

Distinguido cliente:

Nos sentimos muy satisfechos por el creciente interés suscitado en torno a UserCom. Tras haber mejorado la presentación en el último número, hemos decidido ahora imprimir también una edición española, además de la alemana, francesa e inglesa.

En la última página aparece por primera vez el equipo de autores METTLER TOLEDO, y en cada artículo aparece ahora también el nombre del autor.

12

Interpretación de curvas; Parte 2: Mediciones isotérmicas

J. Widmann

Las mediciones DSC isotérmicas se utilizan principalmente en los campos siguientes:

- Estudio de procesos de cristalización, incluido el polimorfismo,
- Desorción, evaporación y desecación
- Reacciones químicas, como autooxidación, polimerización o descomposición térmica.

La interpretación de las curvas de medida DSC isotérmicas es más sencilla que la de mediciones dinámicas (UserCom11):

- Una importante ventaja de las mediciones isotérmicas es que se registra un efecto prácticamente libre de perturbaciones (aparecen otros efectos a otras temperaturas).
- Naturalmente, los cambios de la capacidad calorífica de la muestra siguen siendo desconocidos y las líneas base son - salvo en la zona de transición - exactamente horizontales. Una posibilidad de determinar la capacidad calorífica son los métodos cuasi-isotérmicos, como el método isotérmico escalonado [1], o la DSC (ADSC) con temperatura modulada, en los que la temperatura varía muy poco respecto a un valor medio [2].
- Todas las curvas DSC isotérmicas tienden asintóticamente a 0 mW al final de la reacción.

Contents

Información TA

- Interpretación de curvas; Parte 2:
Mediciones isotérmicas

Novedad

- Folleto de crisoles
- Sistema automático de relleno de nitrógeno líquido

Aplicaciones

- Caracterización de productos petrolíferos mediante DSC
- Aplicaciones de la Calorimetría Diferencial de Barrido en los plásticos termoestables
- Mediciones TMA de fibras con fuerza y temperatura moduladas
- Medición de la distribución de tamaños de poro mediante DSC
- Detección de bajas concentraciones de PE-LD en PE-HD
- OIT de polietileno en el TMA/SDTA840

Información

- Influencia de la masa de la muestra sobre el resultado TG

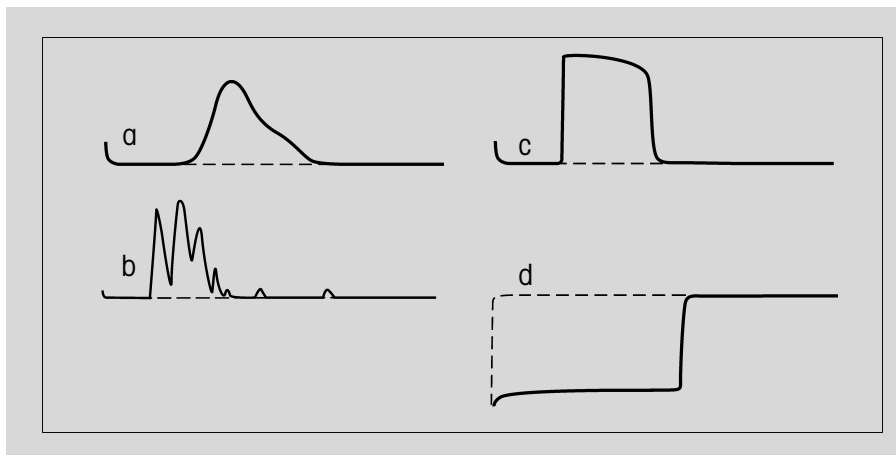


Figura 1: Transformaciones físicas isotérmicas; a: cristalización de un polímero, p. ej. polipropileno enfriado a partir del estado líquido, $T_{iso} = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a menudo con el hombro señalado); b: cristalización de un metal puro; c: transición enantiotrópica de la forma estable a alta temperatura a la estable a baja temperatura (la cristalización de distintas gotas de una sustancia líquida pura tendría un aspecto parecido); d: evaporación de un disolvente a unos $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por debajo del punto de ebullición en el crisol con un orificio de 1 mm en la tapa. A temperatura constante, la velocidad de cristalización de una sustancia que cristaliza bien (b), así como la velocidad de evaporación, se mantienen prácticamente constantes hasta el final de la transformación.

En realidad, sólo el cuerpo del horno DSC es isotérmico, pero la muestra es "isoperibólica", ya que va acoplada al cuerpo del horno isotérmico a través de la resistencia térmica del sensor DSC. Por ejemplo, con un flujo calorífico de 10 mW y una resistencia térmica de unos $0.04\text{ K}\cdot\text{mW}^{-1}$, la temperatura de la muestra difiere en torno a 0.4 K de la temperatura del cuerpo del horno. Si en el curso del efecto investigado la señal DSC se aproxima a cero, la tempera-

tura de la muestra alcanza exactamente la temperatura del cuerpo del horno. Para llevar la muestra lo más rápidamente posible a la temperatura deseada en mediciones isotérmicas, existen dos posibilidades:

1. Calentar previamente la célula de medida durante unos minutos a la temperatura deseada. Introducir el crisol de la muestra con el cambiador de muestras automático. Así la muestra alcanza de forma reproducible, en medio minuto,

la temperatura programada con una exactitud de 0.1 K . Esto se consigue con el crisol de Al ligero y con el crisol de Al estándar. Con los crisoles pesados, p. ej., con un crisol para alta presión, la compensación de temperatura tarda más, naturalmente.

Si no se dispone de cambiador de muestras, con un poco de práctica puede Vd. introducir el crisol, incluso a mano, más rápidamente (sin tapa de horno automática sostenga la tapa manual durante la introducción con otras pinzas, p. ej. en la mano izquierda, para que se enfríe lo menos posible. El método manual permite también un pretratamiento térmico definido de la muestra.

Ejemplos:

- Una muestra enfriada bruscamente en nitrógeno líquido debe cristalizar en el DSC a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Una muestra fundida a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ debe cristalizar en el DSC a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En nuestro laboratorio utilizamos para el pretratamiento térmico una célula de medida DSC20 antigua como horno exacto.

2. Llevar la célula de medida con la muestra introducida hasta la temperatura deseada por calentamiento lineal. La ventaja de este método es el poder programar (casi) cualquier historial térmico y recorrerlo de forma reproducible (una ventaja de las mediciones de rutina). Un inconveniente es que el alcanzar y estabilizar la temperatura deseada puede llevar minutos (mayor intervalo de transición). Además hay necesidad de velocidades lo más altas posible de calentamiento y enfriamiento de la célula de medida.

Si Vd. está interesado en la técnica dinámico-isotérmica para la medida de la reacción sin interferencias a través de la zona de transición, puede corregir la curva medida por deconvolución, o mejor aún, por sustracción de una muestra inerte medida con el mismo método y con idéntica capacidad calorífica (si es necesario, con una segunda medición de la muestra surgida de la reacción) (fig. 5).

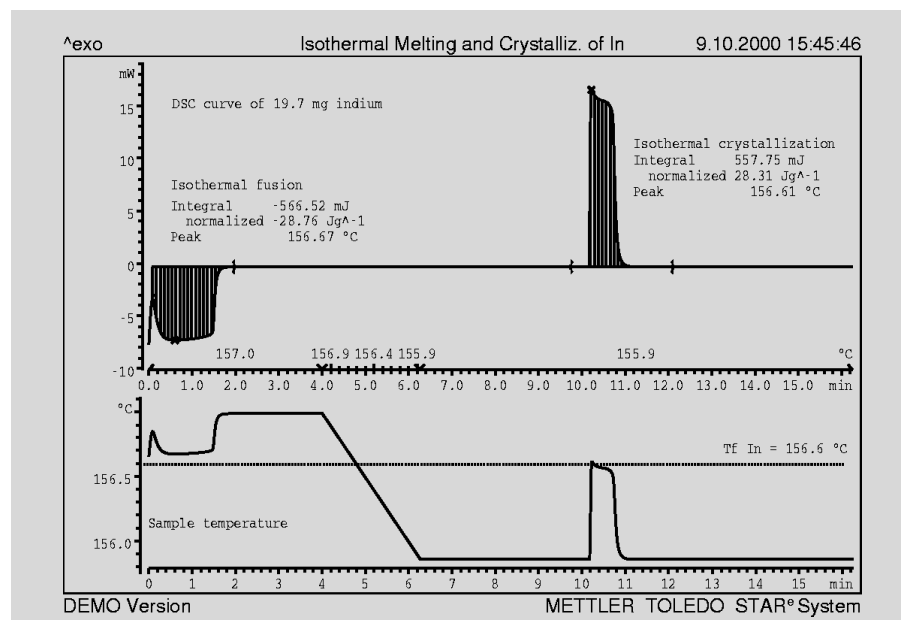


Figura 2: La muestra de indio se introduce en la célula de medida precalentada a $157.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, con lo que empieza a fundir casi al momento. A continuación se enfría con 0.5 K/min hasta $155.9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Al cabo de unos 4 min comienza la cristalización isotérmica. Abajo está representada la temperatura de la muestra. Debido a la despreciable resistencia térmica entre el sensor DSC y la muestra de indio, la temperatura de fusión medida es 0.06 K mayor que la temperatura de solidificación.

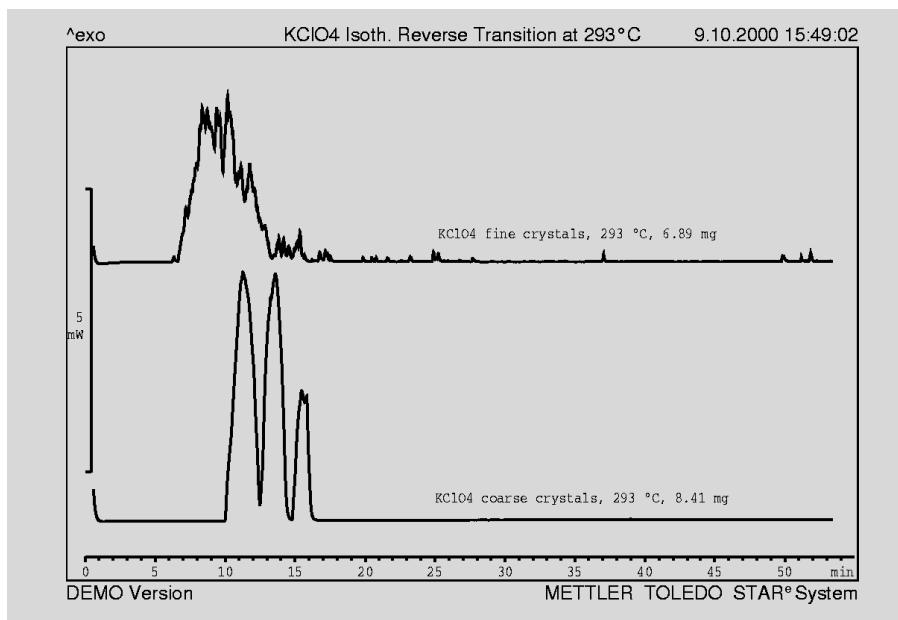


Figura 3: La reconversión enantiotrópica de la forma de alta temperatura del perclorato potásico, 7 K por debajo de la temperatura de equilibrio. Los numerosos cristales finos (arriba) muestran una cinética totalmente distinta a la de los escasos cristales gruesos (abajo). Los cristallitos muy finos muestran un periodo de inducción de casi una hora. Las muestras de grano finísimo dan por resultado una curva en campana casi lisa a causa del gran número de individuos (¡estadística!)

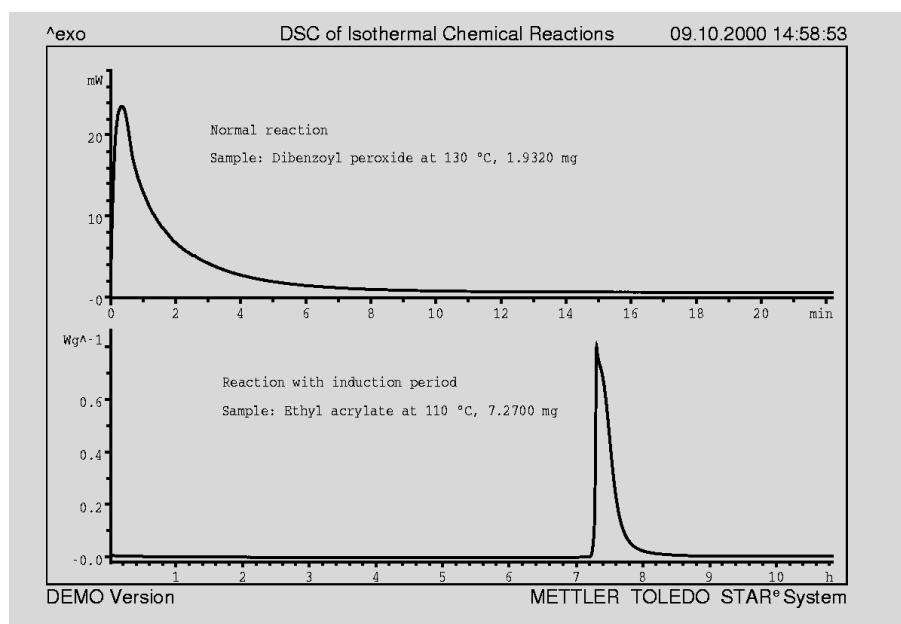


Figura 4: Arriba: La reacción de descomposición de curso "normal" del peróxido de benzoilo disuelto en dibutilftalato en el crisol de Al, con orificio de 50 μm en la tapa. Se alcanza la máxima velocidad al principio de la reacción, cuando la concentración de los componentes no reaccionantes es mayor. A continuación la reacción desciende asintóticamente hacia cero.

Abajo, un ejemplo de reacción a 110 °C con un periodo de inducción superior a 7 horas. Durante el periodo de inducción, no sucede aparentemente nada con el acrilato de etilo (en realidad se consume un estabilizador). A continuación la reacción de polimerización alcanza rápidamente la velocidad máxima.

Transformaciones físicas

- Cristalización isotérmica por debajo del punto de fusión (fig. 1a: polipropileno a 130 °C, fig. 2, parte superior derecha: indio a 155.9 °C); frente al enfriamiento dinámico a velocidades relativamente grandes, se forman cristales más bien grandes con pocos defectos.
- Fusión isotérmica (fig. 2, parte superior izquierda). Con varios escalones isotérmicos puede Vd. intentar aproximarse a la temperatura de equilibrio termodinámico de fase líquida y sólida (velocidad de fusión y de cristalización = 0, ¡es decir, flujo calorífico = 0!).
- Transformación monotrópica isotérmica por debajo del punto de fusión de la modificación metastable. Así puede Vd. llevar la muestra por completo a la forma estable, para determinar, p. ej. su calor de fusión.
- Reconversión enantiotrópica isotérmica por debajo de la temperatura de equilibrio. Obtiene Vd. así una visión de la cinética „bizarra“ (fig. 3).
- Evaporación isotérmica (fig. 1d) por debajo de la temperatura de ebullición, o sublimación por debajo de la temperatura de fusión. Así puede Vd. separar por completo un componente volátil y estudiar luego el residuo dinámicamente.

Reacciones químicas

Las llamadas reacciones químicas "normales" empiezan nada más alcanzar la temperatura de reacción, y se hacen cada vez más lentas a medida que disminuye la concentración de los reactivos (fig. 4, arriba). Las reacciones autoacelerantes (autocatalíticas o inhibidas por estabilizadores añadidos) tienen un claro periodo de inducción (fig. 4, abajo), durante el cual no sucede aparentemente nada (en cualquier caso, la señal DSC es inferior a 0.1 mW aprox.). A continuación la velocidad de reacción aumenta con relativa rapidez a su valor máximo y luego disminuye, como si fuera una reacción „normal“.

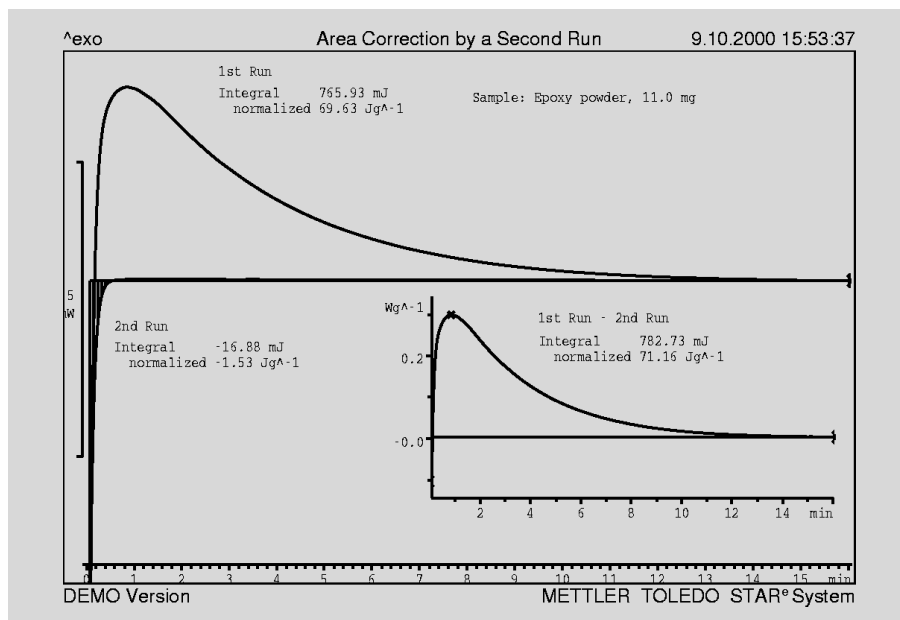


Figura 5: Arriba a la izquierda está representada la reacción de endurecimiento de una resina epoxídica a 190 °C. Si se usa una línea base horizontal, el calor de reacción es 69.6 J/g. La segunda medición posterior da un área de -1.5 J/g. Por tanto, el área total (=diferencia) es 71.1 J/g. A la derecha abajo está la curva diferencial (1ª - 2ª medición). ¡La curva así corregida tiene un área de 71.2 J/g!

