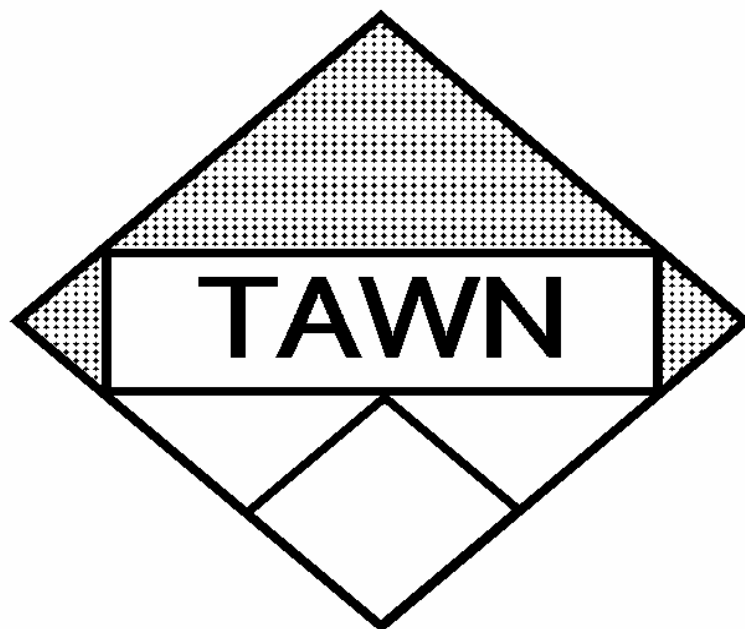
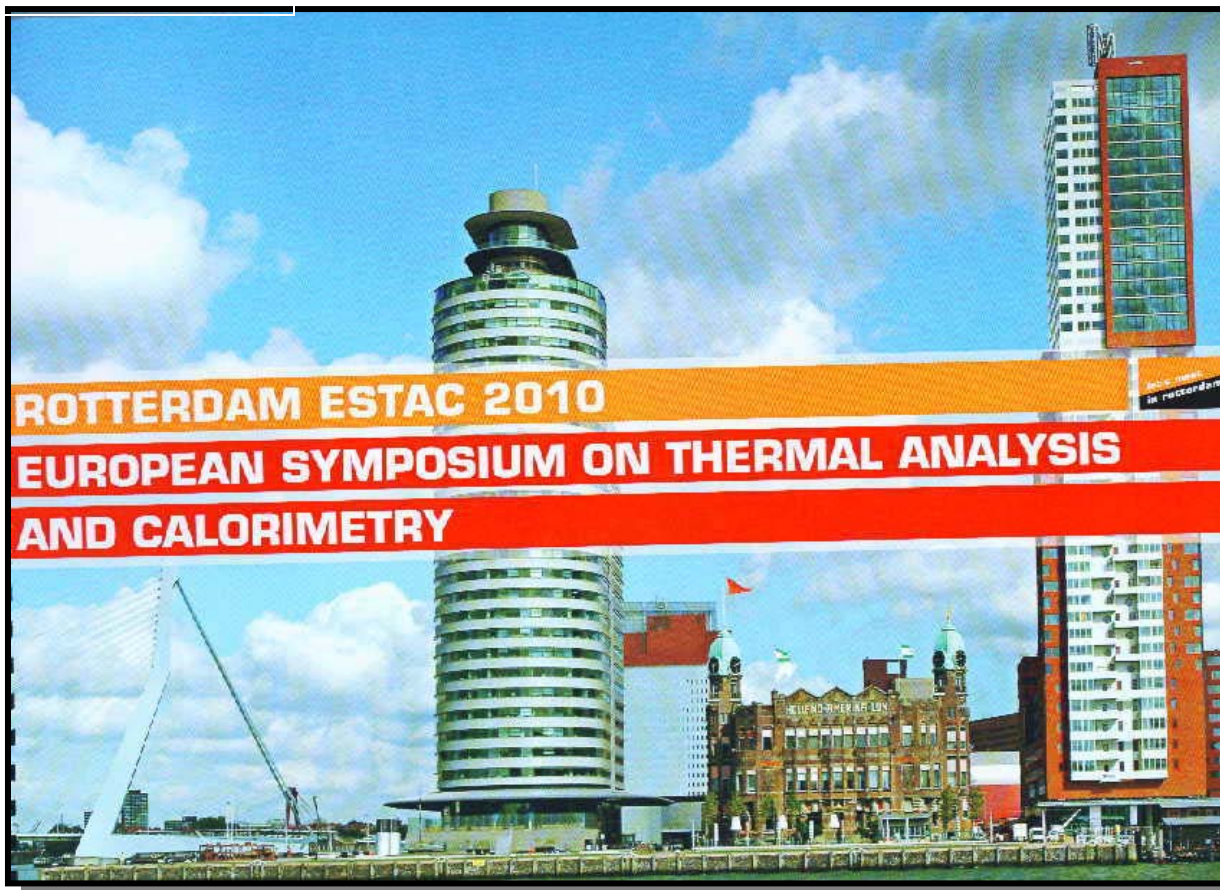


# Thermische Analyse Bulletin

Het officiële orgaan van de Thermische Analyse Werkgroep Nederland juli 2007



Conferentie data,  
**ESTAC 2010** , TAD 2007, persberichten, laatste  
nieuws op gebied van instrumentatie, etc.



## **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](mailto: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**

**Als redacteur ben je grotendeels afhankelijk van wat aangeboden wordt. Het is altijd het maken van afwegingen bij firma bijdragen; wat is een betaalde advertentie en wat kan zonder kosten worden geplaatst. Bij een te groot aanbod moet een evenwicht worden gezocht tussen het plaatsten van bijdragen van diverse firma's. Helaas is nu het tegendeel het geval. Er is nu zo weinig aanbod dat alles wat aangeboden wordt ook in het Bulletin verschijnt. Kennelijk is er voor veel instrumenten firma's op dit moment weinig nieuws te melden of men doet dit op andere wijze. De datum van de TAD 2007 staat nog niet vast maar U kunt alvast lezingen aanmelden bij het bestuur. Traditioneel vindt de TAD in november plaats. Nadere informatie in het volgende Bulletin met hopelijk meteen het volledige programma.**

**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**

**Prof. 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  
[paul.vanekeren@tno.nl](mailto:paul.vanekeren@tno.nl)**

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

## **Inhoudsopgave**

- 1. Informatie en aanmeldingsformulieren TAWN.**
- 2. TAD 2007**
- 3. Conferentie data**
- 4. Bijdrage Mettler**
- 5. Persbericht Anatech**
- 6. Vacature Organon**
- 7. Wetenschappelijke bijdrage van Wim Groenewoud e.a.**
- 8. 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 : wim.deklerk@ tno.nl**



## **TAD 2007**

Dit jaar zal de TAD worden gesponsord door het nationale Lucht- en ruimtevaart laboratorium. Nadere bijzonderheden zullen in het volgende Bulletin verschijnen. U kunt alvast lezingen aanmelden bij de secretaris van de TAWN.

