

[ZURÜCK](#)

Folienfolge zum Vortrag

Dampfdruckbestimmung von Flüssigkristallen mittels isothermer Thermogravimetrie

MERCK

Dr. S. Neuenfeld, 1999

1

[zurück](#)

Dampfdruckbestimmung - Anwendung in der Industrie

- Charakterisierung von festen und flüssigen Phasen (z.B. Pharma, Lebensmittel, Kosmetik, Pflanzenschutz)
 - Einstellen von Produkteigenschaften
 - Auslegung von Verfahren
 - Analytik
- Anwendung mit Standard-Thermogravimetrie-Apparatur
(ohne Umbauten, ohne spezielle Meßzellen)
keine sehr langen Meßzeiten
(Routinebetrieb im Labor)

Dampfdruckbestimmung - Thermogravimetrie als Methode

MERCK

Dr. S. Neuenfeld, 1999

2

[zurück](#)

Thermogravimetrie zur Dampfdruckbestimmung

$$\text{Dampfdruck} \quad p(T) \propto \frac{dm}{dt}(T) \quad \begin{array}{l} \text{Massenverlustrate} \\ \text{Verdampfungsrate} \end{array}$$

Wiedemann (1972)	Kombination Knudsen-Zelle, reduzierter Druck
Gückel et al. (1982,1995)	Probesubstanz auf beschichtete Glasplatte
Goodrum et al. (1996)	dynamisch, Pinhole-Pfännchen, Druckvariation
Elder (1997)	isotherm, Pinhole-Pfännchen, Temperaturvariation
Dollimore et al. (1997)	isotherm (T-Variation), Heizratenvariation ($E_A = \Delta_{\nu}H$), Spülgasstromvariation
Price et al. (1998,1999)	dynamisch 1 K/min

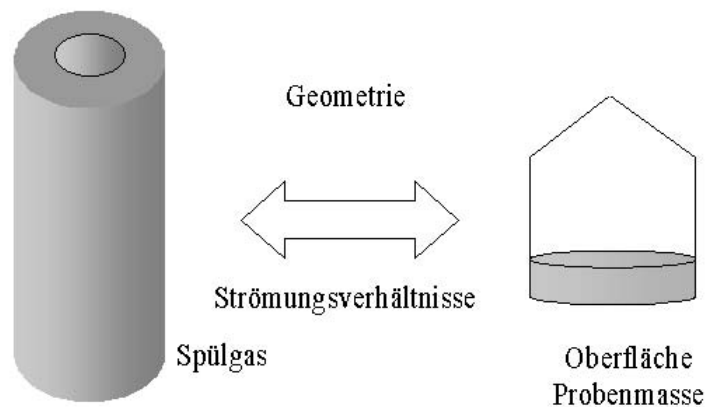
MERCK

Dr. S. Neuenfeld, 1999

3

[zurück](#)

Thermogravimetrie zur Dampfdruckbestimmung - Einflußparameter -



MERCK

Dr. S. Neuenfeld, 1999

4

[zurück](#)

Thermogravimetrie zur Dampfdruckbestimmung - Kalibrierung -

- ⊗ Ermittlung der Gerätefunktion mit Substanzen mit bekannter Dampfdruckfunktion

$$\log p(T) = A \cdot \log \frac{dm}{Adt}(T) + B$$

- ⊗ Kalibriersubstanzen
Benzoessäure, Salicylsäure, Vanillin, Naphthalin, Nonanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Dibutylphthalat, Coffein
- ⊗ Probenpräparation
Kristallisation aus Schmelze oder Lösung, ausreichende Masse

