

## 7) Métodos de Análisis Térmico Diferencial

1) Análisis Térmico Diferencial (DTA): Es una técnica en la cual se mide *la diferencia de temperaturas* entre una muestra y un material de referencia en función del tiempo o de la temperatura, cuando ambos son sometidos a *idénticas condiciones de temperatura* en un ambiente que se calienta o enfría a velocidad controlada.

2) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC): Es una técnica en la cual se mide *la energía necesaria para hacer nula la diferencia de temperaturas* entre una muestra y un material de referencia en función del tiempo o de la temperatura, cuando ambos son sometidos a idénticas condiciones de temperatura en un ambiente que se calienta o enfría a velocidad controlada.

En las curvas típicas de DTA, la ordenada es  $\Delta T$ , es decir la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia. En las de DSC, la ordenada es  $d\Delta Q/dt$ , es decir la diferencia de potencias entre las aplicadas a las celdas de la muestra y de la referencia.

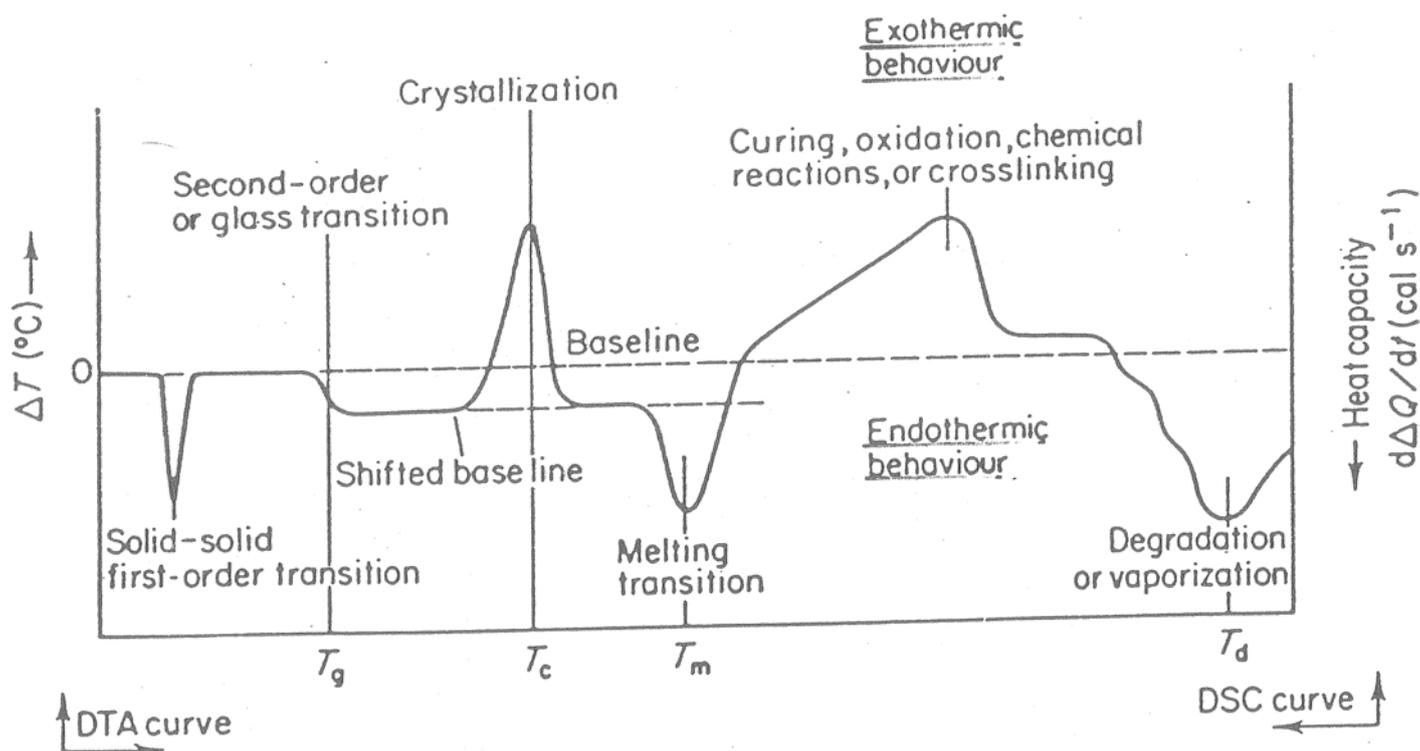


Fig 12. Termogramas de DTA y de DSC (ref. 7: Libro de Rabek)

El área de un pico entre la curva y la línea de base es proporcional al cambio de entalpía de la muestra. Una variación de la línea de base se produce debido a un cambio en la capacidad calorífica o en la masa de la muestra.

Como regla general se puede decir que:

- i) Las transiciones de primer orden deberían dar picos angostos. En *polímeros*, las transiciones físicas dan lugar a espectros con picos más anchos que las correspondientes a compuestos de bajo peso molecular.
- ii) Las transiciones de segundo orden o transiciones vítreas dan lugar a cambios abruptos en la forma de la curva. La muestra absorbe más calor debido a su mayor capacidad calorífica.
- iii) Las reacciones químicas tales como las de polimerización, curado, oxidación o entrecruzamiento dan lugar a picos anchos.

### Instrumentos de DTA

Los instrumentos para análisis térmico diferencial (*termógrafos*) miden la diferencia de temperaturas ( $\Delta T$ ) entre la muestra y el material de referencia. Constan de los siguientes componentes básicos:

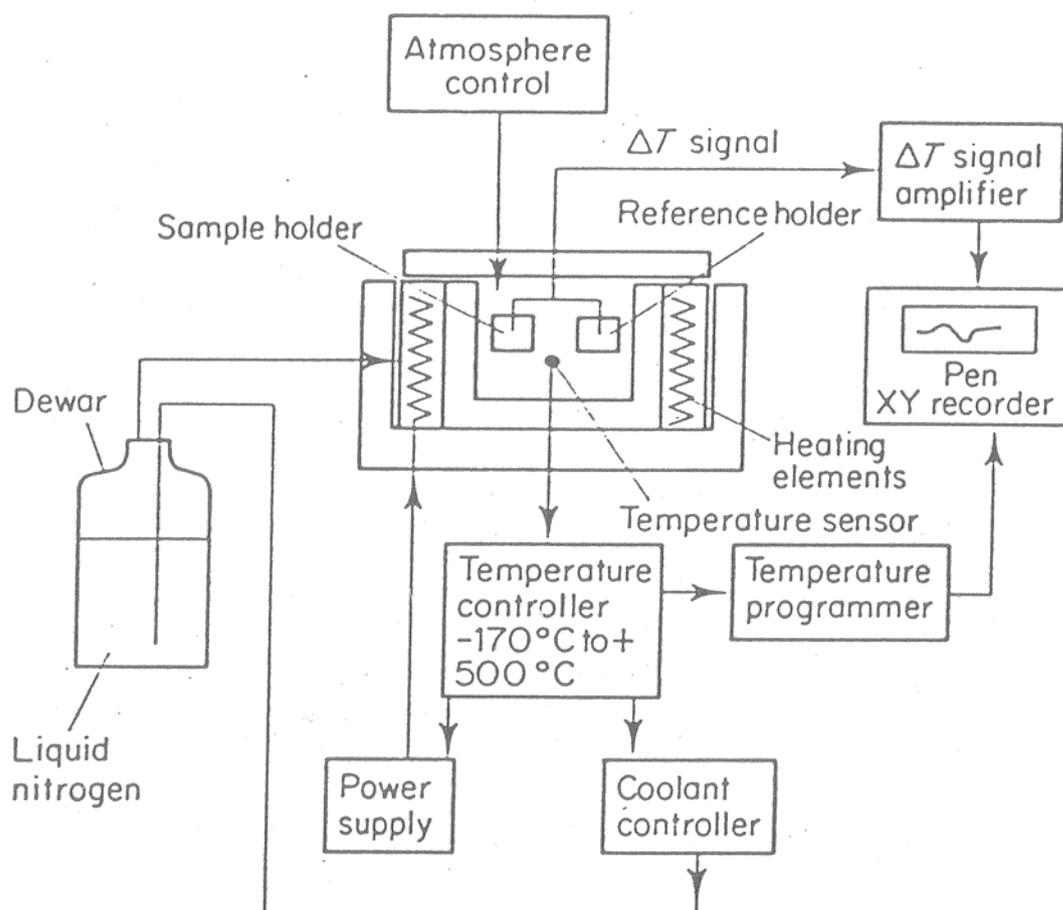


Fig. 13. Esquema de un termógrafo para DTA (ref. 7: Libro de Rabek)

a) *Celda de Medición*: Hay dos tipos:

- *Celda de DTA clásica*: Las termocuplas están ubicadas en los centros de la muestra y del material de referencia, y miden las temperaturas de cada una de ellas así como su diferencia. La principal desventaja es que  $\Delta T$  depende de las densidades, conductividades térmicas, calores específicos, etc. de la muestra y de la referencia y de la geometría del sistema. Por lo tanto se observa poca concordancia entre las mediciones provenientes de distintos equipos. No se la utiliza en los equipos comerciales actuales.
- *Celda de DTA calorimétrica*: La muestra y la referencia están aisladas entre si y las termocuplas están ubicadas en la trayectoria del flujo de calor.

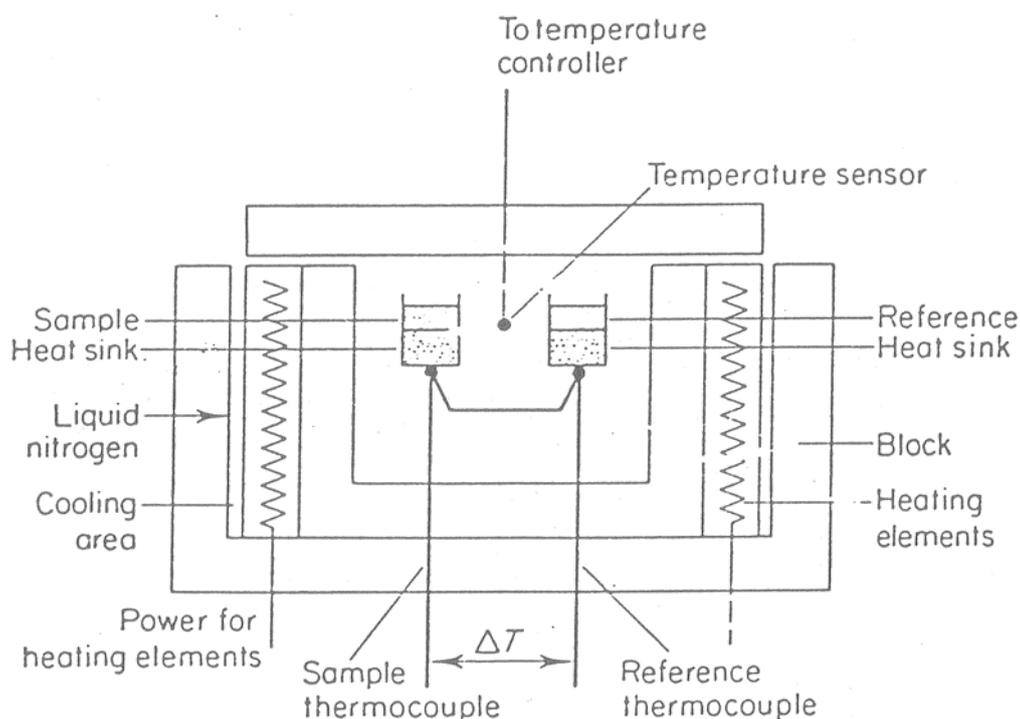


Fig. 14. Celda de DTA calorimétrica (ref. 7: Libro de Rabek).

b) *Programador de temperatura*. Para evaluar calores de transición o descomposición se requiere una variación (lineal) de la temperatura. La velocidad de calentamiento (o enfriamiento) es un parámetro de la medición muy importante. Con velocidades de *calentamiento altas*, la *temperatura de transición vítrea tiende a aumentar* levemente, *las temperaturas de cristalización y de descomposición de la muestra varían significativamente*; en cambio *la temperatura de fusión se ve poco influenciada*. También se pueden hacer series de determinaciones a diferentes temperaturas: "stepwise isothermal measurements". Los instrumentos más avanzados usan perfiles de temperatura oscilantes: "modulated temperature thermal analysis", o modifican las velocidades de calentamiento en respuesta a cambios en las propiedades del sistema: "sample controlled thermal analysis".

- c) *Sistema de enfriamiento/calentamiento.* Los termógrafos diferenciales más modernos permiten trabajar en el rango de  $-170^{\circ}\text{C}$  a  $+1500^{\circ}\text{C}$ .
- d) *Un sistema de adquisición y tratamiento de datos* (amplificador de señal de  $\Delta T$ , PC).
- e) *Un sistema de control de la atmósfera.* Las mediciones de baja temperatura se hacen pasando **N<sub>2</sub> o He** a través de la muestra para prevenir la condensación de vapor de agua (rango de  $-170^{\circ}\text{C}$  a  $20^{\circ}\text{C}$ ). Por encima de  $600^{\circ}\text{C}$  se usa **N<sub>2</sub>** como carrier (o gas de arrastre) para eliminar de la región de los sensores de temperatura, gases tales como **vapor de agua, CO<sub>2</sub>**, etc., que pueden producirse durante las transiciones.

### Calorímetros diferenciales de barrido

Los equipos de DSC más precisos utilizan el método de medición del flujo de calor basado en la *compensación de potencia* (desarrollado por *Perkin Elmer Co.* en 1964: DSC-1, DSC-2, DSC-4, DSC-7, Pyris 1, ..., etc. limitados hasta  $725^{\circ}\text{C}$ ). En la siguiente figura se muestra un diagrama de bloques de un DSC típico.