### **Noordoostpolder**



**NLR Noordoostpolder ligt bij Marknesse in de Noordoostpolder.**

#### **Bezoekadres:**

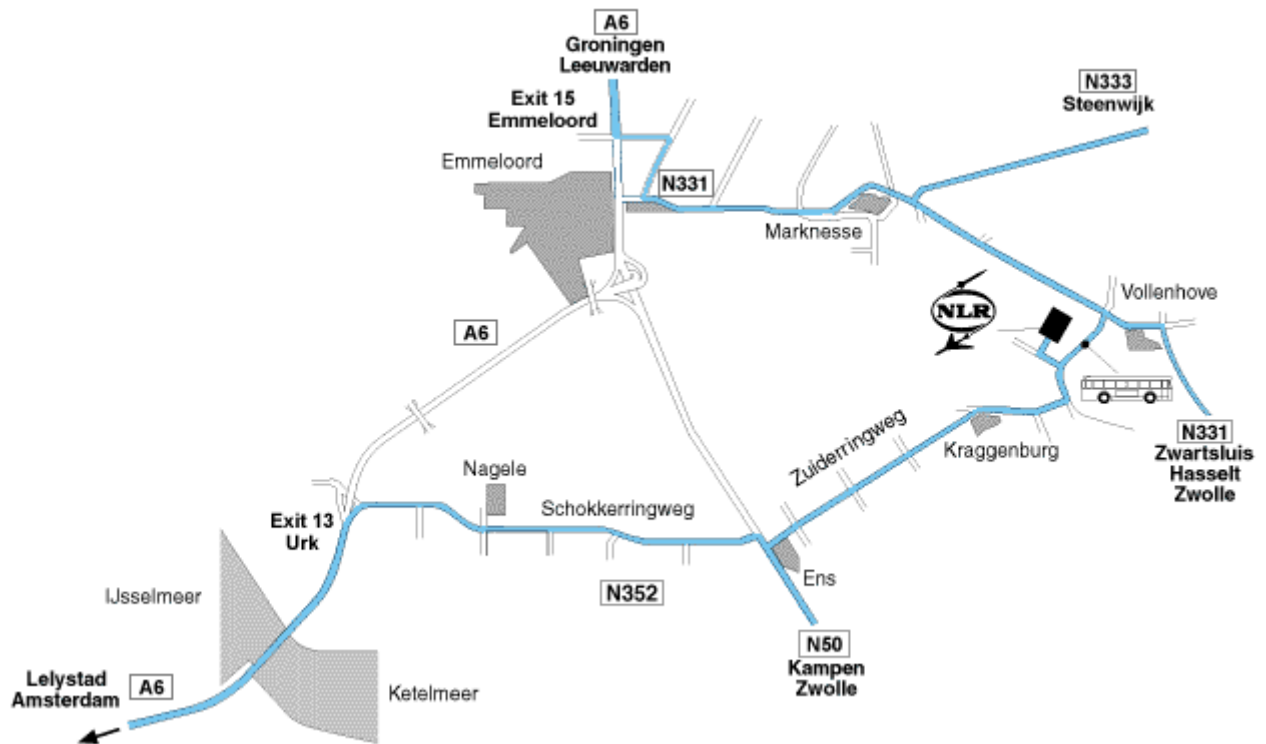
**NLR Noordoostpolder  
Voorsterweg 31,  
8316 PR Marknesse  
Tel. (+31) 527 248444**

#### **NLR Noordoostpolder met het openbaar vervoer:**

**Vanaf Amsterdam, Schiphol, Utrecht, etc.:**

**Vanuit de meeste richtingen, is NS station Zwolle het beste uitgangspunt.**

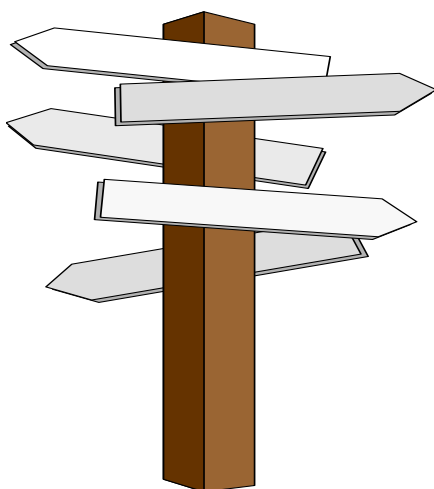
**Neem vanaf daar bus 71 richting Emmeloord. Uitstappen bij halte 'Waterloopkundig Laboratorium' bij Vollenhove. Vanaf daar is het 10 minuten lopen.**



The Structures and Materials research facilities at NLR Noordoostpolder comprise 900 m<sup>2</sup> of offices and 1800 m<sup>2</sup> of laboratory rooms. The Test House comprises 400 m<sup>2</sup> of offices and 500 m<sup>2</sup> of laboratory rooms in addition to a spacious hangar of 3600 m<sup>2</sup> with strengthened floor, cranes etc.



## **CONGRESSEN, SYMPOSIA, CURSUSSEN,**



### **35th ANNUAL NORTH AMERICAN THERMAL ANALYSIS SOCIETY**

**KELLOGG HOTEL AND CONFERENCE CENTER  
EAST LANSING, MI**

**Short Courses                      Aug 25-26 2007**

**Technical Conference          Aug 26-29 2007**

**Go to [natasinfo.org](http://natasinfo.org) for Conference Registration form**

**All Presenters must register for the conference by July 15, 2007**

### **Thermal Analysis and Calorimetry 2008**

**1-2 April, 2008**

**Teddington, UK**

**Sam Gnaniah**

**Tel: +44 (0)208 943 6174**

**email: [tac2008@npl.co.uk](mailto:tac2008@npl.co.uk)**

**For more information click [www.npl.co.uk/tac2008](http://www.npl.co.uk/tac2008)**

### **Call for Nominations for the 2008 ICTAC Scientific Awards**

- the TAINstruments-ICTAC Award
- the Perkin-Elmer-ICTAC Young Scientist Award
- These awards will be presented at the 14th ICTAC meeting, in Brazil, in 14-20 September 2008. Nominations for all awards must be received by the Chairman of the Scientific Awards Committee and the ICTAC Past-President, in electronic form, by August 31, 2007 the SETARAM-ICTAC Award in Calorimetry

**STEERING COMMITTEE**

- Prof. Zulfiquir Ali, University of Teesside, Middlesbrough, UK
- Prof. Dr. Devrim Balköse, Izmir Institute of Technology, Izmir, Turkey
- Prof. Dr. Hassan Barkia, École Normale Supérieure, Rabat, Morocco
- Prof. Dr. Larbi Belkbir, Université Mohammed V, Rabat, Morocco
- Prof. Dr. M'barek Ben Chanaa, Université Cadi Ayyad, Marrakesh, Morocco
- Dr. Grzegorz W. Chądzyński (vice-chairman), University of Technology, Wrocław, Poland
- Prof. Dr. Th. Gast, Technische Universität Berlin, Germany
- Dr. S. Amarasiri A. Jayaweera, (co-chairman) School of Science and Technology, University of Teesside, Middlesbrough, TS1 BA, UK, Tel: +44 (0) 1642-710973, Fax: +44 (0) 1642-342401, [s.a.jayaweera@onetel.net](mailto:s.a.jayaweera@onetel.net)
- Prof. Dr. Mohamed Jemal, Université de Tunis, Tunis, Tunisia
- Prof. Dr. Jürgen U. Keller, Universität Siegen, Siegen, Germany
- Dr. ir. Carel H. Massen, Technische Universiteit, Eindhoven, Netherlands
- Prof. Dr. Johannes A. Poulis, Technische Universiteit, Eindhoven, Netherlands
- Ing., hon. Prof. UMCS Erich Robens, (co-chairman) Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Germany. Address: Schlesierstr. 5 D-61381 Friedrichsdorf, Tel: +49-6172-7785584 [erich.robens@t-online.de](mailto:erich.robens@t-online.de)
- Prof. Dr. Piotr Staszczuk (vice-chairman), Uniwersytet Maria Curie-Skłodowska, Lublin, PL

● Prof. Dr. Valentin A. Tertykh, Ukrainian Academy of Science of Ukraine, Kiev, Ukraine

**ORGANISING COMMITTEE**

- Prof. Dr. Semra Ülkü, Izmir Institute of Technology, Izmir
- Prof. Dr. Devrim Balköse, Izmir Institute of Technology, Izmir
- Assoc. Prof. Dr. Fehime Özkan, Izmir Institute of Technology, Izmir

**CONTACT ADDRESS**

IZMIR INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
Engineering Faculty  
Department of Chemical Engineering  
Gülbahçe Köyü-Urla-Izmir/TURKEY  
<http://www.iyte.edu.tr/cheweb/indexeng.htm>

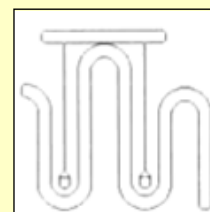
**Prof. Devrim BALKÖSE**  
Tel:+90-232-7506642  
Fax:+90-232-7506645  
e-mail:devrimbalkose@iyte.edu.tr

Assoc. Prof. Fehime Özkan  
Tel:+90-232-7506644  
Fax:+90-232-7506645  
e-mail:devrimbalkose@iyte.edu.tr