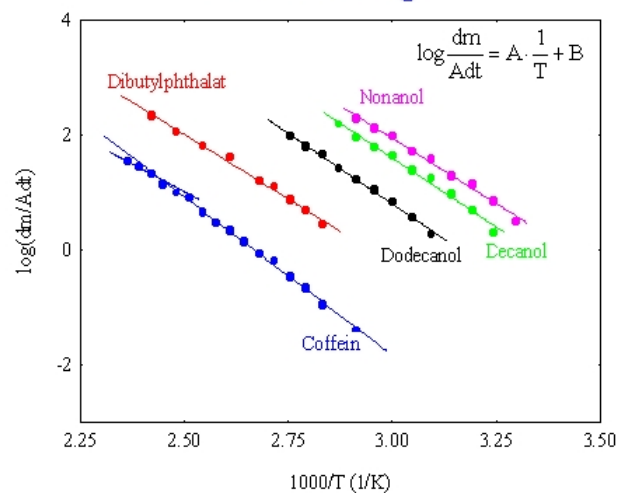
MERCK

Dr. S. Neuenfeld, 1999

5

[zurück](#)

Thermogravimetrie zur Dampfdruckbestimmung - Kalibrierung -



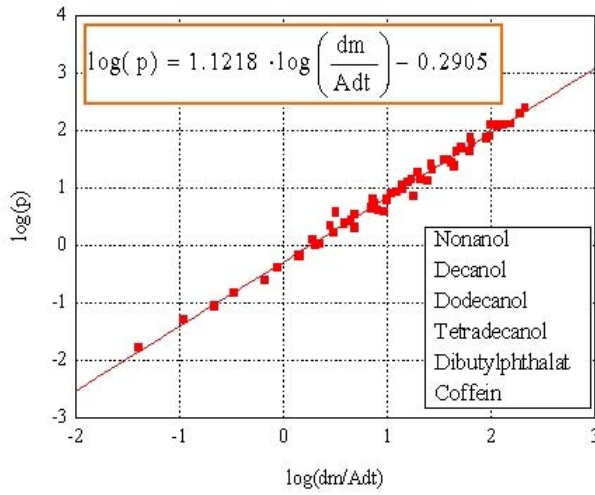
MERCK

Dr. S. Neuenfeld, 1999

6

[zurück](#)

Kalibrierfunktion



N = 52
 r = 0.9943
 r² = 0.9887
 σ_A = 0.0170
 σ_B = 0.0225
 A = 0.7854 cm²
 Meßbereich dm/dt
 min 0.03 µg/min/cm²
 max 200 µg/min/cm²
 Meßbereich p
 min 1 · 10² Pa
 max 300 Pa

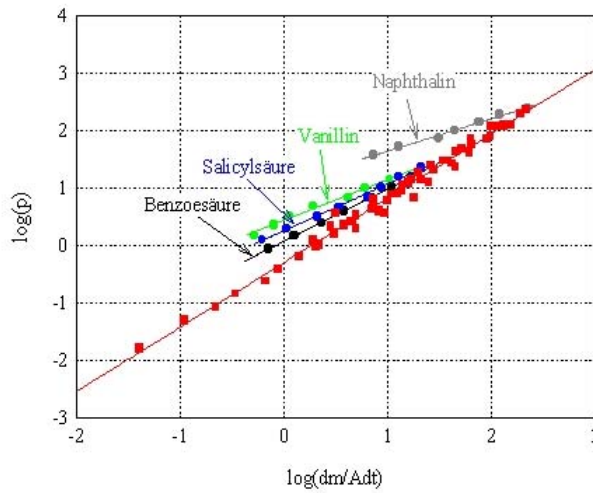
MERCK

Dr. S. Neuenfeld, 1999

7

[zurück](#)

Kalibrierfunktion



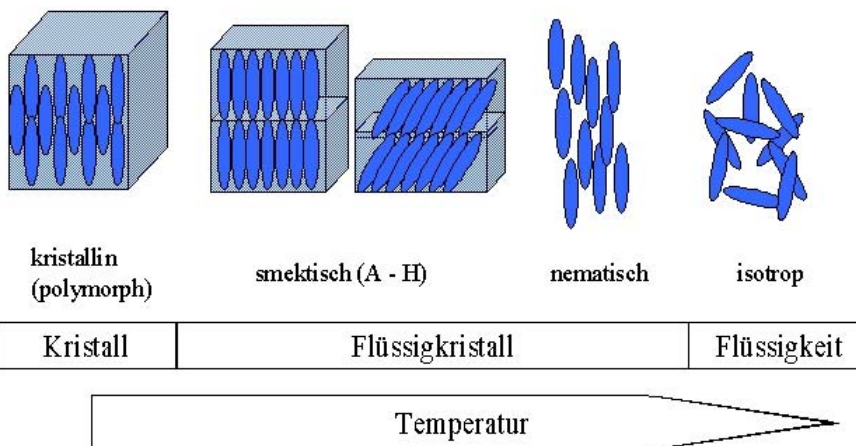
MERCK

Dr. S. Neuenfeld, 1999

8

[zurück](#)