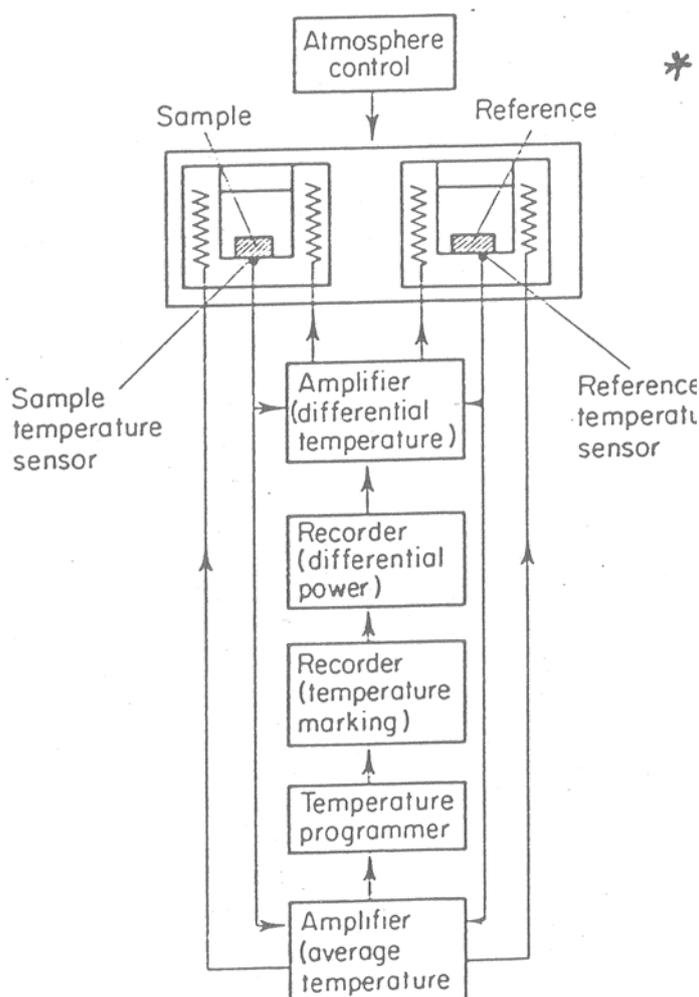


Fig. 15. Diagrama de bloques de un equipo de DSC (ref. 7: Libro de Rabek)

La muestra y la referencia se calientan separadamente a través de elementos calefactores que son controlados individualmente. La potencia que se entrega a dichos calefactores se ajusta continuamente (en respuesta a cualquier efecto térmico en la muestra), de manera de mantener la muestra y a referencia a temperaturas idénticas. La diferencia de potencias requerida para lograr esta condición se grafica en función de la temperatura del sistema, dando lugar a una gráfica típica de DSC.

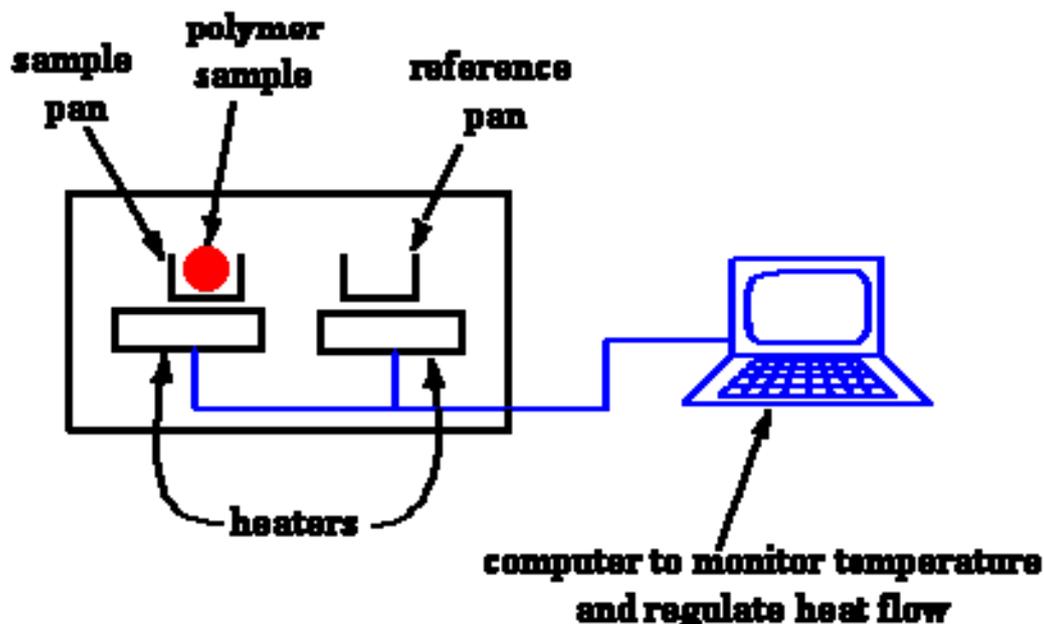


Fig. 16. Esquema de medición en DSC

La masa de las muestras utilizadas en DSC (0,5 - 10 mg) suele ser más pequeña que las usadas en DTA (20 - 50 mg).

Los siguientes factores tienen influencia sobre las evoluciones observadas en las curvas de DTA ó DSC:

- Construcción
- Respuesta de los sensores
- Atmósfera
- Tipo de reacciones o transiciones
- Cápsulas o postmuestras
- Conductividad térmica
- Tamaño de la muestra
- Tamaño de partícula
- Velocidad de calentamiento (o enfriamiento)

Por otra parte, la optimización de un sistema de análisis térmico (DTA ó DSC) requiere de soluciones de “compromiso” para el diseño (y construcción) del instrumento y para la determinación de los parámetros de operación.

Parámetro	Máxima Resolución	Máxima Sensibilidad
Tamaño de la muestra	Pequeño	Grande
Velocidad de calentamiento	Baja	Alta
Tamaño de partícula	Pequeño	Grande
Atmósfera	Alta conductividad	Baja conductividad

Como ocurre en TGA, cuanto mayor es la velocidad de calentamiento, mayor es el “retardo de temperatura” entre la muestra y el sensor y más pobre es la resolución de los cambios térmicos. En cambio, la amplitud de la señal de  $\Delta T$  (en DTA) aumenta cuando se incrementa la velocidad de calentamiento, porque los cambios térmicos ocurren en un período de tiempo más corto; y por ello la señal resulta mayor.

Una forma sugerida para llevar a cabo los ensayos es la siguiente:

- 1) realizar un primer experimento con una muestra grande y una velocidad de calentamiento alta, para maximizar la posibilidad de detectar los cambios térmicos menores; y
- 2) efectuar un segundo experimento con una muestra más pequeña y una velocidad de calentamiento menor, para mejorar la resolución de los cambios térmicos antes detectados y determinar con mayor precisión las temperaturas asociadas a dichos cambios.

## **Aplicación de las técnicas de DTA/DSC al análisis de polímeros**

Se utilizan para medir las siguientes *temperaturas características*:

- a) Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).
- b) Temperatura de fusión ( $T_m$ ).
- c) Temperatura de descomposición ( $T_d$ ).

Se usan también para la medición de la *energía absorbida o liberada* en ciertos procesos, como por ejemplo:

- a) Calores de fusión.
- b) Calores de vaporización.
- c) Calores de cristalización.
- d) Calores de reacción (polimerización, oxidación, combustión, etc.).
- e) Calores de descomposición.
- f) Calores de solución.
- g) Calores de adsorción y desorción.
- h) Calores específicos.
- i) Energías de activación.

Se emplean además para la determinación de las fracciones cristalina y amorfa, tiempo de inducción de oxidación, cinéticas de reacción y de descomposición, etc.

### **Métodos de determinación de $T_g$ por DTA/DSC**

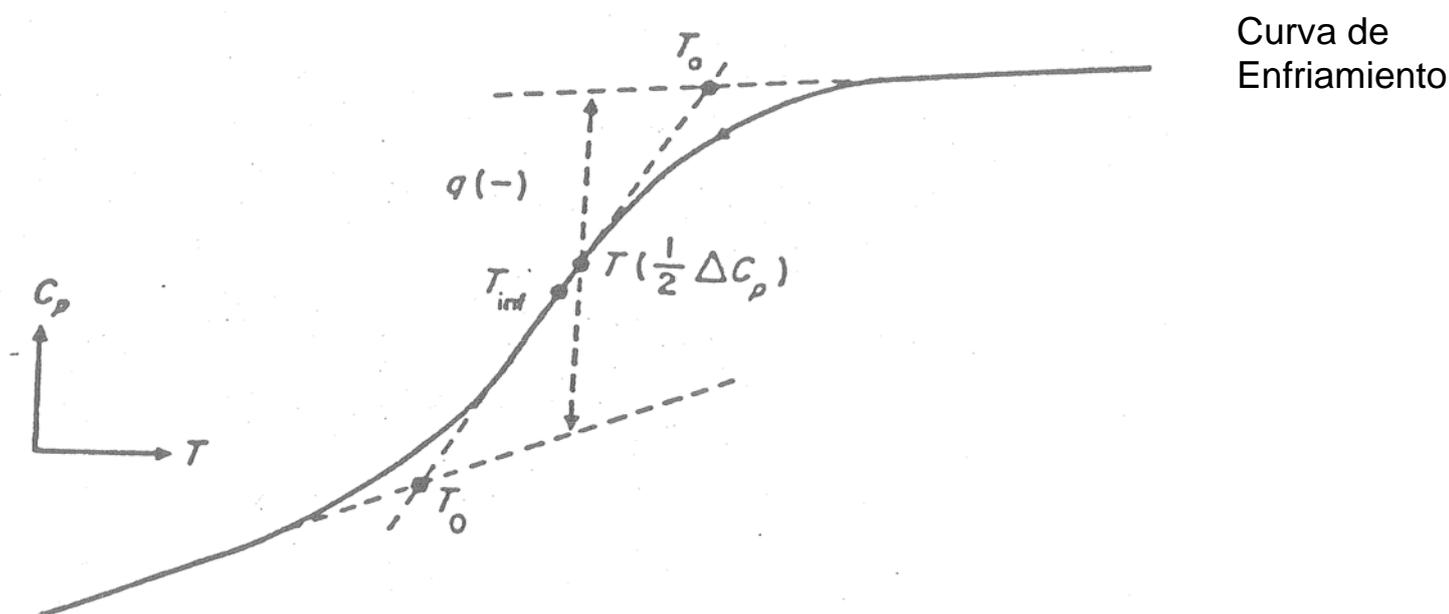
Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en polímeros “amorfos” y “semicristalinos”: *transición isofásica* que marca la temperatura por debajo de la cual el polímero es vítreo y por encima de la cual el polímero es gomoso. La  $T_g$  *marca el comienzo de los movimientos coordinados de largos segmentos de la cadena polimérica*, y está definida según la norma ASTM D-3418 (también entalpías de fusión y cristalización por DSC). A temperaturas superiores a  $T_g$ , las cadenas de polímero pueden efectuar movimientos rotacionales, traslacionales y difusionales; y si la temperatura se aumenta suficientemente ( $100^\circ\text{C}$  por sobre  $T_g$ ), el material se comporta como un líquido (de viscosidad muy alta).

### Ejemplos:

El *PSt* es frágil por estar en estado vítreo a  $T$  ambiente. Si se lo calienta por encima de  $T_g$  ( $100^\circ\text{C}$ ) deja de ser vítreo, adquiriendo propiedades elastoméricas (aunque pobres).

El *cis-poliisopreno* (goma natural) es gomoso a  $T$  ambiente. Pero cuando se lo enfría por debajo de  $T_g$  ( $-72^\circ\text{C}$ ) se torna rígido y bastante frágil.

Cuando ocurre una transición vítrea, se produce un *cambio abrupto en la capacidad calorífica de la muestra* (al variar la temperatura). En la siguiente figura se observa una curva típica de enfriamiento obtenida por DSC en la región de  $T_g$ .



Curva de  
Enfriamiento

Fig. 17. Curva de DSC de enfriamiento en la región de  $T_g$  (ref. 5: Enciclopedia Richardson)

Existe una gran variedad de definiciones de  $T_g$ , estas son  $T_0$ ,  $T_a$ ,  $T(1/2\Delta C_p)$ ,  $T_{inf}$ . El ancho de la región de transición ( $T_a - T_0$ ) es una información útil para establecer compatibilidad en mezclas de polímeros, grado de homogeneidad de copolímeros, etc. Turi (1997) indica que la determinación más precisa de  $T_g$  se consigue enfriando un "fundido" en equilibrio.

La definición de  $T_g$  no es única y además su valor depende de si se la obtuvo a partir de una curva de enfriamiento o de calentamiento, y de la *velocidad de calentamiento o enfriamiento* (a veces se suele utilizar el valor extrapolado a velocidad de calentamiento/enfriamiento cero). Esto muestra que la transición vítrea *no es una propiedad del equilibrio*, sino que es de naturaleza cinética, dependiendo de la historia termomecánica del material ("the lower the cooling rate, the lower the resulting glass transition that is measured in the following heating run").

En lo que sigue se comparan termogramas típicos obtenidos por enfriamiento y por calentamiento en un equipo de DSC.

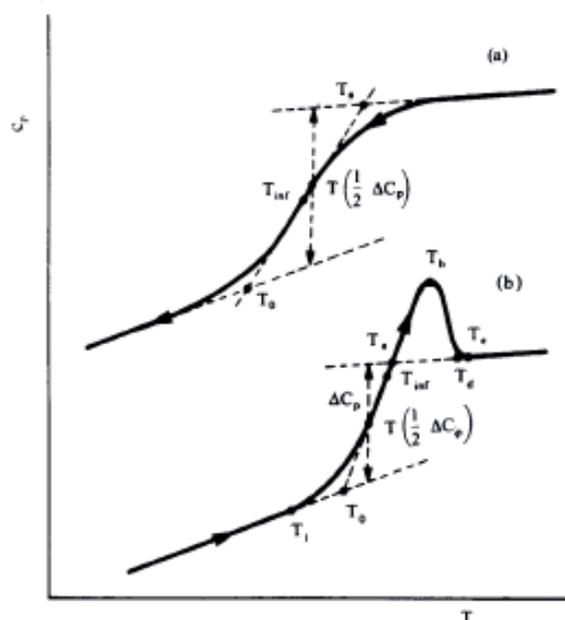


Fig. 18. Termogramas de DSC de enfriamiento (a) y calentamiento posterior (b).