**CONFERENCE SECRETARIAT**

**Burcu Alp**  
e-mail:burcualp@iyte.edu.tr

**XXXI. INTERNATIONAL  
VACUUM MICROBALANCE  
TECHNIQUES CONFERENCE**



**September 12-14, 2007**



Engineering Faculty  
Department of Chemical Engineering  
Gülbahçe Köyü-Urla-Izmir/TURKEY

**Current Trends in Microcalorimetry**  
**Boston, USA, 18.07. - 21.07.2007**  
<http://www.microcal.com/2007conference>

**62nd Calorimetry Conference (CALCON 2007)**  
**Turtle Bay Resort, Kahuku-Oahu, Hawaii, USA, 05.08. - 11.08.2007**

**GEFTA-Jahrestagung 2007**  
**Bremerhaven, D, 12.09. - 14.09.2007**  
<http://www.gefta.org>

**PhandTA 10 - 10th Conference on Pharmacy & Applied Physical Chemistry**  
**Ascona, CH, 21.10. - 24.10.2007**  
<http://www.eurostar-science.org/index.htm>  
[erwin.marti@apch.ch](mailto:erwin.marti@apch.ch)

**Volgende Pagina's bevatten bijdragen van TA firma's.  
(buiten de verantwoordelijkheid van de redactie).**



**Nieuw de METTLER-TOLEDO DSC 1 en de TGA/DSC 1.**

**METTLER TOLEDO introduceert de nieuwe Thermische Analyse Excellence lijn, waarbij verdere innovatieve technologie, ongekeerde modulariteit and Zwitsere kwaliteit worden uitgedragen in de DSC en TGA ontwikkeling.**

**Vanaf Juli 2007 is de nieuwe Thermische Analyse Excellence lijn leverbaar. Perfecte ergonomische design, simultane detectie van thermische effecten en de SmartSens Terminal zijn enkele van de meest innovatieve ontwikkelingen die U een maximale efficiëntie en verhoogde productiviteit leveren:**

- **Combinatie van TGA/DSC heat flow metingen – voor simultane detectie van thermische effecten.**
- **Uitzonderlijke gevoeligheid – voor het meten van zeer zwakke overgangen.**
- **Hoge resolutie – voor het meten van snelle thermische veranderingen en moeilijk te scheiden transities.**
- **Efficiënte automatisering – robuuste sample robot voor verhoogde sample doorvoer.**
- **Modulair concept – applicatie en klantgerichte opstelling, volledig afgestemd op de behoefte van de klant.**
- **Ergonomische design – intelligent, attractief en veilige opstelling voor het dagelijkse werk.**

**De nieuwe METTLER TOLEDO Thermische Analyse Excellence lijn levert klantgerichte oplossingen voor de universiteiten en industrie, voor research en ontwikkeling, voor routine analyses in kwaliteitscontrole en voor wetenschappelijke toepassingen in zijn algemeenheid.**

**De DSC1 in combinatie met de HSS7 sensor, de nieuwe innovatieve gepatenteerde DSC sensor met 120 thermokoppels, levert ongekeerde gevoeligheid.**

**Alle TGA/DSC1 modulen bevatten de nieuwe micro of ultramicro balansen met de unieke interne kalibratie ring weging en geven hierdoor een niet te evenaren nauwkeurigheid.**

Dankzij het modulaire concept, van de DSC 1 en de TGA/DSC 1 kunnen we U de juiste keuze aanbieden voor manueel en automatische werken.

De nieuwe systemen kunnen voorzien worden van een vernieuwde gasbox, die volledig vanuit de software wordt aangestuurd, en via mass-flow controllers digitaal wordt geregeld.

Met de nieuwe STAR<sup>®</sup> Software Excellence 9.10 bieden we U een ongekennde flexibiliteit en ongelimiteerde evaluatie mogelijkheden. Software is zeer belangrijk in een modern analyse systeem en is mede bepalend voor een maximale productiviteit. In combinatie met de sample robot kunt U 34 samples per modulen (DSC of TGA) geautomatiseerd meten, evalueren, en verschillende methoden voor elk sample inzetten.

Andere informatie over METTLER TOLEDO kan uiteraard gevonden worden op het World Wide Web bij [www.mt.com](http://www.mt.com)

Mettler-Toledo B.V.  
Franklinstraat 5  
NL-4004 JK Tiel.

N.V.Mettler-Toledo S.A.  
Leuvensesteenweg 384  
B-1932 Zaventem

@@



Nieuwstadterweg 3  
6136 KN Sittard  
The Netherlands  
T +31 (0)46 452 9229  
F +31 (0)46 458 1160  
[www.anatech.nl](http://www.anatech.nl)

## PERSBERICHT

Sittard, 30 maart 2007

### **Anatech: 20 jaar innovatieve meetinstrumenten voor laboratoria**

Op 1 april a.s. bestaat Anatech uit Sittard precies 20 jaar. Dit innovatieve bedrijf ontwikkelt en produceert analytische meetinstrumenten. Daarnaast verricht Anatech onder de naam Analyte<sup>®</sup> laboratoriumtests voor bedrijven in de

kunststoffen- en farmaceutische industrie. Onlangs was Anatech nog in het nieuws vanwege haar aandeel in 'Maatje', een zorgsysteem om de zelfredzaamheid van ouderen en gehandicapten te verhogen.

Vanaf de oprichting in 1987 heeft Anatech zich gericht op de ontwikkeling en productie van meetinstrumenten voor chemische en fysische laboratoria. Deze worden daar niet alleen gebruikt voor kwaliteitscontrole, maar ook voor productontwikkeling en voor wetenschappelijk onderzoek. De honderden geavanceerde apparaten die de huidige 24 medewerkers van Anatech jaarlijks realiseren worden echter niet geleverd aan de laboratoria zelf, maar aan diverse grote collega-instrumentmakers.



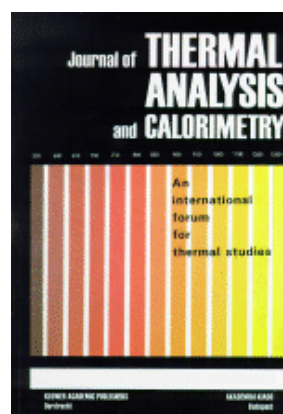
Deze verkopen de instrumenten van Anatech onder hun eigen label aan gebruikers in meer dan 120 landen van de wereld. Op die manier is Anatech in staat haar producten met een relatief kleine groep medewerkers wereldwijd te verkopen.

Ook voor de (vaak veel grotere) klanten van Anatech heeft de samenwerking duidelijke voordelen: hun productenpakket wordt uitgebreid met apparatuur die uitgerust is met technologie die ze vaak zelf niet in huis hebben en ze krijgen de producten kant-en-klaar en volledig getest geleverd, met de prima prijs/kwaliteit-verhouding die kenmerkend is voor Anatech.

De afgelopen jaren is Anatech flink gegroeid. Het productenpakket is bijna geheel vernieuwd en absoluut state-of-the-art. Ook de komende jaren staan een aantal ontwikkelingen op stapel die Anatech in staat moeten stellen deze positie te houden en verder uit te bouwen. En met hulp van de enthousiaste medewerkers moet dat ook zeker gaan lukken.

---

Wilt u meer informatie, neem dan contact op met:  
Anatech BV, drs A.C.H.I. (Archi) Leenaers, directeur  
tel +31 (0)46 452 9229, mail [archi.leenaers@anatech.nl](mailto:archi.leenaers@anatech.nl)





## Development Scientist Thermische Analyse

**Werkgever:** NV Organon

**Plaats:** Oss, Noord-Brabant 5342 CC Nederland

**Geplaatst op:** 22-05-2007

**Vacaturecode:** DK 07-03

### FUNCTIEOMSCHRIJVING

Organon ontwikkelt, produceert en verkoopt innovatieve receptplichtige geneesmiddelen die de gezondheid en de kwaliteit van het leven verbeteren. Door de combinatie van innovatie en samenwerkingsverbanden wil Organon haar positie als toonaangevend farmaceutisch bedrijf verstevigen voor elk van de therapeutische aandachtsgebieden: vruchtbaarheid, gynaecologie en bepaalde gebieden binnen de anesthesie. Het bedrijf beschikt over uitgebreide expertise op het gebied van neurowetenschappen en een uitvoerig en gespecialiseerd R&D-programma. Andere onderzoeksgebieden zijn immunologie en specifieke gebieden van oncologie. Geneesmiddelen van Organon worden in ruim honderd landen verkocht vanuit meer dan vijftig lokale vestigingen. Organon is de farmaceutische business unit van Akzo Nobel, gericht op de humane gezondheidszorg.

