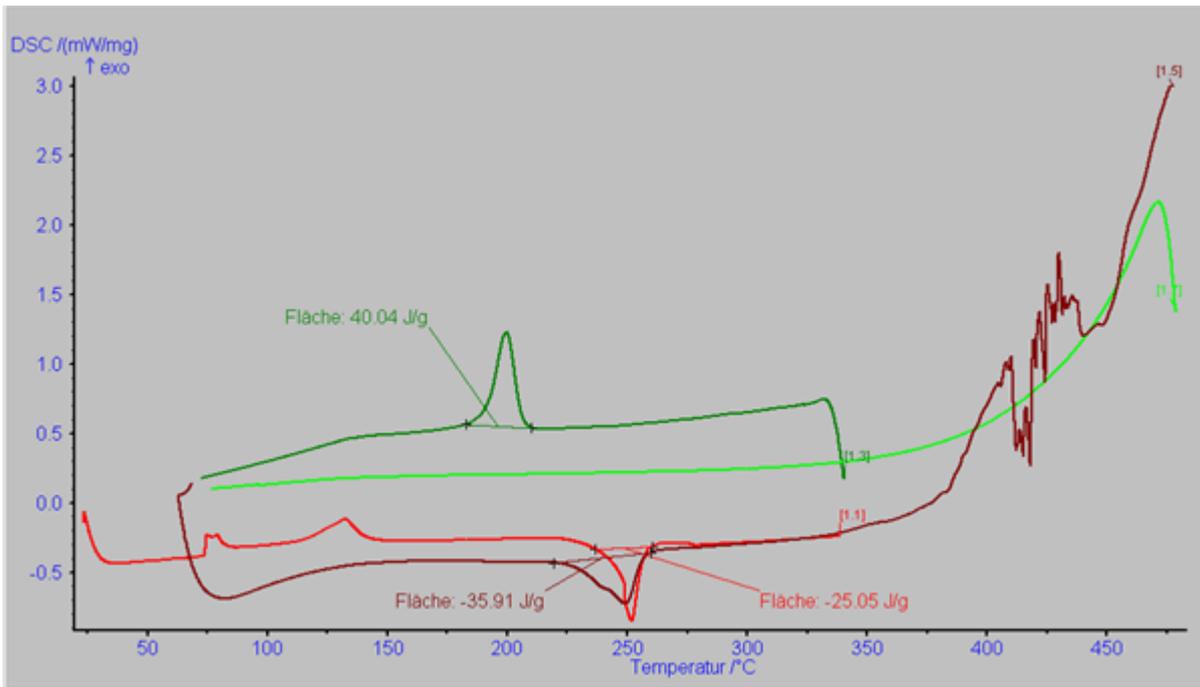


Abbildung 30: Thermogramm von PET

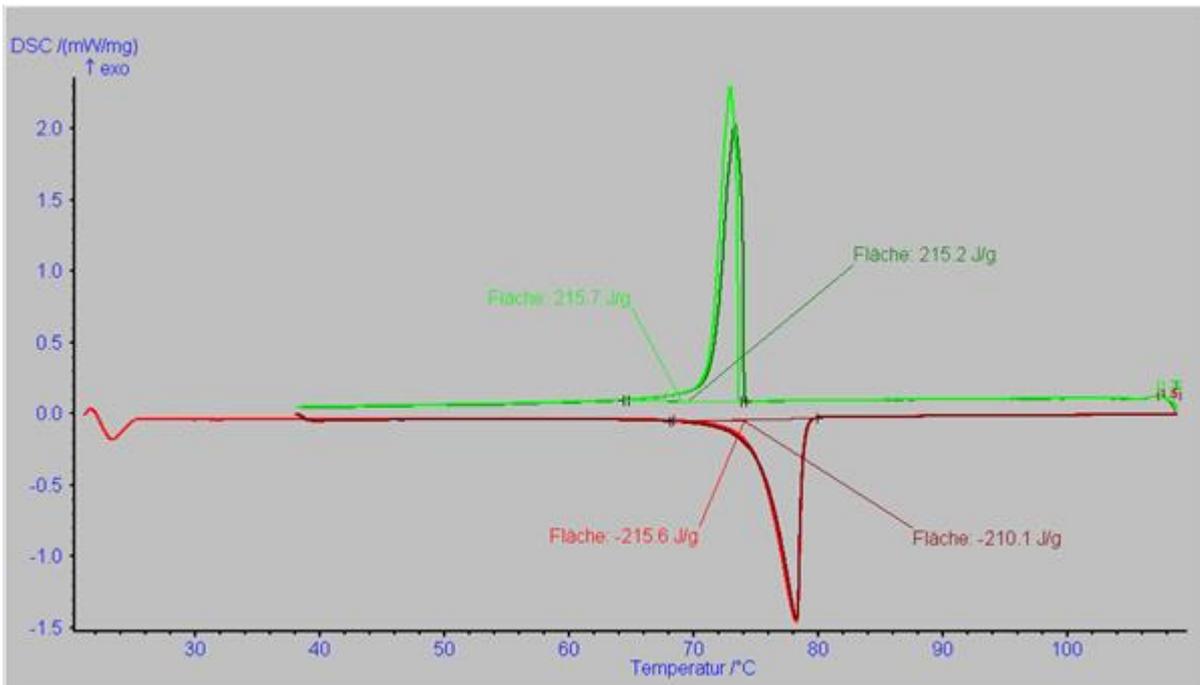


Abbildung 31: Thermogramm