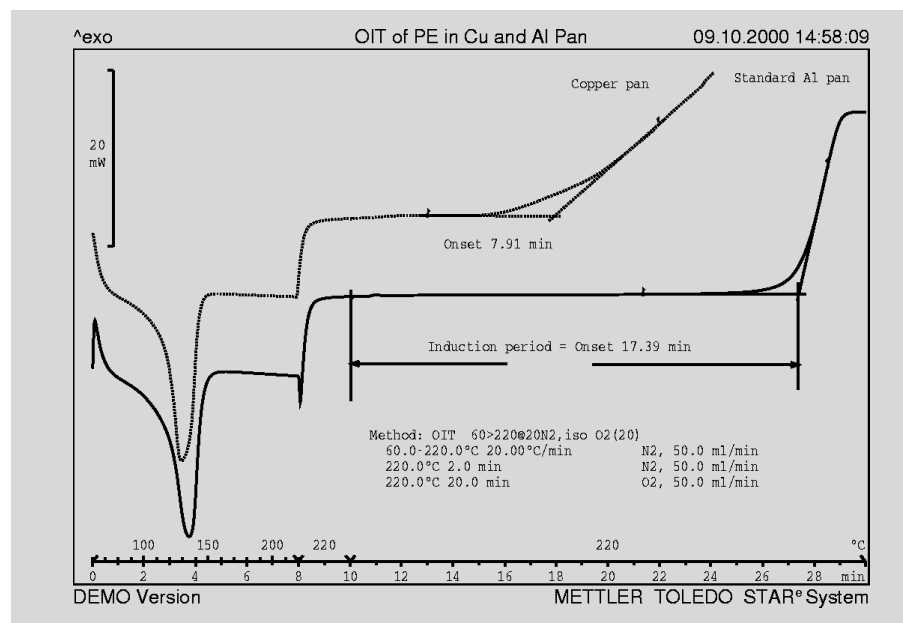


Fig. 6: Determinación de la estabilidad ante la oxidación, según normas como ASTM D3895-80, EN 728-97, ISO 11357-6. Se calienta la muestra dinámicamente en atmósfera inerte (N₂) hasta la temperatura deseada. Tiene lugar luego una fase de estabilización de 2 min, tras la cual la célula de medida se lava con oxígeno. Empieza así el periodo de inducción.

Muestra: Polietileno Hostalen GM 5040 T12, 12 mg aprox. Temperatura del ensayo: 210 °C El tiempo de inducción de 17.4 min medido en el crisol de aluminio se compara, en los materiales aislantes eléctricos en contacto con cobre, con el del crisol de cobre. El valor de 3.92 min revela el efecto contrario del catalizador redox sobre la descomposición oxidativa del polietileno.

Las mediciones isotérmicas son especialmente apropiadas para detectar procesos autoacelerantes. Esto es especialmente importante para estudios de seguridad y no es fácil de medir. Con un programa de temperatura dinámico difícilmente se pueda observar. Para las primeras mediciones isotérmicas recomendamos una temperatura de unos 40 K por debajo del comienzo del efecto térmico (Onset) de la medición dinámica.

OIT (Tiempo de Inducción a la Oxidación) es la reacción que con mayor frecuencia se mide isotérmicamente para comparar la estabilidad ante la oxidación de poliolefinas o de aceites minerales bajo el efecto del oxígeno. A menudo la medición se interrumpe al llegar a un valor umbral de, p. ej. 5 mW, ya que sólo interesa el tiempo de inducción (=Onset). Para impedir que una parte de la muestra se evapore en la zona de los 200 °C, la medición se puede realizar bajo presión incrementada, p. ej., a 3 MPa en el DSC a presión.

Las resinas termoestables se endurecen muchas veces isotérmicamente para determinar luego la temperatura de transición vítrea alcanzada.

Al contrario que las mediciones dinámicas, los picos de reacción medidos isotérmicamente ofrecen una clara visión directa de la cinética.

Bibliografía

- [1] H. Staub and W. Perron, *Analytical Chemistry* 46 (1974) p 128
- [2] METTLER TOLEDO Software-Datenblatt ADSC

Novedad en el programa de ventas

Folleto de crisoles



Application Overview
DSC and TGA

Crucibles
for Thermal Analysis

METTLER TOLEDO

El nuevo folleto de crisoles le informa sobre la gama completa de crisoles METTLER TOLEDO. Queremos ayudarle así a encontrar de forma fácil y rápida el crisol adecuado para su aplicación. Cada crisol está descrito detalladamente. Además encontrará datos sobre su uso más adecuado. Una tabla detallada le ayuda en la elección.

El crisol de aluminio ligero ofrece, en combinación con el helio como gas de purga, la constante de tiempo menor, siendo también muy apropiado para comprimir láminas, pequeños discos y polvos. Para muestras fluidas es menos adecuado, ya que los líquidos pueden ser expulsados por la presión durante el cierre. La estrecha ranura entre crisol y tapa produce una atmósfera autogenerada. Mediante previa perforación de la tapa se tiene acceso más libre a la atmósfera. Para el cierre se requiere una matriz especial y un troquel para la prensa selladora de crisoles.

Ejemplo: Crisol de aluminio ligero de 20 µl

El crisol de aluminio ligero ofrece, en combinación con el helio como gas de purga, la constante de tiempo menor, siendo también muy apropiado para comprimir láminas, pequeños discos y polvos.

Para muestras fluidas es menos adecuado, ya que los líquidos pueden ser expulsados por la presión durante el cierre.

La estrecha ranura entre crisol y tapa produce una atmósfera autogenerada.

Mediante previa perforación de la tapa se tiene acceso más libre a la atmósfera.

Para el cierre se requiere una matriz especial y un troquel para la prensa selladora de crisoles.

(Alemán: 51 724 174, inglés: 51 724 175, francés: 51 724 176, español: 51 724 177, italiano: 51 724 178)

Sistema automático de relleno de nitrógeno líquido

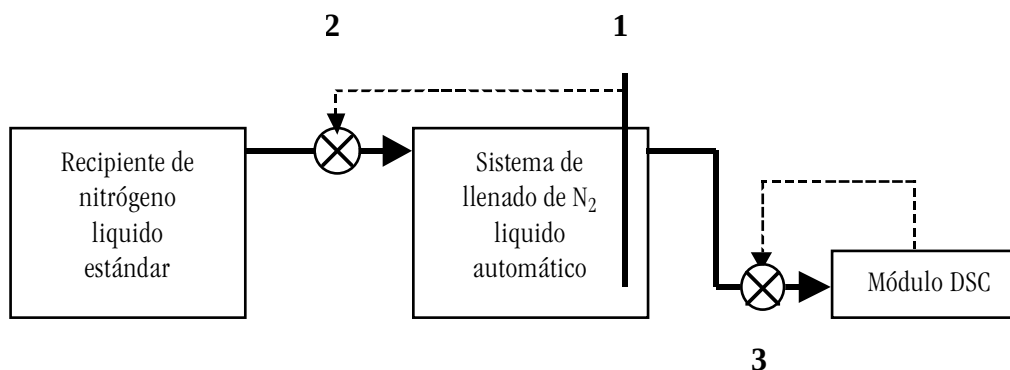
Con el nuevo sistema de relleno automático de nitrógeno líquido, Vd. puede medir durante las 24 horas del día. Esto es ventajoso con el cambiador de muestras automático, pero también sirve de ayuda en mediciones largas, como las requeridas a veces en DSC con temperatura modulada (ADSC).

El sistema de relleno automático consta de un recipiente estándar de nitrógeno líquido

modificado con sensor de nivel de llenado integrado, varias válvulas magnéticas y electrónica de mando. El sistema de relleno automático se conecta directamente a la válvula de nitrógeno líquido (3) del módulo DSC. El recipiente estándar de nitrógeno líquido se instala en la parte de entrada del sistema de relleno. Tan pronto como el sensor de nivel de llenado (1) del sistema au-

tomático detecta un nivel de nitrógeno demasiado bajo, abre sus válvulas en la parte de entrada (2) y bombea de nuevo nitrógeno líquido hasta alcanzar un nivel previamente definido.

Puesto que durante el proceso de llenado hay una presión, el módulo DSC sigue trabajando sin interrupción y así no pierde Vd. ninguna medición.



Caracterización de productos petrolíferos mediante DSC

J.M. Létoffé. Laboratoire de Thermodynamique Appliquée. INSA 69621. Villeurbanne Cedex. France

Introducción

Los combustibles y carburantes convencionales se obtienen exclusivamente a partir de petróleo y/o aceite crudo. Los petróleos se componen principalmente de una mezcla, característica de la región de explotación, de 6 clases diferentes de sustancias, a saber

- n-alcenos de cadena recta ($C_n H_{2n+2}$) con masas molares entre 16 y 300 g/mol aprox.
- alcenos ramificados (iso-alcenos)
- cicloalcenos
- productos aromáticos
- compuestos de azufre
- resinas poli- y heterocíclicas, así como alquitrán con masas molares típicas próximas a 1000 g/mol.

A partir del aceite crudo se obtienen por destilación diferentes fracciones. Los destilados se separan en fracciones ligeras de punto de ebullición bajo (como gasolina, petróleo de aviones, nafta), medias (como fuel-oil y Diesel) y pesadas, de alto punto de ebullición, (aceites pesados y lubricantes). El residuo de destilación recibe el nombre de betún, alquitrán o asfalto.

En estado líquido, el destilado aparece macroscópicamente como mezcla de una fase. Al enfriar se forman cristales y se origina una mezcla de varias fases. Esta precipitación crea diversos problemas:

1. El material cristalizado sedimenta, lo que puede ser un grave problema, sobre todo para el almacenamiento del diesel y de los fuel-oils.
2. El material cristalizado queda adherido a los filtros y puede provocar obstrucciones.
3. En el caso del alquitrán, utilizado so-

bre todo en firmes de carreteras, la cristalización provoca una fragilización del revestimiento y, por tanto, grietas.

Así, pues, los destilados hidrocarburados están formados esencialmente por compuestos hidrocarburados complejos, en parte líquidos a temperatura ambiente y con transición vítrea a temperaturas bajas, así como por fracciones cristalizables. Las temperaturas de transición vítrea de los componentes líquidos dependen del destilado petrolífero. Valores típicos son -30°C para el alquitrán, -30°C para el diesel y -150°C para la gasolina. La proporción de fracciones cristalizables es del 0 % al 10 % en el alquitrán, del 5 % al 25 % en los combustibles y carburantes, y de hasta el 40 % en el aceite crudo propiamente dicho. La estructura química de los cristales depende del destilado. En los combustibles y carbu-

rantes cristalizan n-alcenos de 10 a 28 átomos de carbono, en el alquitrán n-alcenos de 20 a 60 átomos de carbono y en los aceites crudos n-alcenos de 5 a 60 átomos de carbono.

Caracterización de los productos petrolíferos mediante DSC

Para caracterizar los productos petrolíferos se usa la temperatura de transición vítrea y el comportamiento de fusión. Estos análisis se efectúan fácilmente mediante DSC. Un programa de temperatura típico para el análisis de derivados petrolíferos empieza por un enfriamiento de la muestra, normalmente con 10 K/min de temperatura ambiente hasta -100°C (en el caso de compuestos hidrocarburados pesados) o hasta -150°C (compuestos hidrocarburados ligeros, p. ej. queroseno, gasolina). Se calienta luego la muestra con 5 K/min.

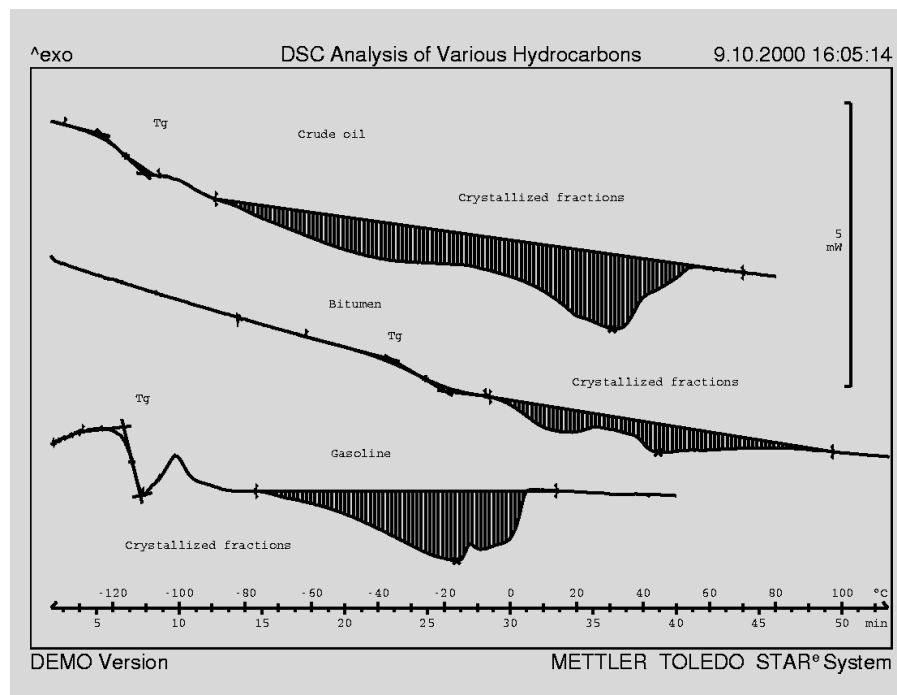


Figura 1: Curvas DSC de distintos productos petrolíferos

Temperaturas finales típicas son 50 °C (combustibles y carburantes, p. ej., fuel-oil ligero o diesel), 80 °C (aceites crudos), 100 °C (aceites pesados) y 120 °C (alquitrán). En la figura 1 se presentan las correspondientes curvas de calentamiento para diferentes muestras. Se pueden observar diversos efectos: el aumento brusco de la capacidad calorífica (escalón en la curva de flujo calorífico) a bajas temperaturas se debe a la transición vítrea. Es frecuente que cristalicen a continuación partes de la muestra (generalmente iso-alcános), lo

dividido por la entalpía de fusión $\Delta H(T)$ (en principio dependiente de la temperatura) de una muestra ficticia completamente cristalizada.

Para determinar el área de pico de los compuestos aquí considerados se puede utilizar una línea base lineal, que empiece aprox. a $T_g + 30 \text{ K}$ (T_i) y termine aprox. 10 K después del final del proceso de fusión (T_f). Se puede estimar la entalpía de fusión del material cristalizado de la forma siguiente: para destilados medios (gasolina, fuel-oil), $\Delta H(T)$ se puede expresar mediante un poli-

nomio de tercer grado [1]. Pero es suficiente trabajar con un valor constante de 160 J/g. En el caso del alquitrán, la entalpía de fusión es mayor. En la práctica ha dado buen resultado un valor de 200 J/g. Con aceites crudos y pesados se recomienda usar un valor de 160 J/g por debajo de 30 °C y de 200 J/g por encima de 30 °C.

Los problemas antes citados en relación con la precipitación de cristales durante el enfriamiento tienen gran importancia práctica. En el caso de aceites crudos y pesados conviene realizar los correspondientes análisis de la cristalización entre 80 °C y -20 °C con una velocidad de enfriamiento de 2 K/min. Para carburantes y combustibles semipesados, el intervalo de temperatura entre 25 °C y -30 °C se recorre con una velocidad de enfriamiento de 0.5 K/min. En los experimentos de este tipo se observa un pico exotérmico más o menos pronunciado, que indica el proceso de cristalización. En la evaluación de una curva DSC adecuada se distinguen las temperaturas características siguientes:

- el punto de turbidez, también llamado temperatura de cera tratándose de aceites crudos y pesados, corresponde a la temperatura a la que se inicia la cristalización (WAT, Wax Appearance Temperature) (ASTM D2500).

