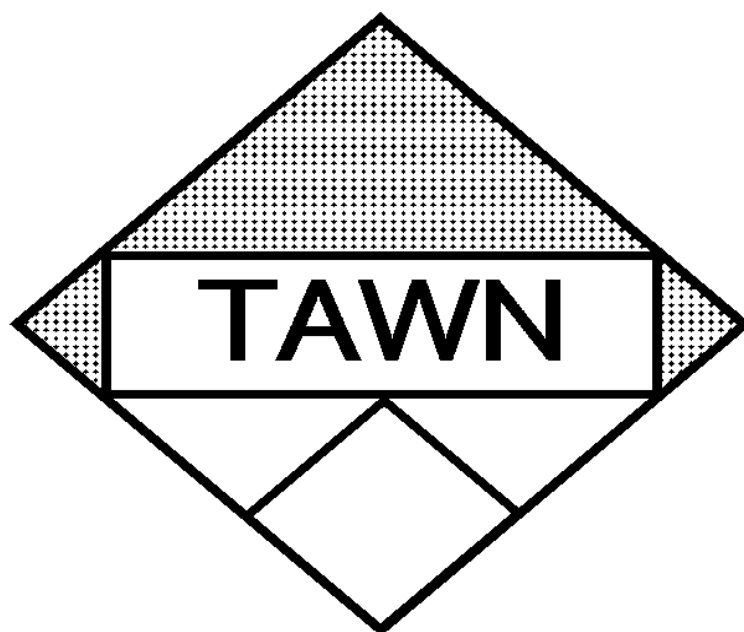
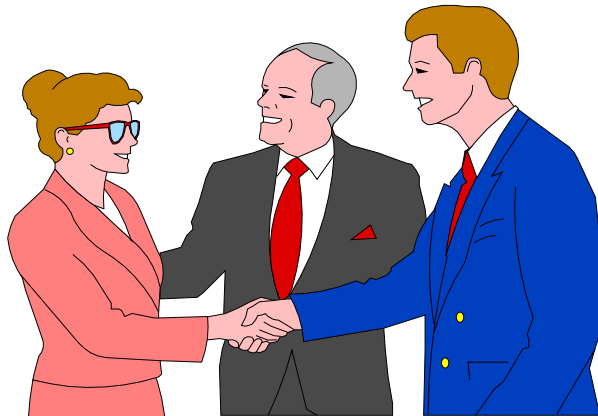


Thermische Analyse Bulletin

Het officiële orgaan van de Thermische Analyse Werkgroep Nederland Dec. 2005



**Conferentie data, Seminars, TA cursus PaON,
wetenschappelijke bijdrages, jaarprogramma's,
etc.**



**Kijk snel op bladzijde 9 en volgende pagina's voor informatie en
aanmelden TA cursus 2006 PaON
op 15,16 en 17 maart 2006**

COLOFON

Het Thermische Analyse Bulletin is het officiële orgaan van de Thermische Analyse Werkgroep Nederland (TAWN). Het bulletin wordt gratis aan de leden gestuurd.

In het bulletin worden opgenomen:

- nieuws van het bestuur van de werkgroep;
- gegevens over congressen, symposia en cursussen;
- internationaal nieuws;
- boekbesprekingen;
- gegevens over nieuwe apparatuur en de toepassing ervan.

Redactie:

Hr. M.F.J. Pijpers

Burg. Savelberglaan 54

6461 GR Kerkrade

E-mail: thijs.pijpers@tiscali.nl

De TAWN stelt zich niet verantwoordelijk voor enige onjuistheden of fouten en de gevolgen daaruit voortvloeiende. Tevens is zij noch de redactie verantwoordelijk voor de inhoud van ingezonden stukken.

REDACTIONEEL

Het laatste kwartaal was in alle opzichten zeer voor de TAWN zeer geslaagd. Allereerst de gezamenlijke meerdaagse conferentie in oktober met de Duitse zusterorganisatie GEFTA. De organisatie was vlekkeloos, iedereen hield zich aan de spreektijd en de sfeer was gemoedelijk. Ook het weer tijdens de wandeling en de boottocht speelde mee. Er zal nog een uitgebreider verslag volgen in een komend bulletin.

De DSC-cursus met nadruk op praktisch handelen was tot de laatste plaats toe bezet. Een woord van dank aan de firma Mettler, Netzsch (Technex), PerkinElmer, Thass en de Universiteit van Utrecht. Zonder hun inzet en apparatuur was deze cursus niet mogelijk. Voor de cursisten weer een *unieke* gelegenheid om van alle gerenommeerde fabrikanten apparatuur en software te leren kennen en te vergelijken. Dit is op geen enkele andere cursus mogelijk. Zo kan een verantwoorde keuze ook bij aanschaf van nieuwe apparatuur gemaakt worden. Ook hiervan zal nog een uitgebreider verslag volgen.

Bestuur TAWN

Dr. P.J. van Ekeren, voorzitter

Ing W.P.C. de Klerk, secretaris

**Ir. A.J. Witteveen,
penningmeester**

**Dr. Ir. G. Hakvoort,
internationale
contacten**

Dr. G.R.J. van den Mooter

**M.F.J. Pijpers, redacteur
bulletin**

Ledenadministratie

**Dr. P.J. van Ekeren, UvU
Chemische Thermodynamica
Groep
Padualaan 8
3584 CH Utrecht
Tel.: 030 2533509
Fax: 030 2533997
E-mail: ekeren@chem.uu.nl**

Bank
**Postbank, rek.nr. 1768689,
t.n.v.
Penningmeester TAWN,
Arnhem.**

**België:
Postrek. nr. 000-1626638-45
t.n.v.
Penningmeester TAWN,
Arnhem, Nederland.**

Inhoudsopgave

- 1. Informatie en aanmeldingsformulieren
TAWN.**
- 2. Congressen**
- 3. Cursus Informatie PaON
+ advertentie PaON**
- 4. Vacature TA Scientist**
- 5. Bijdrage firma's (seminars, cursussen,
applicaties, persberichten, etc)
TA instruments
PerkinElmer
Mettler + advertentie
Netzsch**
- 6. Websites**



THERMISCHE ANALYSE WERKGROEP NEDERLAND

Sinds 1965 bestaat er in Nederland een werkgroep (vanaf 1990 een officiële vereniging) genaamd Thermische Analyse Werkgroep Nederland, afgekort TAWN. Deze werkgroep heeft thans bijna 300 leden, die zich vanuit zeer verschillende onderzoeksgebieden bedienen van thermische analyse (DTA, DSC, TG, TMA, DMA, etc.) en calorimetrische technieken. De TAWN is lid van de internationale organisatie op het gebied van thermische analyse en calorimetrie, de ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry).

Doel van de TAWN

Het doel van de werkgroep is het bevorderen en verspreiden van kennis en kunde op het gebied van thermische analyse en calorimetrie. Om dit doel te bereiken worden er activiteiten georganiseerd, waar de leden onderling informatie kunnen uitwisselen met betrekking tot de mogelijkheden van thermische analyse en calorimetrie bij fundamenteel en toegepast onderzoek alsmede bij kwaliteitscontrole van producten.

Activiteiten

Jaarlijks wordt een thermische analysedag (TAD) georganiseerd. Daarnaast zijn er thema(mid)dagen over speciale onderwerpen. Tijdens deze bijeenkomsten houden leden of uitgenodigde sprekers voordrachten over hun werk. De toegang is voor leden gratis. Deze bijeenkomsten bieden uitstekende mogelijkheden om contacten op te bouwen met andere onderzoekers in hetzelfde vakgebied.

Daarnaast werkt de TAWN intensief mee aan cursussen op het gebied van de thermische analyse en calorimetrie.

Een aantal maal per jaar geeft de werkgroep een blad uit, het Thermische Analyse Bulletin. Dit blad wordt gratis naar de leden gestuurd.