von Rubitherm RT 80 (Heizrate 1 K/min)

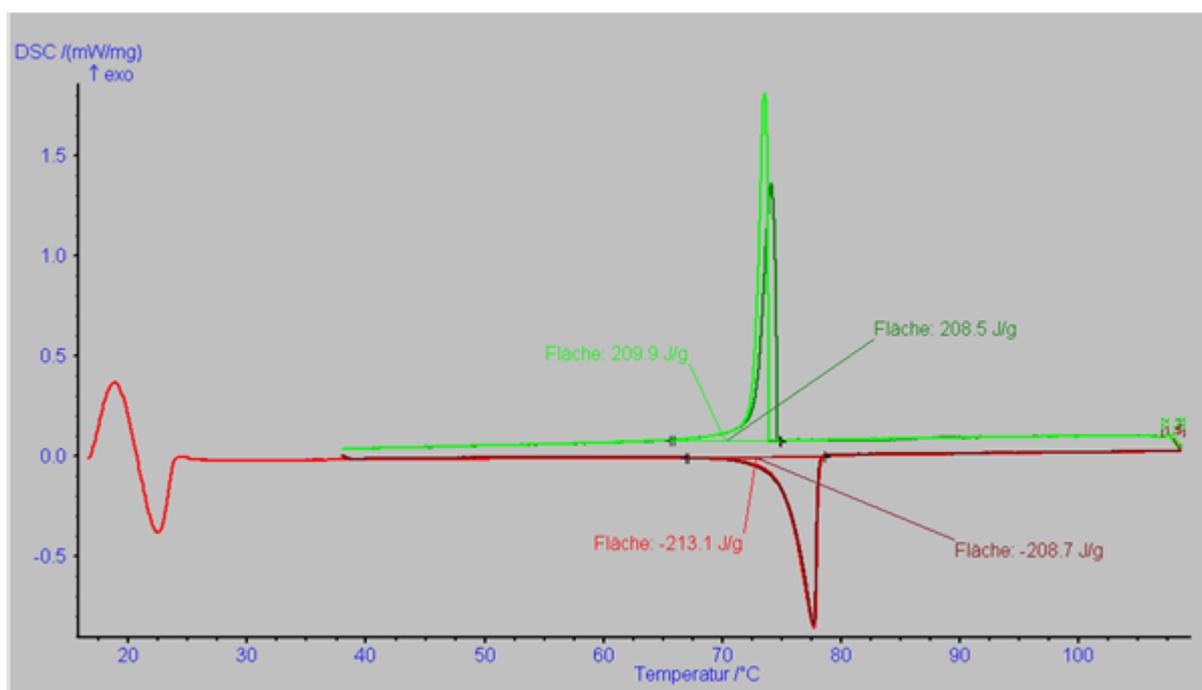


Abbildung 32: Thermogramm von Rubitherm RT 80 (Heizrate 0,5 K/min)