Durante el enfriamiento, normalmente se obtiene una curva simple, mientras que durante el posterior calentamiento pueden aparecer picos (superpuestos con el cambio de línea base) cuando por ejemplo el estado amorfo se ve perturbado por factores tales como cristalinidad, presencia de diluyentes, de otros polímeros (mezclas). Un caso típico es cuando un polímero semicristalino se enfría bruscamente hasta temperaturas por debajo de la  $T_g$ . Esos picos suelen atribuirse a calores puestos en juego debidos a relajación molecular.

Dado que las dos curvas de la Fig. 18 se refieren al mismo estado vítreo, deberían dar los mismos valores de  $T_g$ . Sin embargo esto no ocurre, pudiéndose obtener valores muy diferentes, dependiendo de las condiciones de medición. Para muchas aplicaciones industriales: *rango de temperaturas de uso del material, control de calidad*, estas diferencias no son muy importantes, pero para otros estudios se hace necesario del empleo de un método más preciso (e idealmente independiente de las condiciones de medición).

La Fig. 19 muestra una medición típica para una muestra de PET de un “primer calentamiento”, en la que se observa la transición vítrea, la cristalización y la fusión. Como en el caso anterior, la transición vítrea muestra un pico superpuesto de relajación entálpica (endotérmica). Esta última depende de la historia termomecánica de la muestra y suele ocurrir cuando la muestra ha sido almacenada por debajo de la transición vítrea por un “tiempo largo”.

“Physical aging below the glass transition leads to enthalpy relaxation”

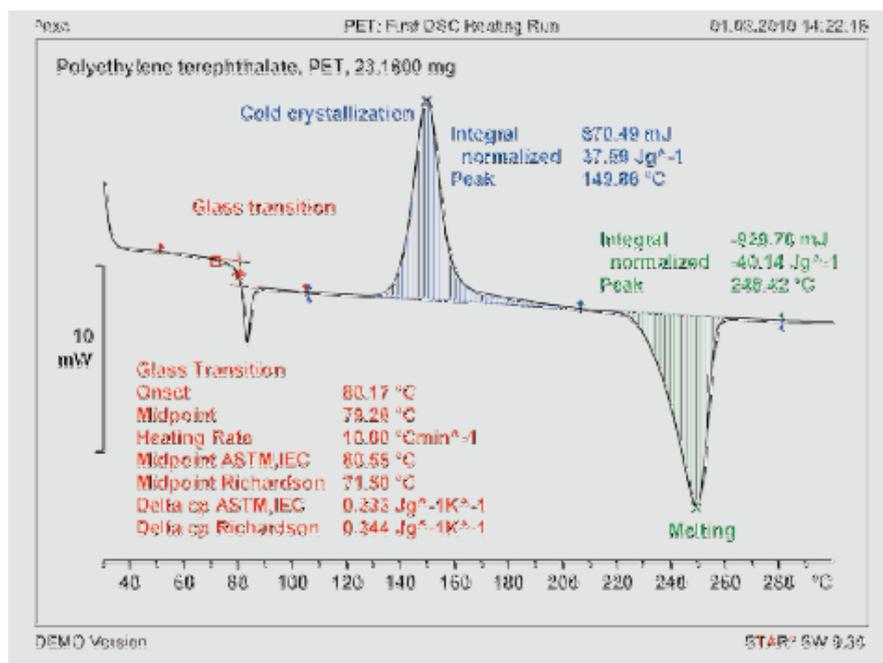


Fig. 19. Termograma DSC de calentamiento de una muestra de PET. (Rango de temperaturas: 30 – 300 °C; velocidad de calentamiento: 20 °C/min; gas de purga: N<sub>2</sub> a 50 mL/min.)

La Fig. 20 muestra tres termogramas de PET correspondientes a dos corridas de calentamiento con un enfriamiento controlado intermedio. En ellas se nota claramente las diferencias de relajación entálpica en la transición vítrea y la desaparición del pico de cristalización.

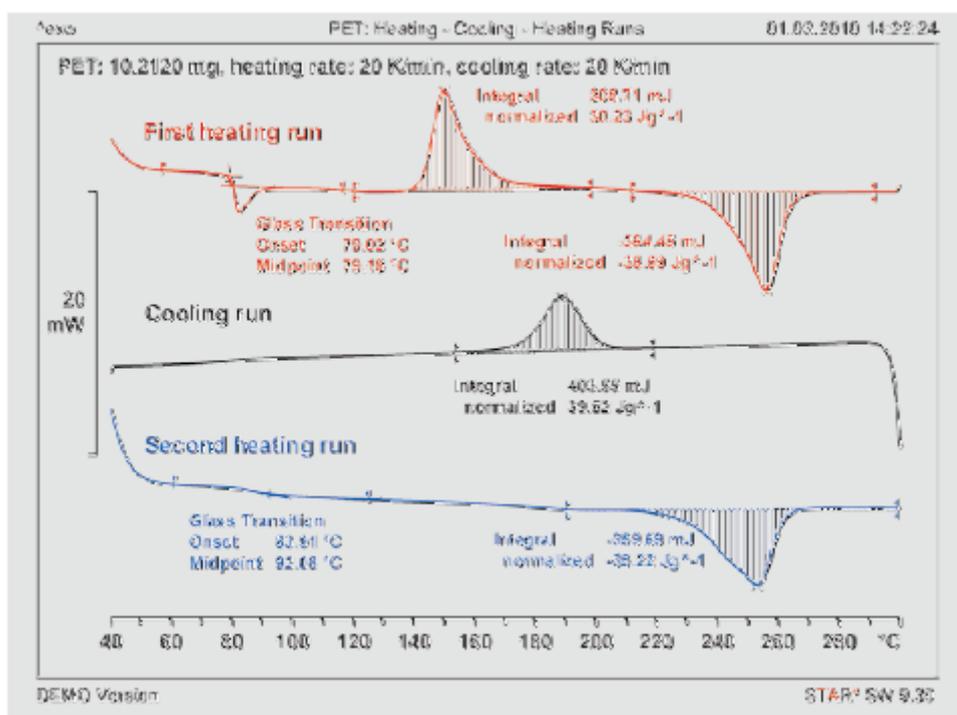


Fig. 20. Termogramas de DSC de una muestra de PET. (Rango de temperaturas: 40 – 300 °C; velocidad de calentamiento: 20 °C/min)

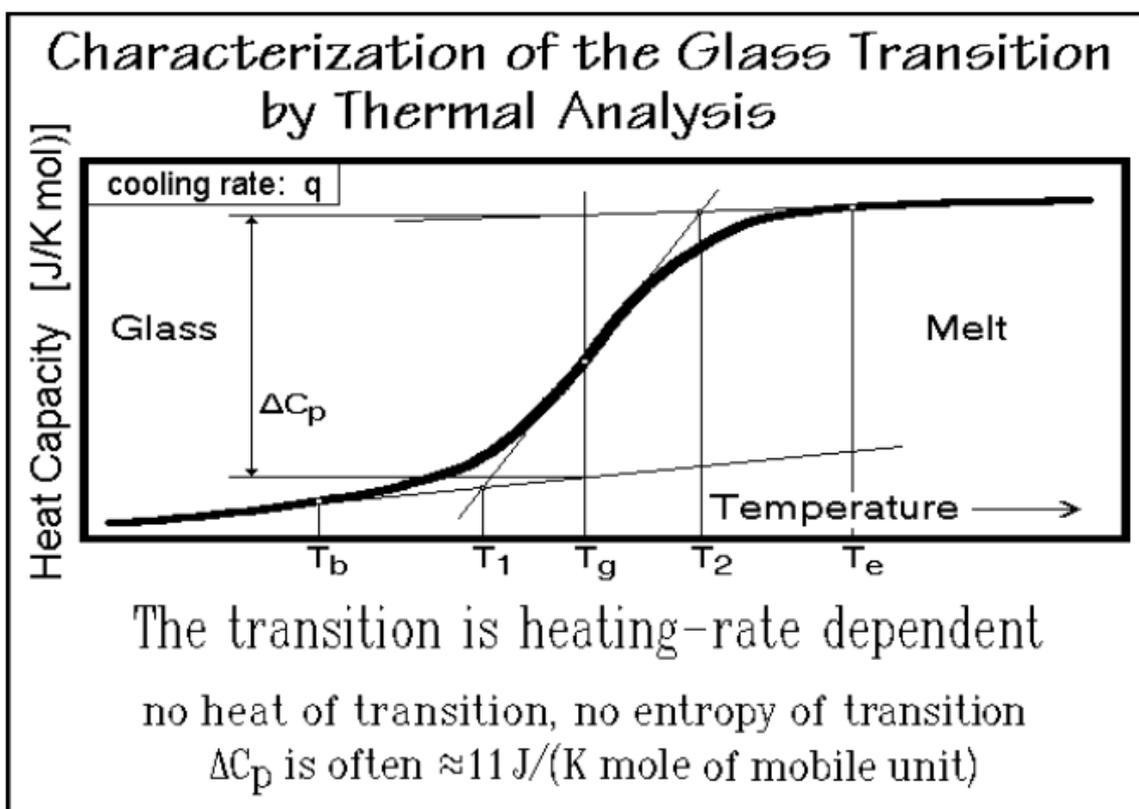


Fig. 21. Termograma en la región de la transición vítrea (ref. 13: Libro Wunderlich).

La  $T_g$  de un dado material cambia con las condiciones de procesamiento, con el peso molecular, con el grado de entrecruzamiento, con la composición (en el caso de co- o ter-polímeros). Además de la naturaleza química del material polimérico, la  $T_g$  depende de la presión, de la presencia de diluyentes o plastificantes, etc.

### ***Influencia de la Naturaleza Química, la Presión y los Plastificantes sobre $T_g$***

#### Efecto de la Naturaleza Química

La movilidad de las cadenas poliméricas está afectada básicamente por las barreras de rotación en torno a los *enlaces de la cadena principal* de la macromolécula. Las barreras de rotación están condicionadas por:

- i) el tamaño de los grupos de la cadena principal; y
- ii) los sustituyentes que penden de ella.

El PE y el polióxido de etileno tienen facilidad de rotación alrededor de los enlaces de la cadena principal. La introducción de grupos voluminosos, como el fenilo, restan flexibilidad a la cadena.

CUADRO 8.2  
Influencia de la rigidez de la cadena principal

$\left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]$	$\left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]$	$\left[ \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 \right]$	$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) \right]$
$T_g$ (°C)	$-130 < T_g < -30$	-67	80
			161

La  $T_g$  aumenta al *incrementarse el volumen de los grupos sustituyentes laterales*, cuando se trata de grupos rígidos, porque dichos grupos impiden la rotación de la cadena principal y aumentan la rigidez de la cadena.

CUADRO 8.3  
Efecto de la rigidez de los sustituyentes en la  $T_g$

$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]$	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]$	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]$	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Naph}}{\text{CH}} \right]$
$T_g$ (°C)	-10	100	115
			135
	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]$	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3}{\text{C}} \right]$	$\left[ \text{CH} - \underset{\text{Naph}}{\text{CH}} \right]$
$T_g$ (°C)	145	175	264

Si en cambio, el grupo sustituyente R que pende de la cadena principal es un grupo flexible, la  $T_g$  baja al *umentar la longitud del sustituyente*.

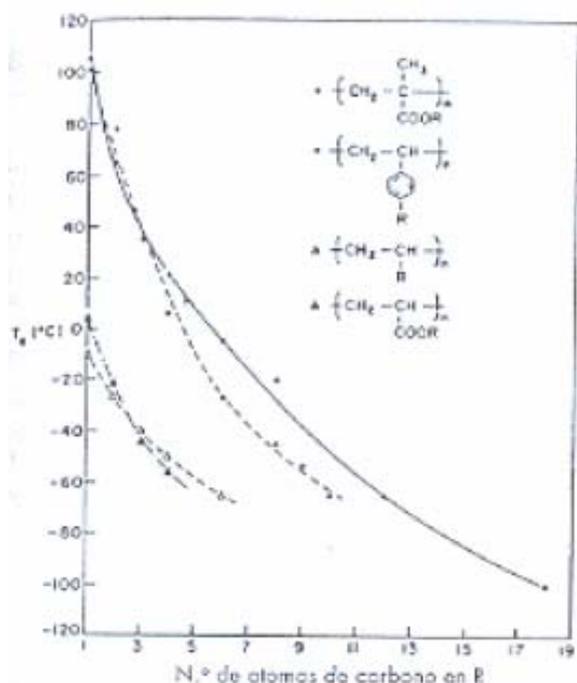


FIGURA 8.9. Efecto de la longitud de cadena lateral sobre la temperatura de transición vítrea de (o) poli[metacrilatos], (•) poli(p-alquilestirenos), (Δ) poli(α-olefinas) y (▲) poli(acrilatos). A. Eisenberg, "Physical Properties of Polymers", Am. Chem. Soc., Washington DC (1993).

El comportamiento observado en la figura se debe a que sólo el primer eslabón de la cadena flexible que pende de la principal, y está unido rígidamente a esa cadena principal, provoca el aumento de la  $T_g$ . El resto de los eslabones, al ser flexibles y tener facilidad de rotación, dificultan el empaquetamiento de las cadenas, aumentando el volumen libre.

Fig. 22. Influencia de la longitud de cadena de los grupos laterales sobre  $T_g$ .