LIDMAATSCHAP

Het lidmaatschap van de TAWN is slechts mogelijk voor natuurlijke personen; de contributie bedraagt

€ 10,- per jaar. Opgave is mogelijk door de ingevulde aanmeldingsstrook te zenden naar de secretaris van de vereniging.

Sponsoring

Voor bedrijven en instellingen bestaat de mogelijkheid de werkgroep te sponsoren. Ook kunnen advertenties worden geplaatst in het TA-bulletin. Informatie hierover is verkrijgbaar bij de secretaris van de werkgroep of de redacteur van het TA-bulletin.

Aanmelding als lid van de TAWN

Ondergetekende geeft zich op als lid van de TAWN.

Naam: _____ Hr./Mw. Titel(s): _____ Voorletters: _____

Bedrijf/Instelling: _____

Afdeling: _____

Adres: _____

Postcode en Plaats: _____

Telefoon: _____ Fax: _____ E-mail: _____

Handtekening: _____

Deze strook sturen naar de secretaris van de TAWN:

Ing. W.P. C. de Klerk

TNO-Defence, Safety and Security, location Rijswijk

BU3 - Protection, Munitions and Weapons

Department Energetic Materials

(Lifetime studies & Microcalorimetry)

P.O. box 45

2280 AA Rijswijk

The Netherlands

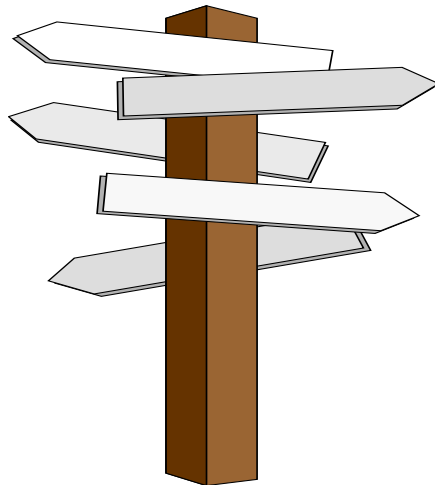
tel. : + 31 15 284 3580

fax : + 31 15 284 3958

e-mail : klerk@pml.tno.nl



CONGRESSEN, SYMPOSIA, CURSUSSEN, SEMINARS



PITTCON 2006

12 - 17 March 2006, Orlando, FL, USA Pittcon is the largest educational Conference on Laboratory Science and the premier meeting place for scientists and vendors of instrumentation and laboratory supplies worldwide.

2nd International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics

9 - 13 April 2006, Estância de São Pedro, SP, Brazil This conference will provide a forum for discussions on the most recent advances related to the various applications of calorimetry, with a particular emphasis on Chemical Thermodynamics.

Event	9th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry - ESTAC 9
Date	27-31 August 2006
Venue	Krakow, POLAND
Contact	Dr. Barbara Malecka AGH University of Science and Technology 30 Mickiewicz Av., PL 3509 Krakow POLAND
	TEL.: +48 12 617 4512 FAX: +48 12 617 2493
	e-mail: bmalecka@agh.edu.pl
	Website: www.estac9.krakow.pl

PhandTA 9, the 9th International Conference on Pharmacy and Applied Physical Chemistry, presented by the European Society for Applied Physical Chemistry, will be held from September 10 - 13, 2006 at the Heinrich Heine University Duesseldorf, Germany.

The PhandTA conferences are designed for academic and industrial scientists in areas as drug discovery, formulation, product development, and analytical testing. The subjects covered are in the interacting fields of Applied Physical Chemistry with Pharmacy and overlap with phenomena typical also for agrochemical and food products.

The scientific program includes lectures, poster sessions, workshops and an exhibition of analytical instruments and scientific services.

The program consists of the following sections:

- Drug substances**
- Excipients and polymers**
- Drug products**
- Site-specific drug delivery**
- Methods of physical chemistry and instrumentation**

The official conference language is English.

You are cordially invited to attend. All detailed information including registration procedure are available at

<http://www.eurostar-science.org/conferences/phandta9.htm>



Thermische Analyse

3-daagse cursus; 15, 16 en 17 maart 2006; Eindhoven

Het gebruik van thermische analysetechnieken (zoals TGA, DTA, DSC, micro-calorimetrie, hoge snelheids calorimetrie, rheometrie, DMA en TMA) is de laatste jaren enorm toegenomen en heeft toepassing gevonden in een breed spectrum van materialen zoals polymeren, farmaceutische producten, rubbers, metalen, mineralen, composieten en allerlei high-tech materialen. Deze thermische analysetechnieken zijn onmisbaar geworden zowel bij de karakterisering als bij de studie van de eigenschappen van materialen. Daarenboven zijn zij, in tegenstelling tot vele andere technieken, bij uitstek geschikt voor bestudering van eigenschappen tijdens realistische tijd-temperatuur programma's zoals die bij de verwerking en bij het gebruik van producten optreden. Belangrijke bijkomende mogelijkheden voor materiaal-identificatie en voor de bepaling van reactiemechanismen worden verkregen door deze technieken te koppelen aan andere analysetechnieken zoals FTIR en MS waardoor men niet alleen de correlatie verkrijgt van temperatuur-tijd met de vrijgekomen hoeveelheid gas of met de hoeveelheid warmte maar ook met de aard van de vrijgekomen producten.

Cursusleiding en docenten

Prof. Jules Mullens, Laboratorium Anorganische en Fysische Scheikunde, Universiteit Hasselt (ex Limburgs Universitair Centrum), Diepenbeek (cursusleiding).

Dr. Paul van Ekeren, Chemische Thermodynamica Groep, Universiteit Utrecht.

Prof. Jan Van Humbeeck, Metaalkunde en Toegepaste Materiaalkunde, KU-Leuven.

Ing. Wim de Klerk, TNO-PML, Researchgroup Pyrotechnics & Energetic Materials, Rijswijk.

Prof. Vincent Mathot, Faculteit Wetenschappen, KU-Leuven; DPI-TU Eindhoven; DSM Research, Geleen.

Prof. Bruno Van Mele, Laboratorium Fysische Scheikunde en Polymeren, VU-Brussel.

Prof. Guy Van den Mooter, Formulatie en Procesontwikkeling Janssen Pharmaceutica, Beerse; Faculteit Farmaceutische Wetenschappen KU-Leuven.

Cursusprogramma

- **Inleidende begrippen thermodynamica en relatie thermodynamica - thermische analyse**
- **Thermische toestanden van polymeren (m.i.v. DSC en hoge snelheids calorimetrie)**
- **Uitzettingscoëfficiënt van materialen (TMA)**
- **Visco elastisch gedrag van materialen**
- **Glasovergang van polymeren + Rheometrie**
- **Inwendige wrijving of demping in materialen (DMA)**
- **(MT)DSC toegepast op reagerende polymeersystemen**
- **Micro-thermische analyse**
- **Isotherme microcalorimetrie**
- **Thermische analyse van anorganische stoffen**
- **TGA on-line en off-line gekoppeld aan o.m. FTIR en MS**
- **Toepassingen van Thermische Analyse in de Pharmaceutische Industrie.**

Bestemd voor

Deze cursus is bestemd voor

TA-gebruikers en toekomstige TA-gebruikers, werkzaam in de research, analyse, in het onderwijs, kortom allen die hun kennis omtrent TA-technieken en hun concrete toepassingen willen verruimen en updaten.

Resultaat

Na de cursus bent u bekend met de state-of-the-art van de voornaamste thermische analysetechnieken. U heeft, aan de hand van vele concrete voorbeelden, begrepen welke bijdrage thermische analyse kan leveren aan de karakterisering van allerlei soorten materialen en aan de studie van hun gedrag. Daarbij liggen accenten op het optimaal benutten van de mogelijkheden van dit soort apparatuur, op de interpretatie van meetgegevens, op het vinden van concrete toepassingen en op de koppeling met andere technieken.

Data, plaats en prijs

Data: 15, 16 en 17 maart 2006.

Dagindeling:

dag 1: 9.30-21.00 uur (na het (facultatieve) diner);

dag 2: 9.00-21.00 uur (na het (facultatieve) diner);

dag 3: 9.00-16.30 uur.

