

DSC-TEMPERATURKALIBRIERUNG IM HEIZ- UND KÜHLMODUS MITTELS FLÜSSIGKRISTALLEN

NEUENFELD, S.

Merck KGaA, Zentrale Verfahrensentwicklung, Darmstadt

Es ist heute unumstritten, dass es für korrekte DSC-Messungen einer entsprechenden Kalibrierung der Messzellen bedarf. Für die Temperaturkalibrierung werden häufig hochreine Metalle wie Indium, Gallium und Zinn, aber auch einige organische Substanzen wie z.B. Adamantan, Naphthalin oder Benzoessäure verwendet. Diese Materialien eignen sich allerdings nur für Messungen im Aufheizmodus, da die Phasenübergänge (meist Schmelzprozesse als Phasenübergänge erster Ordnung) bei Abkühlmessungen eine erheblich störende Unterkühlung aufweisen können. Für Kalibrierungen im Abkühlmodus bzw. für die Überprüfung der Linearität der Temperaturabweichung mit negativen und positiven Heizraten (Symmetrie) von Messzellen werden oft Flüssigkristalle benutzt. Hier werden besonders die Verbindungen HP-53, M24 (8OCB) und BCH-52 empfohlen ¹⁾.

Die Auswertung flüssigkristalliner Übergänge im Sinne einer Temperaturkalibrierung unterscheidet sich von den klassischen Schmelzvorgängen als typische Phasenübergänge erster Ordnung. Eine Analyse anhand der Peakonset-Temperatur ist auf flüssigkristalline Phasenumwandlungen nicht immer übertragbar. Diese Phasenübergänge zeigen oft vor und nach dem Phasenübergang Fluktuationseffekte (c_p -Anomalien) bzw. verhalten sich vollständig oder teilweise wie Phasenübergänge höherer Ordnung, was sich in entsprechenden Peakformen widerspiegelt. Dieses Verhalten lässt keine sinnvolle Auswertung anhand der Onset-Temperaturen zu, so dass die Peakmaximum-Temperaturen zur Auswertung herangezogen werden müssen. Die flüssigkristallinen Übergänge von HP-53, M24 und BCH-52 wurden im Blick auf ihre Eignung für Symmetrieüberprüfungen und Abkühlkalibrierungen überprüft:

HP-53	K 73 SmB 93.6 SmA 120.3 N 181.2 I
M24	K 54.3 (45, 52) SmA 66.8 N 80.1 I
BCH-52	K 39 SmB 146.9 N 164.7 I

Bei den Auswertungen der Peakmaxima erwies sich die Anwendung der Gleichung nach Illers ²⁾, die ursprünglich für Polymerschmelzen entwickelt wurde, als hilfreich ³⁾.

$$T = T_0 + \sqrt{2R_t \cdot \Delta_f H \cdot \beta} + \tau_{lag} \cdot \beta$$

Die Phasenübergänge smektischA zu nematisch bei M24, smektischA zu nematisch bei HP-53 und nematisch zu isotrop bei BCH-53 erwiesen sich für eine Temperaturkalibrierung von DSC-Messzellen im Heiz- und Kühlmodus am besten geeignet, da diese Phasenübergänge praktisch keine Unterkühlung zeigen.

¹⁾ Sarge, S.M.; Höhne, G.W.H.; Cammenga, H.K.; Eysel, W.; Gmelin, E.: *Thermochim. Acta* 361 (2000) 1 – 20.

²⁾ Illers, K.-H.: *Eur. Polym. J.* 10 (1974) 911 – 916.

³⁾ Neuenfeld, S.; Schick, C.: *Thermochim. Acta* 446 (2006) 55 – 65.