En el siguiente cuadro se muestran las diferencias en  $T_g$  provocadas por los diferentes grupos butilo, en el caso de poli(metacrilatos de butilo)

CUADRO 8.4  
Efecto de la flexibilidad de los sustituyentes, R, en poli(metacrilatos de butilo)

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
$T_g$ (°C)	43	-22	-56

Para el caso del grupo *t*-butilo (rígido y con todos los grupos metilo unidos al mismo C), se debe esperar una  $T_g$  mayor a la del butilo secundario y a la del *n*-butilo; y esto ocurre realmente en la práctica.

Finalmente, la presencia de grupos polares en la cadena tiende a elevar la  $T_g$  más que los grupos no polares de tamaño equivalente. Esto se debe a que se producen uniones intermoleculares más fuertes que dificultan la movilidad de las cadenas.

CUADRO 8.5  
Efecto de la polaridad de los sustituyentes, X

$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{X}}{\text{CH}} \right]$	—Cl	—OH	—CN
$T_g$ (°C)	81	85	97

### Efecto de la Presión

Un aumento de presión disminuye el volumen libre de un polímero y aumenta su  $T_g$ . En promedio el aumento es de 20°C/1000 atm. Esto se debe considerar en particular en aquellos materiales que deben soportar condiciones drásticas de presión (p.ej, grandes profundidades marinas).

### Efecto de los Plastificantes y Diluyentes

Los plastificantes son sustancias de carácter “no macromolecular” que, adicionadas a los polímeros, producen una reducción de  $T_g$ . Estos aditivos son de amplia utilización en la industria.

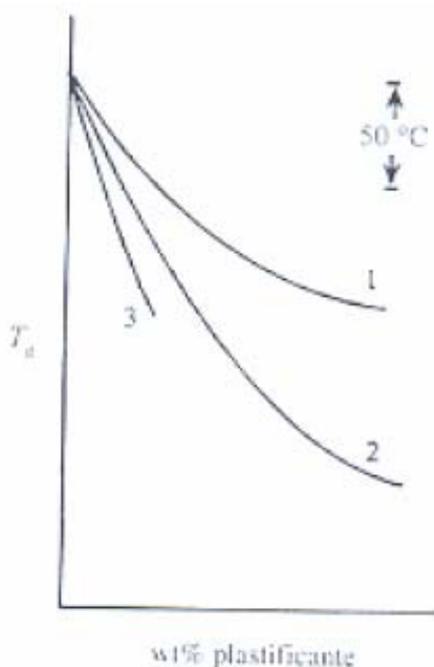


Fig. 23. Influencia de la presencia de plastificantes sobre la  $T_g$  del poliestireno.

FIGURA 8.10. Influencia del contenido (% en peso wt) de distintos plastificantes en la  $T_g$  del poliestireno. (1)  $\beta$ -naftilsalicilato, (2) nitrobenzeno, (3) sulfuro de carbono. A. Eisenberg, "Physical Properties of Polymers" Am. Chem. Soc., Washington DC (1993).

## Influencia del Peso Molecular, del Grado de Entrecruzamiento y de la Composición del Copolímero sobre $T_g$

### Efecto del Peso Molecular

Para el caso de polímeros lineales, la  $T_g$  de un polímero aumenta con el peso molecular, alcanzando un valor límite de  $T_{g\infty}$  para pesos moleculares de  $10^4$ - $10^5$  g/mol. La ecuación de Flory-Fox es la más simple que describe esa variación:

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{J}{M_n}$$

donde  $J$  es una constante para un polímero dado, que puede calcularse como:

$$J = \frac{2\theta\rho N_A}{\alpha_f}$$

donde  $\theta$  es el exceso de volumen libre por extremo de cadena ( $2\theta$  es el exceso por cadena; y  $2\theta N_A$  es el exceso por mol);  $\rho$  es la densidad del polímero y  $\alpha_f$  es el coeficiente de expansión lineal de la fracción de volumen libre con la temperatura.

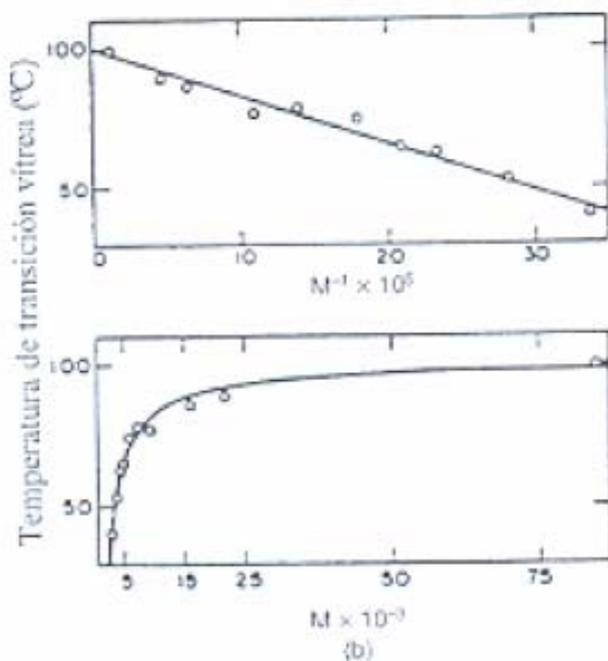


FIGURA 8.11. Influencia del peso molecular en la temperatura de transición vítrea del poliestireno. Representación de la  $T_g$  en función de  $1/M$  (a) y en función de  $M$  (b). T. G. Fox & P. Flory, J. Appl. Phys. 21, 581 (1955)

Para interpretar el efecto del peso molecular, conviene resaltar que en una cadena y a una dada temperatura, *sus extremos se mueven con más libertad que cualquier eslabón interior porque tienen sólo una atadura*. Por ello, los extremos de cadena tienen un volumen libre ligeramente mayor que los eslabones interiores, lo que sugiere que la  $T_g$  aumentará con el peso molecular (y que el promedio que más la afecta es  $M_n$ ).

Fig. 24. Influencia del peso molecular sobre  $T_g$ .

Se han encontrado desviaciones del comportamiento de esta ecuación en la zona de *pesos moleculares bajos* y en el caso de *polímeros que forman ciclos* (y por tanto no tienen extremos de cadena).

Una ecuación alternativa propuesta, que parece *ajustar mejor las variaciones de  $T_g$  en la región de bajos pesos moleculares* es:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_{g\infty}} + \frac{J_1}{M_n}$$

donde  $J_1$  es una constante para un polímero dado.

R.F. Boyer (J. Macromol. Sci., Phys., 1973, 7, 487) observó que para el caso de polímeros lineales amorfos  $\Delta C_p T_g \approx \text{cte.}$  (Para el caso de PS ese producto es aproximadamente constante para  $M_n \geq 580$ .)

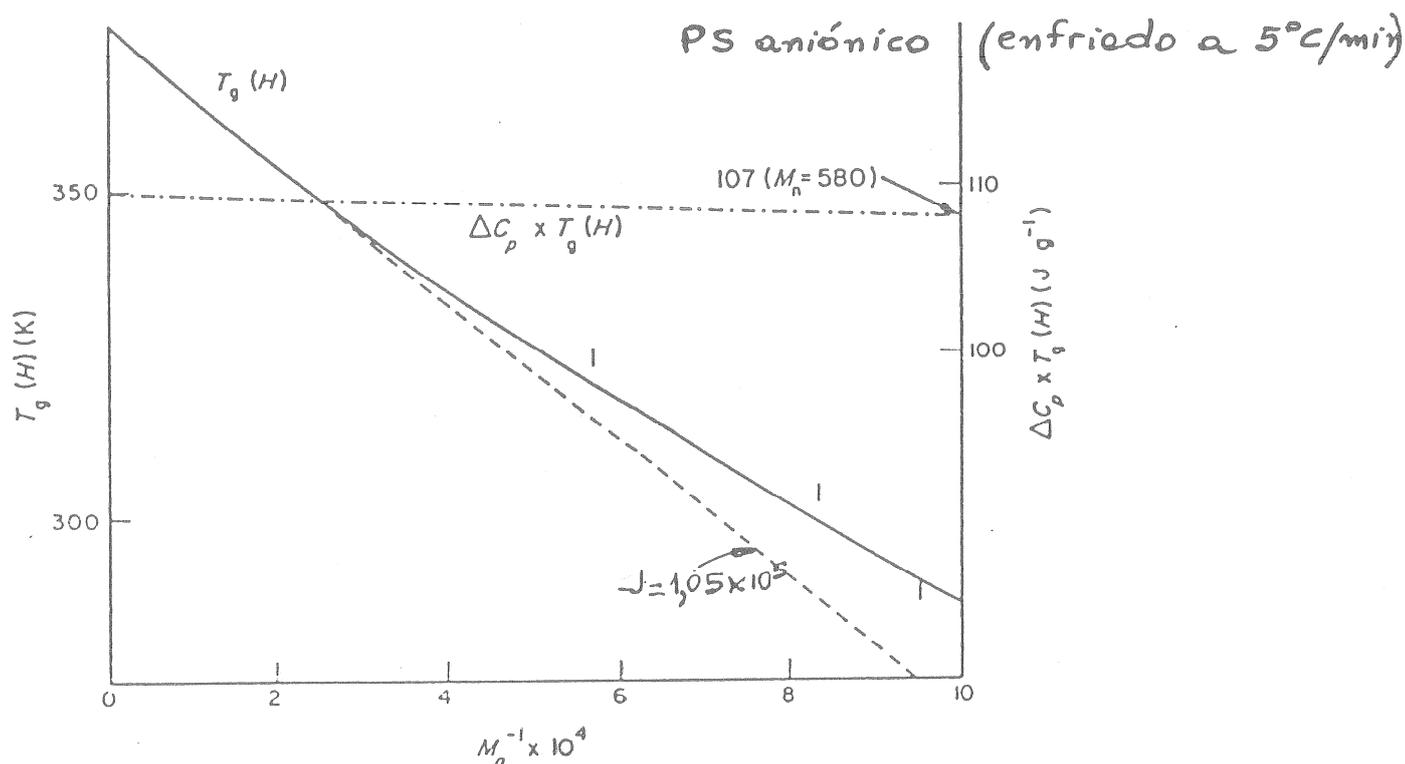


Fig. 25. Influencia del peso molecular sobre  $T_g$  y sobre  $\Delta C_p T_g$ . (ref. 5: Enciclopedia Richardson).

### Efecto del Grado de Entrecruzamiento

La reticulación o formación de redes tridimensionales *restringe la capacidad de movimiento de las cadenas, disminuyendo el volumen libre y aumentando la  $T_g$ .*

Cuando un polímero se entrecruza se produce un aumento en  $T_g$  y una reducción en  $\Delta C_p$ , pero *la disminución en esta última variable es mucho más pronunciada* (tanto que a veces no se detecta la transición por DSC), y entonces  $\Delta C_p T_g \neq \text{cte.}$

En la siguiente figura se observa el efecto del entrecruzamiento de una resina epoxi en las curvas de DSC (tiempos de curado entre 1 y 39,5 hrs a 125°C).

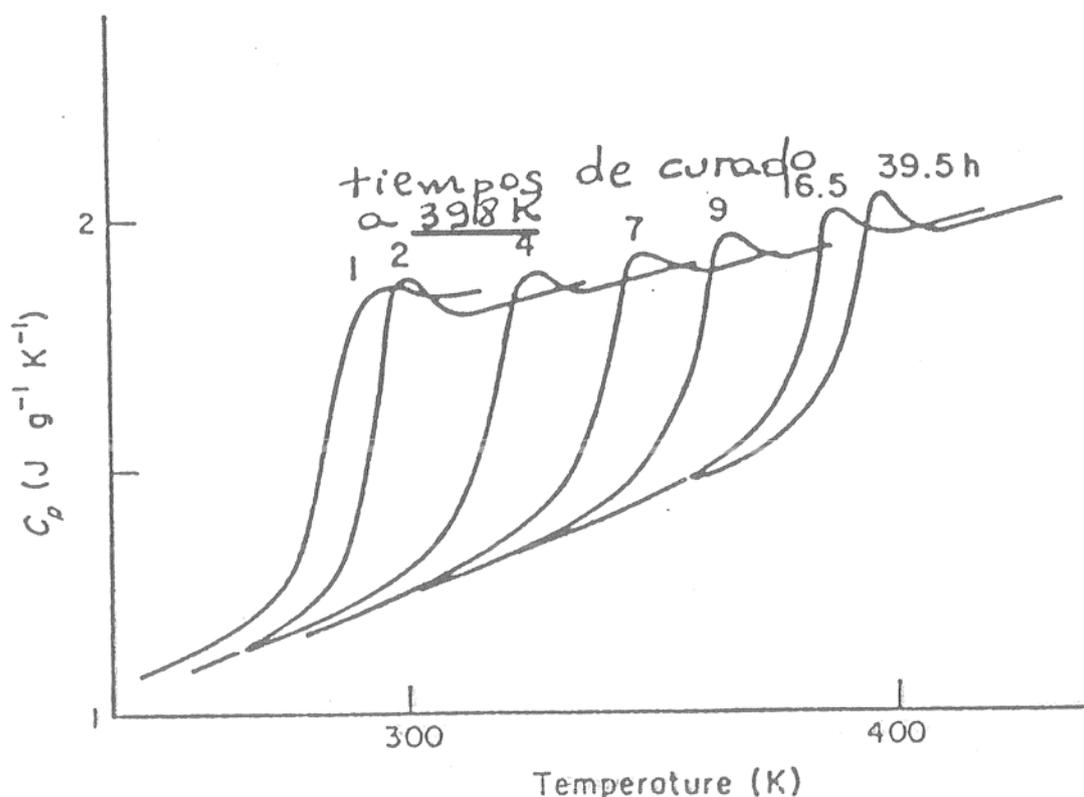


Fig. 26. Efecto del grado de entrecruzamiento de una resina epoxi sobre la transición vítrea (ref. 5: Enciclopedia Richardson).