Plaats: Eindhoven.

Prijs: Euro 1.560,- incl. lunches en diners (excl. BTW)

Inschrijfformulier:

Thermische Analyse

15-17 maart 2006

Ik schrijf mij in voor deze PaON-cursus:

Persoonlijke gegevens deelnemer.....
Naam en voorl.
RoepnaamM/V.....
Geboortedatum.....
Functie.....
Bedrijfsgegevens deelnemer.....
Bedrijfsnaam.....
Afdeling.....
Postadres.....
Postcode en plaats.....
Telefoon deelnemer
E-mail deelnemer.....
Gegevens m.b.t. de factuur.....
Bedrijfsnaam.....
Afdeling.....
Contactpersoon.....
Factuuradres
Postcode en plaats.....
Opdrachtnr. factuur.....

Ondertekening.....
Handtekening.....
Datum.....

brochure nr:



Thermische Analyse

3-daagse cursus; 15, 16 en 17 maart 2006; Eindhoven

Het gebruik van thermische analysetechnieken (zoals TGA, DTA, DSC, micro-calorimetrie, hoge snelheids calorimetrie, rheometrie, DMA en TMA) is de laatste jaren enorm toegenomen en heeft toepassing gevonden in een breed spectrum van materialen zoals polymeren, farmaceutische producten, rubbers, metalen, mineralen, composieten en allerlei high-tech materialen. Deze thermische analysetechnieken zijn onmisbaar geworden zowel bij de karakterisering als bij de studie van de eigenschappen van materialen. Daarenboven zijn zij, in tegenstelling tot vele andere technieken, bij uitstek geschikt voor bestudering van eigenschappen tijdens realistische tijd-temperatuur programma's zoals die bij de verwerking en bij het gebruik van producten optreden. Belangrijke bijkomende mogelijkheden voor materiaal-identificatie en voor de bepaling van reactiemechanismen worden verkregen door deze technieken te koppelen aan andere analysetechnieken zoals FTIR en MS waardoor men niet alleen de correlatie verkrijgt van temperatuur-tijd met de vrijgekomen hoeveelheid gas of met de hoeveelheid warmte maar ook met de aard van de vrijgekomen producten.

Cursusleiding en docenten

Prof. Jules Mullens, Laboratorium Anorganische en Fysische Scheikunde, Universiteit Hasselt (ex Limburgs Universitair Centrum), Diepenbeek (cursusleiding).

Dr. Paul van Ekeren, Chemische Thermodynamica Groep, Universiteit Utrecht.

Prof. Jan Van Humbeek, Metaalkunde en Toegepaste Materiaalkunde, KU-Leuven.

Ing. Wim de Klerk, TNO-PML, Researchgroup Pyrotechnics & Energetic Materials, Rijswijk.

Prof. Vincent Mathot, Faculteit Wetenschappen, KU-Leuven; DPI-TUEindhoven; DSM Research, Geleen.

Prof. Bruno Van Mele, Laboratorium Fysische Scheikunde en Polymeren, VU-Brussel.

Prof. Guy Van den Mooter, Formulatie en Procesontwikkeling Janssen Pharmaceutica, Beerse; Faculteit Farmaceutische Wetenschappen KU-Leuven.

Cursusprogramma

Voor het cursusprogramma kunt u kijken op www.paon.nl; klik in de linkerbalk op laboratoriumtechnieken en klik daarna op de cursustitel. Hier kunt u zich ook inschrijven. Wilt u de cursusfolder ontvangen? Vul dan het formulier in en fax naar 071 522 6549 of stuur op aan: PaON, Schipholweg 94, 2316 XD Leiden.

Naam en voorl.

RoepnaamMV

Functie

Bedrijfsnaam

Afdeling

Postadres

Postcode en plaats

Telefoon

E-mail

Bestemd voor

Deze cursus is bestemd voor TA-gebruikers en toekomstige TA-gebruikers, werkzaam in de research, analyse, in het onderwijs, kortom allen die hun kennis omtrent TA-technieken en hun concrete toepassingen willen verruimen en updaten.

Resultaat

Na de cursus bent u bekend met de state-of-the-art van de voornaamste thermische analysetechnieken. U heeft, aan de hand van vele concrete voorbeelden, begrepen welke bijdrage thermische analyse kan leveren aan de karakterisering van allerlei soorten materialen en aan de studie van hun gedrag. Daarbij liggen accenten op het optimaal benutten van de mogelijkheden van dit soort apparatuur, op de interpretatie van meetgegevens, op het vinden van concrete toepassingen en op de koppeling met andere technieken.

Data, plaats en prijs

Data: 15, 16 en 17 maart 2006.

Dagindeling: dag 1: 9.30-21.00 uur (na het (facultatieve) diner); dag 2: 9.00-21.00 uur (na het (facultatieve) diner); dag 3: 9.00-16.30 uur.

Plaats: Eindhoven.

Prijs: € 1.560,- incl. lunches en diners (excl. BTW).

Vacature:

1 half-year Post-doctorate position

Place: At SciTe B.V., Geleen, the Netherlands, see www.scite.nl

Period: from January 1st, 2006 till July 1st, 2006



The Challenge

In recent years high-speed calorimeters have been developed: High Performance DSC (HPer DSC: commercial available equipment), by which quantitative measurements are possible at constant cooling and heating rates of as high as 300 to 500 °C/min; and Ultra-Fast Calorimetry (available in a few groups at universities) capable of scanning rates up to 1 000 000 °C/min! Your challenge will be to explore the way such high-speed calorimeters can drastically improve researchers' ability to study the kinetics and metastability of systems in relation to morphology and properties. Thus, you will study thermal behavior of polymers, and specifically crystallization (mimicking realistic conditions, as during fast-cooling processes); subsequent melting; and reorganization phenomena during heating like cold crystallization, recrystallization etc., which obscure the interpretation of melting. Other interesting topics to be explored by you are: study of minute amounts of material as present in micro-thin (multi)layers, coatings; fractions; confined crystallization, etc. Thus, you will explore the use of state-of-the-art high-speed calorimeters, applying these to hot topics in science and technology.

The Ideal

You are an enthusiastic, self-propelling and highly motivated university doctorate, with excellent experimental skills. A broad knowledge of Polymers with respect to Crystallization & Morphology is essential besides hands-on experience with Thermal Analysis & Calorimetry techniques, as shown by publications. Research will be done at different research groups / places; therefore, flexibility with respect to traveling and moving is necessary. Good communication skills in English are necessary.

Only people with a valid working permit for the Netherlands will be considered.

The Reward

We offer a rewarding and challenging job, with lots of opportunities for personal input.

The Procedure

To apply, please send a CV and accompanying letter quoting this vacancy to Prof. Vincent B.F. Mathot via info@scite.nl.

Bijdragen TA-firma's in willekeurige volgorde

(buiten verantwoordelijkheid redactie)



TA Instruments Cursusprogramma 2006

Graag willen we u uitnodigen op de cursussen met betrekking tot thermische analyse en rheologie die TA Instruments organiseert in 2006. Deze trainingen zijn een mix tussen theorie en praktische oefeningen en zijn toegankelijk voor iedereen met interesse voor deze technieken.

Data trainingen 2006:

- *DSC* (geavanceerd, theorie en praktijk) : 14-15 maart 26-27 september
- *DSC* (basis, praktijk) : 2 februari 17 mei 22 juni 22 november
- *MDSC* (geavanceerd, theorie) : 15 februari 4 oktober
- *MDSC* (basis, praktijk) : 27 april 15 november
- *TGA* (basis, theorie en praktijk) : 16 februari 16 november
- *DMA* (basis, theorie en praktijk) : 21 juni
- *Universal Analysis Software*: 20 april 29 november
- *Rheologie* (basis, theorie en praktijk) : 16 maart 28 november

Deze trainingen gaan door in onze applicatie labo's van Etten-Leur of Brussel.