#### Organisatie:

Binnen de afdeling Analytical Chemistry for Development van het bedrijfsonderdeel Research & Development zorgt de sectie Solid State Chemistry (SSC) voor alle karakterisatie van vaste stof eigenschappen van Active Pharmaceutical Ingredients (API). Verder houdt deze sectie zich bezig met de ontwikkeling, validatie, transfer en trouble shooting van vaste stof analysemethoden. Voor deze sectie wordt een development scientist gezocht die zich in het bijzonder zal bezighouden met thermische analyse en het bepalen van vaste stof fasediagrammen.

#### Verantwoordelijkheden:

In deze functie ben je verantwoordelijk voor het verder ontwikkelen van thermische analyse aan verschillende kristalvormen (polymorfen). Hiertoe behoort het ontwikkelen van methoden om fasendiagrammen van verschillende kristalvormen te bepalen. Alsook om door middel van de combinatie van verschillende spectroscopische, diffractie en macroscopische technieken met thermische analyse technieken tot een betere karakterisatie te komen.

#### Vereisten:

- Academische opleiding in de Analytische Chemie, bij voorkeur gepromoveerd
- Aantoonbare ervaring met thermische analyse methoden en het bepalen van fasendiagrammen
- Ervaring met andere vaste stof karakterisatie technieken, zoals spectroscopische/diffractie technieken (X-ray poeder diffractie, IR-, Raman-, vaste stof NMR spectroscopie) en macroscopische technieken (microscopie)
- Goede communicatieve vaardigheden
- Hoog niveau van zowel mondelinge als schriftelijke rapportage

Onze arbeidsvoorwaarden zijn uitstekend en er zijn goede mogelijkheden om je verder te ontwikkelen. De werksfeer is plezierig en collegiaal. Organon heeft 'teamwork' hoog in het vaandel staan.

#### Informatie:

Voor meer informatie over de vacature kun je contact opnemen met Peter van Hoof, Groupleader, tel. 0412 661103.

#### Reageren:

Stuur je brief met CV o.v.v. DK 07-03 bij voorkeur per e-mail naar geert.hendrixx@organon.com of onderstaand adres:

### Contactgegevens

**Contactgegevens:** NV Organon, Human Resourc

**Telefoonnummer:** 0412-669825

**Adres:** t.a.v. Geert Hendrixx  
Postbus 20  
Oss, Noord-Brabant 5340 BH  
Netherlands

# Characterization of Polyketone Copolymer by High Speed DSC

## Authors

Wim M. Groenewoud  
Eerste Hervendreef 32  
5232 JK 'S Hertogenbosh  
The Netherlands

Nik Boer  
PerkinElmer, Groningen  
The Netherlands

and Phil Robinson  
Thermal Analysis Consultant  
Ruston Services Limited  
Staffordshire, United Kingdom



## Introduction

The aliphatic polyketone copolymer (PK copolymer) is a perfectly alternating copolymer of ethylene and carbon monoxide[1]. It exhibits many desirable engineering thermoplastic properties, such as a high tensile yield stress and an excellent impact performance. Its high degree of chemical resistance and superior barrier properties make this polymer an interesting, new thermoplastic for engineering applications.

After a washing and drying procedure, the reactor product consists of a white, semi-crystalline powder, soluble only in a few exotic solvents, like hexafluoroisopropanol (HFIPA) and meta-cresol. The crystalline phase of this polymer is built of orthorhombic unit cells with a polymer chain at each corner and one in the center. These polymer chains crystallize into two different modifications the alpha and the beta modification.

The alpha modification changes into the beta form material at temperatures higher than about 120 °C. The beta form material, which is the dominant unit cell for the (unoriented) PK copolymer, fuses at about 250 °C. Lommerts *et al*, [2] calculated the dimensions of both cell types.

Alpha form  $a = 6.91 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.12 \text{ \AA}$ ,  
 $c = 7.60 \text{ \AA}$ ; cryst. density = 1.382 g/cm<sup>3</sup>.

For the beta form,  
 $a = 7.97 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.76 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.57 \text{ \AA}$ ; cryst. density = 1.297 g/cm<sup>3</sup>.

The density increase obtained when the standard beta phase material is converted into the alpha phase material might improve the barrier properties even more (the structure and extent of the crystalline phase are important barrier-properties determining parameters). To see if and how the beta phase material could be changed into the alpha phase material PK copolymer was studied.

Polymerization-solvent induced and pressure/shear forces induced alpha crystallinity effects prove to be (partly) irreversible after heating through the alpha/beta crystal transition, indicated by  $T_m^*$ . A third method found, thermally induced alpha crystallinity, annealing at a temperature just below the melting of the beta crystalline phase, proved to be completely reversible [3]. So, this method was used to make PK copolymer systems with high alpha/beta crystal ratios. A series of three such samples were put aside to measure possible effects of storage time on the alpha/beta ratio.

The conventional DSC analysis of these samples using a PerkinElmer® DSC7 had many problems. The three main problems were:

- Uncertainty about  $T_m1$  (max.) value, (cross-linking reactions, possibly already started during the fusion, might influence the measured  $T_m1$  values).
- Uncertainty about proper  $T_m1$  values in connection with clearly present re-crystallization effects during the main fusion process.
- Investigation of the amorphous phase, i.e. determination of the  $T_g$ -value by conventional DSC was not possible for PK copolymer.

Recent developments in high speed DSC provide many advantages over conventional DSC. HyperDSC® is the premier fast scan DSC technique from PerkinElmer. It requires a DSC instrument with an extremely fast response time and very high resolution. It allows very fast linear heating and cooling scanning (up to 500 °C/min) over a broad temperature range. Not only does HyperDSC provide higher sensitivity, but it can also suppress kinetic events during scanning, thus analyzing the sample as received. During the discussions about the advantages of the HyperDSC, we realized that this improved technique might give the answers we were still looking for.

## Experiment

The samples used for this study and the sample treatment as a function of temperature and time are schematically shown in Appendix 1. The following experiment conditions were used to measure these samples in 2005:

Instrument: PerkinElmer Pyris 1 DSC

Sample mass: 1 mg (approximately)

Heating/cooling rate: 300 °C/min.

Number of scans: First and second heating scans taken for each sample

Temperature range: -100 °C to +300 °C

The HyperDSC was calibrated for temperature and enthalpy responses using high purity indium and lead.

The systems' base-line was checked before and after the measurements (Figure 1).