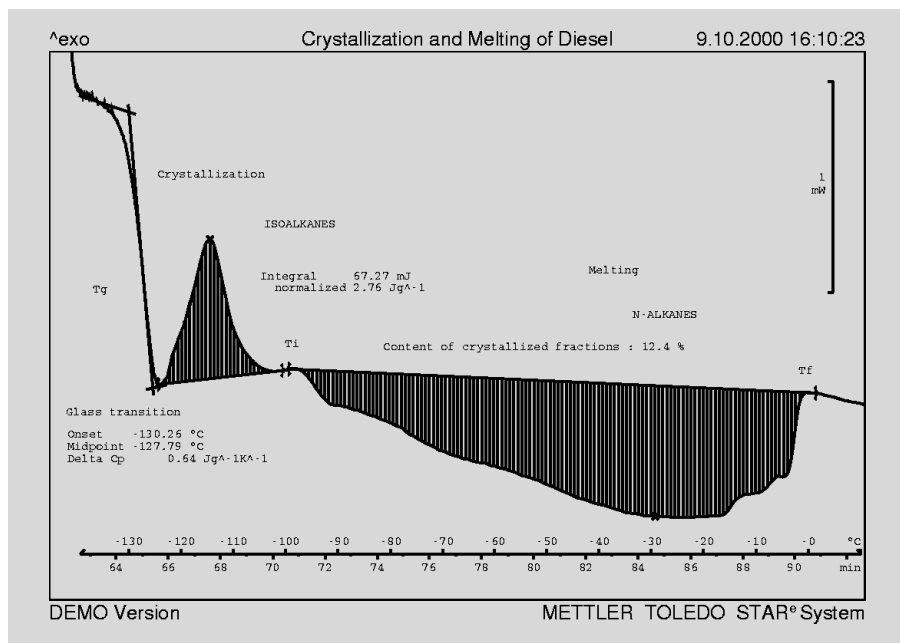


Figura 2: Evaluación de una curva DSC de aceite diesel

que origina un pico exotérmico. La fusión de los diferentes cristales puede ser motivo de varios picos endotérmicos relativamente anchos. La forma del pico refleja la distribución de tamaños y pesos de los cristales y es característica de un destilado o aceite crudo determinados.

Evaluación de las curvas DSC de productos petrolíferos

Los componentes cristalinos están incluidos en la matriz líquida. La matriz se caracteriza por la temperatura de transición vítrea T_g y la altura de escalón de la variación del calor específico. La temperatura de transición vítrea está correlacionada con la masa molar media de la matriz. La proporción de las fracciones cristalizadas se calcula a partir del calor de fusión medido,

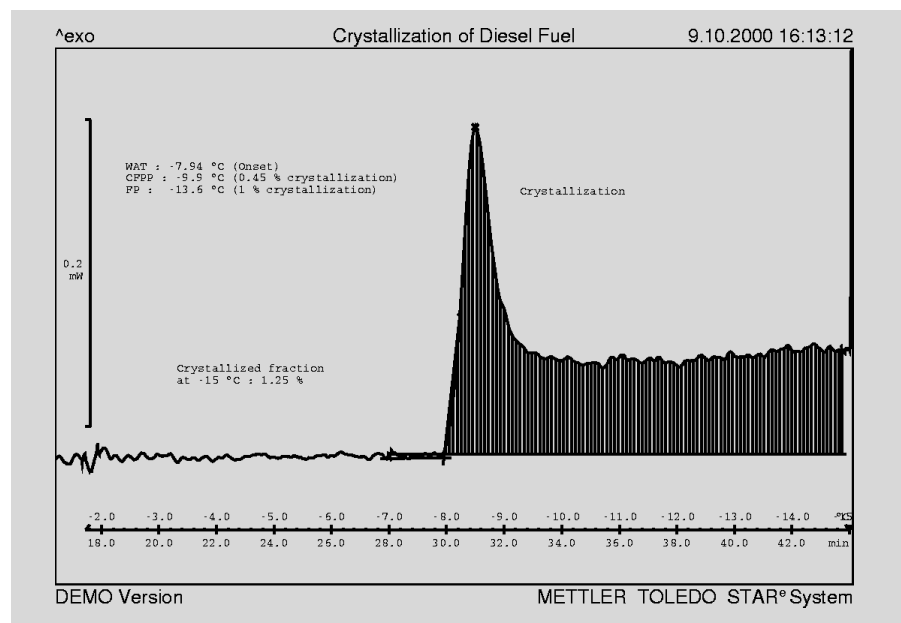


Figura 3: Comportamiento de cristalización típico del aceite diesel

- el CFPP, Cold Filter Plugging Point, corresponde a la temperatura por debajo de la cual cristaliza todo el material cristizable (EN 116).
- el punto de fluidez (FP), temperatura a la que la muestra tiene tanta viscosidad que deja de fluir (ASTM D97).

Para la evaluación de los picos de cristalización se elige en el lado izquierdo una línea base horizontal o tangencial. Se supone una entalpía de cristalización de 200 J/g.

Ejemplo 1: Destilados petrolíferos ligeros (Figura 3)

Como punto de turbidez se toma la temperatura de comienzo del efecto (Onset) (T_{onset}). El punto de turbidez así definido se puede reproducir con una precisión de ± 0.5 K. Los puntos de turbidez así determinados son algo más bajos que los valores medidos según la norma ASTM

(T_{ASTM}). A partir de 50 destilados ligeros diferentes se ha encontrado la siguiente correlación

$$\text{WAT} = T_{\text{onset}} = 0.98 \cdot T_{\text{ASTM}} - 3.6$$

Para determinar el CFPP se ha obtenido, sobre la base de un análisis de 40 productos petrolíferos ligeros, la siguiente correlación entre la temperatura a la cual está cristalizado el 0.45% del material cristizable ($T_c(0.45\%)$) y el CFPP, determinado según EN 116:

$$T_c(0.45\%) = 1.01 \cdot T_{\text{CFPP EN 106}} - 0.85.$$

Para la determinación del punto de fluidez, hemos encontrado una correlación óptima para [2]:

$$T_c(1\%) = 1.02 \cdot T_{\text{Punto de fluidez ASTM}} - 0.28$$

siendo $T_c(1\%)$ la temperatura a la que está cristalizado el 1 % de las fracciones cristalizables.

Ejemplo 2: Aceites pesados y crudos (Figura 4)

La determinación del punto de turbidez en aceites pesados y crudos es análoga a la de productos petrolíferos ligeros. Pero si el punto de fluidez es inferior a 0°C , la parte cristalina después del enfriamiento es sólo el 2% aprox. de la masa, por lo que el comportamiento de la muestra viene determinado principalmente por la matriz no cristalina [3].

Conclusión

Las mediciones DSC permiten una caracterización rápida y fiable de los más variados productos petrolíferos. La temperatura de transición vítrea y el comportamiento de fusión informan sobre la calidad de los derivados petrolíferos. Además, se puede averiguar la procedencia de un petróleo desconocido, ya que se miden curvas características („Huella digital“). Los experimentos con enfriamiento informan sobre el comportamiento de cristalización de los derivados petrolíferos, de gran interés práctico.

Bibliografía

- [1] F. Bosselet, Thèse Saint Etienne n°008 (1984)
- [2] P. Claudy, J.M. Létoffé, B. Neff, B. Damin, FUEL, 65 (1986) 861-864
- [3] J.M. Létoffé, P. Claudy, M.V. Kok, M. Garcin, J.L. Volle, FUEL, 74 (6) (1995) 810-817

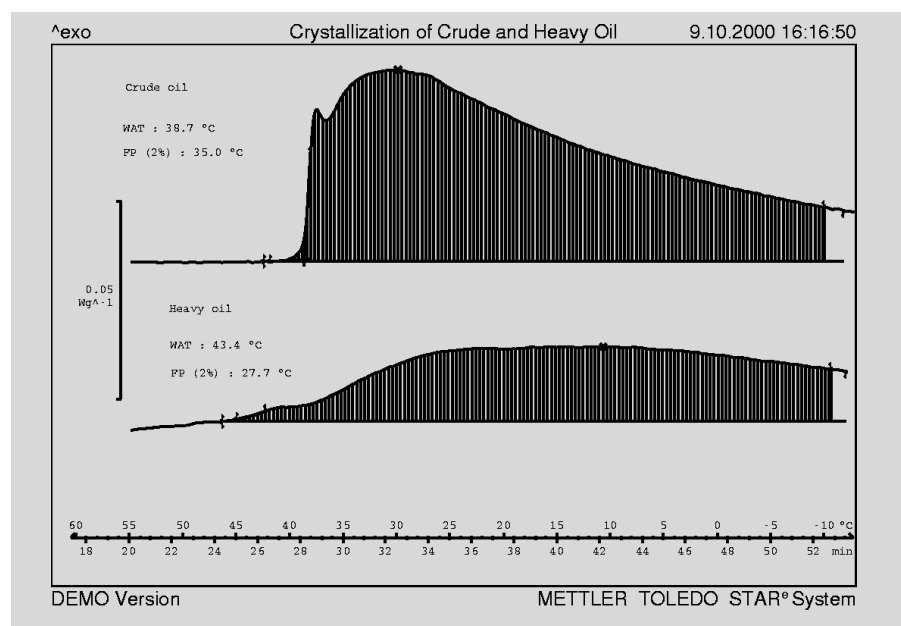


Figura 4: Comportamiento de cristalización típico de aceites crudos y pesados.

Aplicaciones de la Calorimetría Diferencial de Barrido en los plásticos termoestables

Dr. B. Benzler, Applikationslabor Mettler-Toledo, Giessen

Introducción

Con la Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC) es posible medir cuantitativamente efectos térmicos endotérmicos y exotérmicos de una muestra. A escala de rutina se estudian así procesos de fusión en materiales parcialmente cristalinos, transiciones vítreas y reacciones químicas, p. ej., el endurecimiento de resinas reactivas (véase [1]). Al calentar por encima de la temperatura de transición vítrea, la capacidad calorífica aumenta. La temperatura de transición vítrea T_g y la variación de la capacidad calorífica específica en la transición, Δc_p , son características del estado de un plástico. Si, p. ej., la movilidad intra e intermolecular están limitadas por una reticulación creciente, la temperatura de transición vítrea aumenta. Δc_p permite sacar conclusiones sobre las interacciones moleculares.

Los „prepregs“ son productos semiacabados de mezclas de resina-endurecedor de tejidos preim-pregnados, a partir de los cuales se originan materiales termoestables por presión y temperatura [2].

En el marco del desarrollo de un sistema resínico para SMC-Prepregs (Sheet Moulding Compounds) sobre la base de poliéster insaturado (resina UP) surgen problemas en

- el control de la reactividad (¿se consigue también el grado de endurecimiento deseado, cuando cambia la formulación?)
- la duración del tiempo de compresión en la conformación y endurecimiento
- la estabilidad en almacenamiento de los prepregs

Estudio de la reactividad, influencia de la formulación

La figura 1 presenta las curvas DSC de tres formulaciones resina/endurecedor diferentes. La reacción de endurecimiento se reconoce como pico exotérmico. El dato Delta H (ΔH) corresponde al área de pico normalizada en julios por gramo y, por tanto, al calor de reacción.

En un sistema resina/endurecedor se tiene

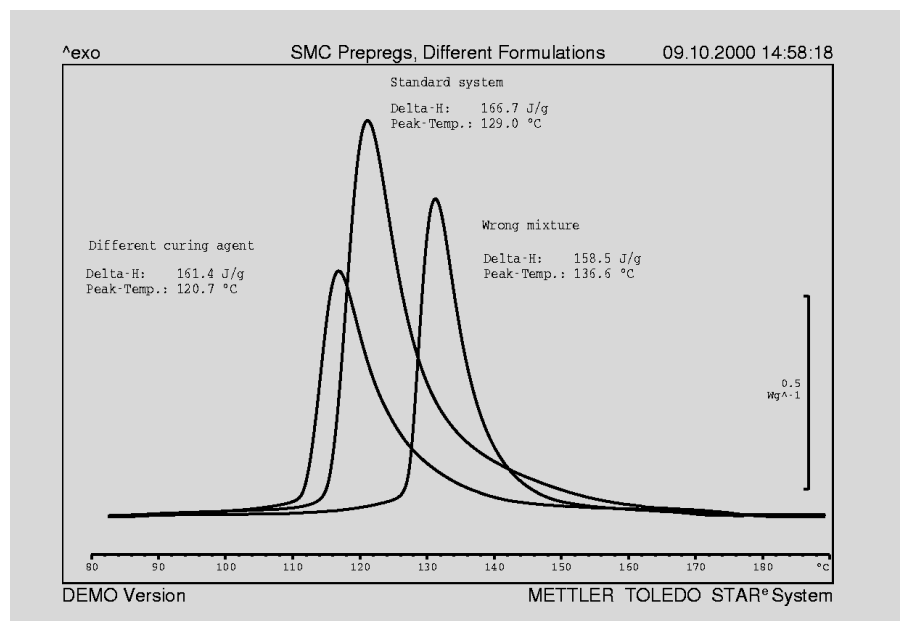


Figura 1: Curvas DSC de diversas formulaciones medidas con una velocidad de calentamiento de 3 K/min. Se pesaron de 50 a 70 mg de prepreg en el crisol de media presión. Además de la formulación habitual ("Standard system") se ha medido otra formulación con un endurecedor distinto ("Different curing agent"), así como otra en la que faltaba un componente ("Wrong mixture").

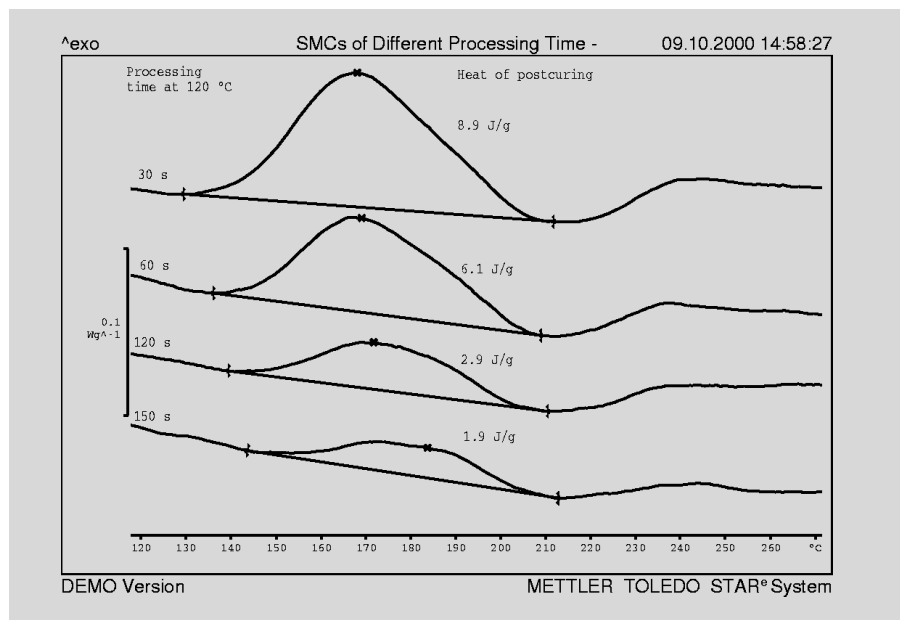


Figura 2: Al aumentar el tiempo de endurecimiento a 120 °C, aumenta también la temperatura vítrea, mientras que disminuyen el calor de reendurecimiento. La velocidad de calentamiento es 20 K/min.

que, cuanto mayor es el calor de reacción alcanzado, más se endurece el material. La formulación normal ("Standard system") contiene resina y sistema endurecedor en la relación experimentada empíricamente y presenta el pico de endurecimiento a la

temperatura de 120 °C, conveniente en ingeniería química. Cuando se omitía un componente endurecedor ("Wrong mixture"), se obtenía un lote defectuoso, cuyo endurecimiento no se producía sino a una temperatura más alta y con calor de reac-

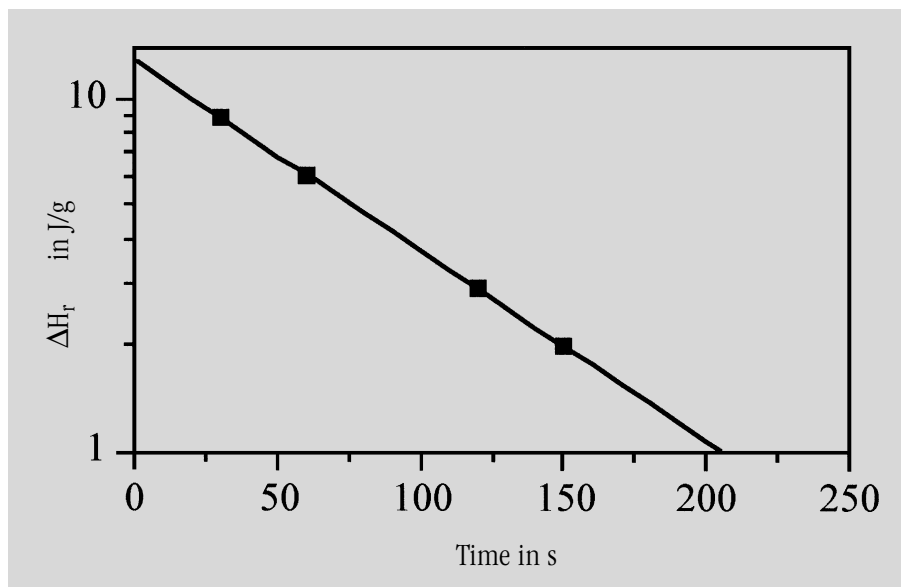


Figura 3: El calor de reendurecimiento (logarítmico) medido con DSC en función del tiempo de compresión.

ción claramente inferior. Por tanto, a la temperatura de elaboración técnicamente adecuada no sería posible en absoluto el endurecimiento, o lo sería en forma muy escasa. La tercera curva ("Different curing agent") representa una formulación con un endurecedor distinto.