Daarnaast zijn er nog diverse materiaalkarakterisering seminaries gepland. Meer hierover vindt u in een volgend bulletin.

Bovendien kan u 9-10 mei deelnemen aan TA Instruments' *wereldwijde User Meeting en symposium* in Newport (Connecticut).

Voor up-to-date informatie kan u ook altijd terecht op onze website:

www.tainstruments.com

U kan ook Els Verdonck of Katia Van Praet contacteren op het nummer (+31) 076 508 72 70 of via netherlands@tainstruments.com.

Firma PerkinElmer

Analysis of Propellants by HyperDSC and TGA

Authors:

Kevin P. Menard, Senior Product Specialist

PerkinElmer Life and Analytical Sciences

710 Bridgeport Avenue

Shelton, CT 06484

Introduction

Explosives, propellants and gun powders are often classed as highly energetic materials¹ and are a special subset of thermal analysis. Differential Scanning Calorimetry (DSC) is normally used to study these materials². In this note, we investigate the application of HyperDSC™ and Thermogravimetric Analysis (TGA) techniques to slow-burn and fastburn gun powders. The instruments used are the Diamond DSC in its HyperDSC mode and Pyris™ 1 TGA, shown in Figure 1.



Figure 1. The Diamond DSC (left) and Pyris 1 TGA (right) represent the state of the art in modern thermal analysis.

HyperDSC is a technique that involves heating and cooling samples at rates from 150 to 500 °C/min. Several papers have already addressed its applications^{3,4}. This work looks at its application to propellants as well as more traditional techniques.

Standard DSC

When gun powders or other energetic materials are run in the DSC, small sample weights (1-2 milligrams) are normally run at 10-20 °C/min. Figure 2 shows the results of such a run. It is important to keep sample size small and consistent in order to get reproducible results. On the below, for 5 runs, the temperature range was ± 4 °C. Enthalpy varied about 5% on repeated runs.

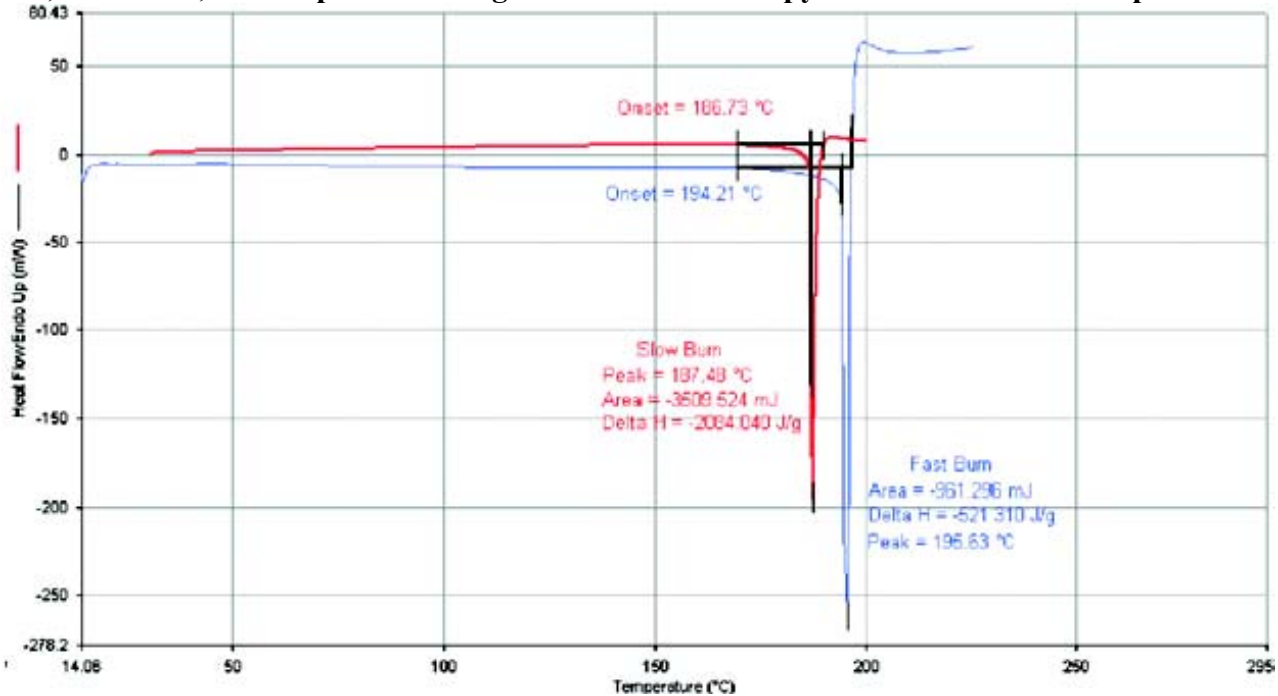


Figure 2. Slow-burn (red) and fast-burn (blue) gun powders run at 20 °C/min, N2 purge and LN2 cooling analyzed using a conventional DSC method.

HyperDSC

Using the HyperDSC approach gave similar results but at much faster turnaround times. Figure 3 shows the results for the analysis of the same materials using a HyperDSC method and scanning rate of 200 °C/minute. The instrument gave values for indium on recalibration at that rate which were within 1% of those seen at 20 °C/minute. Sample sizes were reduced to approximately a half a milligram and nitrogen was used as the purge gas. Samples showed similar behavior with variation for three samples being about ± 3.5 degrees and peak temperature was slightly shifted to higher temperatures. Variation in the peak temperature was similar to that seen in standard DSC while enthalpy showed about 8% variation. HyperDSC appears a viable option to increase the turnaround time for analysis of propellants with little loss in data quality.

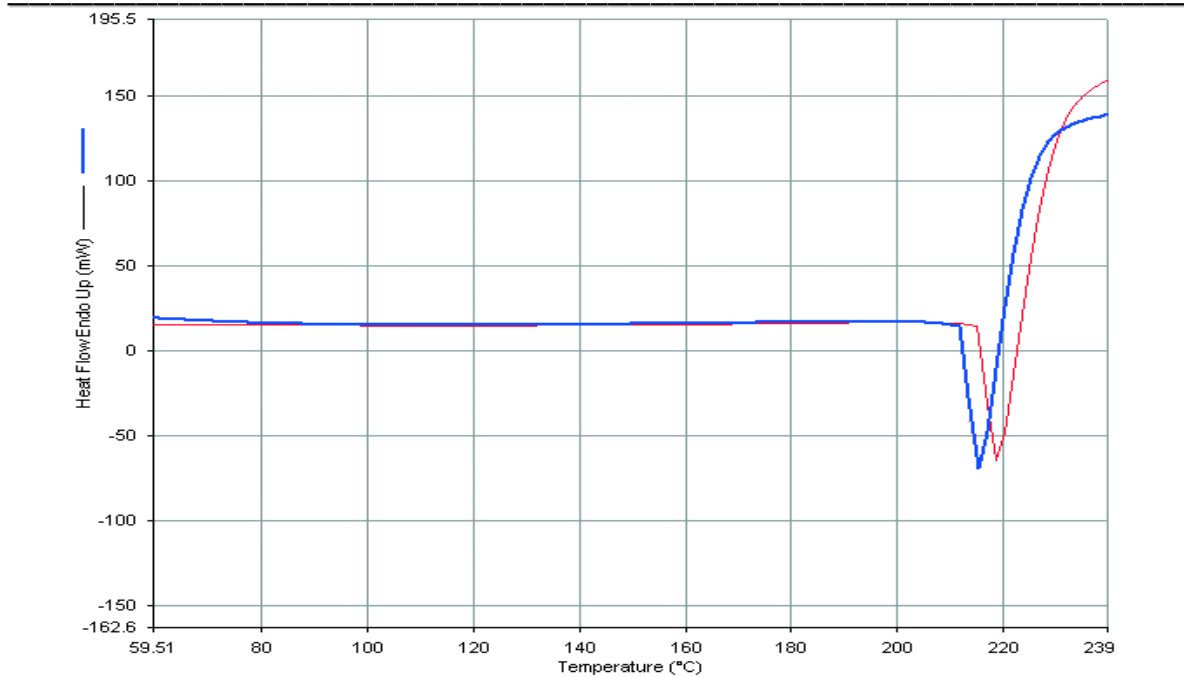


Figure 3. HyperDSC, run at 200 °C/minute, on slow-burn (red) and fast-burn (blue) powders.