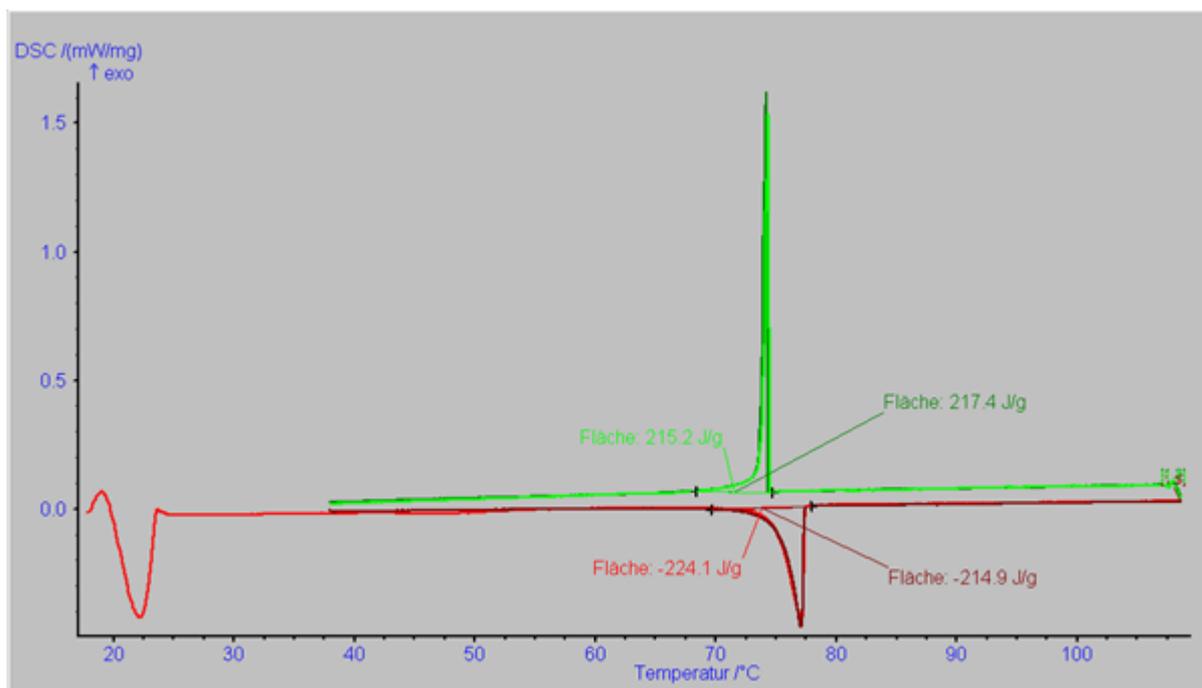


Abbildung 33: Thermogramm von Rubitherm RT 80 (Heizrate 0,2 K/min)