Estudio de la influencia del tiempo de compresión

La conformación y endurecimiento de estos prepregs SMC tienen lugar a 120 °C bajo presión en un útil de prensar. Por medio de DSC se puede determinar la duración necesaria de este tratamiento térmico. Para ello se sometieron varias placas de ensayo de la misma composición a diferentes tiempos de compresión y luego se examinó su reendurecimiento mediante DSC. En la figura 2 están representadas las correspondientes curvas DSC. La temperatura de transición vítrea sube en el curso del endurecimiento, con una variación en la altura de la línea base durante la transición, típica de las resinas UP. La reacción de reendurecimiento produce un pico exotérmico, que se reduce a medida que aumenta el tiempo de compresión, pues el grado de endurecimiento aumenta con el tiempo de compresión. La relación entre el efecto térmico de la entalpía de reacción ΔH_r del reendurecimiento y el tiempo de compresión t se expresan mediante la ecuación siguiente:

$$\ln \Delta(H_r) = a - b \cdot t$$

Para una reacción de 1^{er} orden, a es igual al logaritmo del calor de reacción y b a la constante de velocidad de la reacción de endurecimiento a la temperatura de compresión. De la figura 3 se deduce que, a partir de un tiempo de compresión de unos 210 s, no hay ya reendurecimiento notable (< 1 J/g) y, por tanto, que la resina está endurecida ($e^a = 12.9$ y $b = 0.0054 \text{ s}^{-1}$).

En la figura 1 (velocidad de calentamiento 3 K/min), la curva DSC de la reacción de endurecimiento empieza a desviarse de la línea base a unos 100 °C. Sin embargo, cabe esperar también una reacción más lenta a temperaturas más bajas. En particular, la reacción proseguirá lentamente a la temperatura ambiente, lo que hace inservibles los prepregs al cabo de cierto tiempo de almacenamiento. Para determinar la almacenabilidad se guardaron prepregs a 30 °C durante tiempos diferentes y luego se midieron por medio de DSC con 10 K/min. El resultado está resumido en la figura 4. La posición de la temperatura de los picos no difiere mucho. Por el contrario, se ve claramente que el calor de reacción del endurecimiento disminuye al aumentar la duración del almacenamiento. De acuerdo con la experiencia, se puede tolerar un progreso del endurecimiento del 30 % aprox. Por su parte, el tiempo de almacenamiento de este prepeg no debe sobrepasar los 6 días a 30 °C.

Conclusiones

Con estos ejemplos prácticos se demuestra que unos simples análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido pueden dar respuesta a muchas preguntas: Además de la elaboración, optimización y control de la formulación, es posible determinar el tiempo de compresión necesario para el endurecimiento y conformación, así como la estabilidad en almacenamiento de los prepregs. Como magnitudes de medida se usa el calor de reacción exotérmico de la reacción de endurecimiento o de reendurecimiento. Adicionalmente, está disponible la temperatura de transición vítrea.

Bibliografía

- [1] B. Benzler: *Dynamische Differenzkalorimetrie - Hohe Reproduzierbarkeit* *Plastverarbeiter* 47 (1996) 9, Seite 66
- [2] B. Benzler: *Vollständig vernetzt ? Dynamische Differenzkalorimetrie an EP-Harzen* *Plastverarbeiter* 47 (1996) 11, Seite 58

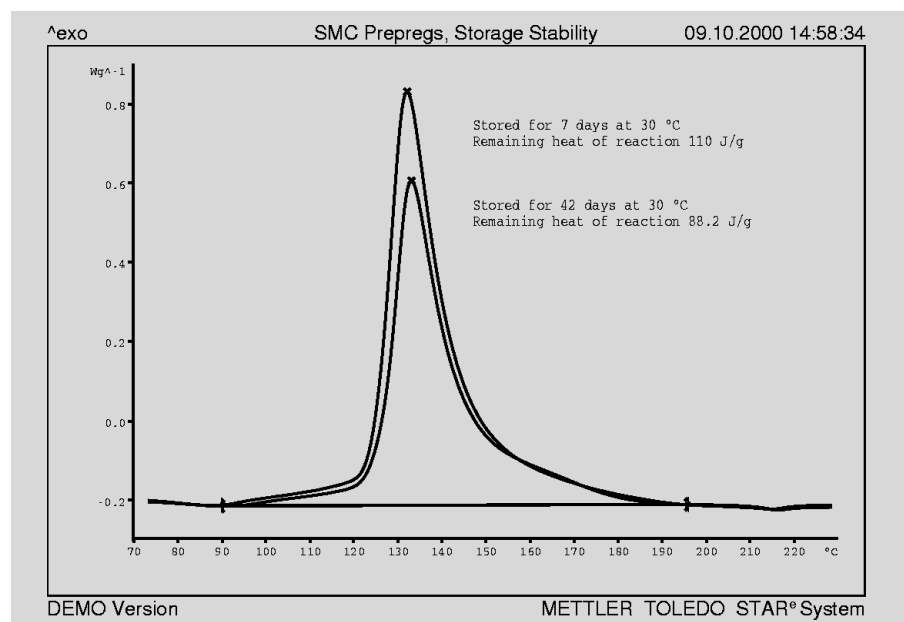


Figura 4: Después de 7 días de almacenamiento a 30 °C, el calor de reacción remanente disminuye desde el 167 J/g original hasta 110 J/g y después de 42 días hasta tan sólo 88 J/g. Estas curvas DSC han sido medidas con 10 K/min.

Mediciones TMA de fibras con fuerza y temperatura moduladas

Dr. R. Riesen

Introducción

La contracción térmica es una importante propiedad de las fibras, que depende de su estructura y del proceso de elaboración [1]. La contracción se mide por medio de análisis termomecánico clásico (TMA) a velocidad de calentamiento constante y pequeña fuerza de tracción también constante. De la misma forma se determina el coeficiente de dilatación lineal α_e de una muestra no contraíble. Con la TMA se mide también el módulo de Young (módulo E), cambiando cíclicamente la fuerza de tracción durante el calentamiento [2].

En el caso de fibras estiradas, la dilatación durante el calentamiento está enmascarada por la contracción y no se puede medir directamente mediante TMA. Dilatación y contracción son procesos asociados físicamente a través de la estructura. Por ello, si hay relajaciones estructurales, se modifican ambas propiedades a la vez, pero a velocidades diferentes, ya que son controladas por efectos distintos, p. ej., el volumen libre y la perfección cristalina. Además la contracción se ve afectada por variaciones irreversibles de las tensiones internas. En consecuencia, α_e varía con la contracción, y el coeficiente de dilatación térmica original de fibras estiradas no se puede determinar en el segundo calentamiento.

A fin de poder determinar el comportamiento de dilatación y el de contracción al mismo tiempo, se ha recurrido a una técnica especial, el TMA con temperatura modulada. Análogamente al DSC con temperatura modulada (ADSC), la velocidad de calentamiento media se superpone con una velocidad de calentamiento modulada. Como consecuencia, la temperatura oscila en forma senoidal, p. ej. con un calentamiento máximo de 5 K/min y uno mínimo de -4K/min a una velocidad media de 1 K/min, y un periodo de 3 min. Debido al aumento de la temperatura media, la muestra se contrae de forma lenta e irreversible. Pero la dilatación reversible normal

sigue a las pequeñas fluctuaciones de temperatura. Por tanto, α_e se puede determinar a partir de las variaciones de longitud cíclicas inducidas por la modulación de temperatura, independientemente del coeficiente de contracción α_s [3].

El módulo de Young se determina a partir de la variación longitudinal al variar cíclicamente la fuerza de tracción. Ambas excitaciones se pueden usar simultáneamente, si la frecuencia de modulación de la fuerza es apreciablemente mayor que la de la modulación de temperatura. Para calcular E, α_e y α_s a partir de la curva de medida TMA se aplica el análisis Fourier.

Ecuaciones básicas

Coefficientes de dilatación y de contracción lineal

Al calentar una fibra estirada, los cambios estructurales originan grandes cambios de longitud. A partir de las mediciones se determina el coeficiente de dilatación aparente α_e^* de acuerdo con la ecuación 1:

$$\alpha_e^* = (dL/dT) / L_0 = v / (\beta \cdot L_0) \quad (1)$$

L: longitud, T: temperatura, L_0 : longitud original de la muestra, t: tiempo, $v = dL/dt$ velocidad de variación longitudinal, $\beta = dT/dt$ velocidad de calentamiento.

La dilatación aparente medida de fibras en el calentamiento se puede separar en una parte reversible y otra irreversible, es decir, la dilatación aparente es la suma de la dilatación térmica propiamente dicha y de la contracción, con lo que:

$$\alpha_e^* = \alpha_e + \alpha_s \quad (2)$$

α_e : coeficiente de dilatación térmica
 α_s : coeficiente de contracción

El proceso de relajación durante la contracción es normalmente lento y está controlado, en primer lugar, por el tiempo. En cambio la dilatación térmica sigue a la

modulación de temperatura. Así, pues, la velocidad de variación de longitudinal puede constar de dos partes:

$$v = (\alpha_e^* \cdot \beta_{\text{mean}} + \alpha_e \cdot \beta_A) \cdot L_0 \quad (3)$$

β_{mean} : velocidad de calentamiento media

Análogamente a la ecuación 1, α_e se puede determinar a partir de la amplitud de la velocidad de variación longitudinal v_A y de la amplitud de la velocidad de calentamiento momentánea β_A :

$$\alpha_e = v_A / (\beta_A \cdot L_0) \quad (4)$$

La amplitud v_A se determina mediante análisis de Fourier a partir de la curva v . Si la temperatura de la muestra sigue a la modulación, β_A es igual a la amplitud programada. Si no ocurre así, p. ej. a temperaturas bajas, la velocidad de calentamiento y su amplitud se pueden calcular a partir de la temperatura medida muy cerca de la muestra, también mediante análisis de Fourier.

El coeficiente de dilatación aparente α_e^* se calcula, de acuerdo con la ecuación 5, a partir de las medias obtenidas por análisis de Fourier v_{mean} y β_{mean} :

$$\alpha_e^* = v_{\text{mean}} / (\beta_{\text{mean}} \cdot L_0) \quad (5)$$

El coeficiente de contracción α_s es la diferencia entre coeficiente de dilatación aparente α_e y coeficiente térmico efectivo (ecuación 2).

Módulo de Young

El módulo de Young se determina a partir de la relación entre tensión aplicada y dilatación (ecuación 6). El módulo de Young se puede medir también durante la contracción aplicando una modulación en la tensión de tracción durante el calentamiento.

$$E = (\Delta F/A) / (\Delta L/L_0) \quad (6)$$

ΔF : variación de la fuerza de tracción (variación de carga en el experimento TMA),
A: área de sección de la fibra, ΔL : variación

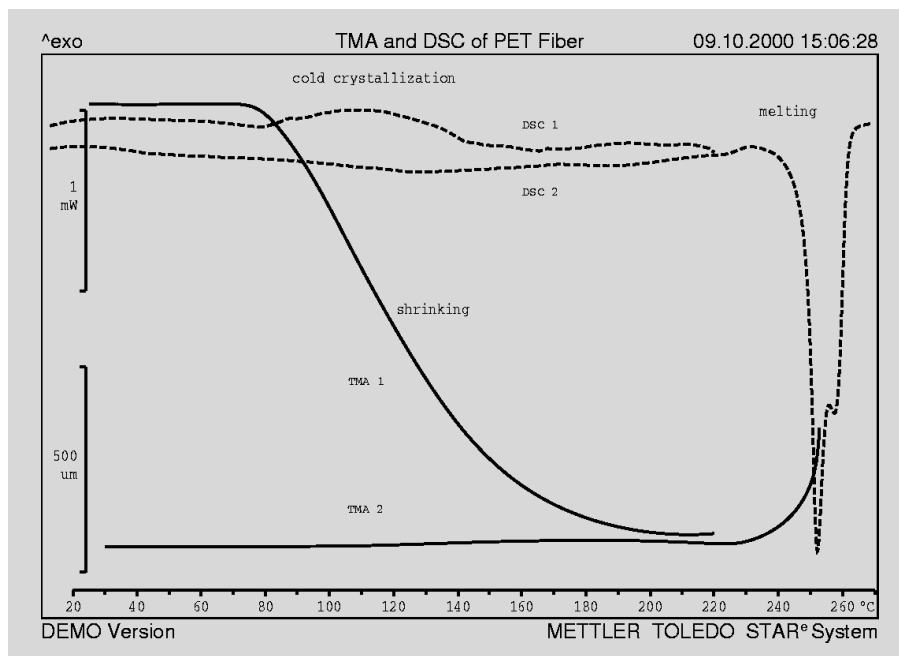


Figura 1: Curvas TMA y DSC convencionales obtenidas con un primer calentamiento hasta 220 °C (1) y otro hasta 270 °C (2) con enfriamiento natural entre los dos. DSC: 2.51 mg de fibra en el crisol de aluminio de 20 μ l; TMA: 13 mm de fibra con una fuerza de tracción de 0.1 N. Gas de purga: 50 ml/min de nitrógeno. Velocidad de calentamiento: 10 K/min. DSC: sentido exotérmico hacia arriba; TMA: dilatación representada hacia abajo.

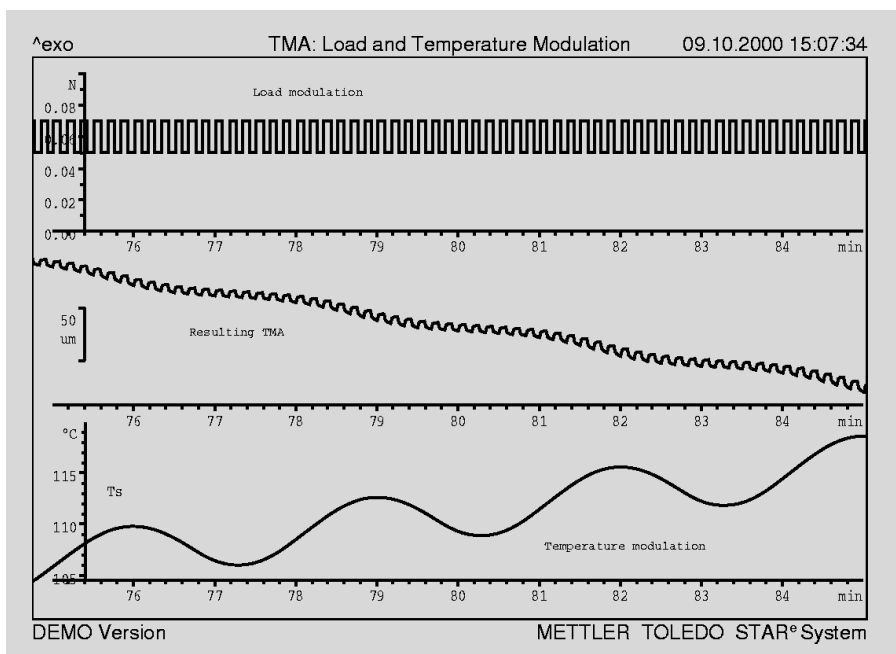


Figura 2: Curva TMA de la fibra PET con modulación de fuerza y temperatura durante el primer calentamiento. Para la ilustración de los efectos de modulación sólo se muestra la zona de 105 a 115 °C.

longitudinal correspondiente, L_0 : longitud de la fibra.

Téngase en cuenta que ΔL es muy pequeña en comparación con la longitud de la fibra. DL se determina a su vez a partir del análisis de Fourier de la curva TMA.

Parte experimental

Las mediciones se realizaron en el METTLER TOLEDO STAR[®] System con

TMA/SDTA840, DSC821^e y las opciones de software necesarias (ADSC para el análisis de Fourier y TMA para el cálculo del módulo de Young, así como Mathematic para las divisiones de curvas). Las mediciones se efectúan en fibras de tereftalato de polietileno (PET, Viscosuisse Typ 260, 108 dtex, 0.10 mm de diámetro), que se introducen en la montura con pinzas de cobre, de forma que la muestra tenía al comienzo 13

mm de longitud. La dilatación de las pinzas y de la montura de vidrio de cuarzo se compensa en la evaluación mediante el software. La calibración y el ajuste de temperatura se hicieron con la técnica descrita en [3] y [4].

Se utilizó el siguiente programa de medida: Calentamiento de 30 a 230 °C con una velocidad media de 1K/min y una amplitud de modulación de 2 K con un periodo de 3 min. La fuerza de tracción se moduló rectangularmente entre 0.05 y 0.07 N con un periodo de 10 s. Era necesaria la modulación de temperatura relativamente grande a fin de poder determinar también coeficientes de dilatación pequeños. Cuando se tienen otras condiciones, éstas se citan en la discusión de los resultados.

Resultados

El comportamiento térmico de las fibras de PET durante el primer y segundo calentamiento lineal está descrito en la figura 1. La contracción se inicia inmediatamente después de la transición vítrea a 79 °C, siendo del 8.1 %. La cristalización comienza asimismo después de la transición vítrea. Con la DSC se midió un calor de cristalización de 13.8 J/g. El calor de fusión es de 52.4 J/g. En el segundo calentamiento, la dilatación propiamente dicha no comienza hasta 106 °C, y lo sigue una pequeña contracción poco antes de la fusión, no observándose ninguna otra cristalización en frío.

Para la separación de los efectos de dilatación y contracción se midieron las fibras PET en TMA con temperatura modulada. Una parte del programa de medida está representado gráficamente en la figura 2. La modulación de fuerza y temperatura aparece claramente en las curvas TMA. La curva TMA, de curso descendente continuo, demuestra que la contracción no cesa durante las breves fases de enfriamiento. El estado de equilibrio sólo se alcanzaría después de un largo tiempo isotérmico a la temperatura adecuada [3].

Las variaciones longitudinales producidas por la modulación de fuerza (fig. 2) se han calculado de acuerdo con la ecuación 6, determinándose así el módulo de Young en función de la temperatura. La figura 3 muestra las curvas TMA y los módulos de Young para el primer y segundo calentamiento.