TGA

The high sensitivity of the Pyris 1 TGA and its ability to also heat quickly gave interesting results when running the two powders. Heating at 50 °C/minute gave the curves shown in Figure 4. The slow-burn powder shows more weight loss below 200 °C and both materials exhibit an abrupt weight loss at 209 C. Both materials left a residue in the pans that did not burn off at elevated temperatures (1000 °C).

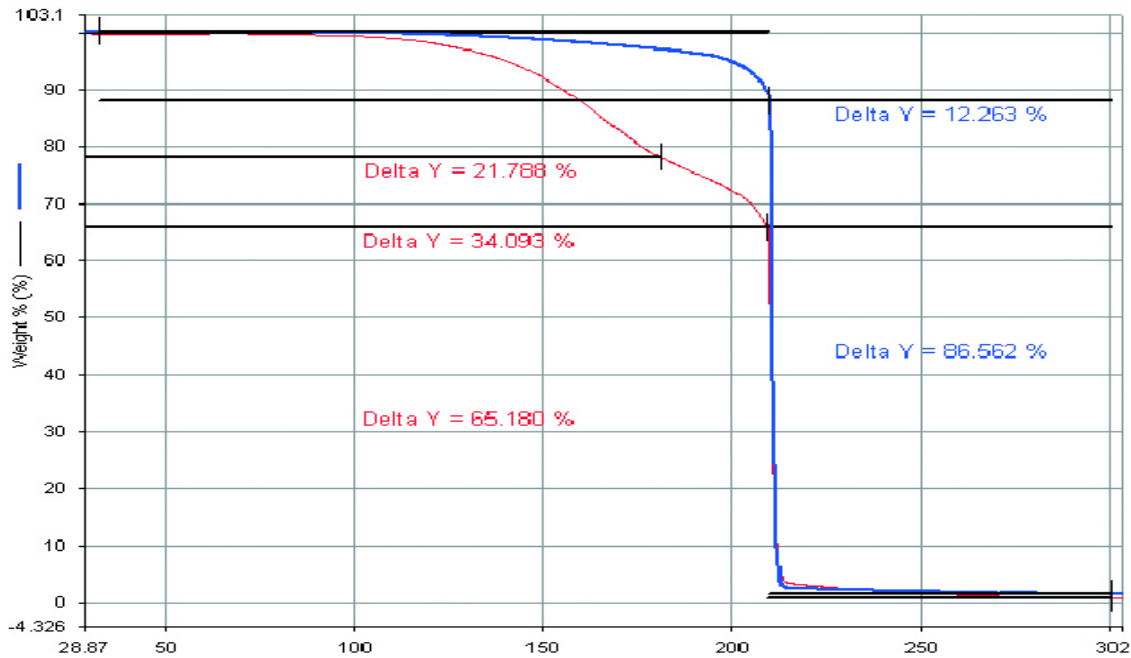


Figure 4. TGA on slow-burn (blue) and fast-burn (red) powders.

Conclusion

For quicker and improved analysis of propellants and other materials, HyperDSC allows dramatic improvement in turn-around time and the Pyris 1 TGA provides a more complete characterization.

Acknowledgements

Thanks to A. Brehms and S. Camp of the North Texas Shooters Association, who donated the samples of commercial gun powders.

References

1. R. Rogers and J. Rogers, *Explosives Science*, Los Alamos National Laboratories, Los Alamos, NM, 2000.
2. J. L. C. Van Geel, *Ind. And Eng. Chem.* 58, 24 (1966). R. N. Rogers and L. C. Smith, *Thermochimica Acta* 1, 1 (1970). This shows some of the problems with programmed temperature kinetics methods. R. N. Rogers, *Analytical Chemistry* 44, 1336 (1972). Discusses isothermal rate constants. R. N. Rogers, "Differential Scanning Calorimetric Determination of Kinetics Constants of Systems that Melt with Decomposition," *Thermochimica Acta* 3, 437 (1972). R. N. Rogers and G. W. Daub, "Scanning Calorimetric Determination of Vapor-Phase Kinetics Data," *Analytical Chemistry* 45, 596 (1973). R. N. Rogers and G. W. Daub, "Determination of Condensed-Phase Kinetics Constants," *Thermochimica Acta* 9, 855 (1974). A. A. Duswalt, "The Practice of Obtaining Kinetic Data by Differential Scanning Calorimetry," *Thermochimica Acta* 8, 57 (1974). R. Bruce Cassel, "ASTM Method of Testing for Determining the Arrhenius Kinetic Constants for the Screening of Potentially Hazardous Materials," *Perkin-Elmer Thermal Analysis Application Study 28 [Pittsburgh Conference Paper No. 688, 1979]*.
3. T. Pijpers, V. Mathot, B. Goderis, and E. van der Vegte, *NATAS Proceedings*, 28, 32-37, 2000. T. Pijpers, V. Mathot, and B. Cassel, *NATAS Proceedings*, 28, 860, 2000. I. Platthaus, G.J. T. Laboratory, March, 2, 2002. B. Bilyeu, W. Brostow, M. Kesselman, and K. Menard, *ANTEC Proceedings*, 2003, 1878, 2003.
4. P. Gabbott, P. Clarke, T. Mann, P. Royall, and S. Shergill, *A High-Sensitivity, High-Speed DSC Technique: Measurement of Amorphous Lactose*, American Laboratory, August 2003.

Nieuws Firma METTLER

TOPEM[®] - the latest innovation in temperature modulated DSC

J.E.K. Schawe and T. Hütter, Mettler-Toledo GmbH, Sonnenbergstrasse
74, CH-8603 Schwerzenbach, Switzerland.

ABSTRACT

TOPEM[®] is a novel temperature modulated DSC technique where a non-periodic stochastic temperature perturbation is superimposed to a conventional DSC temperature program. Using an advanced evaluation procedure both, the quasi static material properties as well as the frequency dependency of thermal processes can be simultaneously analyzed in one single measurement. Using quasi-static properties improves the separation possibilities of temperature modulated DSC considerably. The frequency dependence of thermal processes can be used to get more insight in molecular dynamics and allows an easier identification of thermal events. These possibilities are shown on typical examples.

INTRODUCTION

Temperature modulated DSC (TMDSC) techniques consist of a temperature program with linear temperature ramps and isothermal segments and a superimposed small temperature perturbation. For this modulation different signal shapes are used:

- (i) step-wise temperature changes followed by isothermal segments [1-3],
- (ii) single frequency sinusoidal modulations [4-6] and
- (iii) multi-frequency periodic modulations by superposition of multiple sinusoidal functions [7] or the use of non-sinusoidal modulation functions [8,9].

TMDSC is used for heat capacity measurements [1], determination of the kinetic contribution to the DSC signal [2], separation of different components in the heat flow signal [3,5,6] and the measurement of the frequency dependence of the heat capacity [4,9,10].

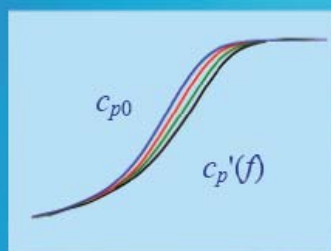
One advantage of temperature modulated DSC in general is the possibility to measure heat capacity changes also during ongoing excess heat production processes (reaction, crystallization, evaporation etc.). This is achieved by separation of the measured sample response signal (heat flow) into the so called “reversing” and “non-reversing” heat flow components.

