

## 6) ANÁLISIS TÉRMICO DE POLÍMEROS

### Definición

Según la “International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry” (ICTAC), el análisis térmico incluye a todas aquellas técnicas en las cuales se miden *propiedades físicas de una sustancia* (o de sus productos de reacción) *en función de la temperatura* (o del tiempo), mientras la misma es sometida a un *programa de temperatura controlada* (\*) y bajo una *atmósfera definida*. Es decir:

- Programa isotérmico: medición a  $T = \text{cte}$ .
- Programa dinámico: medición con incremento lineal de la  $T$ .  
(calentar o enfriar a velocidad constante)
- Combinación de los dos programas anteriores.

y en una atmósfera

- Estática o bajo flujo de gas
- Gas inerte o reactivo o en cápsula herméticamente cerrada.

A pesar que la definición es muy general, el análisis térmico se restringe, en la práctica, a un campo más limitado: a) sólo a sistemas de “fase condensada”, es decir sólidos, vidrios, líquidos, soluciones, y b) a unas pocas técnicas; y son de aplicación en el control de calidad de materiales metálicos, cerámicos y poliméricos; productos de la industria farmacéutica (pureza), alimenticia; etc.

Se pueden utilizar los siguientes tipos de técnicas de análisis térmico:

#### 1) Métodos Estáticos asociados a *cambios de masa*.

- a) Determinación isobárica del cambio de masa: se mide la masa vs.  $T$  (a presión parcial constante de los productos volátiles).
- b) Determinación isotérmica del cambio de masa: se mide la masa vs.  $t$  (a  $T$  constante).

#### 2) Métodos Dinámicos asociados a *cambios de masa*.

- a) Termogravimetría (TG ó TGA).
- b) Termogravimetría derivativa (DTG).

(\*) En realidad se programa la  $T$  del horno o de los “alrededores de la muestra”

3) Métodos asociados a *cambios de energía*.

- a) Análisis de curvas de calentamiento: se mide  $T$  vs.  $t$  (calentamiento a velocidad controlada).
- b) Análisis de curvas de velocidad de calentamiento: se mide  $dT/dt$  vs  $t$  (ó  $T$ ).
- c) Análisis térmico diferencial (DTA).
- d) Análisis térmico diferencial derivativo (DDTA).
- e) Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Existen 2 tipos de DSC: i) de *compensación de potencia*; y ii) de *flujo calórico*.

4) Métodos asociados a la *emanación de volátiles*.

- a) Detección de gases emanados (EGD): se detecta si se forma algún producto volátil durante el análisis térmico.
- b) Análisis de gases emanados (EGA): se determina la naturaleza y cantidad de productos volátiles formados durante el análisis térmico e involucra a una familia de técnicas (p. ej. MS, IR). (EGA se suele usar en combinación con TGA.)

5) Otros. Siguen cambios en propiedades *mecánicas, acústicas, eléctricas, magnéticas y ópticas*.

En la siguiente tabla se listan las principales técnicas de análisis térmico, indicándose la propiedad medida en cada caso

<u>Técnica</u>	<u>Propiedad medida</u>
Termogravimetría	Masa
Análisis Térmico diferencial	Temperatura
Calorimetría diferencial de barrido	Entalpía
Análisis Termomecánico	Módulo
Análisis Termomecánico Dinámico	Módulo
Relajación Dieléctrica	Constante dieléctrica
Termooptometría	Propiedad óptica
Análisis Electrotérmico	Conductividad Eléctrica
Termomagnetometría	Propiedad Magnética

Otras no listadas en la tabla anterior son: "Thermodiffractometry, Thermomicroscopy, Thermoparticulate Analysis, Thermoluminescence, Thsonimetry, Thacoustimetry...". Los diferentes métodos se distinguen de acuerdo a la propiedad que miden.

Probablemente las técnicas de análisis térmico más conocidas sean las primeras cinco del listado anterior, es decir:

- TERMOGRAVIMETRÍA: TG ó **TGA**
- CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO: **DSC** (Perkin Elmer Co., 1964)
- ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL: **DTA** (Roberts-Austin, 1889)
- ANÁLISIS TERMOMECAÁNICO: **TMA**. Se mide la deformación (o cambios de dimensión) de una muestra sometida a un esfuerzo a carga constante (tensión, compresión, flexión o torsión) en función de la temperatura
- TMA DE CARGA DINÁMICA: **DMTA** ó **DLTMA** (Dynamic Load TMA). En este caso la carga varía periódicamente, obteniéndose información relacionada al comportamiento viscoelástico de los polímeros.

De ellas, las más comúnmente usadas son **TGA** y **DSC**, y en general se las considera como una herramienta más para la identificación y caracterización de materiales.

Cuando se requiere determinar más de una propiedad, las mediciones termoanalíticas se pueden hacer en forma:

- **paralela**: se las mide en forma separada;
- **simultánea (STA)**: se utiliza una única muestra en un sólo horno (misma atmósfera, velocidad de calentamiento, flujo de gas, presión de vapor), y son especialmente útiles cuando ocurren cambios simultáneos (masa y energía);
- **concurrente** (o combinada): se utilizan muestras diferentes en un medio térmico común y bajo una atmósfera común.