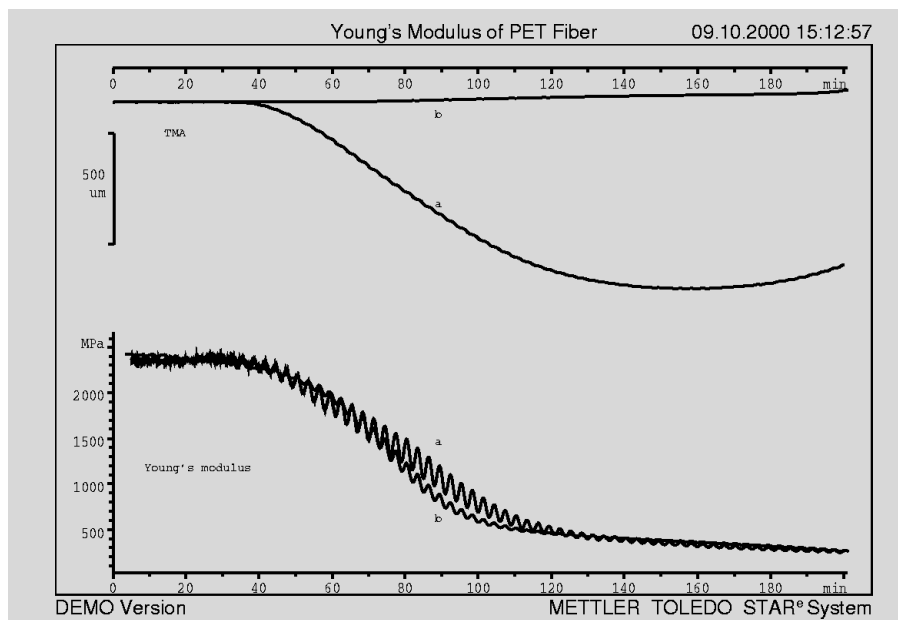


Figura 3: Curvas TMA de la fibra PET (media de la curva con fuerza modulada de la fig. 2). Las curvas del módulo de Young están calculadas mediante análisis de Fourier a partir de las curvas TMA con fuerza modulada, y representadas en función del tiempo en la misma zona de temperatura que las curvas TMA. a: primer calentamiento, b: segundo calentamiento de la misma muestra.

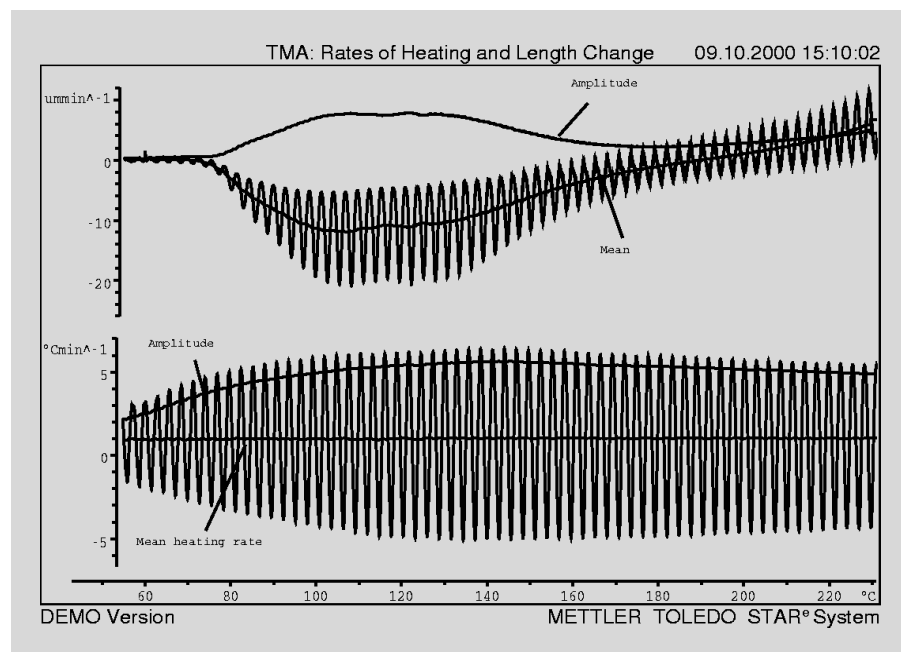


Figura 4: Sistema de coordenadas inferior: Derivada de la temperatura de la muestra de fibra PET durante el primer calentamiento. Sistema de coordenadas superior: Derivada de la curva TMA v en la que se filtraron previamente las variaciones de la modulación de fuerza. Mediante análisis de Fourier se calcularon las correspondientes curvas de valores medios (β_{mean} , v_{mean}) y amplitudes (β_A , v_A). La figura 3 presenta la curva TMA original. Como abscisa se ha representado también la temperatura calculada a partir de la velocidad media de calentamiento.

Después del primer calentamiento, la muestra está relajada y los cristales perfeccionados. Los módulos de Young son aproximadamente iguales para fibras estiradas y relajadas, pero la dependencia de la temperatura durante la contracción es más pronunciada que con el segundo calentamiento. Debido a las partes amorfas

residuales, una transición vítrea tiene lugar en la fibra. En la zona de transición vítrea, el módulo de Young sigue a la modulación de temperatura con una amplitud relativamente grande pero a continuación la media disminuye significativamente.

La figura 4 presenta las derivadas de la

temperatura de la muestra (β , así como β_{mean} , y β_A) y de la correspondiente curva TMA (v , así como v_{mean} y v_A). Estas curvas constituyen la base para calcular los coeficientes de dilatación y de contracción, según las ecuaciones (4), (5) y (2).

El coeficiente de dilatación α_e se ha calculado a partir de las amplitudes, de acuerdo con la ecuación 4, y el coeficiente de dilatación aparente α_e^* a partir de las medias (ecuación 5). Las curvas resultantes están representadas en la fig. 5 en función de la temperatura para el primer y segundo calentamiento, respectivamente.

En la figura 6 aparecen los respectivos coeficientes de contracción ($\alpha_s = \alpha_e^* - \alpha_e$) calculados con las curvas de la figura 5.

Durante el primer calentamiento predomina la contracción, pero al mismo tiempo aumenta α_e , ya que el volumen libre de las partes amorfas se hace mayor. En este comportamiento participan dos procesos: la transición vítrea y una relajación estructural adicional. Por encima de 100 °C comienza la cristalización fría (véase Fig. 1), que reduce la parte amorfa y, por tanto, el coeficiente de dilatación. A temperaturas superiores la fibra recristaliza, con lo que α_e experimental otra variación. El primer calentamiento sólo se ha llevado hasta 230 °C, a fin de mantener una separación suficiente con la temperatura de fusión. De esta forma se podía utilizar también la muestra para la segunda medición.

Al inicio del segundo calentamiento α_e es muy pequeño, pero se hace mayor en la zona de la transición vítrea. Por encima de 210 °C, los efectos de fusión empiezan a influir sobre α_e . A este respecto debe señalarse que α_e expresa siempre los coeficientes en la dirección de la fibra y no tiene en cuenta los cambios del volumen total.

La comparación de los valores de α_e de mediciones TMA moduladas y no moduladas (segundos calentamientos, fig. 1 y 5) revela en ambos casos prácticamente el mismo comportamiento. A 50 °C ambos coeficientes son muy pequeños y los valores aumentan hasta $20 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ a 130 °C.

Puesto que el segundo calentamiento no produce contracción, cabe esperar que α_e^* y α_e sean iguales. Como ilustra la figura 5, esto ocurre dentro de la zona de tolerancia hasta la temperatura a la que empieza a fluir el PET (por encima de 210 °C).

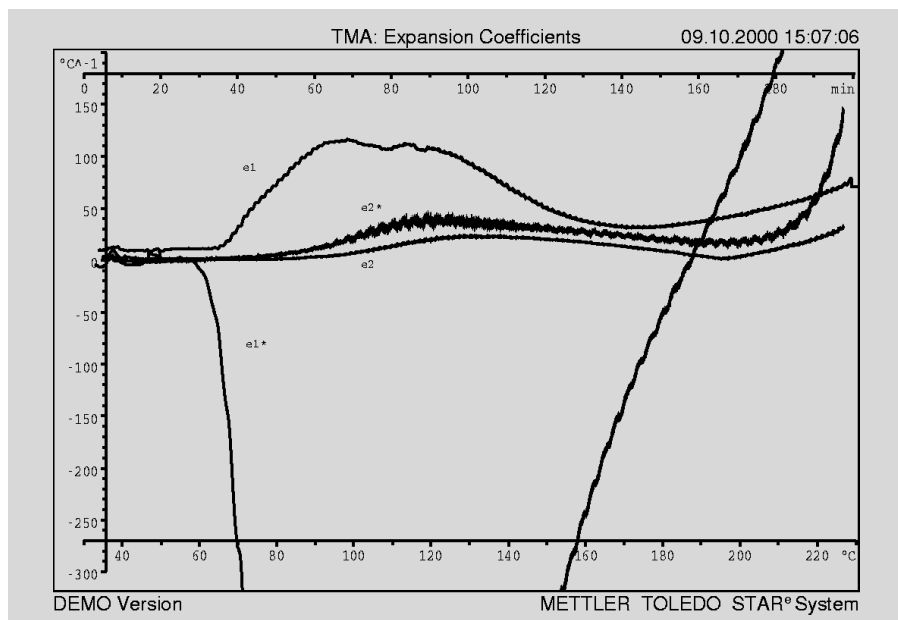


Figura 5: Coeficientes de dilatación de una fibra de PET, calculados a partir de las curvas de la figura 4; 1 y 2 se refieren al primer y al segundo calentamiento. La escala de las ordenadas es $^{\circ}\text{C}^{-1}$, y los coeficientes α_e y α_e^* (e , y e^*) se leen en $\mu\text{m}/(\text{m } ^{\circ}\text{C})$.

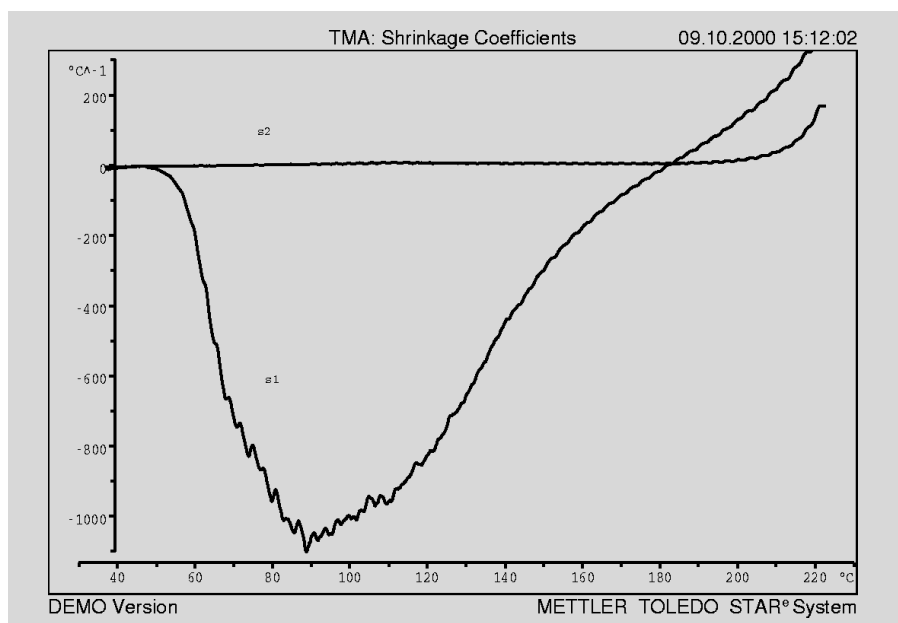


Figura 6: Coeficientes de contracción α_s en el primer (s1) y segundo (s2) calentamiento de la fibra PET, calculados con las curvas de la figura 5. La escala de las ordenadas es $^{\circ}\text{C}^{-1}$, y los coeficientes α_s se leen en $\mu\text{m}/(\text{m } ^{\circ}\text{C})$.

El coeficiente de contracción α_s (figura 6) revela la contracción irreversible con el comienzo de la transición vítrea. En la zona de la fusión, este coeficiente se hace positivo y pone de manifiesto la dilatación irreversible de la fibra que empieza a fluir.

Conclusión

Con el TMA de temperatura modulada es posible determinar por separado la dilatación térmica y la contracción de una fibra estirada durante el proceso de relajación. Por razones de transmisión térmica, hay que elegir una frecuencia de modulación de temperatura pequeña. También se puede modular al mismo tiempo la tensión de tracción con una frecuencia mayor. Así se puede determinar simultáneamente el módulo de Young. Asimismo, estas características se pueden determinar en función de la temperatura. Por consiguiente, una sola medición TMA doblemente modulada permite investigar tres importantes características de las fibras y estudiar los efectos de las condiciones del estirado y de otros procesos de elaboración. Lógicamente, el método expuesto puede ser aplicado también a procesos similares en otros materiales (p. ej., láminas) para mediciones de penetración, expansión, flexión e hinchamiento.

Bibliografía

- [1] M. Jaffe, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, 2nd Edition, E.A. Turi Ed., Academic Press, New York 1997, 1767.
- [2] H. G. Wiedemann, R. Riesen, A. Boller, *ASTM STP 1136*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1991) 84.
- [3] R. Riesen, J. E. K. Schawe, *J Thermal Anal.* 59 (2000) 337-350.
- [4] *Ausdehnung und Schrumpfverhalten von Fasern*, *USER COM 11*, 1/2000, pág. 21

Medición de la distribución de tamaños de poro mediante DSC

Thad C. Maloney, Helsinki University of Technology, P.O. Box 6300, FIN-02015 HUT, Finland, e-mail: Thad.Maloney@hut.fi

Introducción

La distribución de tamaños de poro es una característica importante de numerosas sustancias. Materiales cerámicos, catalizadores, productos farmacéuticos y el campo de especial interés para el autor - fibras de celulosa - son ejemplos de tales sustancias. Los métodos clásicos de medir la distribución de tamaños de poro son la adsorción de gases y la porosimetría de mercurio. Una alternativa interesante basada en el DSC es la termoporosimetría. El fundamento de la medición de la distribución de tamaños de poro mediante termoporosimetría es el descenso del punto de fusión de una sustancia que llena los poros. La relación entre el diámetro de poro D y el descenso del punto de fusión ΔT_m se expresa mediante la ecuación Gibbs - Thomson:

$$D = \frac{4 V T \sigma_{is}}{\Delta H_m \Delta T_m} \quad \text{ecuación 1}$$

siendo V el volumen molar, T el punto de fusión de los cristales grandes del adsorbato elegido, ΔH_m el calor de fusión y σ_{is} la energía superficial entre la fase líquida y sólida. Como adsorbato se puede utilizar casi cualquier sustancia. El agua es una sustancia muy útil para llenar los poros, entre otras razones, porque su punto de fusión se encuentra en una zona de temperatura práctica. Para el agua $V = 19.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, $T = 273.14 \text{ K}$, $\Delta H_m = 6.02 \text{ kJ/mol}$. Para determinar σ_{is} se ha medido por DSC el descenso del punto de fusión del agua en vidrio poroso con tamaño de poro exactamente conocido (sustancia de referencia). El resultado de estas mediciones es 12.1 mN/m . La relación entre el tamaño de poro y el descenso del punto de fusión es, por tanto:

$$D = 40.3 \text{ nm K} / \Delta T_m \quad \text{ecuación 2}$$

Un problema básico de la termoporosimetría es el tener que determinar con la ma-

$\Delta T_m/\text{K}$	40	20	10	5	2	1	0.5	0.2	0.1	0.05
D/nm	1	2	4	8	20	40	80	200	400	800

Tabla 1: Descenso del punto de fusión y tamaño de poro

yor exactitud posible la temperatura de fusión de equilibrio T_m a fin de poder calcular ΔT_m como diferencia con el punto de fusión T . En realidad, también con un calentamiento lento pueden surgir gradientes de temperatura que afecten el resultado. Una solución a este problema es utilizar un programa de temperatura con escalones isotérmicos en la zona de fusión. Para ello se mantiene constante la temperatura hasta que la temperatura de la muestra y la de referencia estén en equilibrio con la temperatura del horno ($T_s \approx T_r \approx T_c$). En la figura 1 se expone un programa de escalones isotérmicos de este tipo. Para la definición de un programa de temperatura son necesarios tres parámetros:

1. La duración del segmento isotérmico Δt_{iso} , que ha de ser suficiente para obtener el equilibrio de fusión
2. La altura de escalón ΔT , que determina la resolución de la medición. Materiales con pequeña distribución de tamaños de poro requieren una altura de escalón igualmente pequeña.
3. La velocidad de calentamiento β del segmento dinámico entre dos escalones, que ha de ser lo bastante pequeña para no sobrepasar la señal DSC, pero suficientemente grande para permitir mediciones rápidas. Los parámetros óptimos dependen de la muestra.

Una ventaja propia del método del escalón isotérmico es el poder medir también con exactitud descensos del punto de fusión, pero ello presupone una estabilidad de la temperatura muy alta en la operación con escalones. Con el DSC821^e se puede llegar a unos 0.02 K , lo que permite registrar poros de hasta unos 430 nm .