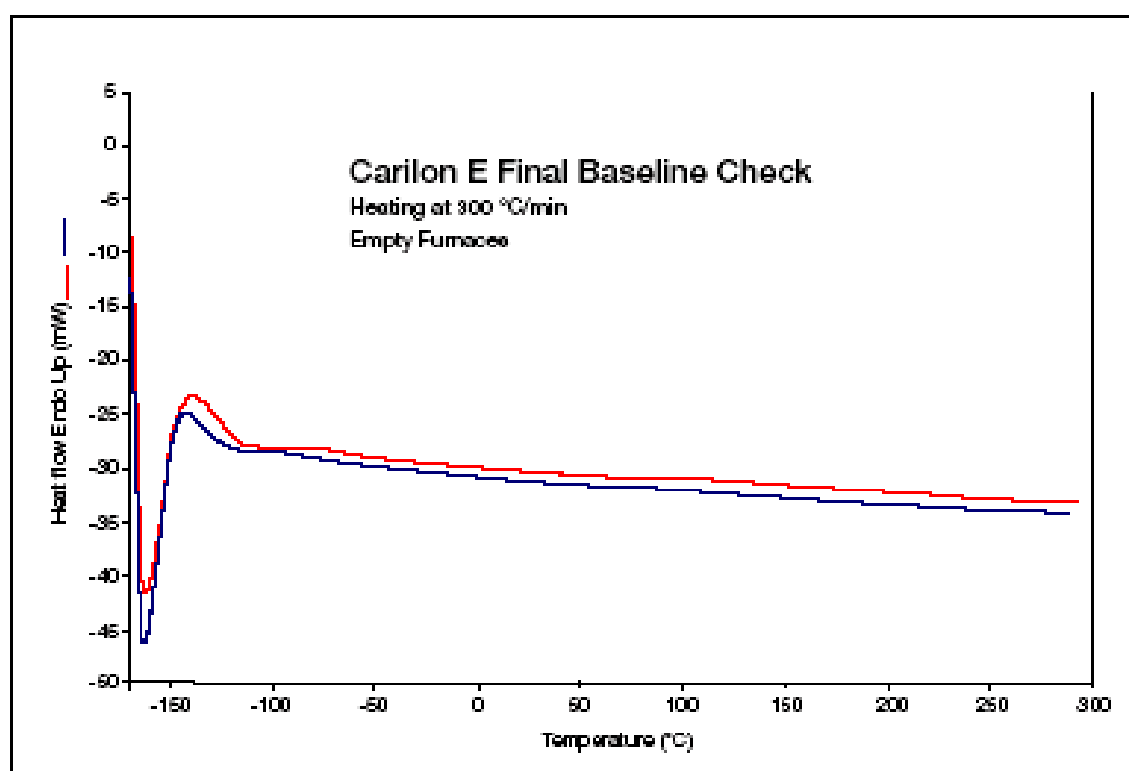


In 1993, the data was obtained by using a PerkinElmer DSC 7 with a scanning rate of 20 °C/min.

## Results

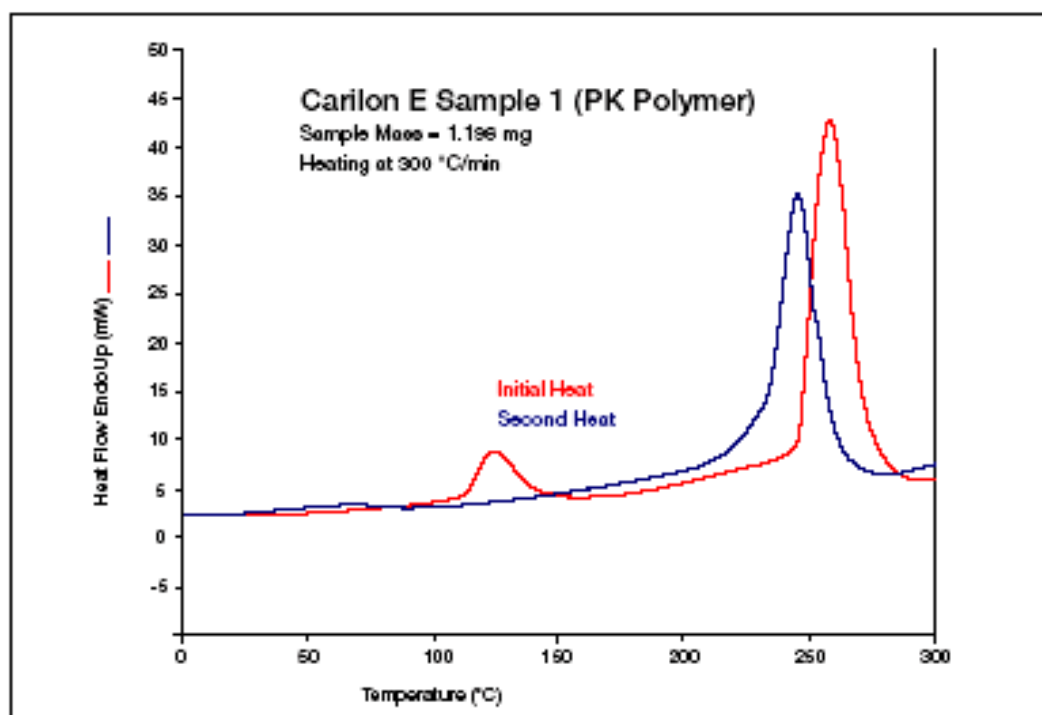
### 1. Experiment and calculated values

This study was started with a number of scouting experiments to check our reported  $T_{m1}(\text{max.})$  value of  $258\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$  (20 °C/min.)[3]. A reactor powder sample measured at



**Figure 1.** System baseline before and after the experiments (red: before, blue: after).

a heating rate of 300 °C/min. resulted in  $T_{m1}(\text{powder}) = 258.6\text{ °C}$  and  $256.6\text{ °C}$ . Hence, the  $T_{m1}$  value determination proved that it was not hampered, or hardly hampered by possible cross-linking effects.



**Figure 2.** First and second heating scans measured on sample 1. (2005). Red curve is initial heating and blue curve is second heating.

Figure 2 shows the first and second heating scan results measured on sample 1 in 2005. Both curves clearly illustrate that the alpha phase crystallinity present in this sample (see alpha/beta crystal transition between about 100 °C and 150 °C) completely disappeared at the start of the second heating scan. But then, the second scan clearly showed a shifted fusion process of the beta crystalline phase to lower temperatures. This raised the question; might both effects be coupled? We started to summarize both fusion effects in  $T_m$  and  $H_f$  values (results shown in Table 1) and used Figures 3 and 4 to get a better look at the fusion processes. Figure 3A shows the fusion endotherms of the three samples at the standard heating rate in 1993. Figure 3B gives the same results, but measure at 300 °C/minute in 2005. Both figures show that the fusion endotherms of the samples 2 and 3 in 1993 were clearly influenced by recrystallization effects during the fusion process. These effects were (barely) present in the three endotherms measured at a high rate in 2005. Figures 4A and B show the alpha/beta crystal transitions of these samples. Figure 4A shows the expected result, i.e. no annealing – no alpha crystallinity – no alpha/beta crystal transition in sample 3 (1993), besides, an increasing strength of the alpha/beta crystal transition with increasing annealing times. The alpha/beta crystal transitions measured in 2005 at a high heating rate are shown in Figure 4B. The strength of the crystal transition of the two annealed samples (1 and 2) are not only increased, but that the non-annealed reference sample 3 is also now showing a clear crystal transition. Thus, during the longtime storage at 20 °C of this sample, beta crystallinity has been partly changed into alpha crystallinity due to the release of built-in stress during the compression molding procedure. This important aspect will be discussed later on separately.

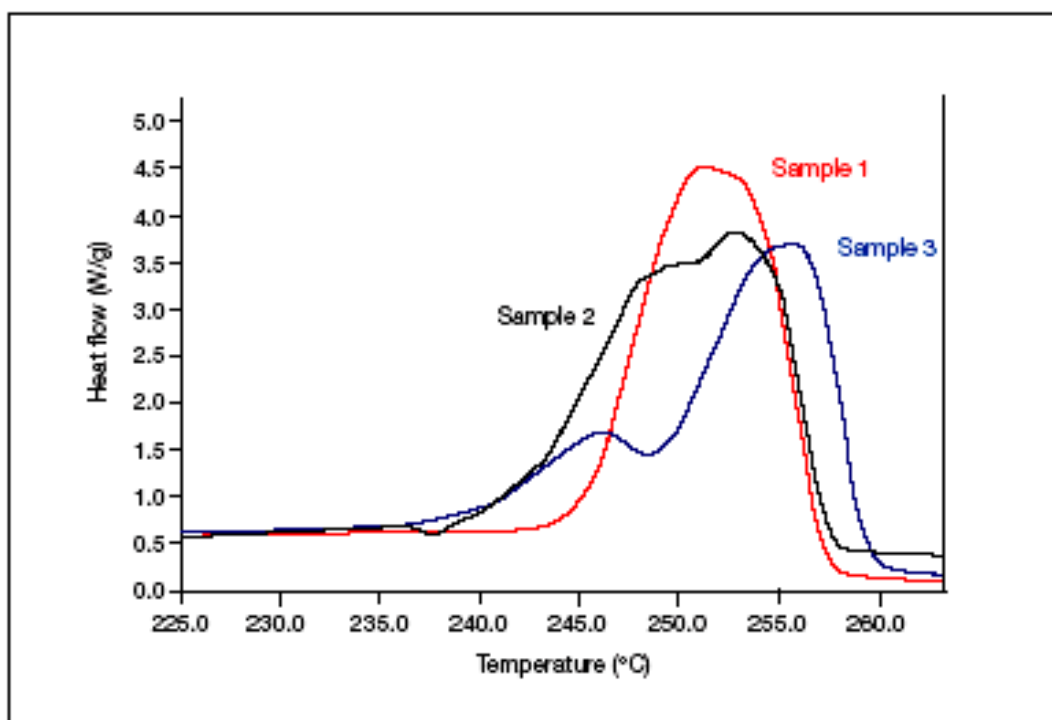


Figure 3A. The beta phase fusion effects of the systems 1, 2, and 3 (in 1993), i.e. heating rate 20 °C/min.