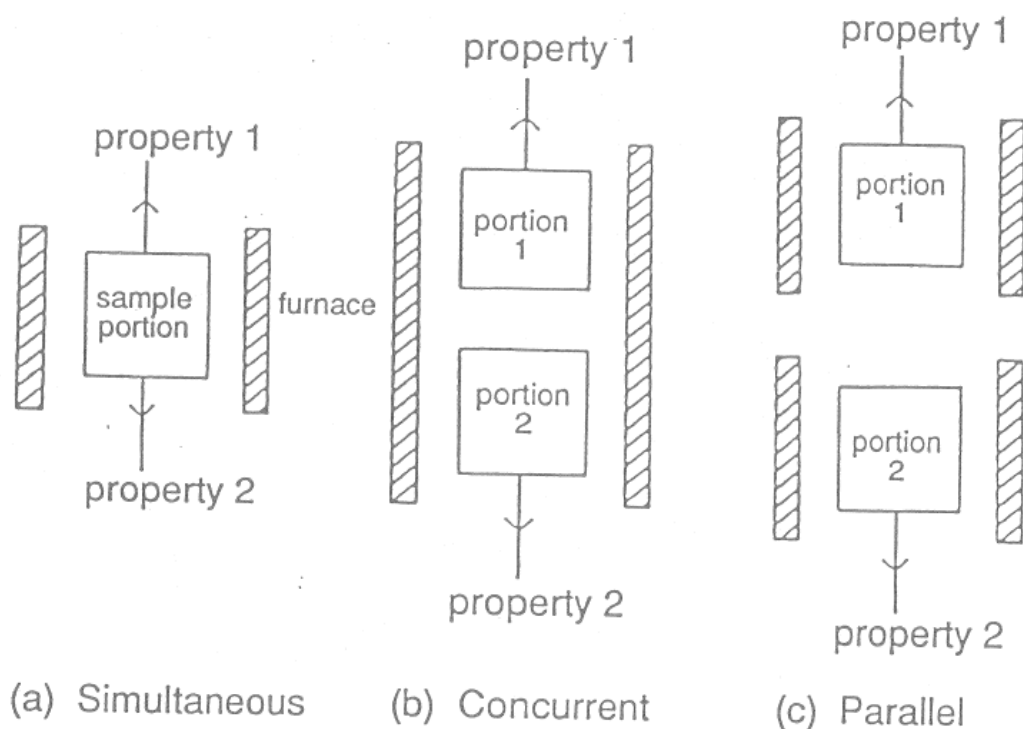


Fig 1. Tipos de mediciones termoanalíticas (ref. 1: Libro de Turi, 1997).

### Ejemplos de medición simultánea:

- TGA/DTA (DSC) – EGA (FTIR / espectroscopía de masas)
- DSC/EGA/XRD (difracción de rayos X)

Los “efectos térmicos” o cambios notables en los diagramas de las técnicas de análisis térmico se deben a:

- Cambios físicos
- Reacciones o cambios químicos

Los cambios físicos se clasifican en:

- Transiciones de 1er orden (fusión/recristalización, evaporac./condensación)
- Transiciones de 2do orden (temperatura de transición vítrea de sust. amorfas) (o transiciones tipo Lambda)

Además de los efectos térmicos, el análisis térmico permite cuantificar, por ejemplo, la evolución de los calores específicos y entalpías en función de la temperatura (en DSC) y los coeficientes de expansión lineal en función de la temperatura (TMA).

Hay un gran número de científicos que consideran al análisis térmico como su principal disciplina de trabajo. La NATAS (North American Thermal Analysis Society) es la sociedad que agrupa a los especialistas del análisis térmico en Norteamérica (la mayoría de ellos trabaja en materiales poliméricos).

Publicaciones específicas son, por ejemplo:

- Journal of Thermal Analysis
- Thermochemica Acta

La mayor parte de los métodos utilizados en análisis térmico, son igualmente aplicables a materiales inorgánicos, orgánicos o poliméricos. Sin embargo, *como consecuencia de la estructura molecular compleja de los polímeros, los cambios físicos en ellos ocurren más lentamente y en un rango de temperatura más amplio, que en el caso de compuestos de bajo peso molecular.*

Las técnicas de análisis térmico son muy utilizadas para el estudio de:

- Procesos de corrosión y catálisis
- Propiedades térmicas y mecánicas de materiales (expansión térmica, ablandamiento, temperatura y cambio térmico de fusión, etc.)
- Equilibrios de fases y transformaciones

Son empleadas en las industrias farmacéutica, metalúrgica, alimenticia, petroqca...

## Termogravimetría

Es un método dinámico en el que se determina la evolución (variación) de la masa de una muestra, en una atmósfera controlada, en función de:

- i) la T (a velocidad de calentamiento o enfriamiento constante); ó
- ii) el tiempo a temperatura  $T = \text{cte}$  (termogravimetría estática o isotérmica).

La termogravimetría se puede utilizar para seguir cualquier reacción en la que se produzcan *cambios en la masa* (pérdidas o ganancias por descomposición o reacción con otras especies). La termobalanza es el instrumento utilizado porque permite medir la evolución de la masa. La muestra se enfría o se calienta a una velocidad preestablecida, o bien se mantiene a una temperatura fija.

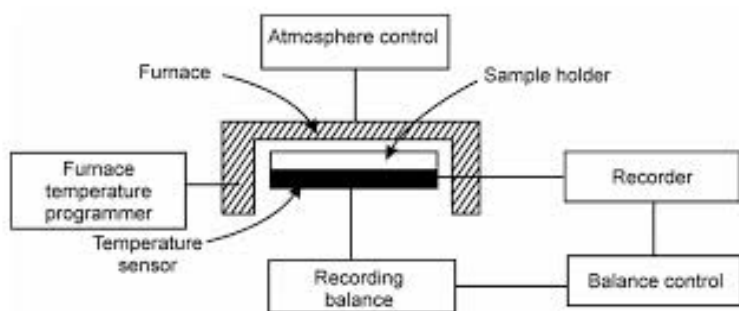


Fig 2:. Esquema de equipo para análisis de TGA/DTG (ref. 1: Libro de Turi).

Los componentes principales de una termobalanza son la *microbalanza*, el *horno*, el *sistema de gas de purga* para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva), el sistema programador / controlador de la temperatura del horno y el sistema de registro de masa y temperatura. La programación de los experimentos y la adquisición/ tratamiento de datos se realizan desde una PC.

Los hornos pueden operar hasta temperaturas de 2400°C y trabajar en atmósferas de aire, gases inertes, hidrógeno, nitrógeno, vacío o aún en atmósferas corrosivas.

“Thermogravimetric analysis can be interfaced with a mass spectrometer to identify and measure the vapors generated”.

En DTG se mide la derivada de la masa con respecto al tiempo.

El gráfico de la pérdida de masa en función de la temperatura se conoce con el nombre de TERMOGRAMA (o curva de descomposición térmica).