The reversing component, Φ_{rev} , characterizes the contribution of the heat flow which is following the temperature modulation. The “non-reversing” heat flow, Φ_{non} , is calculated as the difference between the total heat flow (determined by smoothing of the measured signal), Φ_{tot} , and the reversing heat flow [11]. These definitions of Φ_{rev} and Φ_{non} are related to the experiment and not to the thermodynamic properties of the sample. This is of particular importance for Φ_{non} since it includes not only the excess heat flow but also the part of the sensible heat flow which can not follow the modulation. A clearer situation occurs during step-wise temperature change, if quasi equilibrium conditions are reached during the isothermal segment. In such an experiment (for instant using IsoStep[®] technique from METTLER-TOLEDO) the measured quasi-static heat capacity, $c_{p,0}$, is related to a quasi meta-stable state.

An advanced technique of temperature modulated DSC should combine both, the measurement of the quasi-static heat capacity for a better determination of the excess properties and the measurement of the frequency dependent heat capacity in a wide frequency range to analyze the dynamic effects close to the local meta-stable equilibrium. The new temperature modulated technique TOPEM[®] developed by METTLER TOLEDO fulfills these

(Advertentie firma Mettler)

METTLER TOLEDO sets the standards in **thermal analysis**, just like with its world-class balances



TOPEM[®] - The new advanced multi-frequency **TMDSC** technique

One measurement – simultaneous measurement of sample properties as a function of time and temperature over a large frequency range.

Separation of reversing and non-reversing processes – heat capacities can be determined with unrivaled quality even if the effects overlap.

METTLER TOLEDO

requirements with one single measurement. This new advanced multi-frequency TMDSC technique is introduced in this paper. Results are presented for glass transition and cold crystallization of amorphous polyethylene terephthalate (PET), a solid-solid transition in NaNO_3 and isothermal curing of an epoxy amine system.

EXPERIMENTAL

Background of the TOPEM[®] technique

In a general sense we can describe a TMDSC measurement as a characterization of a system by analysis of the input and the output signal. The system consists of sample and the instrument. (We understand the crucibles as a part of the instrument.) The input signal is the temperature program given by the present heating rate β . The output signal is the measured heat flow (Fig.1). The sample properties can be determined by correlation of the input signal and the output signal. Correlation analysis means a kind of mathematic procedure which uses the output and the input signal for determination of the sample properties. An example of such a correlation analysis is the dependence of the phase shift and the heat capacity in the case of sinusoidal temperature modulated DSC described in reference [12].

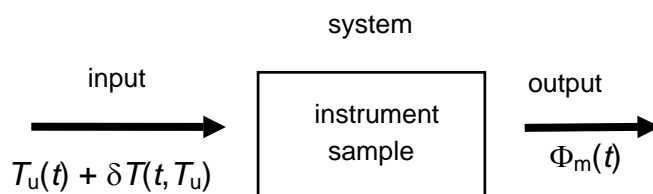


Figure 1: Scheme of the signal flow in a DSC. T_u is the underlying temperature ($T_u = T_0 + \beta_u t$, where T_0 is the start temperature and β_u is the constant underlying heating rate), δT is the temperature perturbation and Φ_m is the measured heat flow.

The basic idea of the TOPEM[®] technique is the use a special input signal to receive a maximum of information in a single measurement and the use of a powerful mathematical procedure for correlation analysis. The modulated function consisting of a maximum of frequency information is a stochastic temperature perturbation. Thus, TOPEM[®] is a new kind of TMDSC with a stochastic modulation function.

The TOPEM[®] technique includes four steps.

Step 1: The input signal is the measured temperature of the DSC resulting from a superimposition of a conventional temperature program with a small stochastic temperature perturbation. The measured heat flow is output signal.

Step 2: Analysis of the correlation between the input signal and the output signal is done by using a mathematical procedure. This procedure is described in reference [13]. As a result the heat flow is separated in two components, a component which is correlated to the input signal and another component which is not correlated to the input signal. The correlated component characterizes the linear behavior of the system sample-instrument. The heat flow component which is non-correlated to the heating rate is determined by the excess heat capacity. This is the non-reversing heat flow.

Step 3: From the characterized system the cross correlation function between heating rate and heat flow is determined. This function is equivalent to the heat flow signal measured as the response to a small temperature step normalized by the height of the

temperature step. The integration of this function delivers the quasi-static heat capacity $c_{p,0}$ and the reversing heat flow $\Phi_{rev} = m c_{p,0} \beta_u$. The total heat flow is the sum of reversing and non-reversing heat flow.

Step 4: Using the multi frequency evaluation of the characterized system the frequency dependent complex heat capacity can be determined for any frequency.

Using TOPEM[®] the dynamic behavior of the sample can be analyzed in a wide frequency range by only one single measurement. The reversing heat flow signal based on the quasi static heat capacity and the non-reversing heat flow signal is a direct result of the correlation analysis.

Instrumentation

The measurements were performed using a METTLER-TOLEDO DSC823^e with IntraCooler. The DSC was equipped with the FRS5 sensor.

RESULTS AND DISCUSSION

Glass transition and cold crystallization of PET

Amorphous polyethylene terephthalate (PET) exhibits a glass transition at about 80 °C and then begins to crystallize. This behavior was measured with an underlying heating rate of 0.1 K/min (Fig.2). The maximum temperature perturbation is 0.5 K. Just as in a conventional DSC curve, the total heat flow shows a step at the glass transition and the crystallization peak at 110 °C. The quasi-static heat capacity, $c_{p,0}$, increases at the glass transition but decreases on crystallization because the content of mobile amorphous material decreases. The different molecular dynamic associated with these two cp steps is apparent in its frequency dependence. The glass transition step is shifted to higher temperatures with increasing frequency, whereas in the crystallization region the frequency curves are identical. At the glass transition, the peak temperature of the phase is determined by the molecular relaxation process.

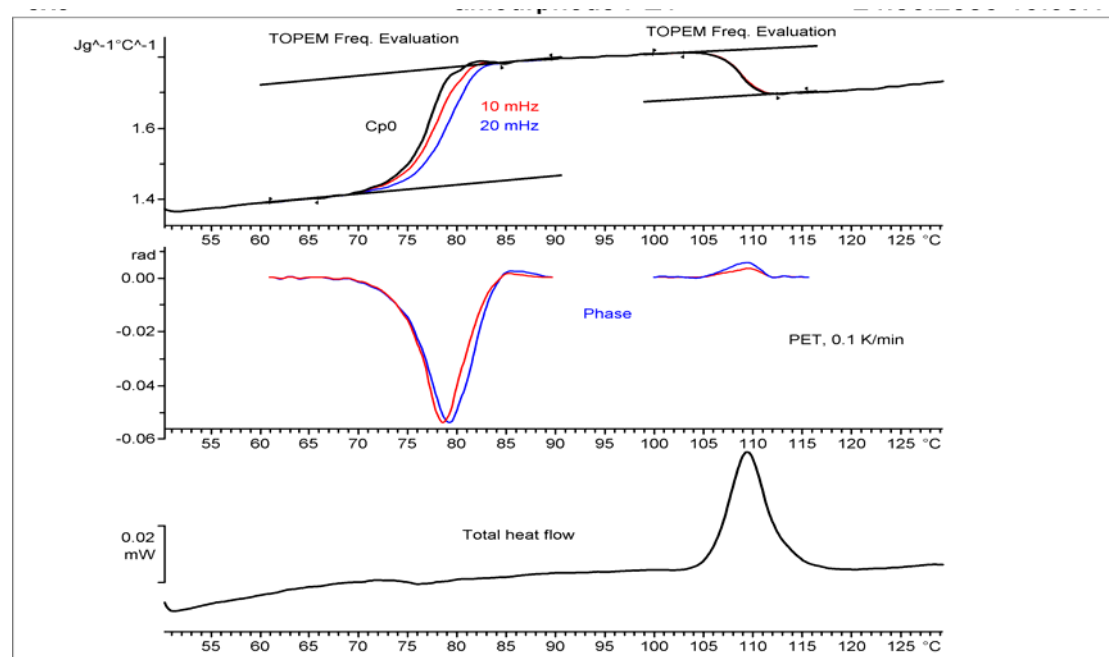


Figure 2: several resulting curves of a TOPEM[®] measurement of amorphous PET. Solid-solid transition of sodium nitrate

In the phase transition of sodium nitrate the heat capacity first increases with increasing temperature and then suddenly decreases within 100 mK at the critical temperature of about 275 °C (Fig. 3). To gain information about the physical nature of such transitions, measurements have to be performed at very low heating rates (20 mK/min) and very small temperature perturbation (5 mK). In the non-reversing heat flow curve it can be seen that the transition occurs without the release of excess heat. This behavior is to be expected for a pure second-order phase transition. This application shows the determination of thermodynamic properties even during sharp events with a width smaller than 0.1 K.