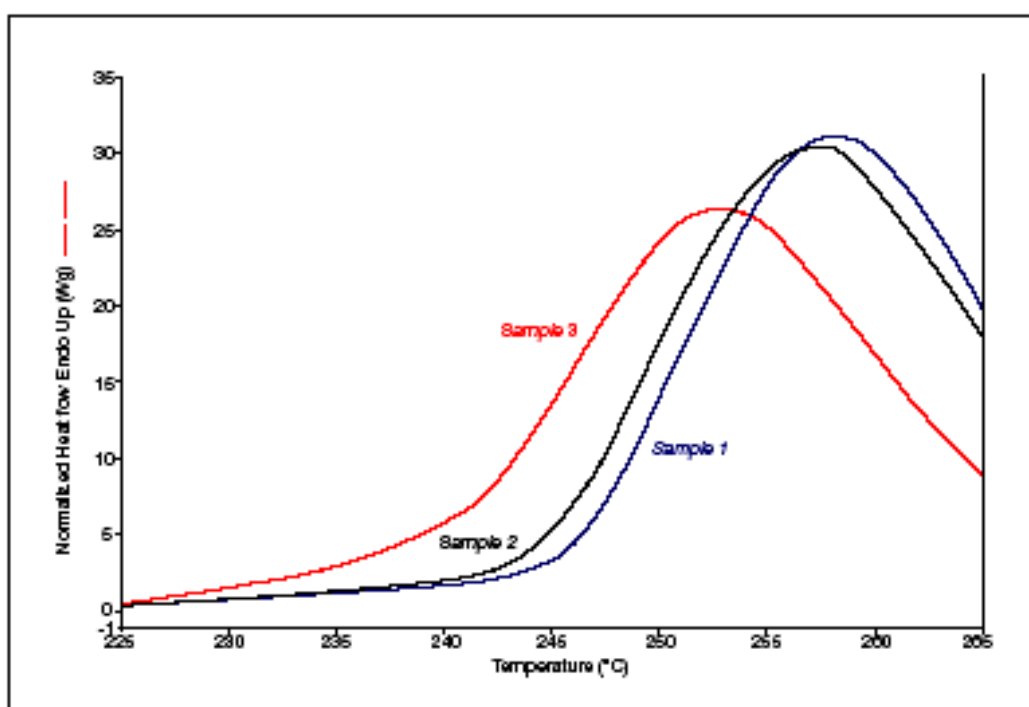


Figure 3B. The beta phase fusion effects of the systems 1, 2 and 3 (in 2005), i.e. heating rate 300 °C/min.

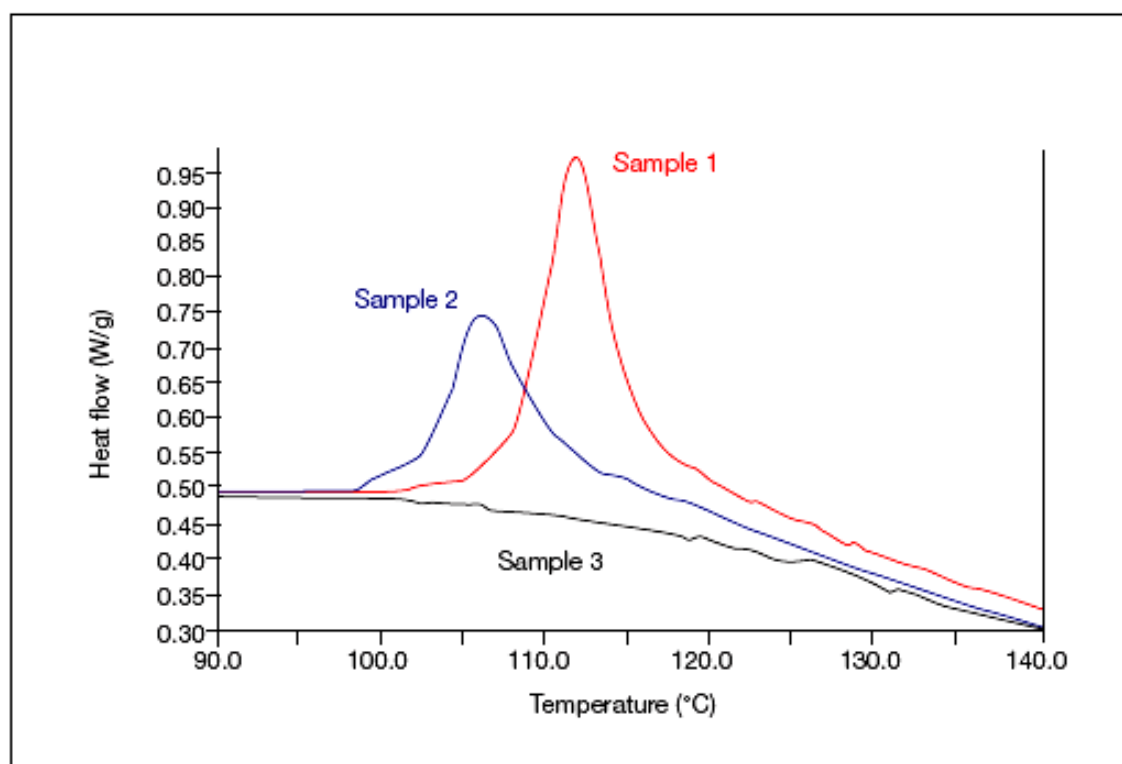
**Table 1. High and low heating rate results measured on PK copolymers**

Sample code	alpha cryst. phase		beta cryst. phase	
	Tm* °C	Hf* J/g	Tm1 C	Hf1 J/g
1. 1993**	111.8	8.3	252	116.1
1. 2005***	124.4	18.2	258	126.9
2. 1993	106.3	5.1	251.8 *	116.0 *
2. 2005	124.2	15.8	257	126.1
3. 1993	-	-	249.4 *	112.0 *
3. 2005	109	4.3	252.7	118.2