El efecto producido por la reticulación es algo más complejo porque en muchos casos supone la adición de un agente reticulante, que puede considerarse un comonomero.

Ueberreiter y Kanig (*J. Chem. Phys.*, **1980**, 18, 399) fueron los primeros en observar un aumento de  $T_g$  por efecto del entrecruzamiento. Para un copolímero de St entrecruzado con divinilbenceno (DVB) propusieron la siguiente ecuación empírica:

$$\Delta T = T_g(n) - T_g(n=0) = 586 n$$

donde  $n$  es la fracción molar de DVB.

Como se dijo antes, cuando se emplea un agente entrecruzante, este se puede considerar como un comonomero y entonces se superponen dos fenómenos: el efecto del comonomero (o del *copolímero*) y el de la reticulación. Por eso, Glans y Turner (*Polymer*, **1981**, 22, 1540) mostraron aumentos de  $T_g$  en PS, PMMA y caucho natural con el grado entrecruzamiento, pero advirtieron sobre la necesidad de corregir por "efecto del copolímero".

Bair et al. (*Polym. Eng. Sci.*, **1980**, 20, 995) efectuaron *estudios de envejecimiento de ABS*, exponiendo películas a la intemperie (más de 10 años) o acelerando la degradación oxidativa (por aumento de T o de la irradiación). Observaron que se produce *un aumento de  $T_g$  y una reducción de  $\Delta C_p$*  por oxidación del B del ABS e indicaron la posibilidad de cuantificar el B sin oxidar comparando los valores de  $\Delta C_p$  a lo largo del proceso de envejecimiento. Mostraron también que la oxidación del B produce una serie de compuestos con  $T_g$  entre 37 y 102°C.

El negro de humo actúa como una "pantalla" de la radiación UV, que evita la degradación.

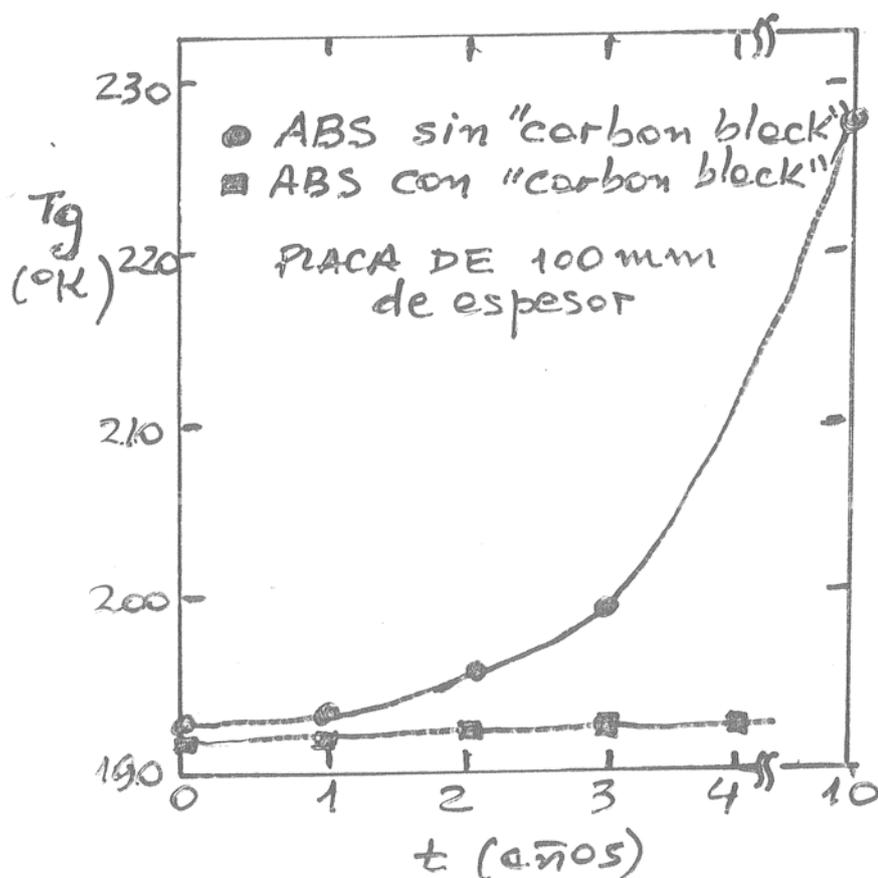
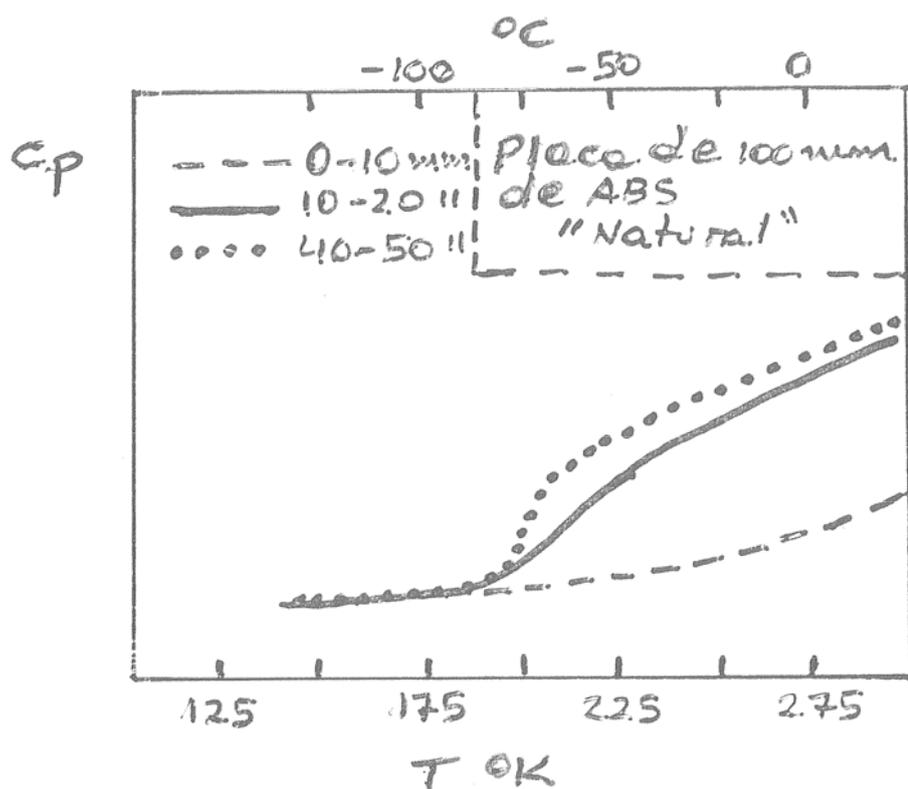
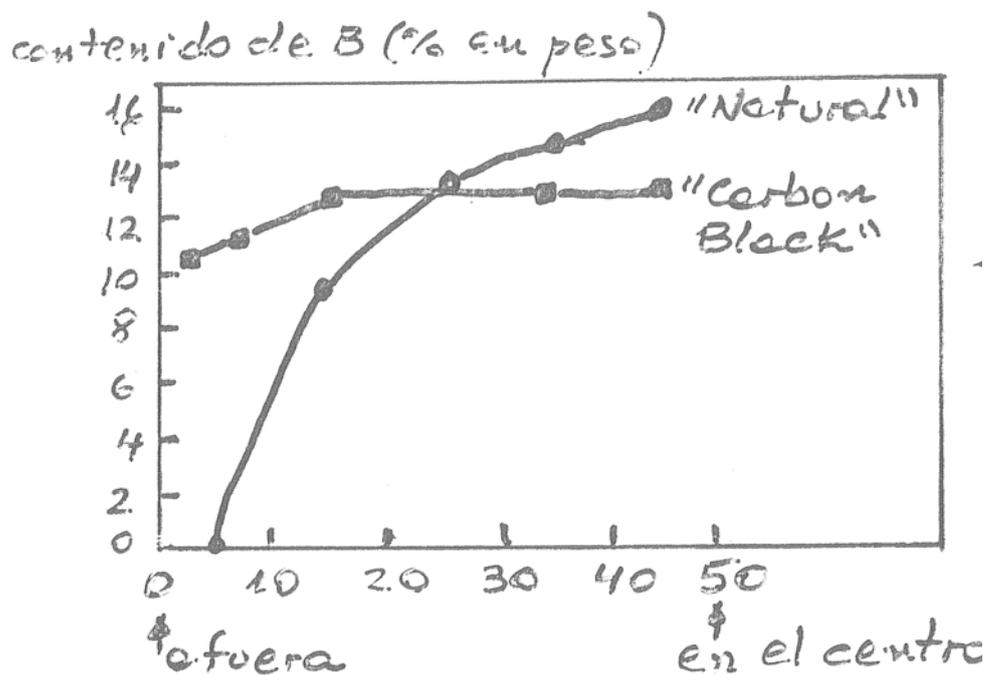


Fig. 27. Influencia del negro de humo sobre la  $T_g$  del ABS.



Curvas de DSC para una muestra de ABS envejecida a la intemperie durante 3 años. Se muestra el efecto de la posición en la película.



Entre 0 y 10 mm el B ha sido totalmente oxidado.

Un año a la intemperie produce una oxidación total en una película de 3 mm de espesor.

Fig. 28. Influencia del negro de humo sobre la transición vítrea y sobre el contenido de butadieno.

*El negro de humo también retarda la oxidación térmica.*

Lloset et al. (1996) estudiaron el efecto de la radiación UV sobre un látex industrial de SBR (cuya coagulación da lugar al caucho SBR). La foto-oxidación del mismo produjo un entrecruzamiento que se pudo seguir por DSC, según:

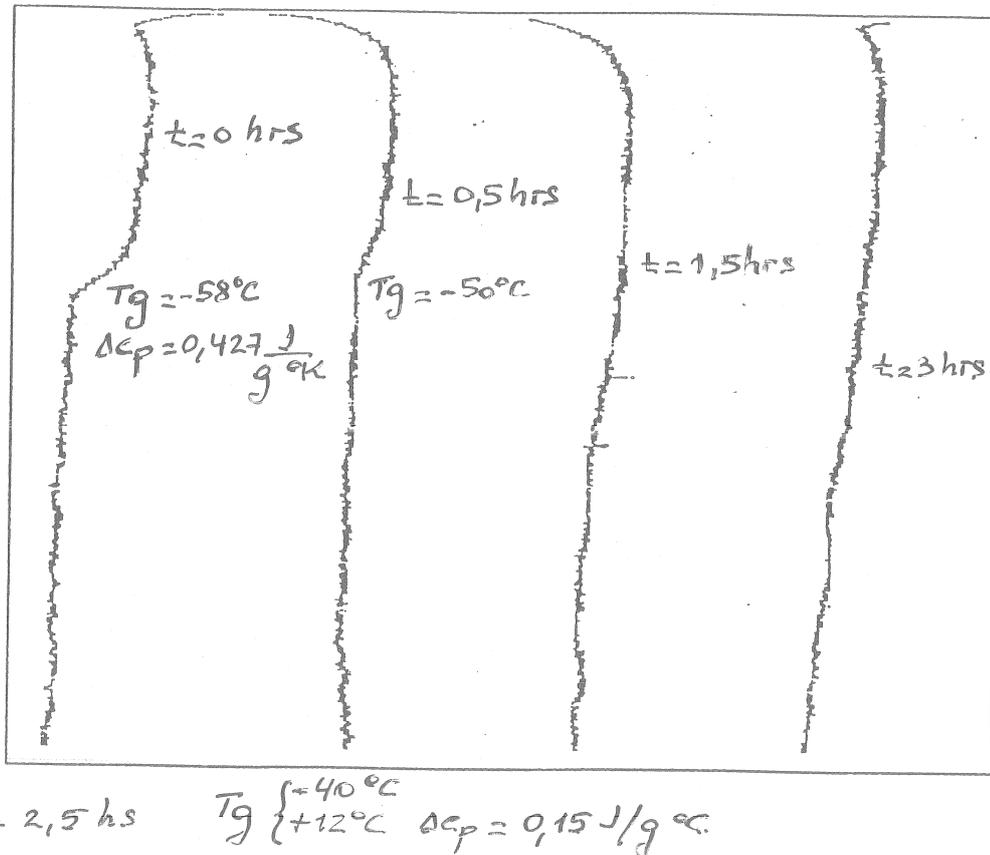


Fig. 29. Efecto de la foto-oxidación de un látex de SBR sobre la transición vítrea.

Si en cambio se tiene entrecruzamientos escasos, la  $T_g$  prácticamente no cambia. Este es el caso de los cauchos sometidos a vulcanización para su uso en cubiertas.

Finalmente, se ha observado que los cristales no tienen movimiento en la región de la  $T_g$ . Actúan como *puntos de sujeción* similares a un retículo y disminuyen el movimiento de las cadenas de la zona amorfa. Por eso, la  $T_g$  crece con el grado de cristalinidad. Así por ejemplo, para el PET:

- $T_g = 81^\circ\text{C}$  (para 2% de cristalinidad); y
- $T_g = 125^\circ\text{C}$  (para 65% de cristalinidad).

## Efecto de la Composición del Copolímero

Los copolímeros al azar o “random” (de secuencias cortas) de dos monómeros tienen una “única”  $T_g$  (*normalmente intermedia entre la de los homopolímeros*). Sin embargo, en general no es correcto suponer que en los copolímeros existe una aditividad de volúmenes libres de las unidades que lo componen. Esto se debe a que *la unión covalente entre dos unidades repetitivas diferentes modifica la movilidad de cada una de ellas*.

Existen distintos modelos semiempíricos para expresar la  $T_g$  de un copolímero. La siguiente ecuación fue propuesta por Fox y es la más comúnmente utilizada para el caso más común de los sistemas *no isomorfos*:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

donde  $w_1$ ,  $w_2$  representan fracciones másicas en el copolímero; y  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  son las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros.