El volumen total V de los poros con el diámetro significativo en un escalón isotérmico

co se puede determinar a partir del área de pico medida (calor de fusión H_f):

$$V = H_f / (\rho \cdot 334.5 \text{ J/g}) \quad \text{ecuación 3}$$

ρ es la densidad del agua a la temperatura correspondiente y 334.5 J/g el calor de fusión específico del agua.

En este procedimiento se desprecia la dependencia de la temperatura del calor de fusión y de la capacidad térmica.

Parte experimental

Las mediciones se efectuaron por medio de un DSC821^e con IntraCooler. Como gas de purga se usó nitrógeno con 50 ml/min . Los resultados se evaluaron con el software STAR^e.

Para la termoporosimetría se necesitan calibraciones de temperatura exactas en la zona próxima a 0°C . Ha dado buen resultado una calibración de dos puntos con mercurio y agua. Con el uso repetido del crisol de Al con la muestra de mercurio se puede formar una amalgama ($j =$ orificio en el crisol!). Esto se evita protegiendo la superficie con una gruesa capa de hidróxido-óxido de aluminio. A tal fin se somete el crisol a vapor de agua a unos 120°C en el autoclave durante varios minutos, o se almacenan los crisoles a 25°C en aire con 95% de humedad relativa (p. ej. en desecador sobre agua).

Para calibrar la temperatura se ha seguido el siguiente método de escalón isotérmico: $\Delta t_{iso} = 5 \text{ min}$, $\Delta T = 0.02 \text{ K}$ y $\beta = 0.05 \text{ K/min}$. La temperatura de transformación es la aquella a la que toda la muestra está fundida. La temperatura así calibrada se diferencia poco de la basada en mediciones dinámicas.

Si bien el valor de tau no influye en los escalones isotérmicos, sí influye sobre los

segmentos dinámicos en el programa de medida, por lo que se ajustó de la forma habitual mediante las temperaturas Onset de los picos de fusión de mercurio y agua a diferentes velocidades de calentamiento. La calibración del flujo térmico se efectúa en el pico de fusión del hielo con 5/min.

(Atención: El agua experimenta un subenfriamiento muy grande y sólo cristaliza, generalmente, por debajo de -15°C). En estudios previos se ha observado que las áreas de pico de las mediciones isotérmicas y dinámicas coinciden. Por tanto, la calibración dinámica se puede usar también para el método del escalón isotérmico.

Para determinar la distribución de tamaños de poro se introducen de 2 a 4 mg de muestras saturadas de agua en un crisol de aluminio estándar ($40\text{ }\mu\text{l}$), que se cierra herméticamente. El agua ha de estar presente en exceso, y la muestra utilizada para medir el tamaño de poro, bien lavada antes con agua para evitar cualquier descenso adicional del punto de fusión por las sustancias disueltas.

Mediciones

Para determinar los parámetros de la medición de escalones, se mide primero la muestra dinámicamente con una velocidad de calentamiento de 5 K/min. Si los poros son suficientemente pequeños, se obtienen dos picos, uno para el agua de los poros y otro para el agua en exceso. En las muestras con poros grandes se miden picos superpuestos (figura 2). Si el diámetro de poro máximo es menor que 100-200 nm, se pueden separar mediante el método de escalones. Para muestras con poros mayores se pueden determinar al menos las proporciones de poro de hasta unos 430 nm. Esto equivale a una ΔT_m de 0.1 K.

Después de la medición se determina el contenido total de agua de la muestra por desecación. La proporción congelable del agua de los poros y del agua en exceso se calcula a partir de las correspondientes áreas de pico mediante integración y división por 334.5 MJ/mg (ecuación 3). El agua adsorbida no se congela y su proporción corresponde a la diferencia entre el agua total y la parte congelable.

Para la medición de gel de sílice con escalones isotérmicos (figura 3) se han utilizado los parámetros siguientes: $\Delta t_{\text{iso}} = 5\text{ min}$, $\Delta T = 0.3^{\circ}\text{C}$ y $b = 0.5\text{ K/min}$.

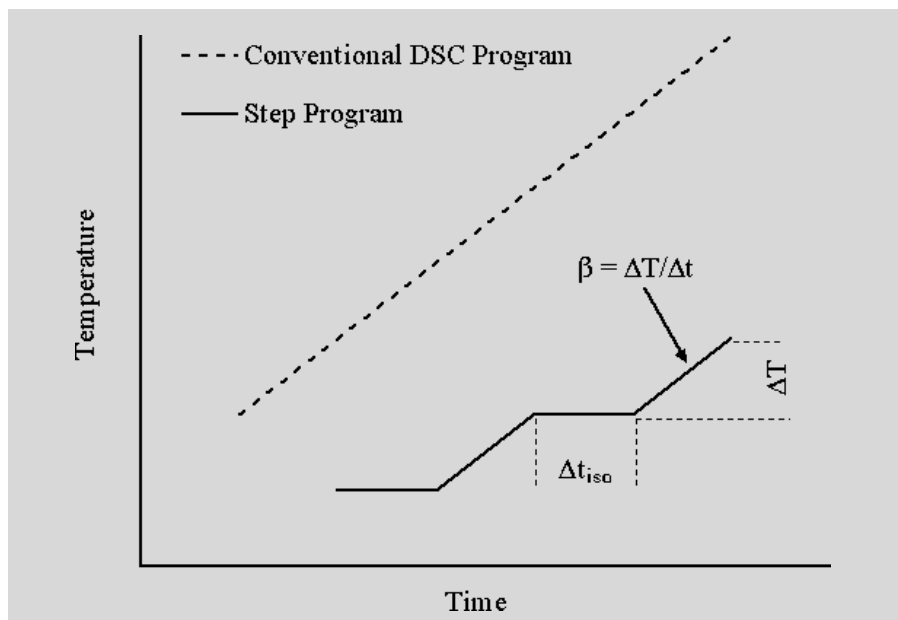


Figura 1: Programa de temperatura convencional (línea discontinua) y programa isotérmico escalonado con sus elementos.

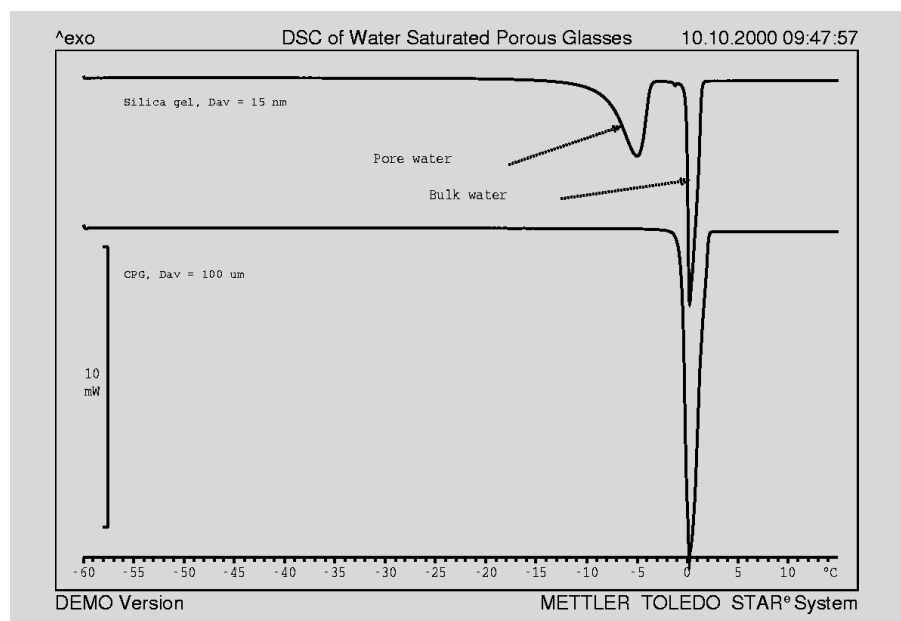


Figura 2: Curvas DSC dinámicas de vidrios porosos saturados de agua de un tamaño de poro medio de 15 ó 100 nm. $\beta = 5\text{ K/min}$. A 15 nm se observan dos picos de fusión, el del agua de los poros y el del agua libre.

Evaluación

1. Trazar una línea base a través de los segmentos isotérmicos a izquierda y derecha de los picos de fusión.
2. Restar la línea base de la curva de medida. La curva así corregida empieza ahora en cero (figura 3, arriba).
3. Calcular la integral de la curva escalonada (figura 3, abajo).
4. Dibujar la línea del calor sensible, H_s (tangente de la izquierda en la figura 3, abajo).
5. Restar la línea del calor sensible para obtener el calor de fusión (latente) (H_f).
6. Confeccionar la tabla del calor de fusión y de la temperatura.
7. Exportar la tabla a un programa de cálculo de tablas.
8. A partir del calor de fusión se deduce, de acuerdo con la ecuación 3, la cantidad de agua fundida correspondiente al respectivo tamaño de poro y, por tanto, el volumen de los poros. El volumen

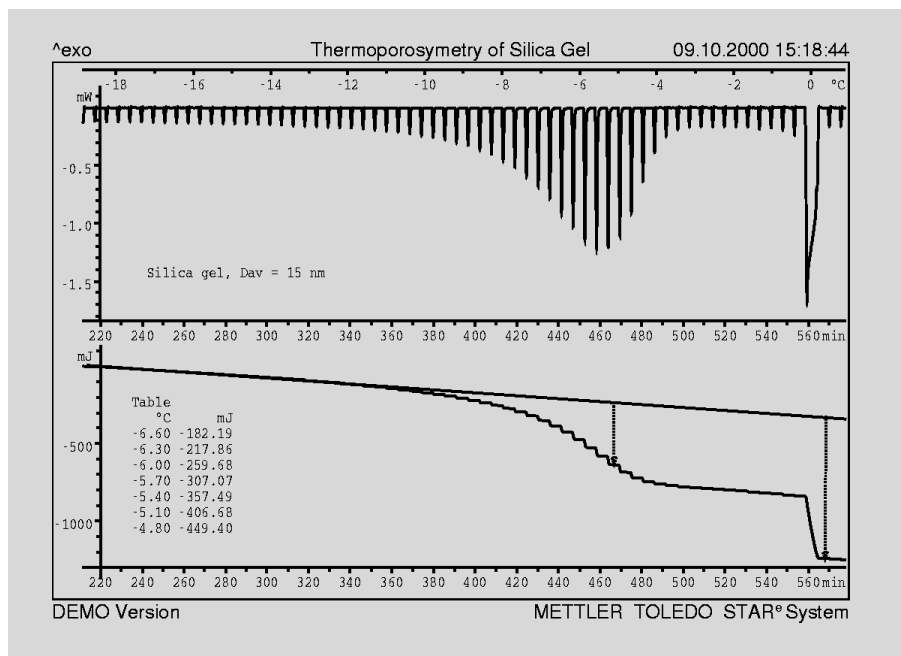


Figura 3: Termoporosimetría de un vidrio poroso saturado de agua. Sistema de coordenadas superior: DSC-escalones isotérmicos de un vidrio poroso saturado de agua de tamaño de poro medio de 15 nm. Abajo: Resultado de la evaluación, puntos 1 hasta 4 (ver texto).

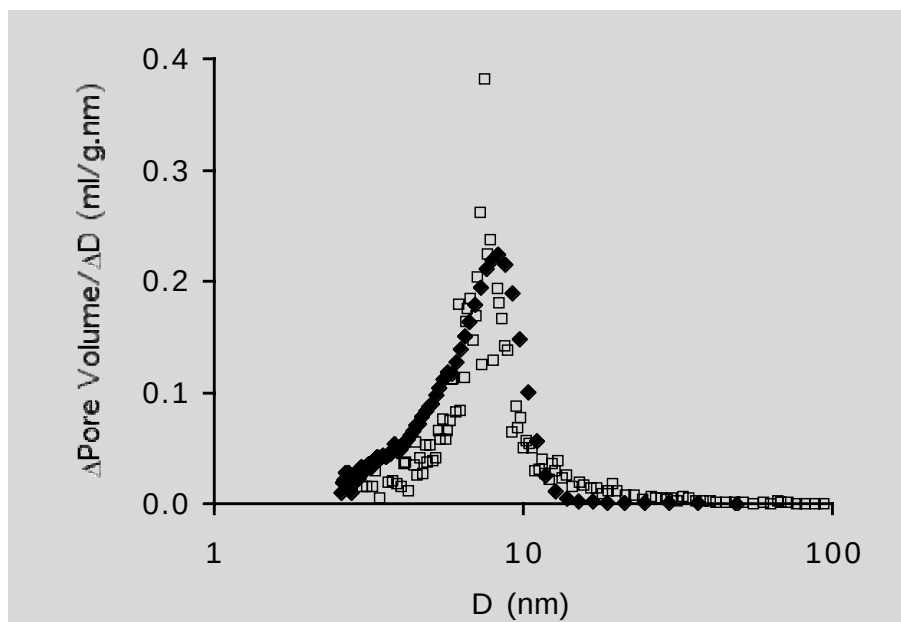


Figura 4: La distribución de tamaños de poro basada en la medición de la fig. 3 (rombos negros). Como comparación se presentan también los resultados de la porosimetría de mercurio (cuadrados blancos).

- específico de los poros se obtiene en ml/g dividiendo el volumen de los poros por el peso en seco de la muestra porosa (distribución acumulativa).
- A partir de ΔT_m y de la ecuación 2 se obtiene el tamaño de poro correspondiente.
 - Para obtener la distribución de tamaños de poro se divide la diferencia de valores próximos de la distribución acumulativa por la diferencia de valores próximos del tamaño de poro.

La distribución de tamaños de poro de gel de sílice así calculada concuerda bien con los resultados de la porosimetría de mercurio (figura 4). A fin de reducir el tiempo de medida, es posible utilizar un programa de temperatura con escalones de temperatura de diferente altura. Para ello se empieza con escalones relativamente grandes y luego se pasa a pasos de temperatura pequeños, si es necesario obtener una resolución alta (normalmente en la zona de poros grandes). En es-

tas curvas escalonadas isotérmicas no equidistantes la evaluación resulta algo más complicada.

Conclusión

El método DSC con escalones isotérmicos masa líquida es muy adecuado para determinar la distribución de tamaños de poro. Se evitan los gradientes de temperatura y se consigue una excelente resolución de temperatura. Con este método se pueden determinar poros de hasta 430 nm de diámetro. La medición es fácil de realizar y se presta para muchos tipos de muestras. A través del diámetro de los incrementos de temperatura, el método se puede optimizar fácilmente hasta resolución máxima o hasta tiempo de medida mínimo.

El DSC permite mediciones en muestras húmedas, lo cual resulta ventajoso para el análisis de hidrogeles, como las fibras de celulosa. Los poros de estos materiales sólo existen en estado hinchado. Variando el contenido de agua se observa cómo los poros desaparecen durante la desecación. No son posibles mediciones de este tipo con adsorción de gas o porosimetría de mercurio, ya que para ello se precisan muestras secas.

Detección de bajas concentraciones de PE-LD en PE-HD

Dr. M. Schubnell

Introducción

Para la modificación selectiva de las propiedades mecánicas de PE-HD, se agregan frecuentemente pequeñas porciones de PE-LD. Se discute aquí dónde se halla el límite de detección de las mediciones DSC para

tales aditivos y hasta qué punto se puede determinar cuantitativamente la cantidad añadida a mezclas polímeras de este tipo. A tal fin hemos utilizado cuatro muestras conocidas con diferentes concentraciones de PE-LD. En primer lugar se han estudiado

los componentes puros de PE. Como la figura 1 indica, PE-LD y PE-HD difieren claramente en su comportamiento de fusión. Bajo el supuesto de una incompatibilidad, al menos parcial, entre ambos materiales, de acuerdo con la figura 1 se esperaba que las mezclas de PE-LD y PE-HD dieran una curva de fusión DSC, donde se pudieran identificar 2 picos de fusión.