Flüssigkristalle



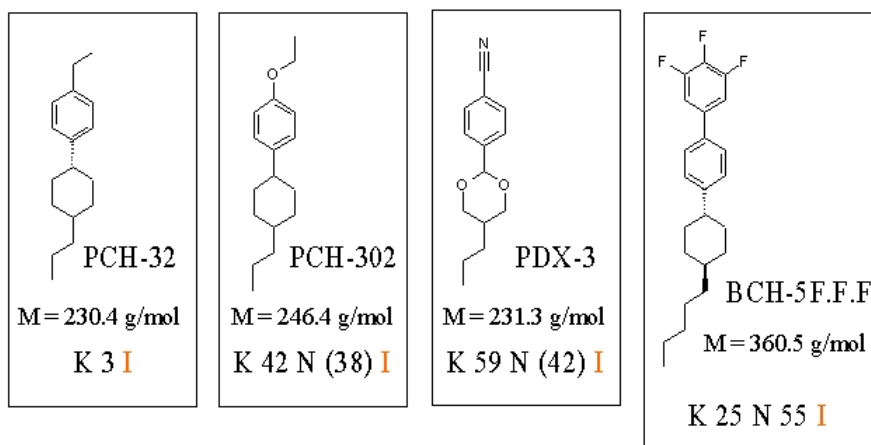
MERCK

Dr. S. Neuenfeld, 1999

9

[zurück](#)

Flüssigkristalle - Beispiele



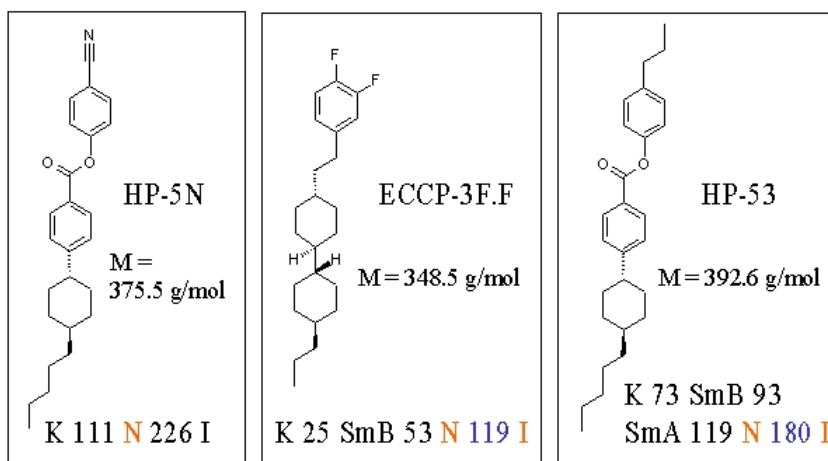
MERCK

Dr. S. Neuenfeld, 1999

10

[zurück](#)

Flüssigkristalle - Beispiele



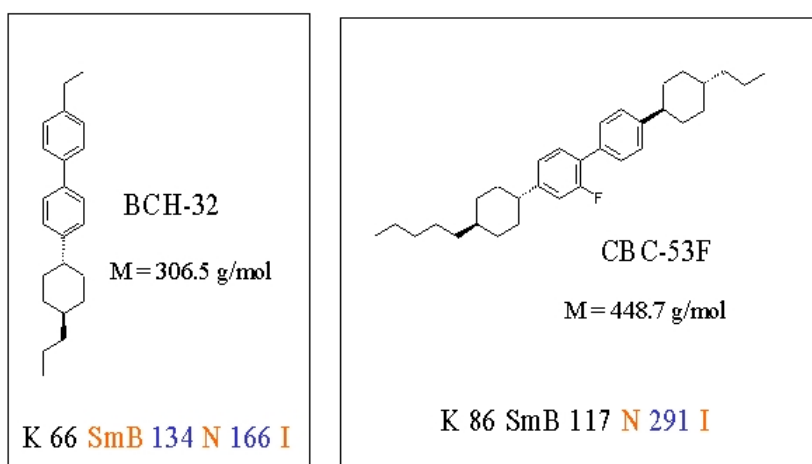
MERCK

Dr. S. Neuenfeld, 1999

11

[zurück](#)