Gordon y Taylor supusieron aditividad de fracciones de volumen libre y propusieron la siguiente expresión para el cálculo de la  $T_g$  de un copolímero:

$$T_g = \frac{T_{g1} + k(T_{g2} - T_{g1})\phi_2}{[1 - (1 - k)\phi_2]}$$

con  $k = \Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_2$

donde  $\phi_1$  y  $\phi_2$  representan fracciones volumétricas,  $\Delta\alpha_1$ ,  $\Delta\alpha_2$  son las diferencias entre los coeficientes de expansión del estado líquido y del estado vítreo para los homopolímeros 1 y 2. El parámetro  $k$  suele tomarse como ajuste y en el caso ideal de los *sistemas isomorfos*  $k=1$ .

$$T_g = T_{g1} + (T_{g2} - T_{g1})\phi_2 = T_{g1}\phi_1 + T_{g2}\phi_2$$

Para el caso particular del caucho NBR, D.M. Chang (Rubber Chem. Tech., 54, 170, 1981) determinó la siguiente correlación empírica entre  $T_g$  (en °C) y la composición másica de acrilonitrilo en el copolímero,  $w_A$ .

$$T_g = -71,0 + 1,30 w_A (\%)$$

Aún en el caso de copolímeros “random”, pueden aparecer *transiciones vítreas múltiples*. Eso depende de la variación de la composición del copolímero a lo largo de la reacción y de las  $T_g$  de los homopolímeros. Cabe mencionar también que *el ancho de la transición vítrea depende del ancho de la distribución de composiciones* (cuando a través del control del reactor se logra la uniformización de la composición química en el curso de la reacción, la transición es más nítida y angosta).

Para el caso de copolímeros que no son “random”, se debería tener en cuenta las distribuciones de secuencias de los comonomeros para procurar predecir la  $T_g$ . Cuando se trata de *copolímeros en bloques* (AB ó ABA) y dichos bloques son incompatibles (inmiscibles entre si) normalmente aparecen dos transiciones diferentes en las regiones correspondientes a las  $T_g$  de los homopolímeros.

Una situación similar ocurre en el caso de mezclas físicas de homopolímeros. Si la mezcla es miscible (fase única) se observará una única  $T_g$  (que variará con la composición de manera similar a lo expresado en las ecuaciones anteriores). Si la mezcla es inmiscible se observarán 2  $T_g$  similares a las de los componentes “puros”. Por lo tanto, la medida de las  $T_g$  en mezclas de polímeros suele utilizarse como un primer criterio para establecer el grado de miscibilidad de dichas mezclas.

En el caso de sistemas multicomponentes amorfos, la presencia de una o más regiones de transición vítrea se suele utilizar como indicativa de la compatibilidad o incompatibilidad de dichos sistemas.

### ***Métodos de medición de entalpías por DTA/DSC***

Los calores de transición o reacción (entalpías) de una muestra de polímero ( $\Delta H$ ) se pueden determinar a partir de las *áreas* ( $A$ ) bajo las curvas correspondientes, según:

$$\Delta H = KA / m$$

donde  $\Delta H$  es el calor de transición o reacción por unidad de masa,  $m$  es la masa de la muestra de polímero y  $K$  es el coeficiente de calibración del equipo [se determina a través de la medición de compuestos cuyos calores de reacción o transición son conocidos; normalmente se usa un material (metal: indio, zinc) de calor de fusión conocido que se emplea como muestra patrón].  $K$  depende de la geometría y conductividad térmica del portamuestras. Mientras en DSC  $K$  tiene un valor único independiente de la temperatura (para un dado instrumento); en DTA  $K$  no tiene un valor único. Esta es la principal ventaja de DSC frente a DTA para análisis de tipo cuantitativo.

## DSC de flujo calórico

La mayor parte de los calorímetros comerciales están basados en este principio.

### DSC30 del Sistema TA3000 de Mettler

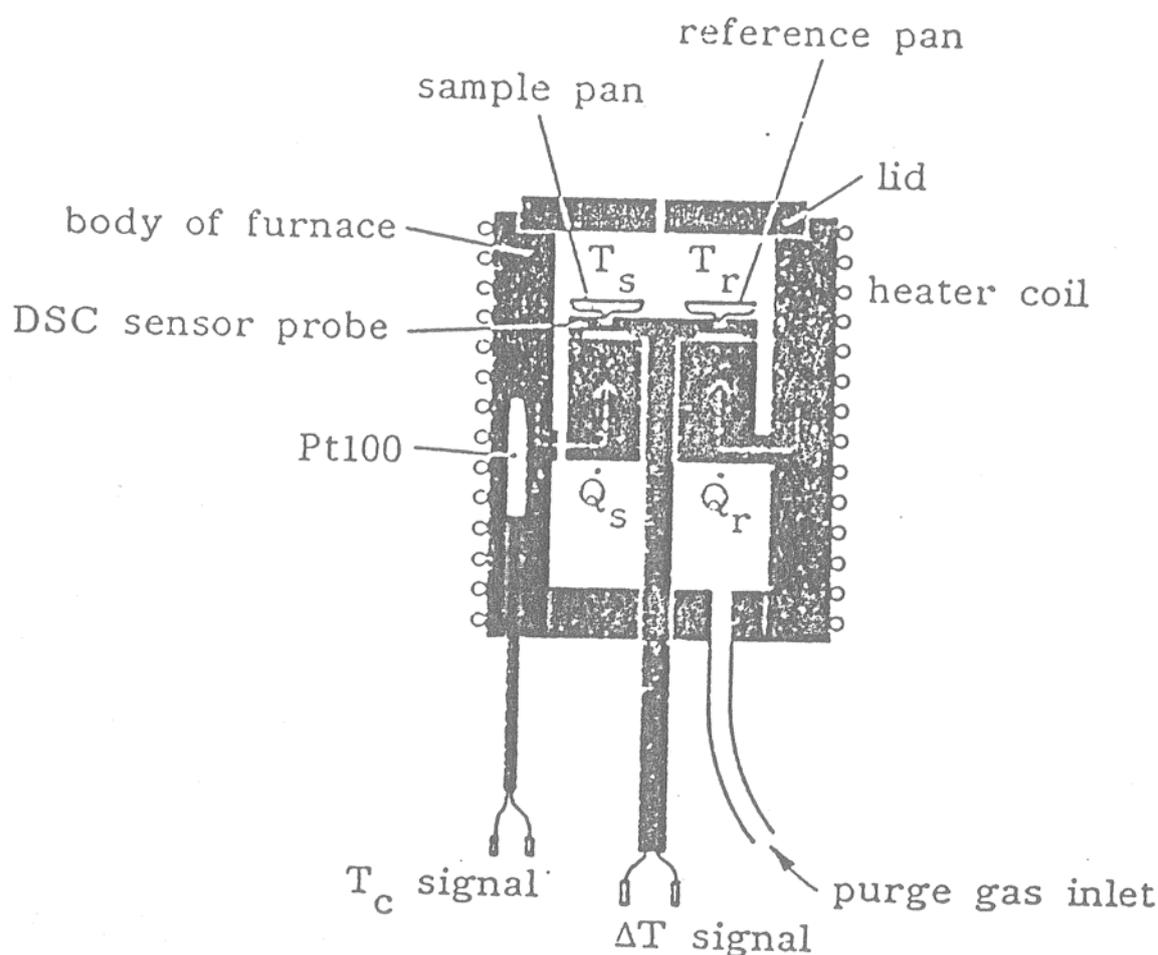


Fig. 30. Esquema del DSC30.

Se pretende que la temperatura de la referencia  $T_r$  evolucione según un programa predeterminado (constante, lineal). Esto se consigue utilizando una cápsula vacía como referencia. En el caso de un programa dinámico de temperatura (variación lineal), la temperatura de la referencia se encuentra "retrasada" respecto de la temperatura del horno  $T_c$ , y el flujo de calor a la referencia resulta proporcional a la diferencia ( $T_c - T_r$ ).

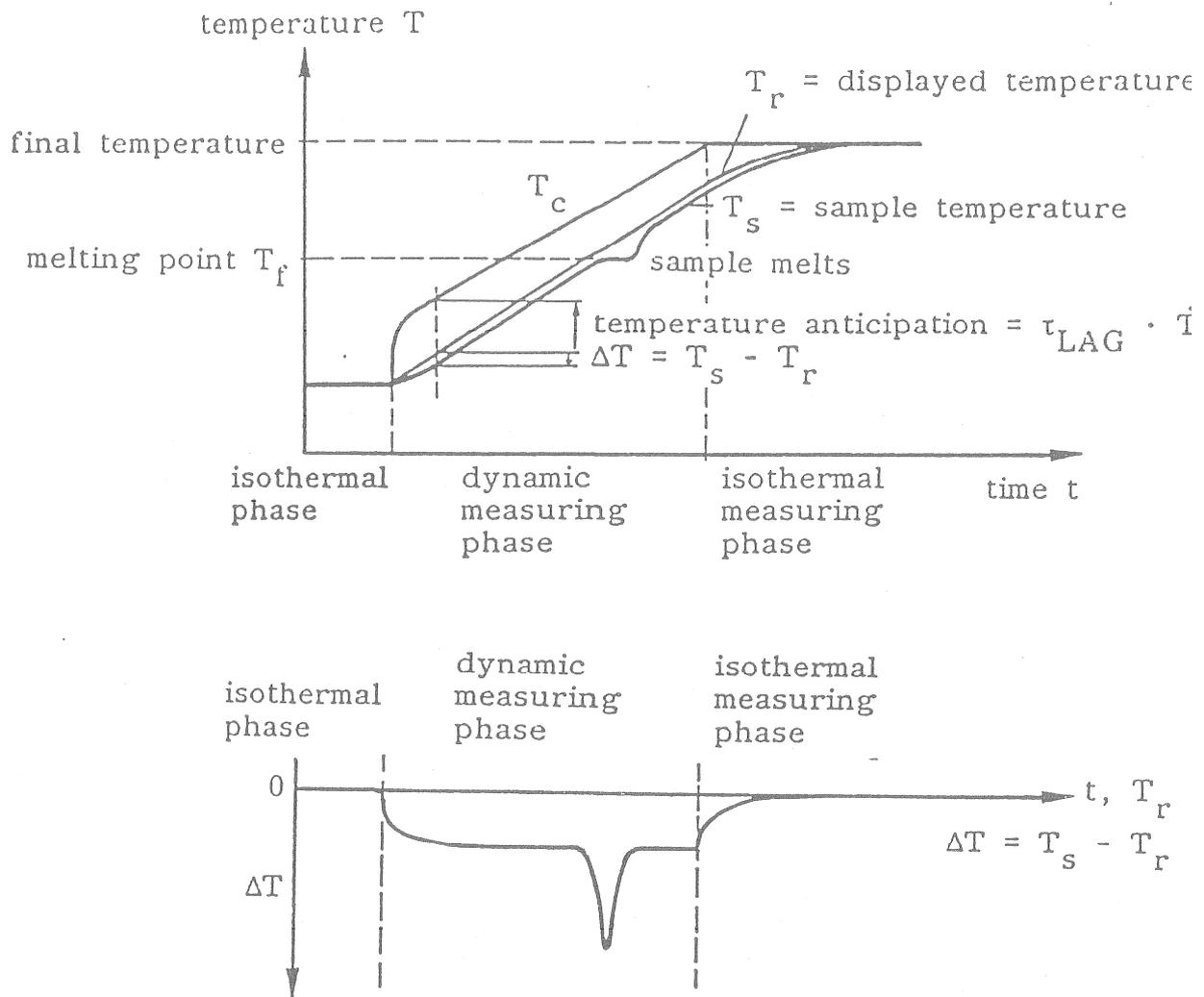


Fig. 31. Evolución de temperaturas y cambio térmico.

El *cambio de entalpía en la muestra*  $\Delta H$  es igual a la diferencia entre los flujos de calor a la muestra y a la referencia, es decir:

$$\Delta H = Q_s - Q_r$$

Si se tiene en cuenta que el flujo de calor se puede expresar como el cociente de una diferencia de temperaturas y de una resistencia a la transferencia de calor  $R$ , resulta:

$$\Delta H = \frac{T_c - T_s}{R} - \frac{T_c - T_r}{R} = \frac{T_s - T_r}{R}$$

donde se ha considerado que *la resistencia a la transferencia de calor entre el horno y muestra es igual a la correspondiente entre el horno y la referencia*.

## Ejemplo sobre una película multicapa de PE/PS/PP

```

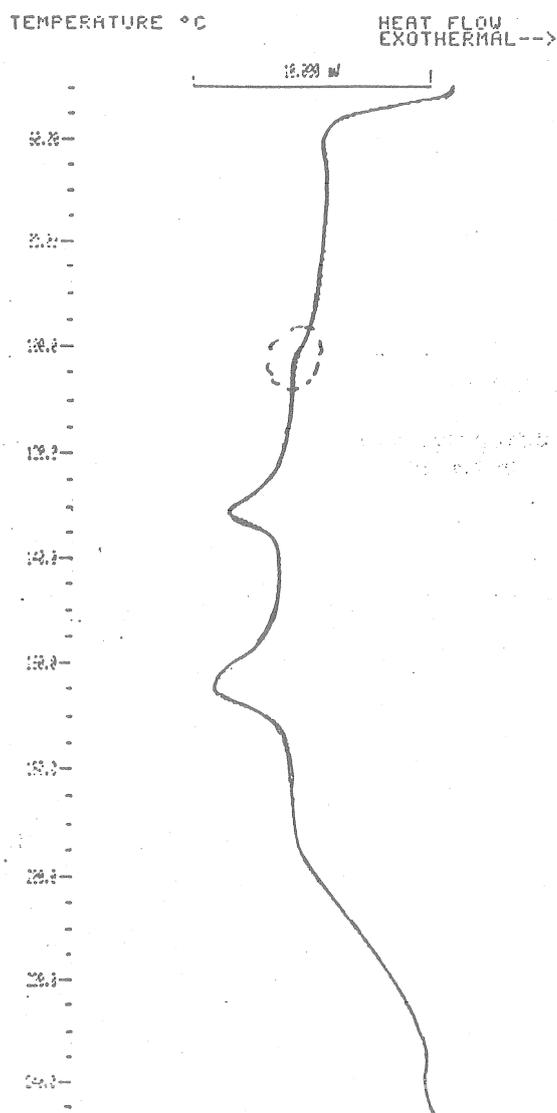
SCREEN
15-FEB-83      13:22
SCAN PARAMETERS
START TEMP. °C      50
RATE      K/MIN.    1000
END TEMP. °C      300
TIME ISO. MIN.     300
PLOT      CM
RANGE FS   mW      2000
OFFSET    %/3     80
PAN TYPE   1/2     1
LIMIT     mW      0
SCREEN    DYN/ISO  1/2  0
IDENT NO.      1
WEIGHT        mG  24.70
  
```

Title of method.  
Date and time.