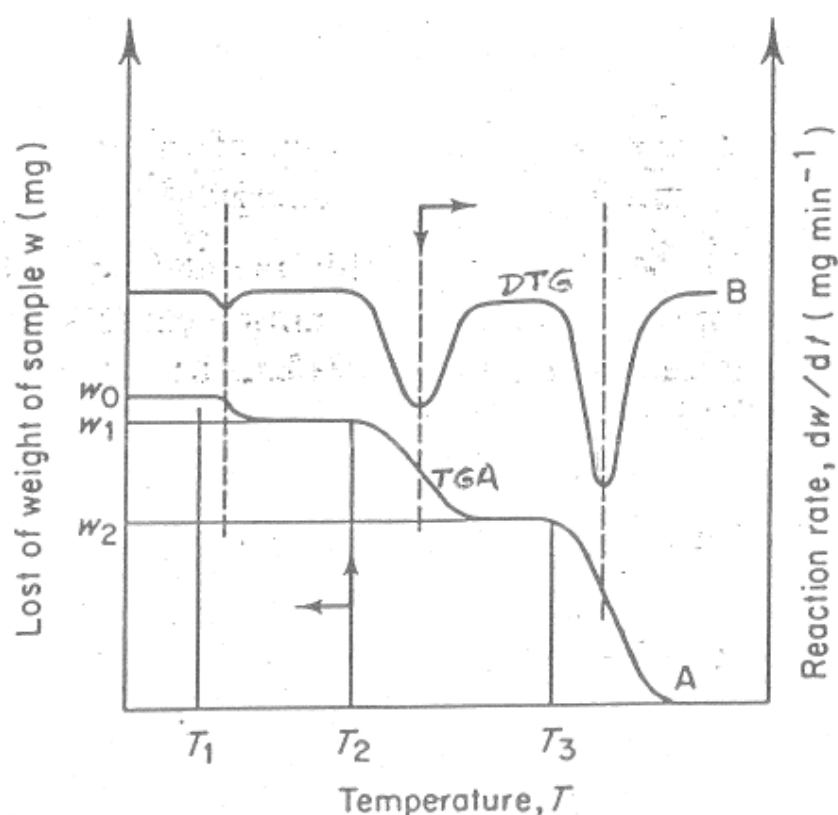


Fig 3. Termograma típico. A) Curva primaria (TGA, *termograma convencional*); B) Curva derivada (DTG, *termograma diferencial*). (ref. 7: Libro de Rabek).

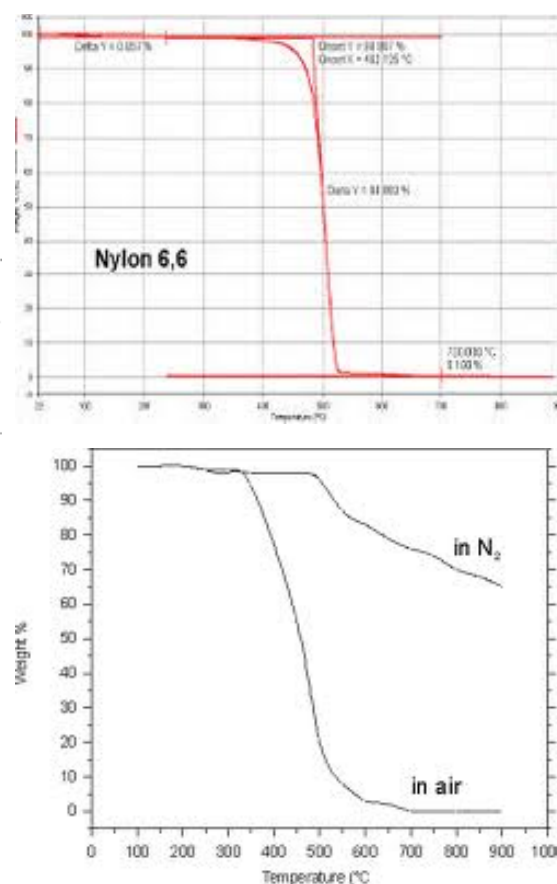
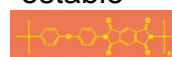


Fig. 4. Degradación térmica de i) Nylon 6,6; y ii) un polímero "estable" en aire y en N<sub>2</sub>.



(La diferenciación en DTG amplifica los ruidos y por lo tanto los datos se deben "suavizar" para obtener una curva como la mostrada. La curva de DTG no contiene más información que la curva de TGA obtenida en un experimento dado).

En la Fig. 3 se comparan las curvas de TGA y de DTG, Las áreas bajo los picos de DTG son proporcionales a los cambios de masa de la muestra.

En la curva de TGA se observa:

- una pequeña pérdida de peso ( $w_0 - w_1$ ) que puede atribuirse a la *desorción de un solvente* (si ocurriera cerca de 100°C podría asignarse a una pérdida de agua).
- una segunda pérdida ( $w_1 - w_2$ ) y a veces una tercera ( $w_2 - w_3$ ) que resultan de la descomposición térmica de la muestra.

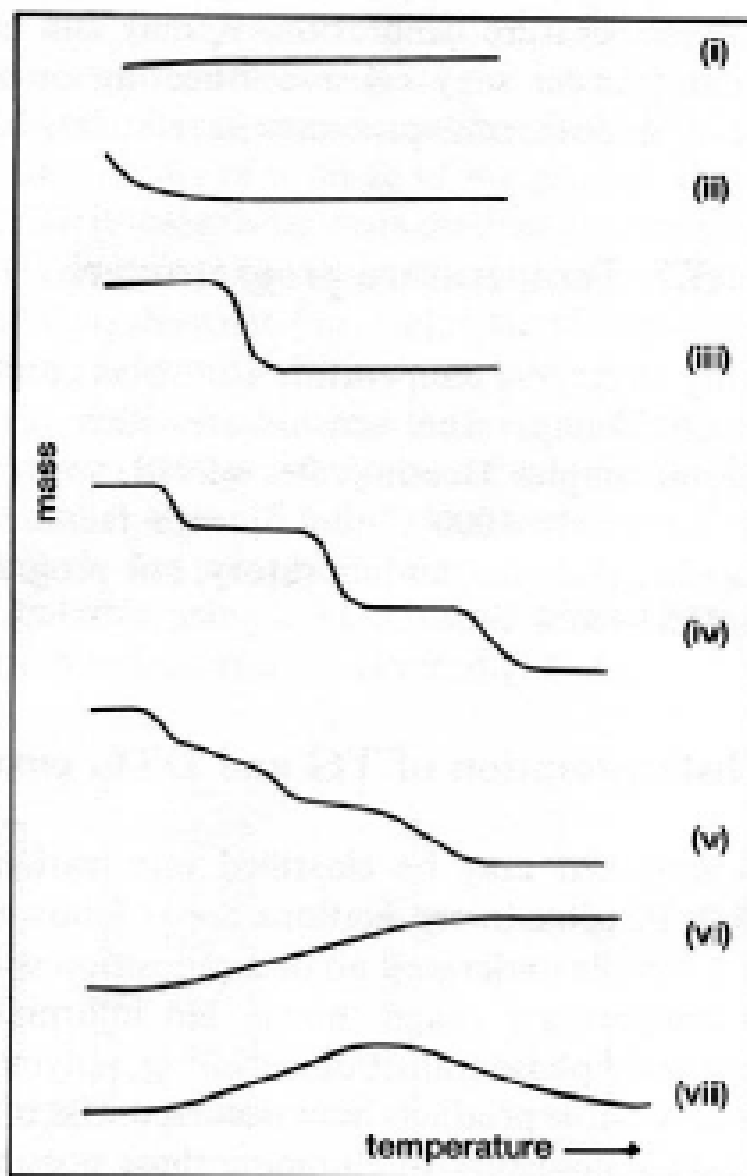
En general, las causas del cambio de peso (o masa) son: a) reacciones de descomposición, b) reacciones de oxidación, c) vaporización, d) sublimación, e) desorción.