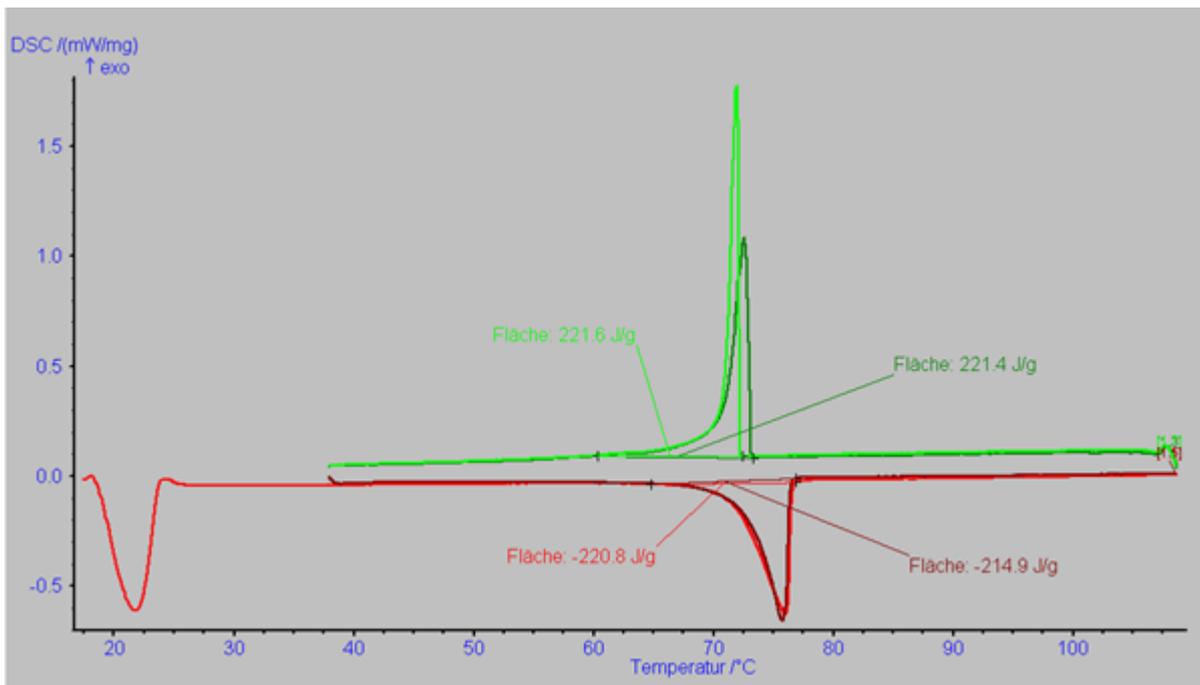


Abbildung 34: Thermogramm von Behensäure (Heizrate 0,5 K/min)