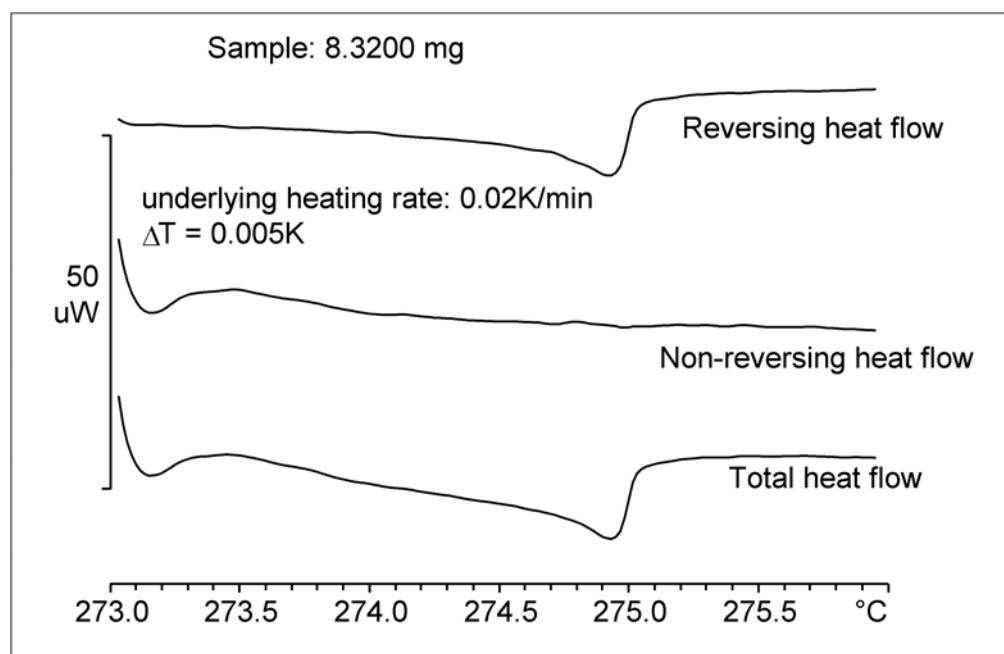


Figure 3: Total, reversing and non-reversing heat flow curves of the solid - solid transition of sodium nitrate.

Isothermal curing of an epoxy amine system

A thermoset consisting of diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) and diaminodiphenyl methane (DDM) was cured isothermally at 80 °C (Fig. 4). The total heat flow curve shows the course of the exothermic reaction. At the same time, the quasi-static heat capacity curve can also be determined. As the reaction proceeds, $c_{p,0}$ first increases and then decreases in a step. This step is a result of vitrification that occurs during the course of the reaction. Diffusion is hindered in the vitrified material. This causes the reaction rate to slow down so much that the reaction almost stops. The vitrification time (86.5 min) is therefore an important value for characterizing the curing reaction. Since vitrification is a chemically induced glass transition, the step is also frequency dependent. The multi-frequency evaluation shows that at higher frequency the step is shifted to shorter times (see diagram). One advantage of this evaluation is that all the curves result from a single measurement of the same sample, so that fluctuations in the composition of different samples are not a source of error.

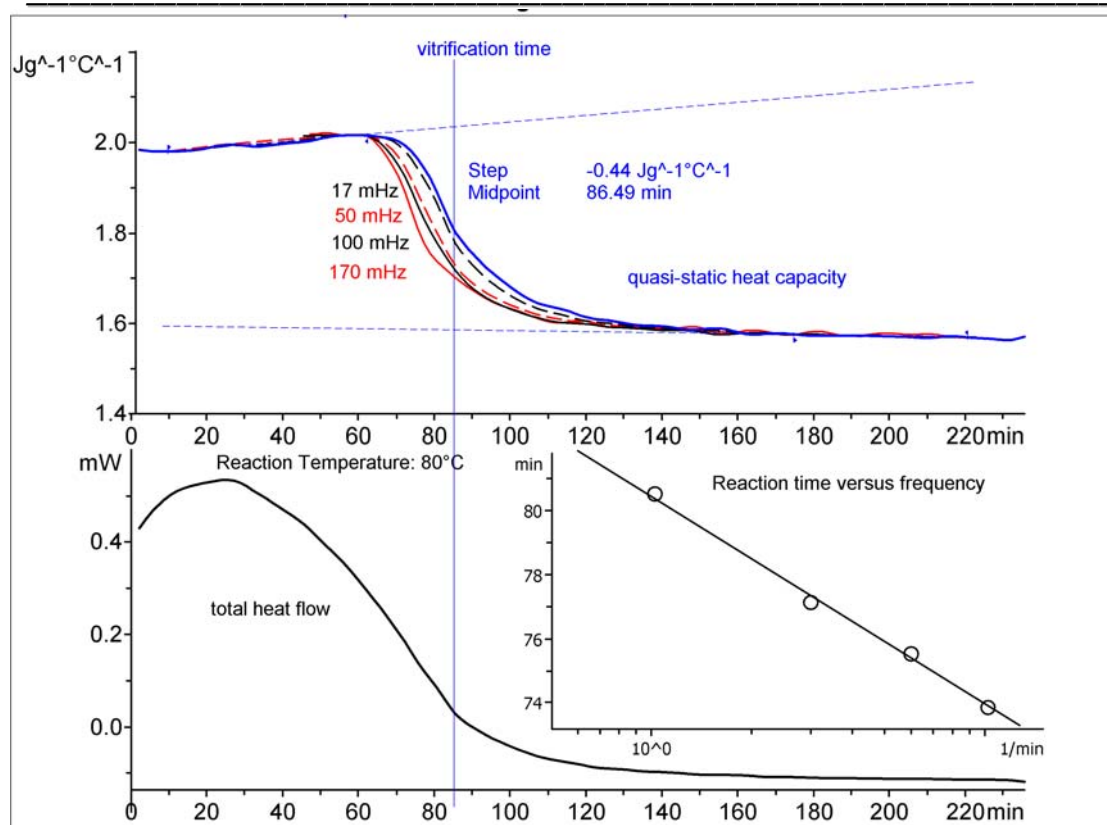


Figure 4: Heat capacity curves and the total heat flow curves measured during isothermal curing of the system DGEBA-DDM at 80 °C. The inserted diagram shows the frequency dependence of the vitrification process.

CONCLUSIONS

TOPEM[®] is new advanced temperature modulated DSC technique. The modulation occurs with a stochastic temperature perturbation. With one single measurement the sample properties are measured as a function of temperature and time in a large frequency range. The results contain more information than results archived by the quasi- static step-wise modulation and which of the multi-frequency periodic modulation.

Acknowledgement

The authors thank Dr. Matthias Wagner (Mettler Toledo GmbH) for experimental support.

Literature

- [1] S.C. Mraw and D.F. Naas, *J. Chem. Thermodyn.* 11 (1979) 567.
- [2] W.F. Hemminger and H.K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin, 1989, p.260 ff.
- [3] P. Claudy, J.C. Commercon and J.M. Letoffe, *Thermochim. Acta*, 128 (1988) 251.
- [4] H. Gobrecht, K. Hamann, G. Willers, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 4 (1971) 21.
- [5] M. Cassettari, G. Salvetti, E. Tombari, S. Veronesi and G.P. Johari, *Il Nuovo Cimento*, 14D (1992) 763.
- [6] M. Reading, D. Elliott and V.L. Hill, *J. Thermal. Anal.*, 40 (1993) 949.