En la Fig. 4 se muestran resultados de degradación térmica de dos materiales poliméricos en distintas condiciones.

En la Fig. 5 se representan termogramas con perfiles típicos de masa vs. T, incluyéndose una interpretación de las curvas.

### Curvas Típicas

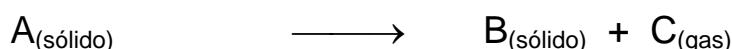
### Interpretación



- (i) la muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles (en el rango de temperaturas mostrado).
- (ii) una rápida pérdida de masa inicial es característica de los procesos de desorción y secado.
- (iii) representa la descomposición de la muestra en un proceso simple.
- (iv) se indica una descomposición multietapa, con productos intermedios relativamente estables.
- (v) se muestra una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables (es más difícil obtener información cinética).
- (vi) se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.
- (vii) el producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas más elevadas (Ej.  $2 \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ )

Fig. 5. Curvas de TGA típicas y su interpretación.

La principal aplicación de la termogravimetría es el estudio de cinéticas de descomposición térmica. Para reacciones del tipo:



la velocidad de pérdida de peso  $k$  viene dada por la ecn. de Arrhenius

$$k = \frac{dW}{dt} = AW^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

donde  $A$  es el factor preexponencial,  $W$  la masa de la muestra,  $n$  el orden de reacción,  $E$  la energía de activación,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura absoluta.

Si se aplican logaritmos:

$$\ln k = \ln\left(\frac{dW}{dt}\right) = \ln A + n \ln W - \frac{E}{RT}$$

Existen varios métodos para la determinación de  $A$ ,  $E$  y  $n$ :

i) El **Método Diferencial** consiste en aplicar la ecuación anterior a dos  $T$  diferentes y luego hacer la diferencia entre ambas, según

$$\Delta \ln\left(\frac{dW}{dt}\right) = n \Delta \ln W - \frac{E}{R} \Delta\left(\frac{1}{T}\right)$$

De esta forma se pueden estimar  $n$  y  $E/R$  a partir de una sólo curva de TGA. Para ello, si se divide la ecuación anterior por  $\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$ , resulta:

$$\frac{\Delta \ln\left(\frac{dW}{dt}\right)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} = n \left[ \frac{\Delta \ln W}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} \right] - \frac{E}{R}$$

Luego, si se grafica (para distintas  $T$ ) el miembro izquierdo vs.  $\left[ \Delta \ln W / \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \right]$  se puede obtener  $n$  de la pendiente y  $E/R$  de la ordenada al origen.



ii) El **Método de las Velocidades de Calentamiento Múltiples** consiste en modificar las velocidades de calentamiento en corridas sucesivas, manteniendo el resto de las condiciones fijas. Se pueden determinar  $A$ ,  $n$  y  $E$ .

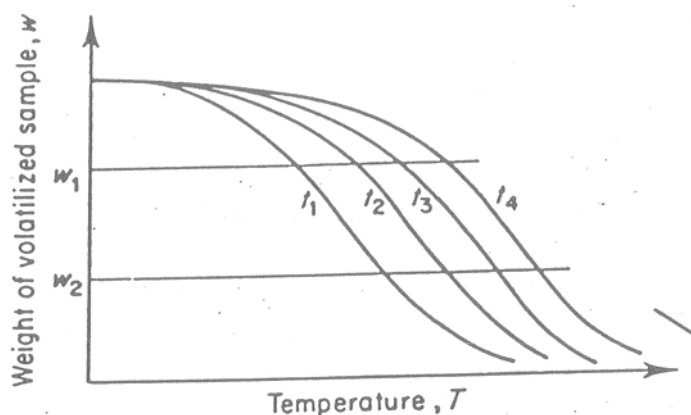


Fig. Thermograms for a given polymer sample heated at various heating rates

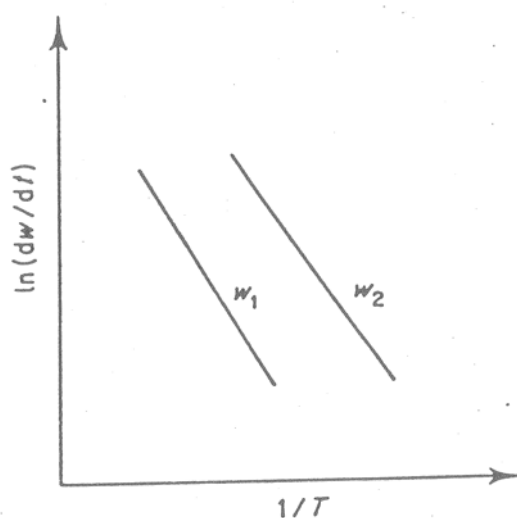


Fig. Kinetic plot of  $\ln(dw/dt)$  versus  $1/T$  for a given polymer

Fig. 6. Estimación de parámetros cinéticos (ref. 7: Libro de Rabek)

Para ello, se grafica a distintos  $W_i$ ,  $\ln(dw/dt)$  vs.  $1/T$ . Recordemos que:

$$\ln\left(\frac{dW}{dt}\right) = \ln A + n \ln W - \frac{E}{RT}$$

Por lo tanto, de las pendientes (que deberían ser iguales) se puede determinar  $E/R$ . Luego, a partir de las ordenadas al origen (a las que llamaremos  $O_1$  y  $O_2$ ) se pueden determinar  $A$  y  $n$ , resolviendo un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, según:

$$\ln A + n \ln W_1 = O_1$$

$$\ln A + n \ln W_2 = O_2$$

Existen otras alternativas para determinar parámetros cinéticos (métodos de la maximización de la velocidad, de velocidad de calentamiento variable para un único termograma, isoconversional, etc.), que no vamos a considerar en el Curso.

Utilizando procedimientos como los anteriores, se han determinado *órdenes de reacción, energías de activación y factores preexponenciales* para una gran variedad de materiales. En Peterson et al., *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202, 775–784 se estudió la degradación térmica y termo-oxidativa de PE, PP y PS, y se compararon datos de  $E$  de la literatura. Se indicó también que bajo atmósfera de  $N_2$ , la degradación térmica sigue un mecanismo de “random scission”; mientras que bajo atmósfera de aire la degradación termo-oxidativa involucra la descomposición de “polymer peroxides”.

Se debe tener en cuenta que, en todo lo antes mostrado, *no se ha considerado la posibilidad de que ocurran simultáneamente dos o más reacciones independientes, sólo se considera una*. Además, los datos cinéticos de  $A$ ,  $n$  y  $E$  no tienen ningún significado mecanístico, sino que son valores “aparentes”. Sin embargo, *altos valores de  $E$  se asocian a materiales térmicamente estables*.