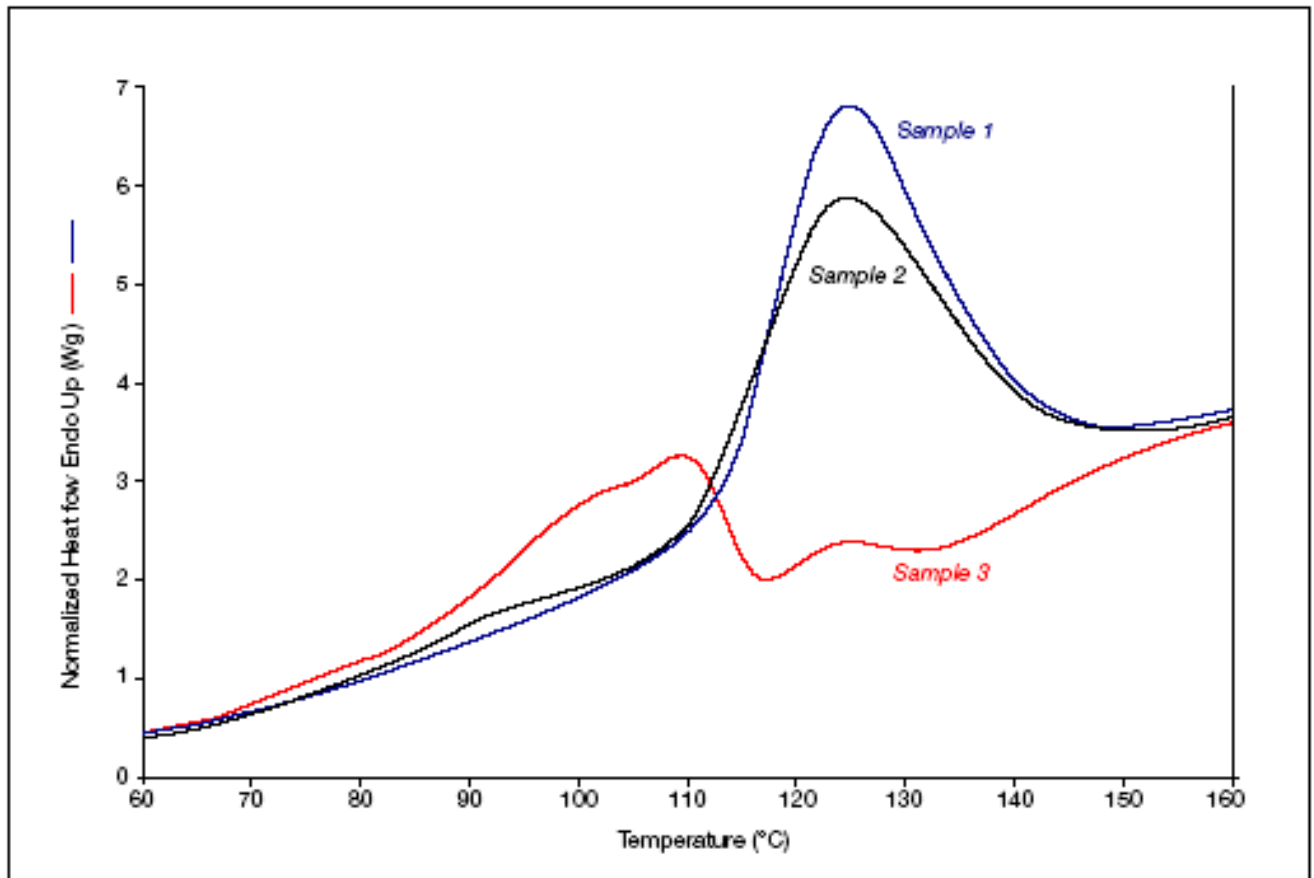
\* corrected by calculation, see text.

\*\* (1993) low, i.e. 20 °C/minute heating rate experiments.

\*\*\* (2005) high, i.e. 300 °C/minute heating rate experiments



**Figure 4A. The alpha phase fusion effects of the systems 1, 2 and 3 (in 1993), i.e. heating rate 20 °C/min.**



**Figure 4B.** The alpha phase fusion effects of the systems 1, 2 and 3 (in 2005), i.e. heating rate 300 °C/min.

In order to check the consistency of all fusion effects measured, we first tried to find a manner to correct for the recrystallization effects during the fusion of samples 2 and 3 (1993). It soon became clear that especially strong coupling between the alpha/beta fusion effects offered correction possibilities.

The Hf1 values of the four other samples were plotted as a function of Hf\*. The linear relation fitting these values was extrapolated to Hf\* = 0.0 with a Hf1 value of 112.8 J/g. This value of 112.8 was subsequently changed in small steps between 114.0 and 110.0 to find the Hf1 value for Hf\* = 0.0, giving the highest correlation factor value.

Using this value as a 'calculated' data point, an 'optimized' Hf1/Hf\* relation was calculated i.e.:

$$\text{Hf1} = 0.8497 \times (\text{Hf}^*) + 111.89 \quad (n=5, \text{Rval.} = 0.9537) \quad (1)$$

Substitution of Hf\* = 0.0 for sample 3 (1993) resulted in a corrected Hf1 value of  $\approx$  111.7, i.e. 112 J/g instead of the experimental value 110.6 J/g. Substitution of Hf\* = 5.1 J/g for sample 2 (1993) resulted in a corrected Hf1 value of 116 J/g instead of the experimental value of 119.1 J/g.

The linear relation  $T_{m1}/H_f^*$  was used in the same way to calculate the corrected  $T_{m1}$  values for both samples 2 and 3 (1993). The corrected  $T_{m1}$  value of sample 2 (1993) was calculated at 251.8 °C. The corrected  $T_{m1}$  value of sample 3 (1993) was calculated at  $\leq 249.4$  °C.

These four calculated values are also listed in Table 1, with the warning: calculated values.

## **2. Calculation of beta phase $T_{m1}$ and $H_{f1}$ values based on the alpha phase $T_{m^*}$ value.**

The differences in the  $T_{m1}$  and  $H_{f1}$  values listed in Table 1 are not straightforward. Hence, we tried to calculate these values to see if they fit in one model. The used model is simple: assuming that the  $T_{m^*}$  values are known, it calculates the other three parameters i.e., the  $H_f^*$ ,  $T_{m1}$  and  $H_{f1}$  values with three derived equations:

$$H_f^* = 0.7200 \times (T_{m^*}) - 72.5678 \quad (2)$$

$$T_{m1} = 0.4668 \times (H_f^*) + 249.4099 \quad (3)$$

$$H_{f1} = 0.8497 \times (H_f^*) + 111.7243 \quad (4)$$

with  $T_{m1}$  and  $T_{m^*}$ : °C  
 $H_{f1}$  and  $H_f^*$ : J/g and  
 $100$  °C <  $T_{m^*}$  <  $125$  °C

It is important to realize that these equations only hold for compression molded PK copolymer systems.

Subsequently, the four  $T_{m^*}$  values listed in Table 1 with corresponding experimental  $T_{m1}$  and  $H_{f1}$  values were used to calculate the fusion values of their beta crystalline phase, see Table 2. The comparison of the calculated values with the reported measured values is satisfactory. It indicates that the measured differences in  $T_{m1}$  and  $H_{f1}$  of both important properties are correct. Continuation of this research is necessary to obtain further/better understanding of this fascinating behavior. But, in fact these results obtained with experimental data:

- differ in time more than twelve years
- are measured at different locations and by different persons
- are performed on different DSC systems and are, in our eyes the best proof of the excellent quality, high stability and reliability of PerkinElmer's Thermal Analysis Systems.

## **3. The glass-rubber transition**

The  $T_g$  value determination of high crystalline polymers by DSC is, for most systems, not possible, or at least difficult. Earlier, we reported our attempts to determine the  $T_g$  values of PK co- and terpolymer by conventional DSC.

**Table 2. Testing the consistency of the results of high and low heating rate DSC experiments performed in 1993 and 2005.**

Beta phase Tm1 values			
sample code	Tm1 (calc.) °C	Tm1 (meas.) °C	DT  °C
1.(1993)	253.1	252	1.1
1.(2005)	257.3	258	0.7
2.(2005)	257.3	257	0.3
3.(2005)	252.2	252.7	0.5
			DT  °C average
			0.7
Beta phase Hf1 values			
sample code	Hf1 (calc.) J/g	Hf1 (meas.) J/g	DHf  J/g
1.(1993)	118.5	116.1	2.4
1.(2005)	126.2	126.9	0.7
2.(2005)	126	126.1	0.1
3.(2005)	116.8	118.2	1.5
			DT  °C average
			1.2

The conclusion then was the DSC Tg value determination of PK co- and terpolymers is only possible on PK terpolymers after a proper thermal pre-treatment. The DSC Tg (onset) value reported for these systems was  $4\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$ . [3]

The heat flow/temperature curves of the present three samples were blown-up to see if any Tg effect was present. A clear Tg effect was measured for the systems 1 and 3 (2005), see Figure 5. For system 2 (2005) only the Tg onset was detected. So we found:

- 1. (2005) DSC Tg (onset) = 7 °C
- 2. (2005) DSC Tg (onset) = 2 °C
- 3. (2005) DSC Tg (onset) = 9 °C

This result is much better than we ever measured for such semi-crystalline polymers. We do think that a proper optimization in terms of sample mass, sample shape and sample pre-treatment [3] will improve these results even more.