Flüssigkristalle - Beispiele



MERCK

Dr. S. Neuenfeld, 1999

12

[zurück](#)

Dampfdruckbestimmungen

		Vergleichswert (Knudsenzelle)	TG extrapoliert	TG extrapoliert ΔH -korrigiert	Meßbereich	$\Delta_{fus}H$ (kJ/mol)
PCH-32	p(20°C) [mbar]	$6.5 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$		isotrop	82.8
	p(100°C) [mbar]	0.25	0.49			
PCH-302	p(20°C) [mbar]	$2 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	isotrop	101.4
	p(100°C) [mbar]	0.08	0.19			
PDX-3	p(20°C) [mbar]	$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	isotrop	97.8
	p(100°C) [mbar]	0.03	0.05			
BCH-5F.F.F	p(20°C) [mbar]	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$	isotrop	109.7
	p(100°C) [mbar]	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$			
HP-5N	p(20°C) [mbar]	$4 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$	$1.2 \cdot 10^{11}$	nematisch	132.7*
	p(100°C) [mbar]	$3 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$		

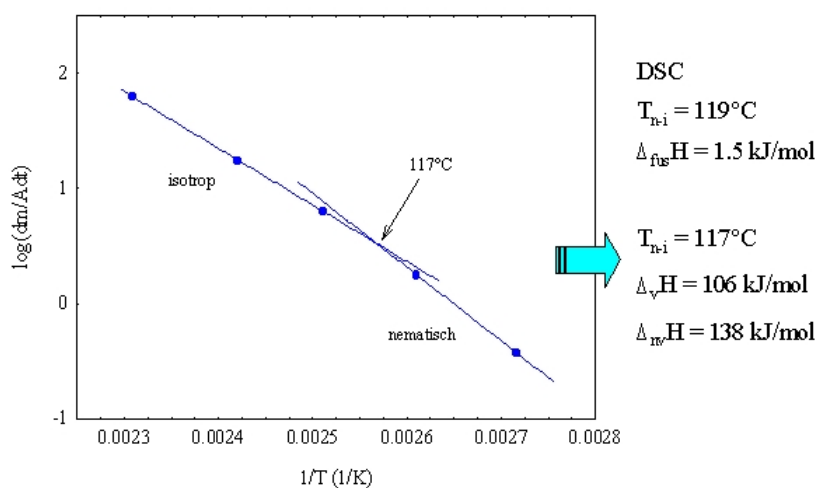
MERCK

Dr. S. Neuenfeld, 1999

13

[zurück](#)

Beispiel - ECCP-3F.F



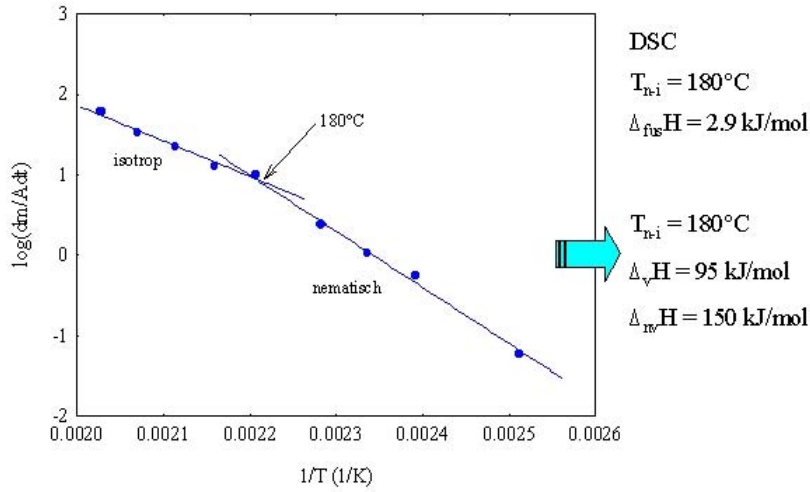
MERCK

Dr. S. Neuenfeld, 1999

14

[zurück](#)