### **Aplicación de la TGA al Análisis de Polímeros**

En el área de la química de polímeros, la termogravimetría se aplica al estudio de:

- a) *degradación térmica* de muestras de polímeros (cinética y mecanismo);
- b) *estabilidad térmica* de muestras de polímeros;
- c) degradación oxidativa;
- d) reacciones de estado sólido;
- e) determinación de humedad, volátiles, cenizas;
- f) procesos de absorción, adsorción y desorción;
- g) *composición de plásticos y materiales compuestos*;
- h) *identificación de polímeros* (por análisis de sus termogramas).

Para determinar la degradación térmica de polímeros, la TGA se ha utilizado tradicionalmente en condiciones de vacío o bajo atmósferas inertes o reactivas (por ejemplo  $O_2$ ). (La atmósfera de gas que rodea a la muestra juega un rol muy importante en el análisis de TGA).

A veces se la suele usar en *forma combinada* con otras técnicas (por ejemplo, los productos volátiles de TGA se identifican y miden por cromatografía de gases y/o espectroscopía de masas).

En lo que sigue, se muestran curvas de termogravimetría de cinco polímeros:

- PVC: poli(cloruro de vinilo)
- PMMA: poli(metacrilato de metilo)
- PE: poli(etileno)
- PTFE: poli(tetrafluoroetileno)
- PI: poli(imida)

Tanto el PMMA, como el PTFE se descomponen por depolimerización dando lugar a los monómeros (volátiles en esas condiciones). Al igual que el PE, no dejan residuo. El PVC muestra varios pasos de pérdidas de masa (HCl) y deja residuo. La PI pierde sólo la mitad de su masa (CO y CO<sub>2</sub>) a 800°C.

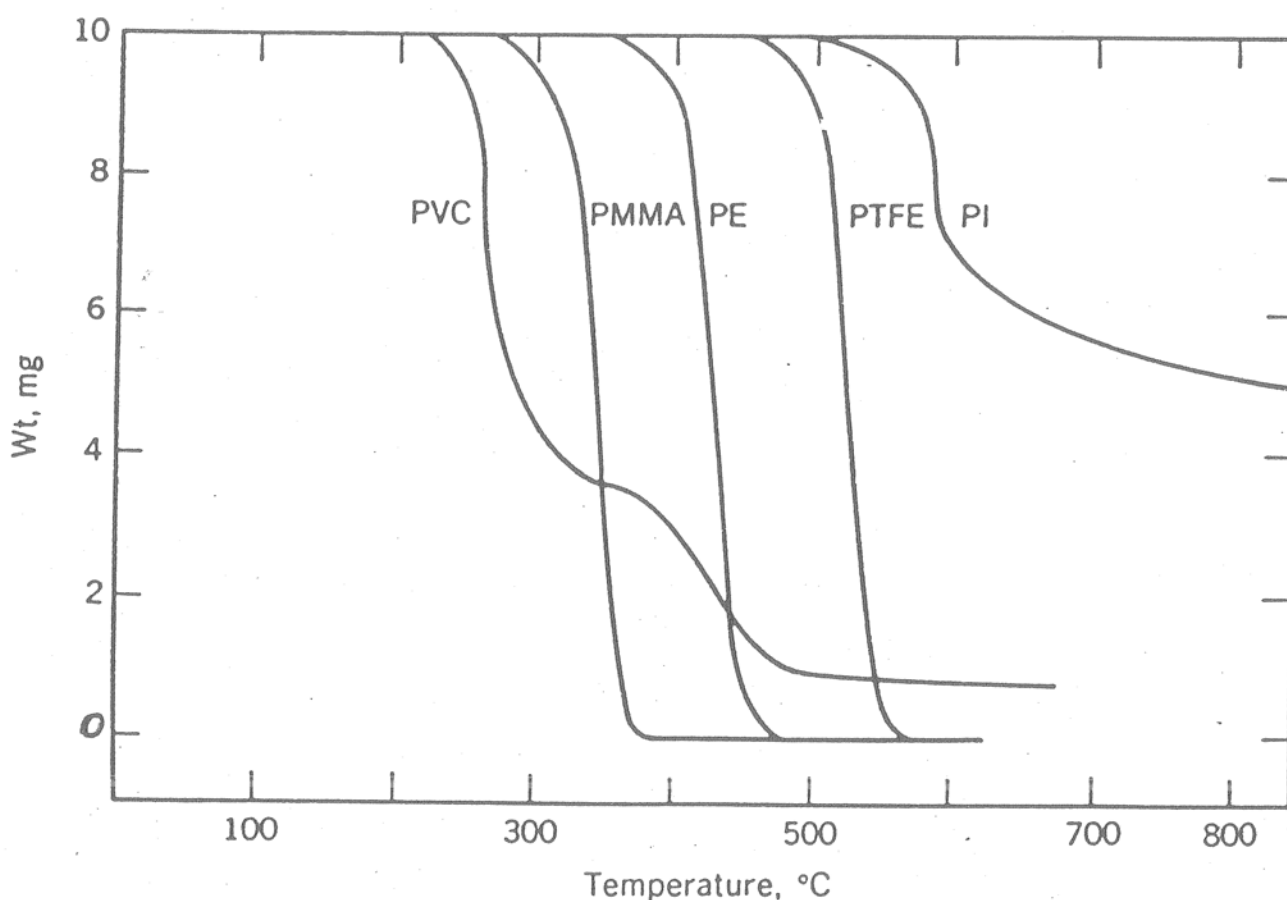


Fig 7. Termogramas correspondientes a la descomposición térmica de 5 polímeros. Condiciones de los experimentos: calentamiento de 10 mg de muestra a 5°C/min en atmósfera de N<sub>2</sub> (ref. 6: Libro de Kroschwitz.)

La Fig. 8a) muestra un ejemplo de utilización de TGA para el análisis cuantitativo de un material polimérico. La muestra que se analiza corresponde a un PE dopado con partículas finas de carbón, que inhiben la degradación ocasionada por exposición a la luz solar.