Condiciones de medida

Muestras: Mezclas de PE-LD y PE-HD con 3 %, 1.97 %, 1.06 % y 0.5 % de PE-LD

Célula de medida: DSC821^e con IntraCooler

Preparación de las muestras:

Granos de aprox. 10 mg en crisol de aluminio de 20 μ l

Velocidad de calentamiento: 10 K/min

Resultados

En la figura 2 se presentan las mediciones DSC para las distintas muestras. Se aprecia claramente el ancho pico de fusión de PE-HD. Al pico principal se superpone el pico de fusión de PE-LD. Debido a las pequeñas proporciones de PE-LD, este pico destaca muy poco. El análisis exacto del intervalo de fusión de PE-LD demuestra que se pueden identificar con seguridad concentraciones de PE-LD > 1 % sobre la curva de fusión. Para realizar la integración de los picos PE-LD superpuestos, se ha utilizado una línea base del tipo „Spline“. Con una evaluación de la serie siguiendo criterios idénticos (como línea base e intervalo de temperatura), se puede incluso evaluar otro pico pequeño con una proporción PE-LD de 0.5 %. Como resumen se puede afirmar que el límite de detección de PE-LD en una matriz de PE-HD es aprox. 0.5 % - 1 %. Naturalmente, la concentración de PE-LD no se puede deducir directamente de las áreas de pico; pero si se representa la relación de estas áreas parciales sobre la respectiva área total en función de las proporciones de la mezcla (véase figura 3), se obtiene en buena aproximación una recta. En la práctica, ello quiere decir que la medición de calibración de una muestra

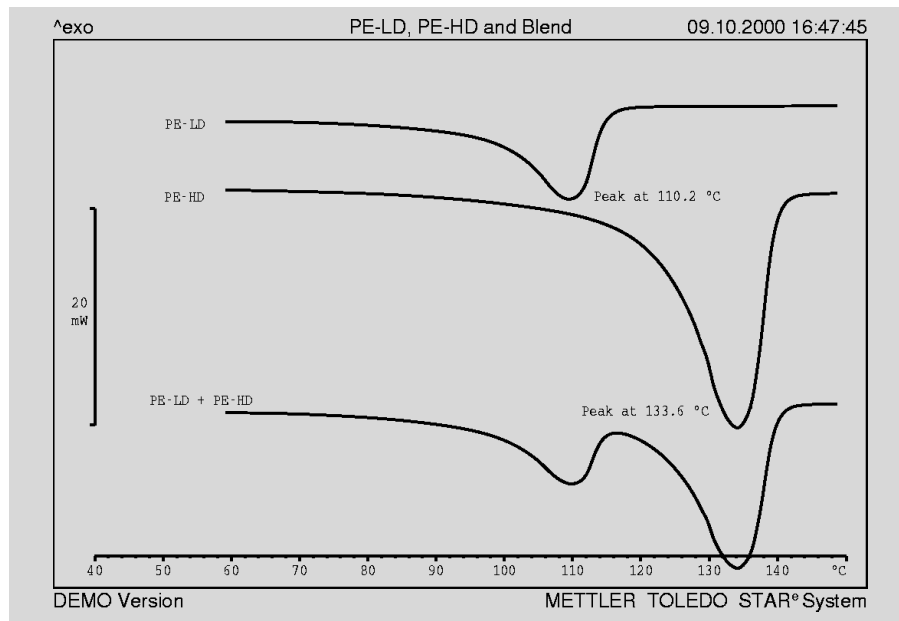


Figura 1: Comportamiento de fusión de PE-LD y PE-HD. El PE-LD presenta una temperatura de pico máximo de fusión bastante más baja. PE-LD y PE-HD se diferencian además en la cristalinidad: PE-HD presenta normalmente una cristalinidad típica del 65 % y el PE-LD, del 25 %.

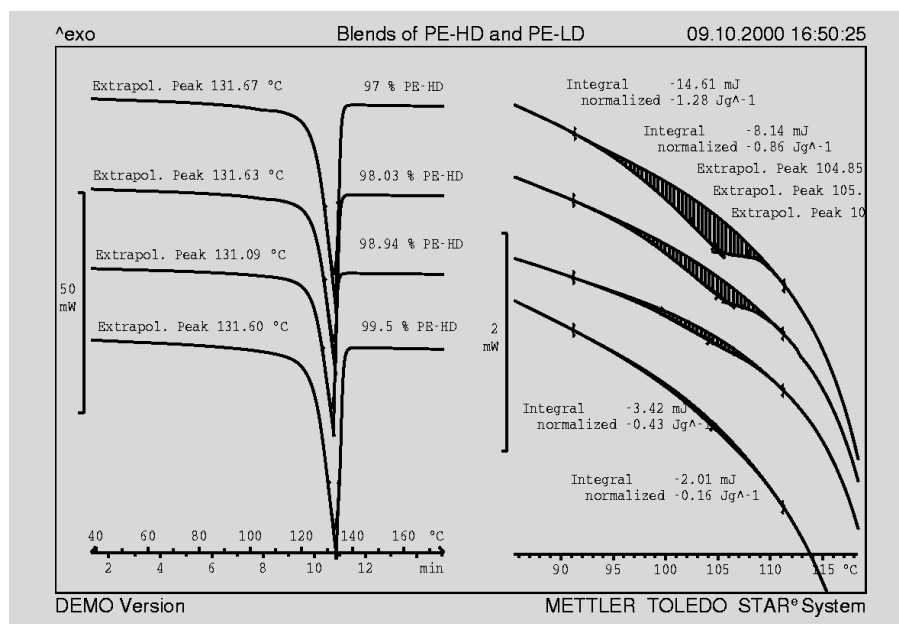


Figura 2: Curvas DSC de mezclas de PE-HD/PE-LD con diferente contenido de PE-LD. El lado derecho de la figura presenta sectores muy ampliados de las curvas del lado izquierdo.

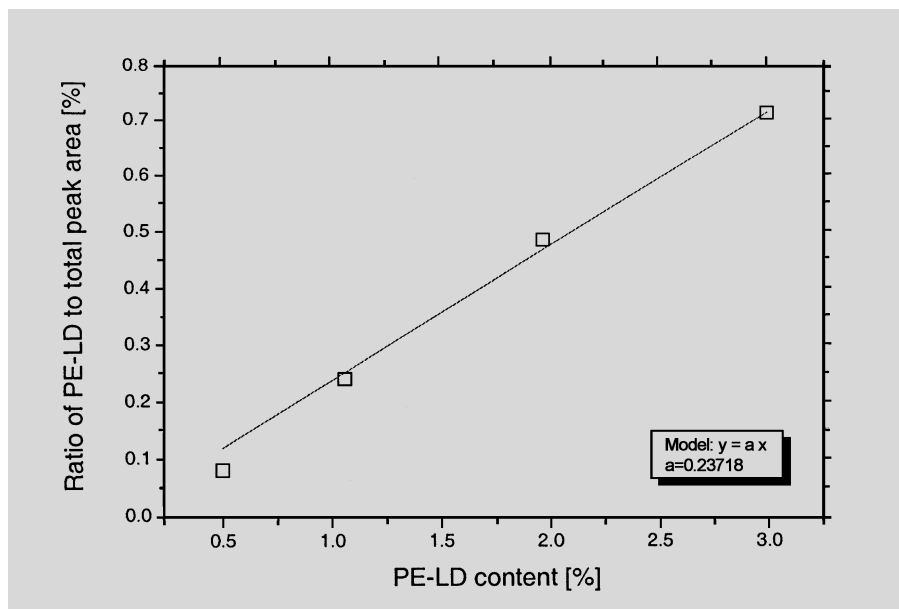


Figura 3: Relaciones entre el área de pico de fusión PE-LD (tipo de línea base „Spline“) y el área de pico total en función de la proporción de PE-LD.

de concentración PE-LD conocida permite estimar la proporción de PE-LD en una muestra desconocida. Para ello se requiere que la estructura química (como longitud y distribución de las cadenas laterales) y la estructura física (como grado de cristalinidad) de los componentes utilizados de todas las muestras comparadas entre sí sean iguales, y que las condiciones de preparación (temperatura y técnica de mezcla) sean idénticas.

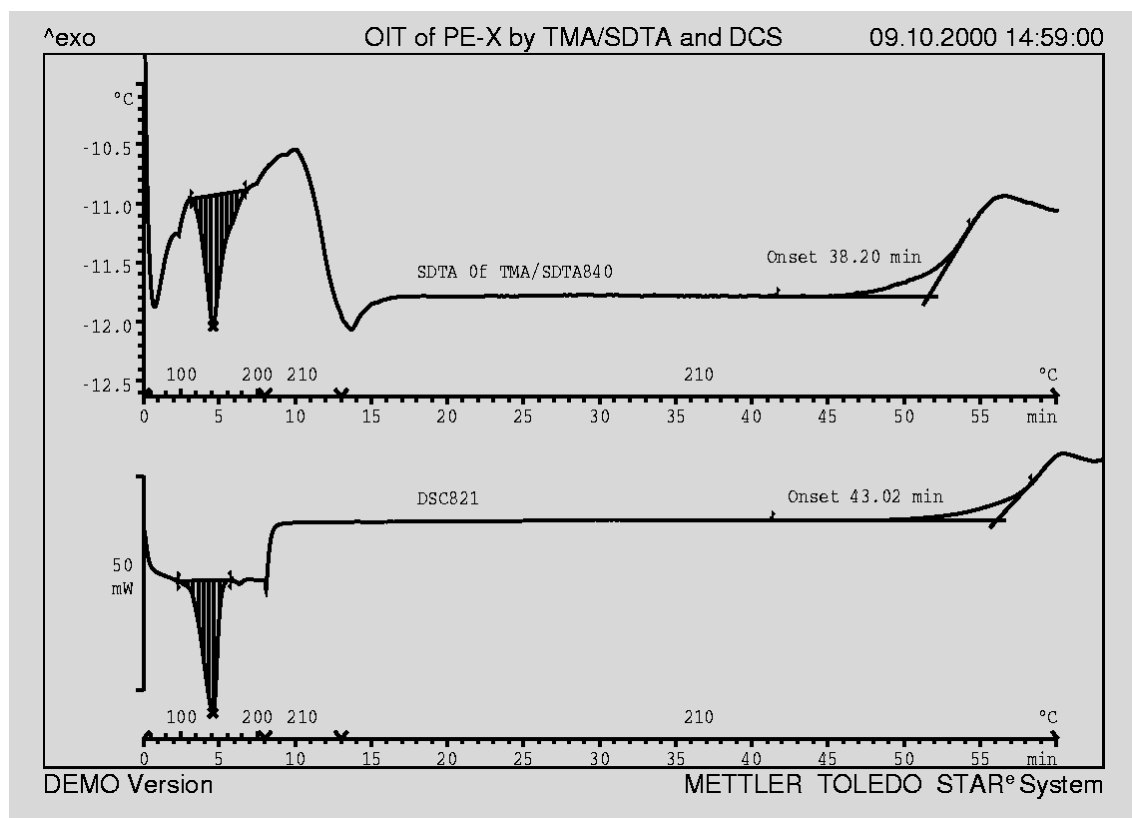
Conclusiones

En mezclas poliméricas se pueden identificar componentes a escala del tanto por ciento, así como también cuantificarlos en determinadas condiciones,. En el caso de una mezcla de PE-LD y PE-HD se ha podido demostrar que el límite de detección es del 0.5 % al 1 %.

OIT de polietileno en el TMA/SDTA840

J. Widmann, Ph. Larbanois

Muestra	PE reticulado de un tubo de plástico (PE-X)	
Información esperada	OIT (Tiempo de Inducción a la Oxidación) a 210 °C on oxígeno	
Condiciones	Célula de medida	TMA/SDTA840 con Controlador de Gas a la entrada del gas reactivo.
	Sensor	Estándar, fuerza negativa de -0.01 N (con el sensor levantado no se miden variaciones de longitud).
	Prep. de la muestra	Cortar un trozo de unos 15 mg con un cuchillo
	Crisol	Crisol de aluminio ligero, 20 µl, sin tapa
	Medición TMA	Calentamiento desde 50 hasta 210°C con 20 K/min; luego 5 min isotérmicamente bajo nitrógeno. A continuación, cambio de gas a oxígeno. (Entrada de gas: gas reactivo)



Atmósfera	N ₂ y O ₂ 50 ml/min, gas protector N ₂ , 20 ml/min
Interpretación	El tiempo de inducción a la oxidación evaluado con TA/Onset es de 38.5 min (tiempo a partir de la conmutación a oxígeno hasta el Onset). Como comparación se ha hecho una medición DSC: 43.4 min. El pico de fusión representado a la izquierda puede utilizarse también para la identificación del PE.
Conclusión	Con TMA y SDTA simultáneos se puede medir sin ningún problema cualquier efecto térmico relativamente intenso, como la reacción de oxidación. La diferencia observada del OIT con SDTA frente a DSC está dentro de la reproducibilidad de estas mediciones. También sería posible incluir en un método aspectos TMA, por ejemplo, la deformación plástica del PE reticulado por encima del punto de fusión (véase Colección de Aplicaciones Termoplásticos).

Influencia de la masa de la muestra sobre el resultado TG

Dr. R. Riesen

Introducción

Con el análisis termogravimétrico (TGA) se miden las variaciones de peso de una muestra en función de la temperatura. Por ejemplo, para valorar la estabilidad térmica se quiere saber a qué temperatura se produce una pérdida de masa del 10%, o con qué rapidez tiene lugar la evaporación o sublimación. Al objeto de conseguir máxima reproducibilidad y exactitud ante cuestiones de este tipo, se precisa conocer la influencia de los parámetros de medida, p. ej., la clase de gas de purga y su caudal, la velocidad de calentamiento o la preparación de la muestra.

La cantidad de muestra tiene particular influencia en TGA, muchas veces subestimada, relacionada, sobre todo, con la transmisión de calor del horno a la muestra. Así una evaporación o descomposición requieren energía, que hay que transportar a la muestra (el efecto es endotérmico). En el horno TG el transporte de calor se realiza exclusivamente por convención (predomina a bajas temperaturas) y por radiación (predomina a altas temperaturas). Por consiguiente, una muestra pequeña se descompone con mucha mayor rapidez que una grande y el final de la etapa TG se alcanza así mucho antes a temperaturas más bajas. Además, con muestras grandes se produce más gas, que debe escapar a través de los poros de la muestra y del crisol, con lo que el efecto dura más.

A continuación se ilustrarán con un ejemplo los efectos descritos, sin detenernos en otras influencias, como geometría o densidad de la muestra.

Parte experimental

El óxido de decabromodifenilo DECA ($C_{12}Br_{10}O$, peso molecular: 959,2, densidad: 3,0 g/ml) tiene un punto de fusión entre 300 a 305 °C, luego se evapora (presión de vapor: $6,5 \cdot 10^2$ Pa a 360 °C) y se descompone por encima de 400 °C. El producto se usa como agente ignífugo en plásticos y fibras.

Las mediciones TG se efectuaron con el TGA/SDTA851^e (con horno pequeño). Como gas de purga se utilizó 50 ml/min de nitrógeno. Las muestras en forma de polvo fino se calentaron en el crisol de óxido de aluminio de 70 ml desde 200 hasta 510 °C con 10 K/min. En el texto se indica cuándo se han utilizado otros parámetros.

Las curvas DTG se calculan como derivada de las curvas TG y las curvas SDTA como diferencia entre la temperatura medida de la muestra y la programada.

Resultados

Influencia la masa de la muestra

A calentar DECA, la disminución del peso se inicia prácticamente a la temperatura de fusión y la muestra se evapora a continuación por completo. La rapidez del proceso depende principalmente de la cantidad de muestra. En la figura 1 se muestran las curvas TG de cinco cantidades de muestra diferentes. La pérdida de peso, medida en miligramos, empieza a la misma temperatura y con velocidades de pérdida similares

en todas las muestras. Sólo a partir de 380 °C la velocidad de evaporación es mayor en las muestras grandes (véase también fig. 2). La muestra más pequeña está ya completamente evaporada a 400 °C. Pero si se comparan las curvas en la representación normalizada (% en función de °C), la velocidad de evaporación se comporta de forma muy distinta: la muestra menor presenta una pérdida de, p. ej., 10% ya a 337 °C, pero la mayor sólo lo hace 8 min más tarde (a 403 °C), por lo menos. Pero también se consume mucho más calor para evaporar 3,3 mg que para 0,2 mg.

En el caso de muestras pequeñas, las curvas TG se superponen exactamente. Pero la pérdida de peso se acelera algo debido a la mayor cantidad de muestra. Esto se podría explicar por las propiedades superficiales y de transporte de calor, pero también por el inicio de la reacción de descomposición (véase abajo).

Tal como pone de manifiesto la curva SDTA en la figura 2, la fusión (a 310 °C) tarda también más con muestras grandes que con pequeñas. Pero el comienzo es prácti-

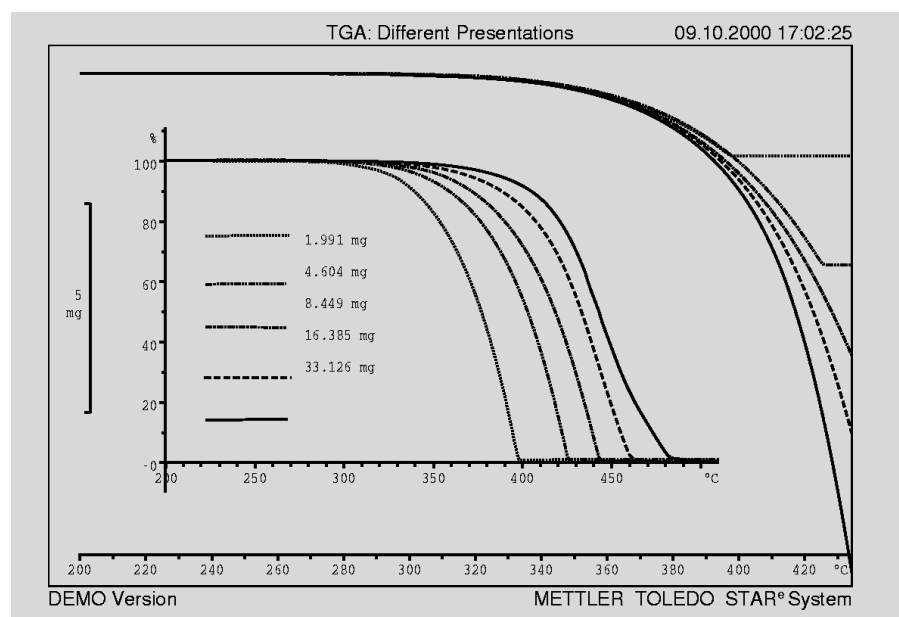


Figura 1: Curvas TG de DECA para diferentes pesos de muestra en el crisol de alúmina de 70 µl abierto. Las cinco mediciones están representadas, por un lado, en miligramos absolutos y, por otro, están normalizadas al peso de la muestra frente a la temperatura.