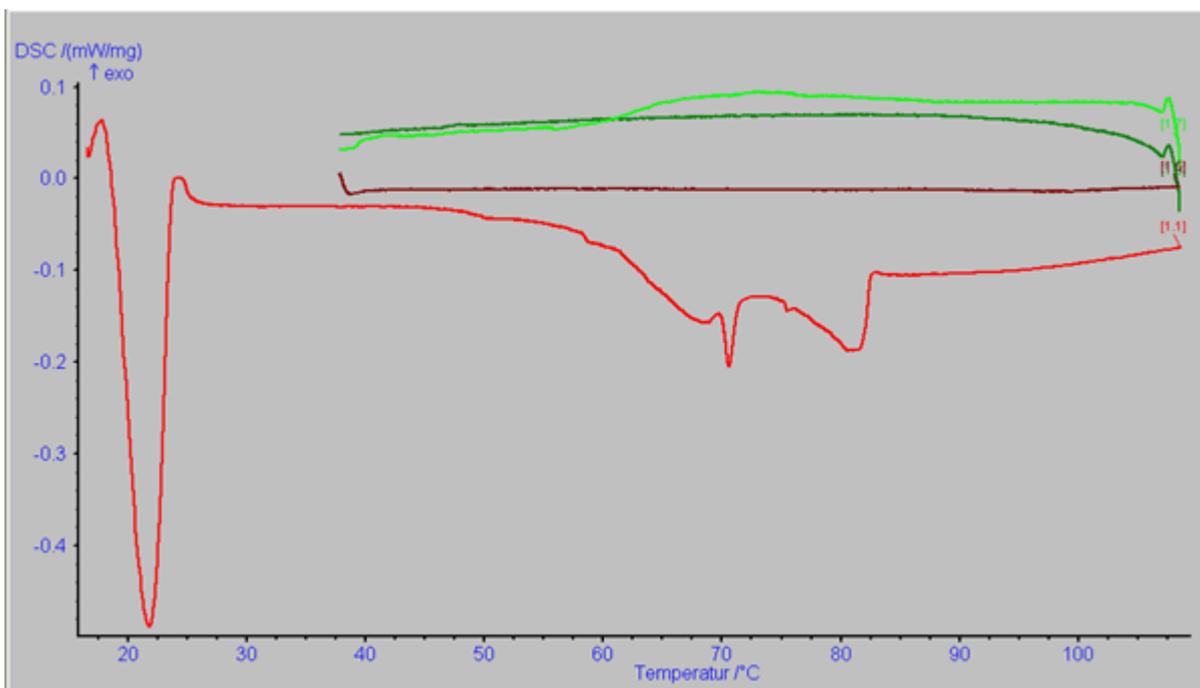


Abbildung 35: Thermogramm des 84er Salzhydrates

## Anhang: Enthalpie-Diagramme 3-Schicht-Kalorimeter

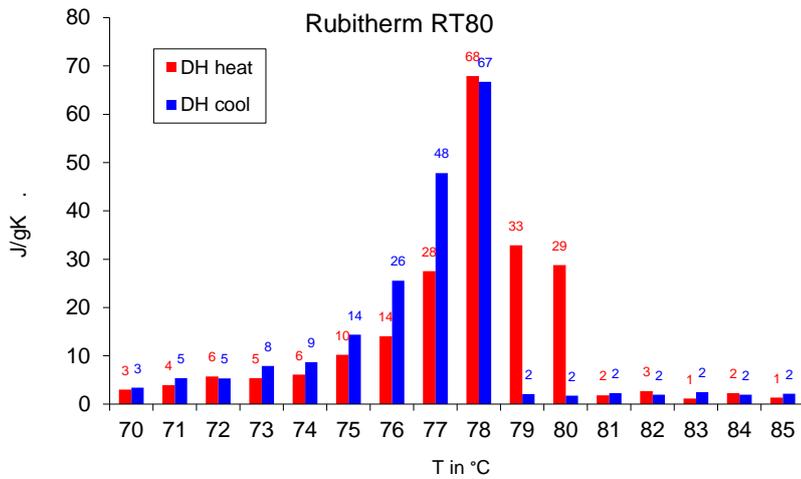


Diagramm 6: Teilschmelzenthalpien des Schmelzens und Kristallisierens vom Paraffin Rubitherm RT 80

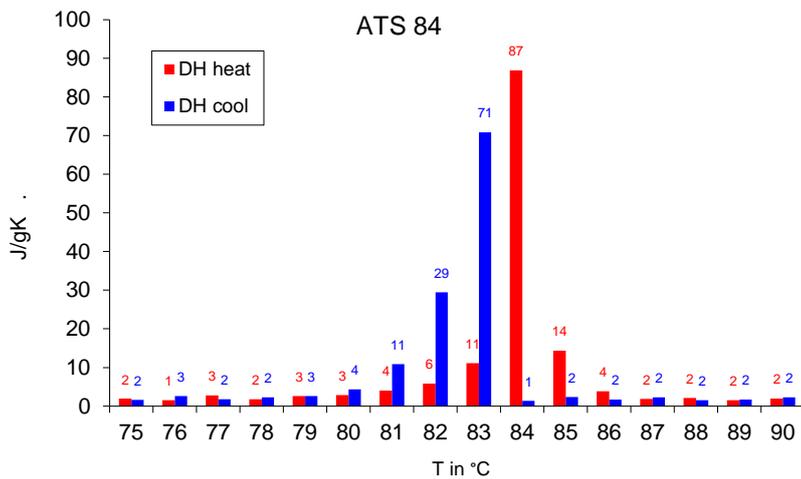


Diagramm 7: Teilschmelzenthalpien des Schmelzens und Kristallisierens vom Salzhydrat ATS 84

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Zuhilfenahme der ausgewiesenen Hilfsmittel angefertigt habe. Sämtliche Stellen der Arbeit, die im Wortlaut oder dem Sinn nach anderen gedruckten oder im Internet verfügbaren Werken entnommen sind, habe ich durch genaue Quellenangaben kenntlich gemacht.

Merseburg, 17.04.2018

Tony Stiller