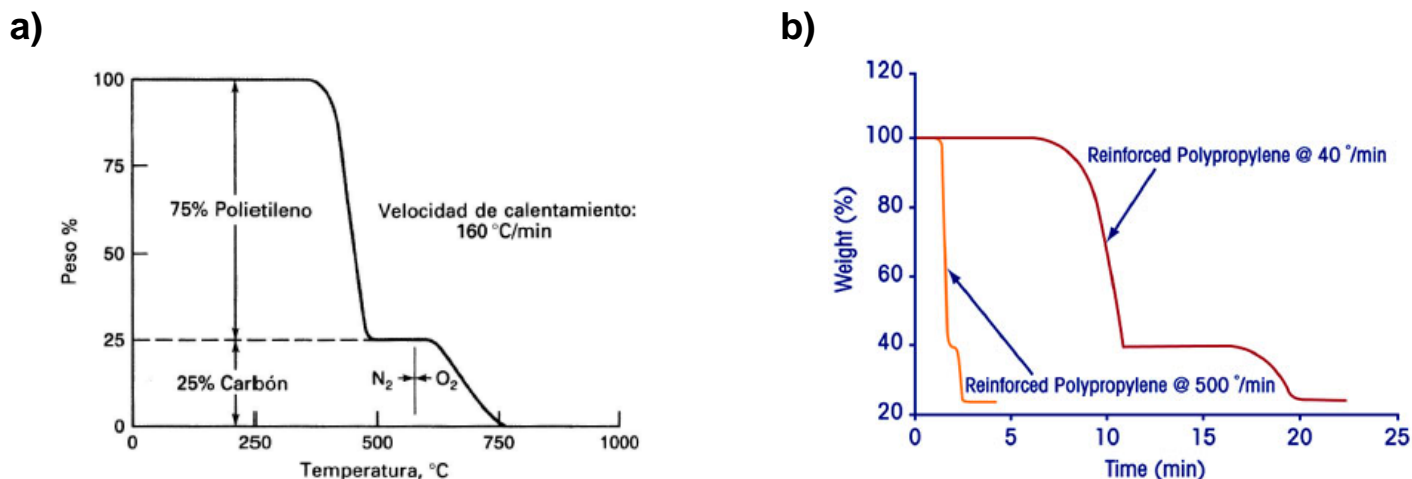
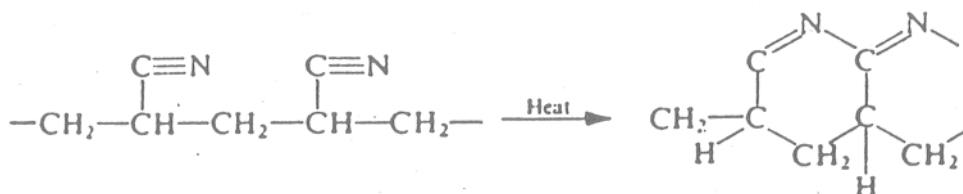


Fig 8. Degradación térmica de: a) PE cargado con partículas finas de carbón; b) PP cargado con CaCO<sub>3</sub>.

La Fig. 8b) muestra el efecto de la velocidad de calentamiento (40°C/min vs. 500°C/min) en la degradación de una muestra de PP cargado con 40% de CaCO<sub>3</sub>. Con la mayor velocidad, el tiempo de análisis fue 7 veces menor con poca pérdida de resolución. La capacidad de los hornos para producir velocidades de calentamiento muy altas son particularmente útiles para simular procesos de combustión (por ej. en propelentes, tabaco, pirotecnia, etc.)

Debe resaltarse que la termogravimetría es útil para determinar la estabilidad, y degradación de materiales poliméricos, siempre que estas reacciones vayan acompañadas de una variación de la masa total. Hay reacciones que ocurren durante el calentamiento de los polímeros que pueden alterar drásticamente las propiedades físicas del material, pero que se producen sin cambio de masa. Un ejemplo de esta última situación es la condensación de cadena del PAN dada por:



Respecto de la preparación de la muestra para termogravimetría, a efectos que los resultados del análisis sean representativos del comportamiento del "polímero puro", se deben eliminar aditivos, residuos de catalizador y otras impurezas del material a analizar. Estas suelen ser la causa de las discrepancias encontradas cuando se analiza un mismo material polimérico producido por procesos diferentes, pero la separación de dichas "impurezas" es normalmente muy difícil.

Los valores de las energías de activación para la descomposición térmica del PS dados por seis laboratorios diferentes varían entre 164 y 250 KJ/mol, lo que indica que, o bien que el método de análisis no ha sido el adecuado, o bien que las muestras variaron de laboratorio a laboratorio. En cualquier caso se puede concluir que se debe ser muy cuidadoso con la interpretación del significado del valor de  $E$  o de la comparación de sus valores cuando se los obtiene a partir de muestras, equipamiento y/o condiciones diferentes.

Por otra parte, cuando se lleva a cabo el calentamiento de un polímero, la descomposición se produce en un medio altamente viscoso y por lo tanto se debe considerar la posibilidad de que no exista un “control químico” de las reacciones de degradación, que entonces pueden estar controladas por difusión.

### Ejemplo sobre Identificación y Análisis de Elastómeros

En la industria, los elastómeros se suelen mezclar a altas temperaturas con una serie de aditivos (antioxidantes, plastificantes, aceites, etc.). Estos materiales son luego procesados, curados térmicamente y vulcanizados. Una indicación de la complejidad de los compuestos elastoméricos puede verse en la siguiente tabla donde se muestran formulaciones típicas para cubiertas.

Tabla 1: Formulaciones típicas para neumáticos (ref. 9: artículo de Menis y Rook).

<u>Compound</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
	(Parts per hundred rubber)		
Natural Rubber	80	80	60
Polybutadiene	20	20	40
Carbon Black	50 <sup>a</sup>	50 <sup>a</sup>	55 <sup>b</sup>
Stearic Acid	3	1.8	2.5
Zinc Oxide	3	3	3
Anti-oxidant	3	-	2.25
Oil/Plasticizer	17	11.5	16
Bonding Agent	-	2.7	-
Sulfur	2.2 <sup>c</sup>	2.2 <sup>c</sup>	1.5
Accelerator (MOR)	1.2	1.2	1.0
Inhibitor	-	-	0.3

<sup>a</sup>N326 (HAF-LS) carbon black.

<sup>b</sup>N339 carbon black.

<sup>c</sup>Added as 2.75 phr. oiled Crystex (80% sulphur in oil).