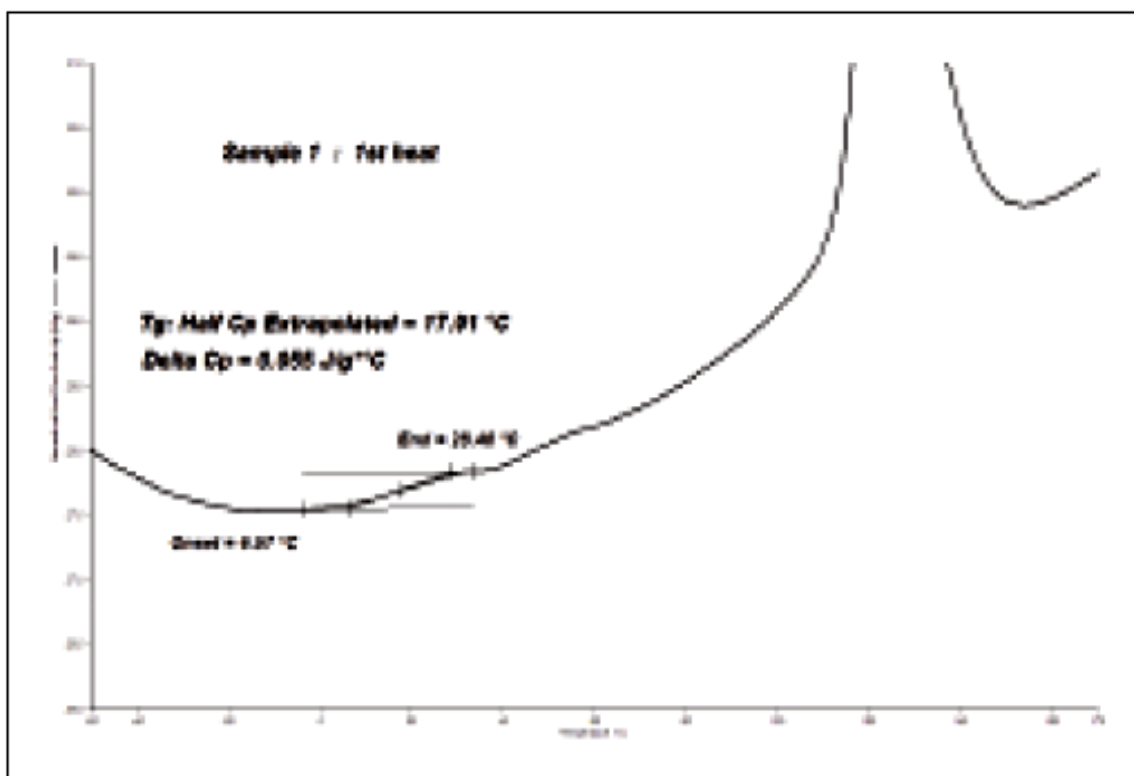


Figure 5. The DSC Tg value determination of sample 1 at 300 °C/min (2005).

#### 4. Summary and conclusions

Two simple HyperDSC heating scans on three PK copolymer samples provided more information about the amorphous and crystalline phases of this high crystalline polymer than a lot of standard DSC heating rate measurements did in the past. The high heating rate measurements (300 °C/min) dismissed the doubts that the reported maximum Tm1 value, i.e. 258 °C, and the alpha- and beta-phase fusion effects were measured without any hampering due to recrystallization effects during both processes. The results of both the recent high rate and the old low rate measurements fit perfectly in the proposed alpha/beta fusion model. Besides, Tg effects were clearly detected in these scans without any pre-treatment (this is rare for such high crystalline polymers). The results of these measurements show that the HyperDSC technique is really the most effective and most sensitive DSC technique available at the moment for the characterization of both the crystalline and the amorphous phase of a polymeric system.

#### References

1. E. Drent, European Patent 121,96 (Shell), 1984.
2. B.J. Lommerts et al., J. of Pol. Sc. : Part B: Polymer Physics, Vol/ 31, p. 1319 – 1330 (1993).
3. W.M. Groenewoud: Characterization of Polymers by Thermal Analysis, Elsevier Science Amsterdam/New



**Appendix I : Thermal history of investigated PK copolymer samples**

I.	Reactor powder PK copolymer ( Carilon E) - MDU batch 91.091 Tm1 = 258 ± 1 °C* Hf1 = 152 ± 6 J/g*		
II.	Sample sheet molding i.e. Compression molded for 2.5 min. at 280 °C		
III.	Annealing procedure 10 min. at 240 °C DSC sample 1. (1993)	6 min. at 240 °C DSC sample 2. (1993)	no annealing reference DSC sampe 3. (1993)
IV.	Storage time 1993-2005 storage in darkness at 20°C and 50% R.H. DSC sample 1. (2005) DSC sample 2.( 2005) DSC sample 3. (2005)		

\* reported average values; specific batch values 257.0 °C / 151.8 J/g

De auteur ging per 1 januari 1996 met invaliditeitspensioen, nadat zich bij hem zo'n vijf jaar daarvoor een onomkeerbare ziekte (Parkinson) had gemanifesteerd. Onmiddellijk na zijn pensionering zette hij zich aan het schrijven van een boek over Thermische Analyse, een gebied waarop hij gedurende meer dan 20 jaar specialistische kennis had verworven. Het gaat om de bepaling van de fysische eigenschappen van allerlei polymeren als functie van de temperatuur. Naast het meten van deze eigenschappen zochten hij en zijn collega's intensief naar mogelijke correlaties tussen de chemische structuur en de gemeten fysische eigenschappen. Doel was om met deze kennis de ontwikkeling van nieuwe polymeren te helpen sturen. Voorbeeld van een dergelijke ontwikkeling is het Carilonproject, waaraan in het boek zo'n 40 pagina's worden gewijd. Een jaar lang, vaak zeven dagen in de week, heeft hij eraan gewerkt, voor zover zijn fysieke conditie hem dat toestond. Toen het concept klaar was, volgden nog vier jaar van toestemmingsprocedures en onderhandelingen met de uitgever. Een geweldige prestatie. Eventuele auteursbaten zullen in hun geheel ten goede komen aan het werk van het Leprafonds en de Lilianestichting. Het ISBN-nr. van het boek is 0-444-50604-7, het telt 392 pagina's .

(uit voeksnieuws)

**Een aantal TA Websites:**

**<http://www.gefta.org>**

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

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

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

**<http://www.scite.nl/>**

**<http://www.thermalmethodsgroup.org.uk>**

**[www.ankersmid.com/](http://www.ankersmid.com/)**

**[www.trilogica.com/](http://www.trilogica.com/)**

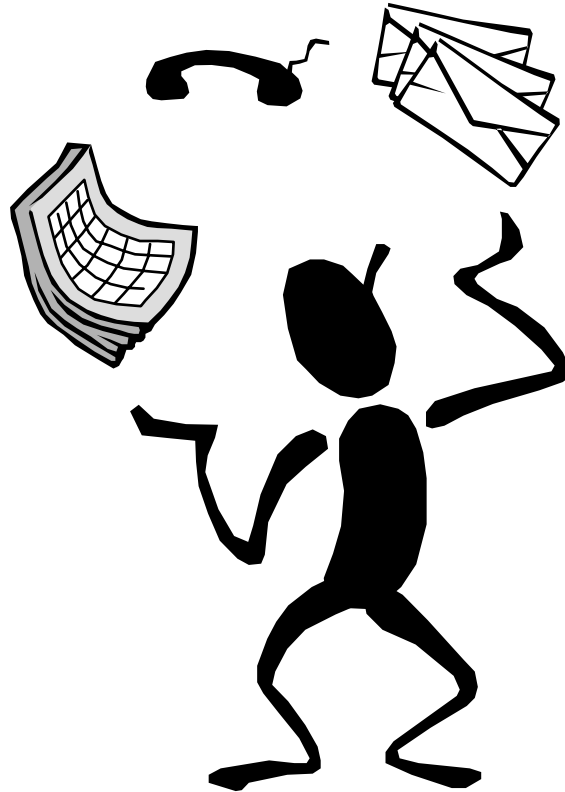
**<http://www.systag.ch/index.html>**

**<http://www.baehr-thermo.de/>**

**OOK UW ADVERTENTIE OF INFORMATIE HAD IN  
DIT BLAD KUNNEN STAAN.**

**Inlichtingen bij de redactie**





***Thermische Analyse Bulletin***

***Jaargang 29***