Beispiel - HP-53



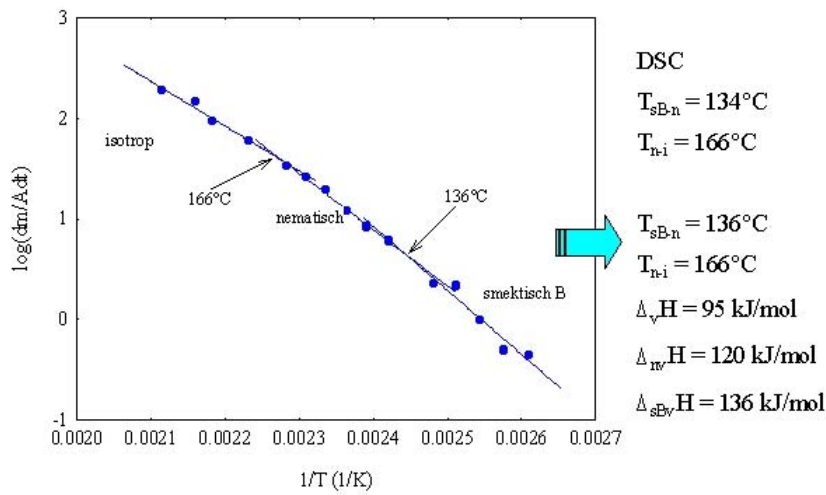
MERCK

Dr. S. Neuenfeld, 1999

15

[zurück](#)

Beispiel - BCH-32



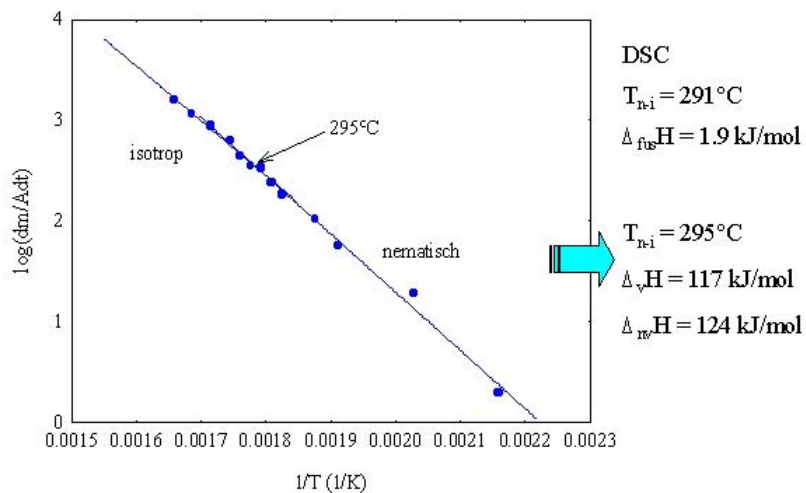
MERCK

Dr. S. Neuenfeld, 1999

16

[zurück](#)

Beispiel - CBC-53F



MERCK

Dr. S. Neuenfeld, 1999

17

[zurück](#)

Zusammenfassung

- ⊗ Dampfdruckbestimmung mittels Thermogravimetrie in offenen Pfännchen ist nur eingeschränkt möglich
- ⊗ Ermittlung der Gerätefunktion mit Substanzen mit bekannter Dampfdruckfunktion erfordert vergleichbare aktive Oberfläche der Proben
- ⊗ Kalibrierfunktion mit Flüssigkeiten günstig (Feststoffe: Kristalloberfläche, Polymorphie)
- ⊗ Vergleich zu Ergebnissen mittels Knudsen-Zelle ergibt gute Übereinstimmung
- ⊗ Phasenumwandlungstemperaturen werden sehr gut wiedergefunden, Phasenumwandlungsenthalpien sind zu hoch

MERCK

Dr. S. Neuenfeld, 1999

18

[zurück](#)