Los cauchos normalmente utilizados en la producción de cubiertas se indican a continuación:

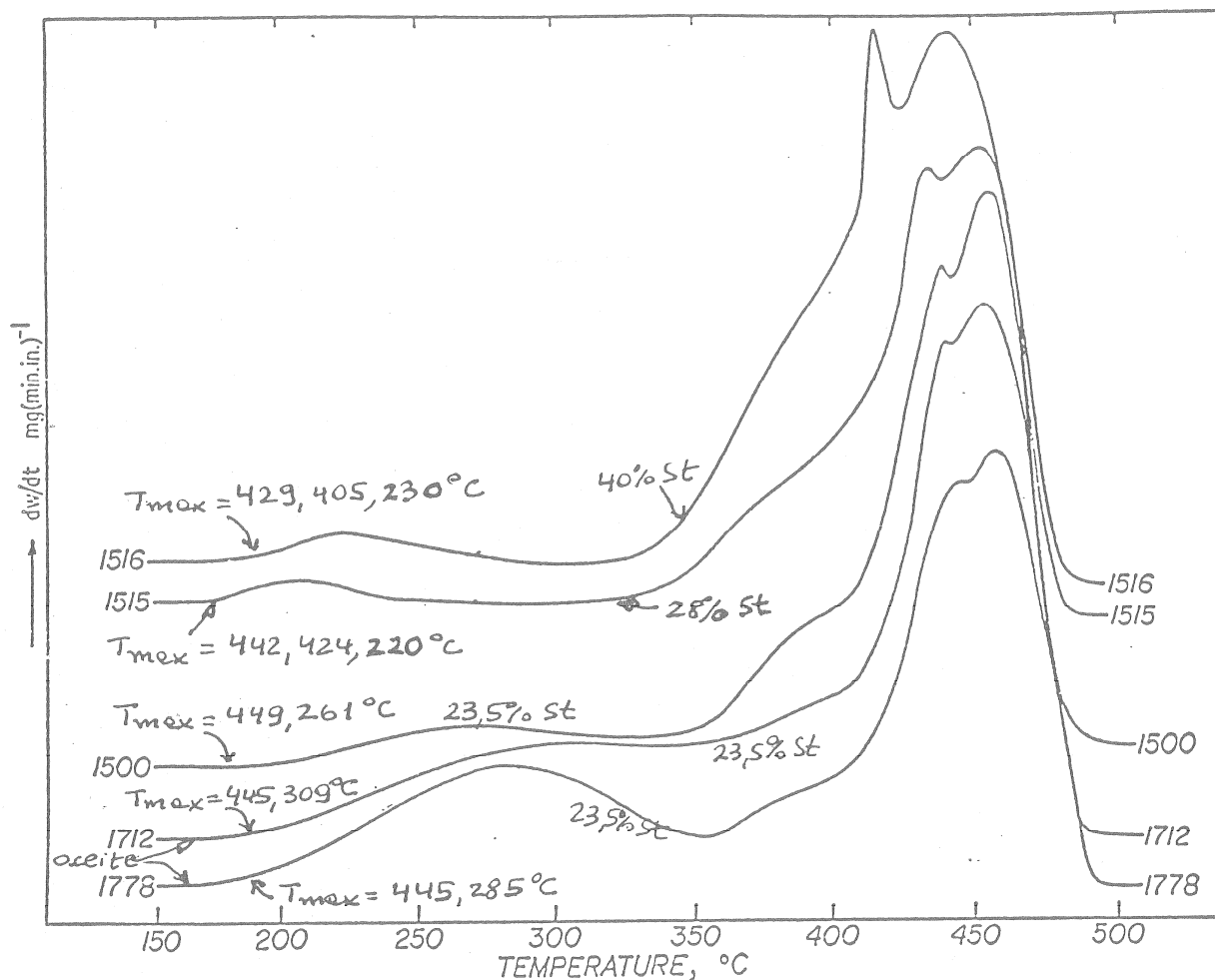
Tabla 2: Cauchos usados en la fabricación de neumáticos (ref. 9: artículo de Menis y Rook)

NR	Natural Rubber - polyisoprene
IR	Synthetic polyisoprene
BR	Polybutadiene
SBR	Styrene-butadiene rubber
NBR	Nitrile-butadiene rubber
EPDM	Ethylene-propylene-diene terpolymer
EPM	Ethylene-propylene copolymer
IIR	Butyl (isobutene-isoprene)
CIIR	Chlorobutyl
BIIR	Bromobutyl
ACM	Copolymer of ethyl or other acrylates
CR	Chloroprene
CSM	Chlorosulphonyl polyethylene
CM	Chloropolyethylene
FKM	Fluoro rubbers of polyethylene type
CO	Epichlorohydrins
ECO	Epichlorohydrin-ethylene oxide copolymers

En cada clase, se observan numerosas variaciones. Por ejemplo, hay más de 200 tipos de SBR comercialmente disponibles; con distintas composiciones químicas, longitudes de secuencia (copolímeros "random", en bloque), provenientes de diferentes procesos (en solución, en emulsión), que utilizan distintos aceites, que aparecen mezclados con otros elastómeros, etc.

Debido a la complejidad de los compuestos elastoméricos, su identificación es muy difícil. Se suelen utilizar métodos de pirólisis + espectroscopía IR o de pirólisis + GC. La TGA o la DTG se puede usar como un método de "fingerprinting" de los distintos tipos de elastómeros. Para ello, *se determina el perfil de degradación de DTG en nitrógeno y/o oxígeno (o aire) y se lo compara con los obtenidos con otras muestras bajo condiciones experimentales idénticas* (tamaño de muestra, velocidad de calentamiento, caudal de gas, etc.). Se obtiene muy buena reproducibilidad y confiabilidad con los instrumentos comerciales.

Así, comparando las curvas de DTG, se pueden observar pequeños cambios que ayudan a diferenciar (e identificar) a los distintos elastómeros. Para el caso de copolímeros de SBR, en la siguiente figura se muestran perfiles de DTG:



DTG profiles of commercial raw SBR elastomers [3]. Ten °C/min heating rate in nitrogen

Fig. 9: Curvas de DTG de SBR comerciales (ref. 9: artículo de Menis y Rook)

Los SBR 1500, 1712 y 1778 son todos copolímeros “random”, con una composición másica de estireno ligado del 23,5%. El 1712 tiene 37,5 partes de *aceite aromático* por cada 100 partes de goma y el 1778 contiene 37,5 partes de *aceite nafténico*. La mayor volatilidad del aceite nafténico se nota en su menor  $T_{max}$  (temperaturas a las que se observan las mayores velocidades de degradación).

Los SBR sin aceites (1500, 1515, 1516) también muestran una pérdida de peso a temperaturas entre 200 y 270° C, debidas a los *emulsificantes residuales* en el copolímero (jabones de ácidos resinoso para el 1500, de ácidos grasos para el 1515 y mezclas de ambos para el 1516). Otras diferencias importantes en estos SBR son los contenidos de estireno ligado (28% para el 1515 y 40% para el 1516).

En conclusión, para propósitos de control de calidad, la DTG es una “fingerprint” que se puede comparar directamente a la “curva maestra” obtenida para una muestra dada. (En los laboratorios del Centro de Investigación de la Dunlop, Ontario, Canadá, existe una biblioteca completa de termogramas-DTG de todos los materiales utilizados en la industria del caucho). Así, **la combinación de DTG con “computer analysis”**

permite determinar la composición de un compuesto elastomérico (es decir la que mejor ajusta los datos experimentales de DTG).