- [7] B. Wunderlich, R. Androsch, M. Pyda and Y.K. Kwon, *Thermochim. Acta*, 348 (2000) 181.
- [8] J.E.K. Schawe and G.R. Strobl, *Polymer*, 39 (1998) 3745.
- [9] M. Merzlyakov and C. Schick, *Thermochim. Acta*, 377 (2001) 193.
- [10] J.E.K. Schawe, *Thermochim. Acta*, 261 (1995) 183.
- [11] M. Reading, *Trends Polym. Sci.*, 8 (1993) 248.
- [12] A. Boller, Y. Jin and B. Wunderlich, *J. Thermal. Anal.*, 42 (1994) 307.
- [13] M. Schubnell, T. Hütter, C. Heitz and J.E.K. Schawe, this issue.

Het TA Benelux team van Mettler-Toledo dankt alle TA klanten in het gestelde vertrouwen, en wenst iedereen fijne feestdagen en een gelukkig en gezond 2006

Persbericht / productnieuws TECHNEX/NETZSCH
Nieuwe differential scanning calorimeter voor
materiaalkarakterisering

Netzsch Gerätebau is een producent van thermische analyse apparatuur en instrumenten voor de bepaling van thermofysische eigenschappen. Technex vertegenwoordigt de Netzsch systemen al ruim 35 jaar in Nederland.

Technex en Netzsch introduceren de nieuwe revolutionaire Netzsch DSC 200 F3 Maia, een DSC-systeem met een extreem gunstige prijs/kwaliteitsverhouding. De Maia is ideaal voor het optimaliseren van producten en processen in de kunststofindustrie en farmaceutische industrie, maar kan ook prima worden ingezet voor levensmiddelen en andere materialen. De Maia biedt een belangrijke toegevoegde waarde en is eigenlijk onmisbaar in ieder modern kwaliteitslaboratorium.

De nieuwe DSC 200 F3 Maia combineert de voordelen van moderne technologie, hoge gevoeligheid en robuustheid. De belangrijkste componenten van de DSC 200 F3 Maia zijn de nieuwe DSC heat flux sensor en de nieuwe oven. De sensor van de DSC 200 F3 Maia combineert hoge stabiliteit, verbeterde resolutie en snelle respons tijd. Lasergestuurde lasprocessen van de sensorplaat en thermokoppels staan garant voor de gevoeligheid en robuustheid. Het verwarmingselement van de nieuw ontworpen oven omvat de complete sensorplaat en is zodanig ontworpen dat er geen temperatuurgradient in of boven de sensorplaat ontstaat. Deze slimme opbouw is de basis voor de bijzonder homogene heat flow naar de sample en referentie pannen van alle zijden. Dit resulteert in een extreem stabiele basislijn en een uitstekende signaal-ruis verhouding.



Iedere DSC Maia wordt door Technex turn-key opgeleverd, dus compleet met software en computer, kalibratiematerialen, monsterbekers, koelsysteem en accessoires naar keuze. Voor meer informatie kunt kijken op de website van Technex of contact opnemen met Loran Mak, 075 647 4567.

Technex introduceert de nieuwe Cal2k-ECO calorimeter

CAL2k is een innovatief Zuidafrikaans bedrijf met meer dan 30 jaar ervaring in het ontwikkelen en produceren van geavanceerde zuurstof bom calorimeters. De Cal2k systemen zijn speciaal ontworpen met het oog op maximale nauwkeurigheid en betrouwbaarheid tegen een competitieve prijs.

De Cal2k calorimeters bepalen volledig automatisch de verbrandingswaarde van diverse materialen zoals fossiele brandstoffen, energetische materialen en voedingsmiddelen. Alle systemen werken volgens internationale normen zoals de ISO 1928, DIN 51900 en ASTM D240. De Cal2k calorimeters zijn volledig droog en gebruiken geen watermantel. Hierdoor is de nauwkeurigheid, snelheid, efficiency en gebruiksvriendelijkheid optimaal.

De nieuwe CAL2k-ECO Calorimeter is speciaal ontwikkeld voor bedrijven en instellingen die maximaal 6 tot 8 metingen per dag uitvoeren. Het systeem wordt geleverd zonder koeler; een koelwateraansluiting is dus niet nodig. Na de test koelt het reactievat op een natuurlijke manier weer af naar kamertemperatuur. Een compleet systeem bestaat uit de Cal2k-ECO calorimeter, een toetsenbord, een eenvoudig vulstation en één of meer reactievaten.

De bediening is eenvoudig. Alle testparameters zijn al voorgeprogrammeerd en via een standaard pc-toetsenbord worden de monstergegevens ingevoerd. Het monstergewicht kan ook rechtstreeks worden ingelezen vanuit een Sartorius CP64 balansje. De test wordt volledig automatisch uitgevoerd waarna de resultaten op het display van de calorimeter worden weergegeven. In het geheugen kunnen 1000 testresultaten worden opgeslagen.

De Cal2k systemen worden onder andere toegepast voor kwaliteitscontrole, onderzoek en optimalisatie in de voedingsmiddelenindustrie, diervoederindustrie, cement- en baksteenindustrie, de pyrotechnische industrie (munitie en explosieven) en voor vaste en vloeibare brandstoffen.

Cal2k wordt in Nederland, België en Luxemburg vertegenwoordigd door:

Technex BV
Industrieweg 35
1521 NE Wormerveer
tel 075 647 4567
fax 075 621 3663
info@technex.nl
www.technex.nl
www.thermischeanalyse.nl





Een aantal Websites:

<http://www.gefta.uni-freiburg.de/de/index.php>

<http://www.benelux-scientific.nl/>

<http://www.perkinelmer.com/>

<http://www.linseis.net/>

<http://www.instrument-specialists.com/>

<http://www.tainstruments.com/>

<http://nl.mt.com/home/>

<http://www.shimadzu.com/products/>

<http://www.netzsch.com/>

<http://www.thermal-instruments.com/>

<http://www.labexchange.com/>

<http://www.prz.rzeszow.pl/athas/>

<http://home.wanadoo.nl/tawn/home.htm>

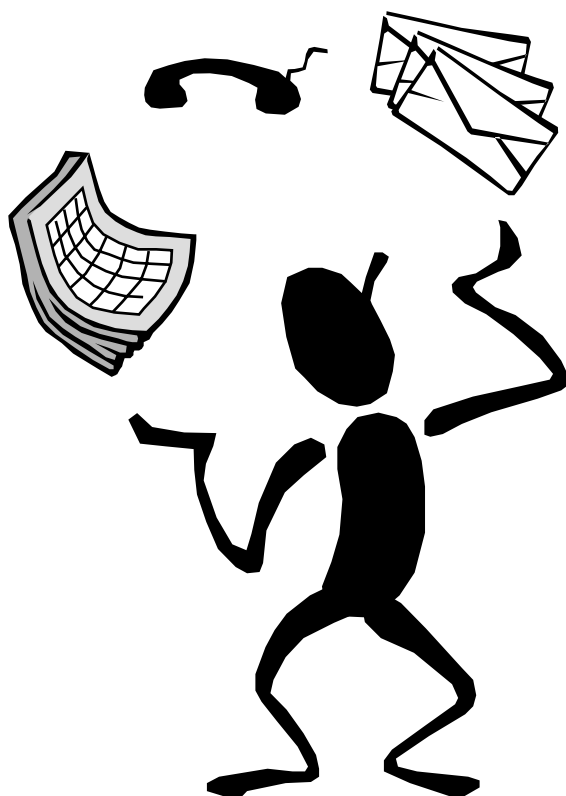
<http://afcat.org/>

<http://thermal-analysis.setaram.com>

<http://www.thass.net/>

<http://www.paon.nl/>

<http://www.technex.nl/>



Thermische Analyse Bulletin

Jaargang 27