Printout of parameters.

This printout is absent when a stored method is used without modification.

Sample weight and identification.



On-line plot of the DSC signal.

Initial shift due to the heat capacity of the sample. The curve starts at 80 % offset as specified. (The curve shown here conforms to the ICTA sign convention).

A broken curve indicates that the furnace temperature does not agree with the programme temperature in this temperature range.

Glass transition of the polystyrene in the film.

Melting of the polyethylene in the film.

Melting of the polypropylene in the film.

Decomposition of the polypropylene by oxidation in the air surrounding the sample.

Fig. 32. Termograma de DSC de un film multicapa de PE/PS/PP.

## Ejemplo sobre Elastómeros

a) A continuación se muestra un diagrama de DSC de un elastómero con una formulación como las mostradas en la sección de Termogravimetría (pag. 13).

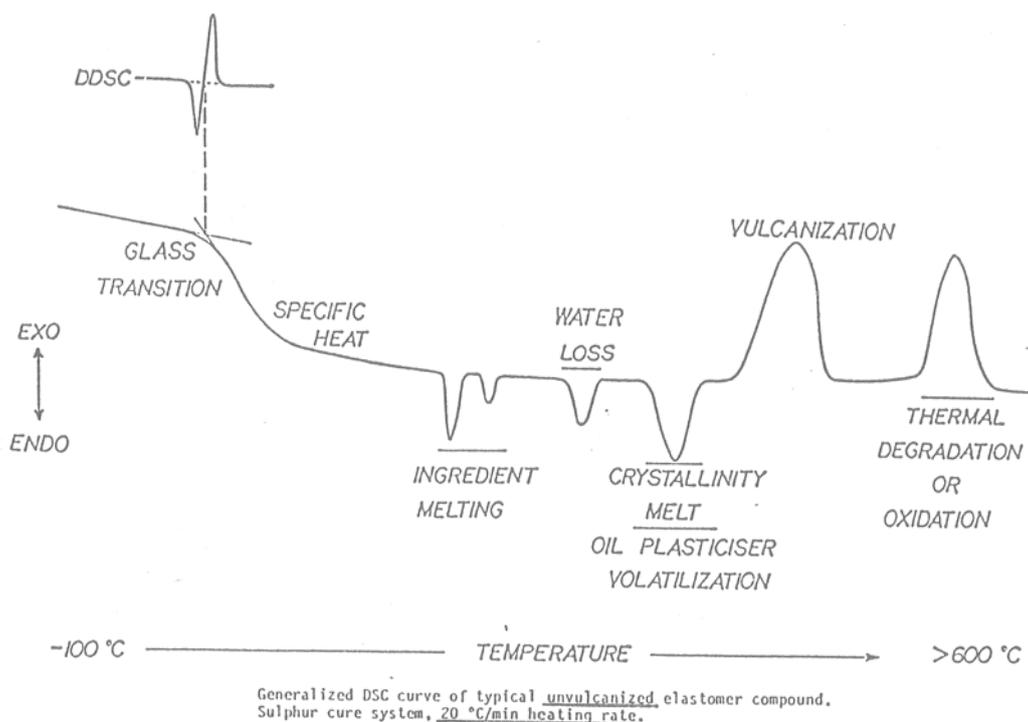


Fig. 33. Termograma de DSC para un compuesto elastomérico no vulcanizado.

A bajas temperaturas se observa la *transición vítrea*, como un cambio en la línea de base (que corresponde a la diferencia entre las capacidades caloríficas de la muestra antes y después de la transición).

Cuando se eleva la temperatura por encima del rango de la transición vítrea, la línea de base sigue bajando, como consecuencia de la variación del calor específico del compuesto elastomérico con la temperatura. (Estos cambios en la línea base, si bien son útiles para la determinación de  $c_p(T)$ , generan problemas para la evaluación de los picos posteriores, sobre todo cuando estos son pequeños).

Para muestras no vulcanizadas, se observan picos correspondientes a la fusión de varios "ingredientes" en el rango de 80-100°C. Se puede ver también la *pérdida endotérmica de agua* alrededor de 100°C.

A mayores temperaturas pueden aparecer picos correspondientes a la *fusión de alguna fase cristalina* (por ejemplo polipropileno, polietileno, etc.).

A aproximadamente 180°C, se observa el pico correspondiente a la vulcanización exotérmica. (Del valor del calor de vulcanización  $\Delta H_v$  se puede determinar la fracción de S en la muestra usando una curva de calibración para un compuesto elastomérico dado).

El pico final corresponde a la *degradación térmica* del sistema.

b) En lo que sigue se muestra un diagrama de DSC de un compuesto elastomérico de NBR (no vulcanizado), con evaluación de la curva de la reacción de vulcanización.

La transición vítrea se encuentra en alrededor de  $-30^{\circ}\text{C}$  y a ella le siguen dos procesos de fusión a  $50^{\circ}\text{C}$  y  $95^{\circ}\text{C}$ , aproximadamente. La reacción de vulcanización es exotérmica y tiene lugar con un pico máximo a  $153.6^{\circ}\text{C}$ .

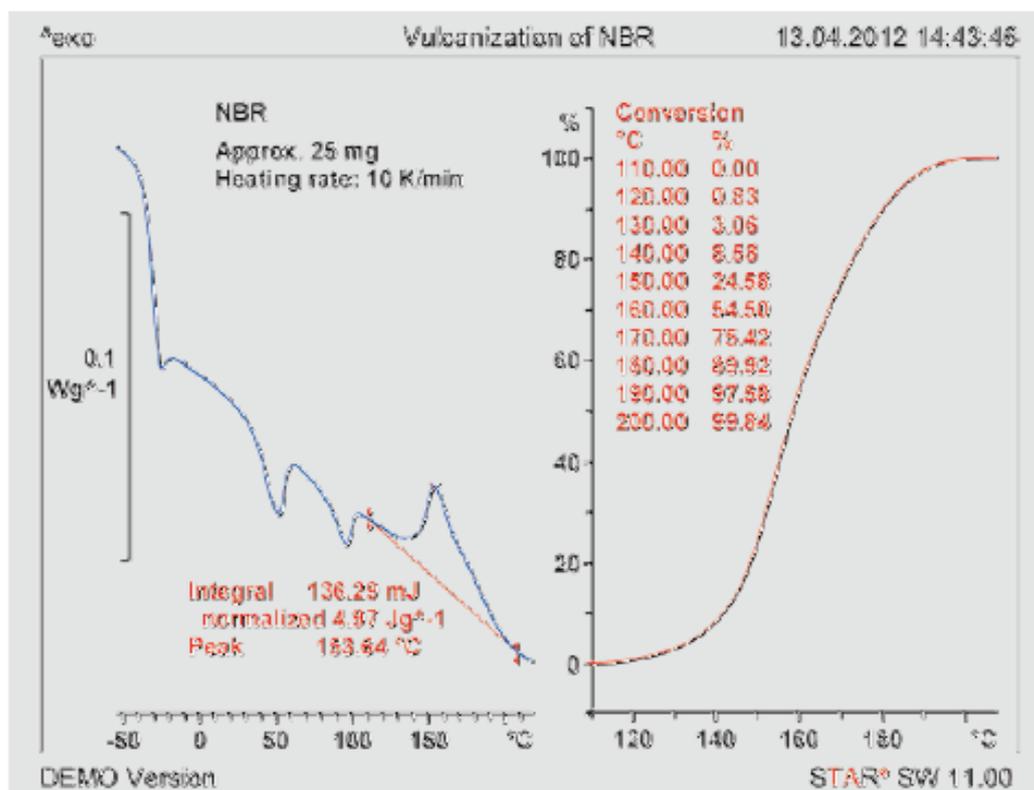


Fig. 34. Medición de DSC de una muestra de caucho NBR no vulcanizado.

La entalpía de vulcanización depende del entrecruzante empleado (en este caso S) y del contenido del mismo. La evolución de la reacción se puede determinar a partir de la curva de conversión. En este caso, la reacción comienza en forma relativamente lenta y alcanza un máximo a temperaturas entre  $150$  y  $160^{\circ}\text{C}$ .

El conocimiento de las curvas de conversión puede ayudar no sólo al conocimiento de la cinética involucrada, sino también a la optimización de dicho proceso por variación de los contenidos de agentes de vulcanización, aceleradores, retardadores y/o activadores.

## Integración de los Picos de DSC

La *integración de la curva del flujo de calor* en una corrida dinámica o isotérmica, permite obtener el *cambio de energía* producido en la reacción. La curva debe *integrarse sobre una línea base*.

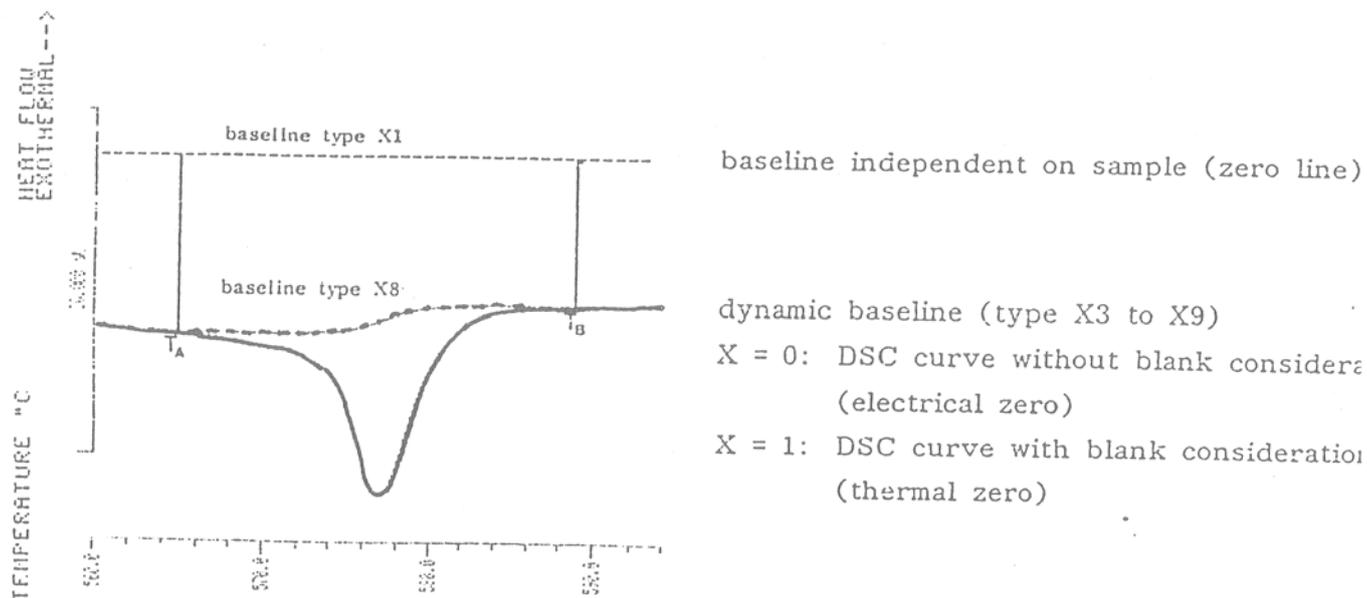


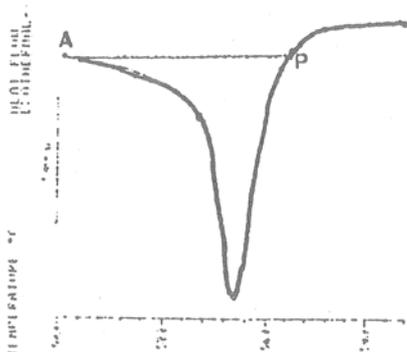
Fig. 35. Integración de picos y líneas de base

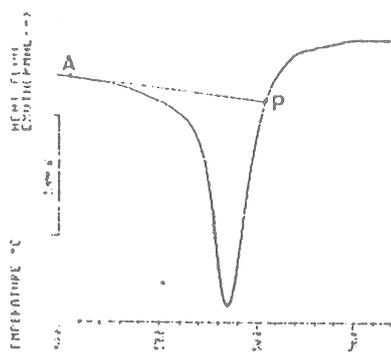
En lo que sigue se muestran algunos tipos de línea base usados en el sistema TA3000 de Mettler (DSC30/TC10A).

### Type 3 and 13

Principal applications: Peak integration with decomposing substances. [INTEG]

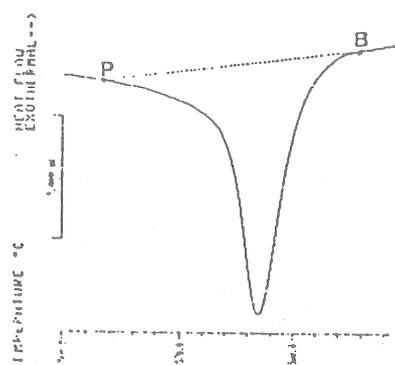
The baseline is equal to the heat flow at the start of the baseline at A (mean value over 3 measured values  $A \pm 1s$ ). On the right side of the peak, the integration takes place for either exothermic or for endothermic signals but not for both. If the baseline cuts the DSC curve, integration only takes place as far as the intersection point P. The parameter END B.LINE is not active.