Para determinar el contenido de negro de humo en un compuesto elastomérico se puede cambiar la atmósfera de  $N_2$  a  $O_2$  a 600 °C. De esa manera, el “filler” se quema (entre 600 y 700 °C), pudiéndose cuantificar su masa, así como la del residuo final (cenizas y otros residuos inorgánicos).

### Ejemplo de Determinación de la Fracción en Peso de los Componentes de un Material Compuesto

“Compositional analysis is often made using TGA, which can separate fillers, polymer resin and other additives”.

Se utilizó TGA como técnica complementaria para la identificación de un material compuesto polimérico desconocido. La microscopía reveló la presencia de fibras de vidrio. La XPS (espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X) identificó la composición de las fibras de vidrio y reveló la presencia de  $CaCO_3$ . La FTIR identificó un polímero de poliéster y poliestireno. Se realizó una corrida de TGA del material compuesto para hallar el porcentaje en peso de cada componente. La muestra se calentó desde T ambiente hasta 900°C a una velocidad de 5°C/min (en aire).

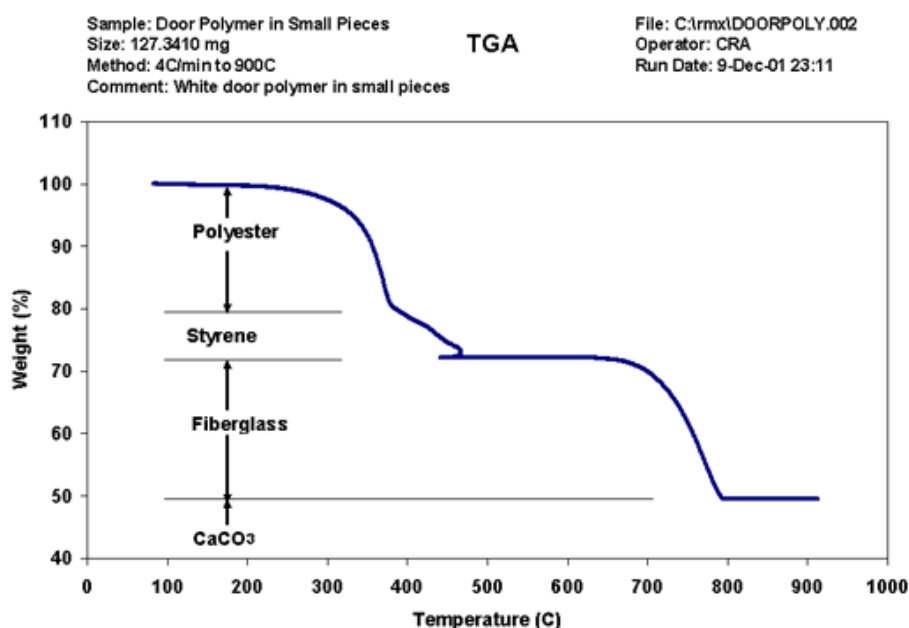


Fig. 10: Determinación por TGA de las composiciones másicas de un material compuesto.

El poliéster (71% del polímero), el poliestireno (29% del polímero), la fibra de vidrio (22.9% del total) y el  $CaCO_3$  (49.3% del total) fueron fácilmente identificados por sus diferentes temperaturas de degradación. (La combustión del poliestireno produjo suficiente energía como para incrementar momentáneamente la temperatura por encima de la programada, lo que dio lugar a una forma inusual de la curva). Además, se confirmó por XPS que el material remanente de la corrida de TGA era  $CaCO_3$ . (Los



resultados obtenidos para la matriz polimérica concuerdan con los de preparación de la muestra: 70% poliéster, 30% poliestireno).

### **Ejemplo de Medición Simultánea TGA/DSC de una Muestra de PET**

La parte superior de la siguiente figura muestra las curvas de TGA y DTG de una muestra de PET medida en una atmósfera de N<sub>2</sub>. La parte inferior corresponde a curvas de DSC para la misma muestra. En esta última se presentan: i) en forma ampliada a la derecha las transiciones entre temperatura ambiente y 350°C; y ii) los resultados de la corrida completa (hasta 1000°C) a la izquierda, sin corrección de la masa (en azul) y con corrección de la masa (en rojo) a través de la curva de TGA.

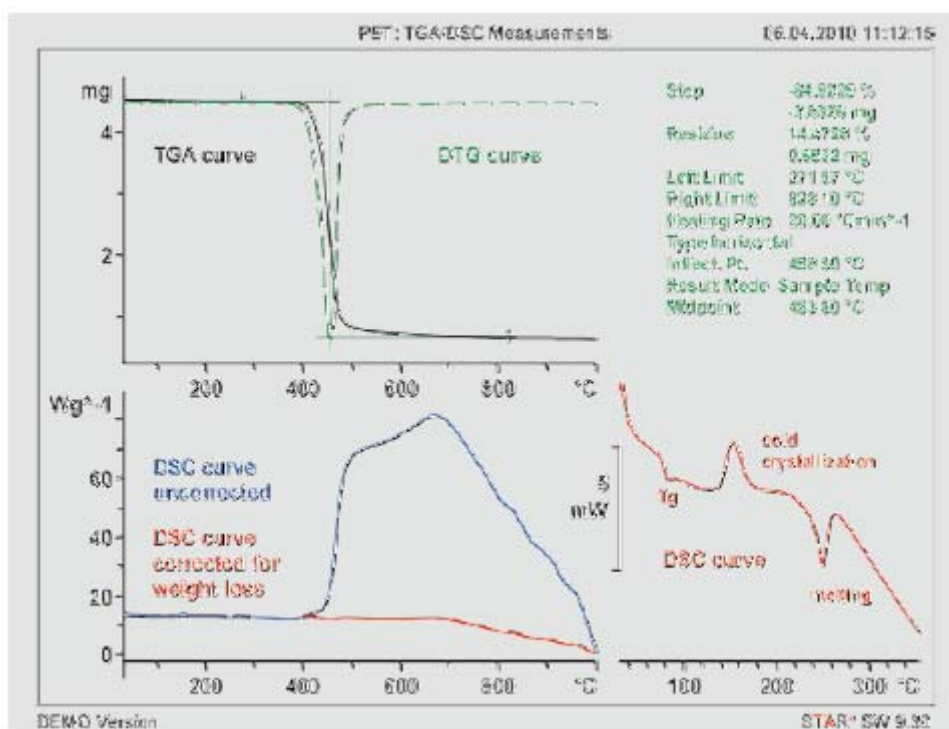


Fig. 11: Resultados de TGA/DSC de una muestra de PET. (Rango de T: 30 – 1000 °C; velocidad de calentamiento: 20 °C/min).