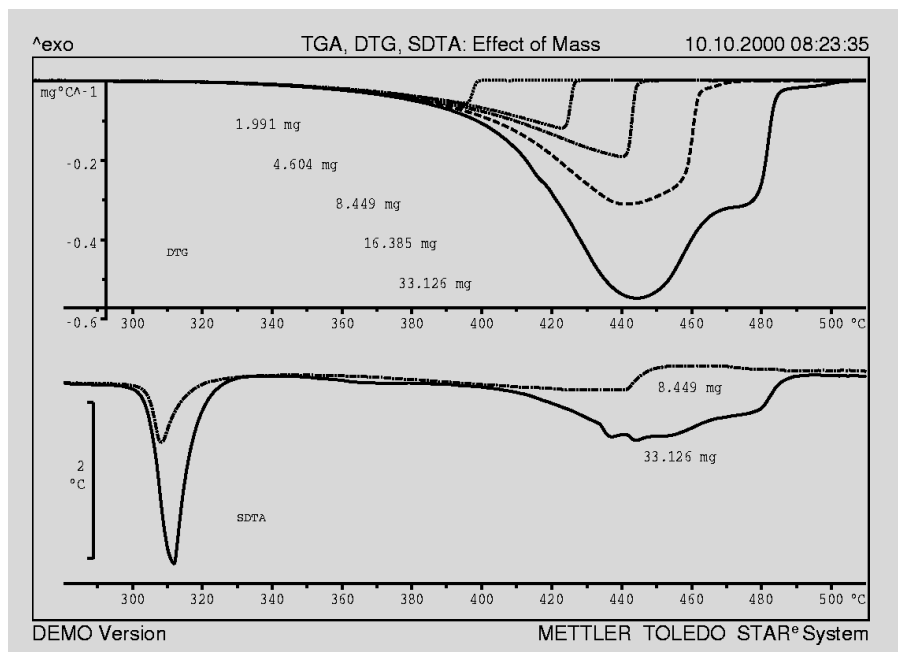


Figura 2: Las curvas DTG (calculadas a partir del peso absoluto de la muestra, véase las curvas TG en la fig. 1) presentan las velocidades de evaporación con muestras de diferente peso en el crisol estándar abierto. También se presentan las curvas SDTA para muestras de 8 y 33 mg.

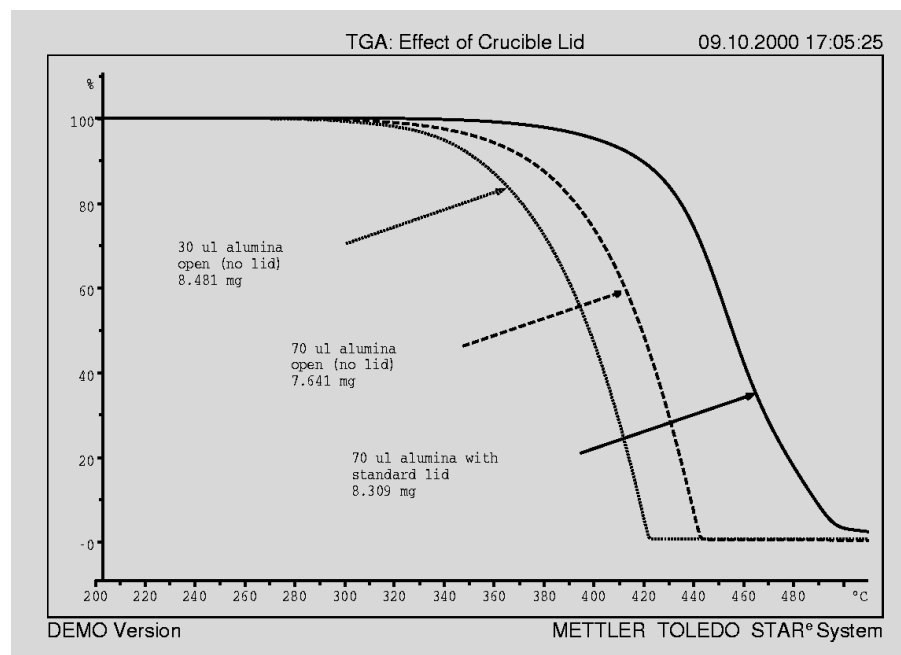


Figura 3: Evaporación de DECA con diferente preparación de la muestra. Curva de puntos: crisol de 30 µl con borde bajo, curva con línea discontinua: crisol con borde alto (crisol de óxido de aluminio de 70 µl), curva continua: crisol de 70 µl con tapa (y orificio pequeño).

camente independiente de la masa de la muestra, de acuerdo con la curva TG: Onset (8 mg) = 304.2 °C, Onset (33 mg) = 304.0 °C; pico (8 mg) = 307.9 °C, pico (33 mg) = 309.5 °C. Las curvas SDTA son similares en la zona de evaporación a las curvas DTG, puesto que la pérdida de masa depende directamente de la absorción de energía.

Debido al largo periodo de evaporación y a la velocidad de calentamiento de

10 K/min, relativamente elevada, con muestras grandes se llega a temperaturas a las que se inicia una descomposición. Esto se ve muy claramente en las curvas DTG de la figura 2. En las dos muestras más pequeñas se observa la forma típica de las curvas de una evaporación. En las muestras grandes, a estas formas de curva se superpone la reacción de descomposición, es decir, se produce una pérdida de masa adicional, puesta de manifiesto por el pico sobre la curva de evaporación. Como se desprende

de la figura 1 (mg frente a °C), esta descomposición de la sustancia empieza ya antes de 400 °C y por consiguiente tiene mayor efecto en las muestras grandes.

Influencia del intercambio de gas

Pero no sólo la cantidad de muestra y de calor necesarias para una evaporación o descomposición determinan un „desplazamiento“ de las curvas TG. También tiene gran influencia el intercambio de gas y la difusión de los productos gaseosos. La figura 3 explica esto en el caso de pesos intermedios, pero utilizando crisoles diferentes. Con crisoles abiertos, la evaporación transcurre con relativa rapidez, si bien el equilibrio vapor-líquido se desplaza a temperaturas más altas debido al transporte retardado de los vapores desde el fondo del crisol, por lo que también la curva TG se registra unos 20 K más alta. Si el intercambio de gas encuentra más obstáculos (tapa), el equilibrio se desplaza aún más hacia arriba a causa de la atmósfera autogenerada. Por ello una descomposición importante se superpone a la evaporación.

Conclusión

Como siempre ocurre en química analítica, también en termogravimetría es muy importante controlar exactamente, además de la temperatura, los demás parámetros experimentales y mantenerlos lo más constantes posible. A fin de conseguir la máxima reproducibilidad, es conveniente conocer la influencia de estos parámetros sobre los resultados de medida. Como ya se ha indicado anteriormente [UserCom 9, p.22], la elección del crisol influye mucho sobre la velocidad del intercambio de gas y, por tanto, sobre la pérdida de peso. Por la misma razón, también la cantidad de muestra afecta a la temperatura y a la velocidad de la disminución de peso. Aun cuando el peso de las muestras sea prácticamente idéntico, siempre hay que contar también con una pequeña incertidumbre de medida. Tal como se ha deducido de mediciones de reproducibilidad, de muestras con el mismo peso, hay que contar una dispersión de la temperatura de ± 1 °C para 10 % de pérdida de peso, pues también influyen otros efectos secundarios (geometría de la muestra en el crisol, tamaño de grano, densidad de empaquetamiento). Pero esta incertidumbre es mucho menor que los 60 K antes discutidos en caso de fuerte variación del peso.

Exhibitions, Conferences and Seminars - Veranstaltungen, Konferenzen und Seminare

14. Ulm-Freiburger Kalorimetrietage	21 - 23. März 2001	Freiberg, Germany
Pittsburgh Conference	March 4-9, 2001	New Orleans, LA
221 st American Chemical Society National Exposition	April 2-4, 2001	San Diego, CA
222 nd American Chemical Society National Exposition	Aug. 27-29, 2001	Chicago, IL
MEDICTA 2001	Sept. 2-7, 2001	Jerusalem, Israel
29 th Annual North American Thermal Analysis Society Meeting	Sept. 24-26, 2001	St. Louis, MO
ESTAC 8	Aug. 25-29, 2002	Barcelona, Spain

TA Customer Courses and Seminars in Switzerland - Information and Course Registration:

TA Kundenkurse und Seminare in der Schweiz - Auskunft und Anmeldung bei:

Helga Judex, METTLER TOLEDO GmbH, Schwerzenbach, Tel.: ++41-1 806 72 65, Fax: ++41-1 806 72 40, e-mail: helga.judex@mt.com

TMA/DMA (Deutsch)	26. Februar 2001 Greifensee	TMA/DMA (English)	March 5, 2001 Greifensee
STAR[®] SW Workshop Basic (D)	26. Februar 2001 Greifensee	STAR[®] SW Workshop Basic (E)	March 5, 2001 Greifensee
TGA (Deutsch)	27. Februar 2001 Greifensee	TGA (English)	March 6, 2001 Greifensee
DSC Basic (Deutsch)	28. Februar 2001 Greifensee	DSC Basic (English)	March 7, 2001 Greifensee
DSC Advanced (Deutsch)	1. März 2001 Greifensee	DSC Advanced (English)	March 8, 2001 Greifensee
STAR[®] SW Workshop Adv. (D)	2. März 2001 Greifensee	STAR[®] SW Workshop Adv. (E)	March 9, 2001 Greifensee

TMA/DMA (Deutsch)	10. September 2001 Greifensee	TMA/DMA (English)	September 17, 2001 Greifensee
STAR[®] SW Workshop Basic (D)	10. September 2001 Greifensee	STAR[®] SW Workshop Basic (E)	September 17, 2001 Greifensee
TGA (Deutsch)	11. September 2001 Greifensee	TGA (English)	September 18, 2001 Greifensee
DSC Basic (Deutsch)	12. September 2001 Greifensee	DSC Basic (English)	September 19, 2001 Greifensee
DSC Advanced (Deutsch)	13. September 2001 Greifensee	DSC Advanced (English)	September 20, 2001 Greifensee
STAR[®] SW Workshop Adv. (D)	14. September 2001 Greifensee	STAR[®] SW Workshop Adv. (E)	September 21, 2001 Greifensee

TA-Kundenkurse und Seminare (Deutschland)

Für nähere Informationen wenden Sie sich bitte an METTLER TOLEDO GmbH, Giessen: Frau Ina Wolf, Tel.: ++49-641 507 404.

DSC-Kundenkurs	12/13. März 2001 Giessen/D	ADSC-Kundenkurs	14. März 2001 Giessen/D
Workshop Pharma: "TA-Methoden zur QS/QC in der pharmazeutischen F&E und Produktion"			15/16. März 2001 Giessen/D
Seminar "Thermoanalytische -und spektroskopische Methoden an Kunststoffen"			13. September 2001 Darmstadt/D
Workshop Kurveninterpretation	24. Oktober 2001 Giessen/D	DSC-Kundenkurs	22/23. Oktober 2001 Giessen/D
Informations-Tage:	Wien(A) 07.03.2001 Nürnberg (D) 27.03.2001 München(D) 03.04.2001		
	Stuttgart (D) 05.04.2001 Greifensee (CH) 05.04.2001		

Cours et séminaires d'Analyse Thermique en France et en Belgique

France: Renseignements et inscriptions par Christine Fauvarque, METTLER TOLEDO S.A.,

Viroflay: Tél.: ++33-1 30 97 16 89, Fax: ++33-1 30 97 16 60.

Belgique: Renseignements et inscriptions par Pat Hoogeras, N.V. METTLER TOLEDO S.A., Lot, Tél.: ++32-2 334 02 09, Fax: ++32 2 334 02 10.

Cours clients:

TGA et logiciel STAR[®]	27 mars 2001	Viroflay (France)	TG et logiciel STAR[®]	16 octobre 2001 Viroflay (France)
DSC et logiciel STAR[®]	28 mars 2001	Viroflay (France)	DSC et logiciel STAR[®]	17 octobre 2001 Viroflay (France)
DSC avancé et logiciel STAR[®]	29 mars 2001	Viroflay (France)	DSC avancé et logiciel STAR[®]	18 octobre 2001 Viroflay (France)
TMA et logiciel STAR[®]	30 mars 2001	Viroflay (France)	TMA et logiciel STAR[®]	19 octobre 2001 Viroflay (France)

Journées d'information :

Journée d'information	13 février 2001	Tours (France)	Journée d'information,	19 juin 2001	Aix (France)
Journée d'information,	3 avril 2001	Amiens (France)	Journée d'information,	25 septembre 2001	Nancy (France)
Journée d'information,	29 mai 2001	Pau (France)	Journée d'information,	20 novembre 2001	Nantes (France)

Séminaires:

Aspects de Cinétique en Thermo-Analyse 16 janvier 2001 Toulouse (France)

avec la participation du Prof. N. Sbirrazzuoli, Laboratoire de thermodynamique Expérimentale, Université de Nice/Sophia-Antipolis.

Analyse Thermique, principes de base et méthodes d'investigation sur des échantillons inconnus 13 mars 2001 Lyon (France)

avec la participation de Mr Létoffé, Ingénieur INSA, Laboratoire de Thermodynamique Appliquée, INSA de Lyon.

DSC Alternative et ses applications 23 octobre 2001 Paris La Défense (France)

avec la participation de Dr. M. Ribeiro, Laboratoire de Thermodynamique et Génie Chimique du Prof. Grolier, LTGC de Clermont-Ferrand.

TA Information Day 10 Octobre 2001 Bruxelles (Belgique)

STAR[®] User Forum 11 Octobre 2001 Bruxelles (Belgique)

Corsi e Seminari di Analisi Termica per Clienti in Italia

Per ulteriori informazioni prego contattare: Simona Ferrari

METTLER TOLEDO S.p.A., Novate Milanese, Tel.: ++39-2 333 321, Fax: ++39-2 356 2973.

Corsi per Clienti:

DSC base	6 Marzo,	5 Giugno,	18 Settembre 2001	Novate Milanese
DSC avanzato	7 Marzo,	6 Giugno,	19 Settembre 2001	Novate Milanese
TGA	8 Marzo,	7 Giugno,	20 Settembre 2001	Novate Milanese
TMA	9 Marzo,	8 Giugno,	21 Settembre 2001	Novate Milanese

Giornate di informazione (Caratterizzazione dei Materiali)

Milano	1 Marzo 2001	Bologna	27 Marzo 2001
Napoli	20 Marzo 2001	Venezia	28 Marzo 2001
Roma	21 Marzo 2001	Torino	29 Marzo 2001
Firenze	22 Marzo 2001		

Seminario di Analisi Termica (Polimeri) 11 Aprile 2001 Milano

Cursos y Seminarios de TA en España

Para detalles acerca de los cursos y seminarios, por favor, contacte con: Francesc Catala en Mettler-Toleo S.A.E., Tel: ++34 93 223 76 00

E-mail: francesc.catala@mt.com

Jornadas de Análisis Térmico

Sevilla 13-feb-01	Granada 15-feb-01	Zaragoza 3-abr-01
Valencia 5-abr-01	Bilbao 5-jun-01	Santiago de Compostela 7-jun-01

Seminarios de Análisis Térmico

Jornada TA de aplicaciones a Polimeros	16-oct-01 Madrid	23-oct-01 Barcelona
Jornada TA para Usuarios del Sistema STAR [®]	17-oct-01 Madrid	24-oct-01 Barcelona
Jornada TA de aplicaciones a Farmacia y Quimica	18-oct-01 Madrid	25-oct-01 Barcelona

TA Customer Courses and Seminars in the USA and Canada

Basic Thermal Analysis Training based upon the **STAR**[®] System version 6 is being offered in California and at Columbus, Ohio Headquarters. Training will include lectures and hands-on workshops.

For information contact Jon Foreman at 1-800-638-8537 extension 4687 or by e-mail jon.foreman@mt.com

TA course	April 17 - 18, 2001	Columbus (OH)
TA course	October 10 - 11, 2001	Columbus (OH)

TA Customer Courses and Seminars in Japan

For details of training courses and seminars please contact:

Yasushi Ikeda at METTLER TOLEDO Japan, Tel.: +81-3-5762-0606; Facsimile: +81-3-5762-0756

Basic course STAR [®] February 22, 2001 Tokyo	Basic course STAR [®] May 25, 2001 Osaka
Advanced course STAR [®] September 14, 2001 Tokyo	Advanced course STAR [®] November 15, 2001 Osaka
TA information day February 24, 2001 Tokyo	TA information day October 25, 2001 Osaka

For further information regarding meetings, products or applications please contact your local METTLER TOLEDO representative.

Bei Fragen zu weiteren Tagungen, den Produkten oder Applikationen wenden Sie sich bitte an Ihre lokale METTLER TOLEDO Vertretung.

Internet: <http://www.mt.com>

Redaktion

METTLER TOLEDO GmbH, Analytical, Sonnenbergstrasse 74, CH-8603 Schwerzenbach, Schweiz



Dr. M. Schubnell,
Physicist



Dr. R. Riesen,
Chemical Engineer



J. Widmann,
Chemical Engineer



Dr. J. Schawe,
Physicist



C. Darribère,
Chemical Engineer



U. Jörimann
Electrical Engineer

e-mail: urs.joerimann@mt.com, Tel.: ++41 1 806 73 87, Fax: ++41 1 806 72 60

Layout und Produktion

Promotion & Dokumentation Schwerzenbach, G. Unterwegner

ME-51710056

Printed on 100% chlorine-free paper, for the sake of our environment