Type 5 and 15

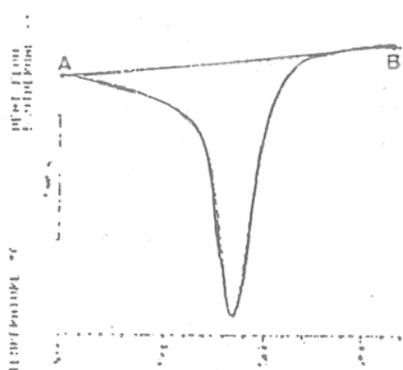
Principal applications: Peak integration for decomposing substances [INTEG]

The baseline is the regression line around the start of the baseline (linear regression over  $A \pm 20$  s). A constant drift can thus be compensated. In other respects type 5 is equal to type 3.

Type 6 and 16

Principal applications: Fusion of plastics

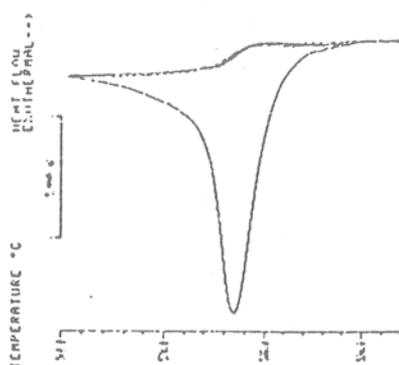
The baseline is the regression line from around the end of the baseline (linear regression over  $B \pm 20$  s). A constant drift can thus be compensated. In other respects, type 6 is equal to type 4.

Type 7 and 17

Principal applications: Determination of partial integrals, integration where several peaks overlap [INTEG]

The baseline is the line joining point A at the start of the baseline to point B at the end of the baseline. Exothermic and endothermic signals are integrated; i.e. all areas are added up with their proper sign. The parameters START B.LINE and END B.LINE can be defined independently of the integration limits.

Type 8 and 18 Integral baseline



Principal Applications: Peak integration  
[INTEG]

The baseline is a curve joining the measured points at the start and end of integration, which is shifted in proportion to the partial integral. Hence a change in  $c_p$  for the sample, associated with the transition, can be corrected for. The resulting integral corresponds to the pure energy of transition. Again exothermic or endothermic signals, can be integrated. As the baseline limits coincide with the integration limits, this baseline type cannot be used for determining partial integrals. Here, the parameters START B.LINE and END B.LINE define the abscissa range of the plot.

Fig. 36. Algunos tipos de líneas base.

Determinación de la Conversión de Monómero en base a datos de DSC (en Homopolimerizaciones)

$$x_c(t) = \frac{\Delta H_{par}(t)}{\Delta H_{tot}}$$

donde  $x_c(t)$  es la conversión de monómero, y  $\Delta H_{par}(t)$  y  $\Delta H_{tot}$  son las variaciones de entalpía al tiempo  $t$  y al final de la reacción, respectivamente.

La ecuación anterior es válida siempre que a  $t = t_f$  se verifique que  $x_f = 1$ . De lo contrario, la misma debe corregirse según:

$$x_c(t) = \frac{\Delta H_{par}(t)}{\Delta H_{tot}} x_f$$

La conversión determinada de esta manera se denomina conversión calorimétrica. *En una homopolimerización dicha conversión coincide con la determinada gravimétricamente* (conversión gravimétrica:  $x_g$ ) y con la conversión molar:  $x_M$ . (es decir  $x_c = x_g = x_M$ ).

$$x_c(t) = \frac{N_M^0 \Delta H_M - N_M(t) \Delta H_M}{N_M^0 \Delta H_M} = \frac{N_M^0 - N_M(t)}{N_M^0} = x_M(t)$$

$$x_g(t) = \frac{N_M^0 M_w - N_M(t) M_w}{N_M^0 M_w} = \frac{N_M^0 - N_M(t)}{N_M^0} = x_M(t)$$

donde  $N_M$  representa el número de moles de monómero,  $M_w$  su peso molecular y  $\Delta H_M$  su calor de polimerización.

En copolimerizaciones en cambio, la conversión calorimétrica difiere de la conversión gravimétrica y de la molar (es decir  $x_c \neq x_g \neq x_M$ ), debido a que normalmente son distintos los pesos moleculares y los calores de polimerización de los diferentes comonómeros.

### Determinación de la Fusión y del Grado de Cristalinidad en Polímeros Semicristalinos

En los polímeros semicristalinos, las macromoléculas se encuentran parcialmente orientadas en dominios cristalinos, conocidos como cristalitas. Entre dichos dominios la estructura es desordenada como en los polímeros amorfos.

El fenómeno de la fusión (transición bifásica) de un “polímero cristalino” (o semicristalino) es un proceso termodinámico similar al que tiene lugar en sustancias de baja masa molar. Sin embargo, para la mayoría de los “polímeros cristalinos”, este hecho no es tan obvio debido a que experimentalmente se obtienen amplios intervalos de fusión y temperaturas que son aparentemente de “no equilibrio”. La temperatura de fusión  $T_m$  se puede definir como la correspondiente al máximo del pico de fusión, mientras que el incremento de entalpía del proceso puede calcularse a partir del área del mismo. Los principales factores que afectan a  $T_m$  son *i*) las fuerzas intermoleculares responsables de la agregación molecular (energía cohesiva); y *ii*) la rigidez o flexibilidad de la cadena, ligada a la facilidad de rotación alrededor de los enlaces covalentes de la cadena.

Además de los factores experimentales antes mencionados (p.ej., tamaño de muestra, velocidad de calentamiento) que afectan a los termogramas, la fusión se ve influenciada por fenómenos tales como el *sobrecalentamiento* de la muestra y su *reorganización* durante el mismo. En el primer caso, porciones de la muestra todavía sin fundir, pueden sobrecalentarse y fundir a temperaturas más altas. También es posible que una muestra de polímero, parcial o totalmente fundida, recristalice en una forma cristalina más estable que la anterior, fundiendo posteriormente a mayor temperatura.

La cristalinidad, es una medida del contenido de cristalitos. A medida que ella aumenta, los plásticos aumentan su dureza.

Tanto el *contenido o grado de cristalinidad*, como el *rango de temperaturas de fusión* de los cristalitos, son características importantes relacionadas a la calidad de los polímeros, y que por ende pueden utilizarse para la identificación de los mismos.

El grado de cristalinidad  $K$  se define como:

$$K = \frac{\Delta H}{\Delta H_K} \cdot 100$$

donde  $\Delta H$  es el área bajo el pico de la curva de fusión (obtenida por ej. por DSC en experimento dinámico), y  $\Delta H_K$  es el calor de fusión de los cristalitos en ausencia de la fracción amorfa. Debido a la dificultad de obtener muestras totalmente cristalinas, la determinación experimental de  $\Delta H_K$  no es simple. En el caso del polietileno, se suele utilizar el valor correspondiente a la parafina  $C_{32}H_{66}$  porque su cristal puede considerarse idéntico a los cristales del polietileno. (Como en todos los casos donde se evalúan transiciones físicas de primer orden, el valor de  $K$  está sujeto a los errores que se cometan en  $\Delta H$  debidos a incertidumbres en el trazado de la línea base.)

En lo que sigue se muestra un ejemplo de determinación de grado de cristalinidad en una película de polietileno de alta densidad.

DSC CONTENT

Analysis Report

CONTENT

17-FEB-93 13:46

```

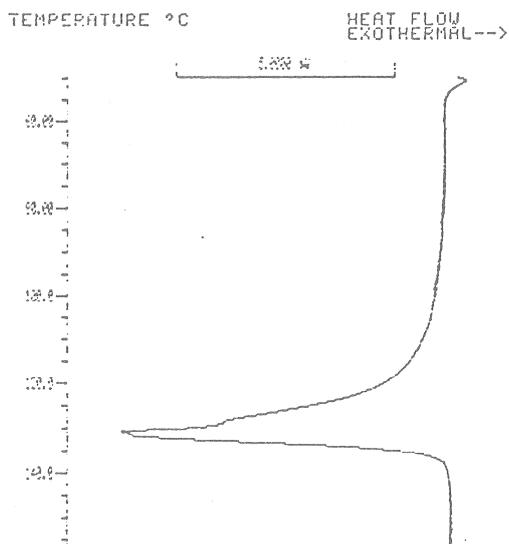
SCAN PARAMETERS
START TEMP. °C      50.
RATE K/MIN. °C     10.
END TEMP. °C       160.
TIME ISO. MIN.     0.
PLOT CM           10.
RANGE FS mW       10.
OFFSET %          90.
PANTYPE 1/2      1.
LIMIT mW         0.
CONTENT
AUTOLIMIT 0/1    0.
START TEMP. °C   70.
END TEMP. °C     150.
START B. LINE    70.
END B. LINE      150.
BASELINE TYPE    8.
PLOT CM         10.
PLOT MODE       101.
AH SPEC. J/G    290.
    
```

IDENT NO. 5  
WEIGHT mg 2.47

Title of method.  
Date and time.

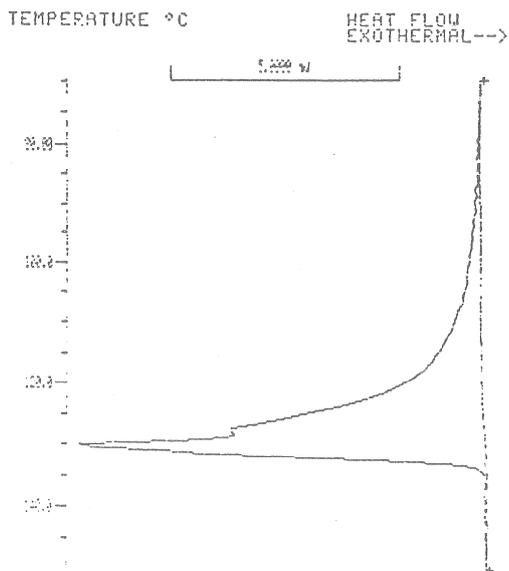
Printout of parameters.  
The printout is absent when a stored method is used without alteration.

Sample identification and weight.



On-line plot of the DSC signal.

Melting peak of polyethylene.



Off-line plot of the DSC signal

Start of integration.

The heat of fusion is proportional to the crystallinity.

End of integration.

```

AH ENDO J/g 455.55
AD J/g 184.51
PEAK TEMP. °C 129.22
CONTENT % 33.5
    
```

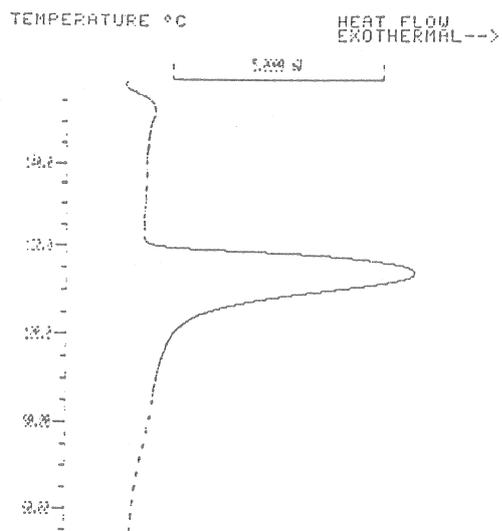
Enthalpy change in mJ and heat of fusion in J/g.  
Crystallinity.

```

CONTENT
17-FEB-83 14:17
SCAN PARAMETERS
START TEMP. °C 160
RATE K/MIN. 10
END TEMP. °C 50
TIRE ISO. MIN. 0
PLOT CM 10
SPRNGE FS mW 10
OFFSET % 10
PAN TYPE 1/2 1
LIMIT mW 0
CONTENT
AUTOLIMIT 0/1 1
START TEMP. °C 140
END TEMP. °C 35
BASELINE TYPE 1
PLOT CM 10
PLOT MODE 101
ΔH SPEC. J/G 290
IDHT NO. 5
WEIGHT mG 2.47
    
```

*Recristalización  
(se intercambia Temp. inicial  
y final)*

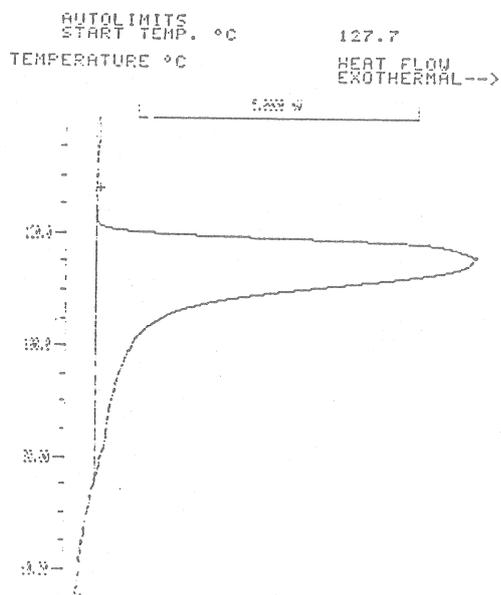
The initial temperature is above the final temperature which means the measurement is carried out at a constant rate of cooling.



On-line plot.

Crystallization peak of the polyethylene.

In the dotted range of the DSC curve, the cooling rate is no longer constant.



Off-line plot.

The heat evolved during crystallization is proportional to the crystallinity of the cooled plastic.

```

ΔH EXO mJ 453.13
ΔH J/G 188.453
PEAK TEMP. °C 127.7
CONTENT % 5
WARNING
    
```

Enthalpie change in mJ and heat of crystallization. Crystallinity.

Warning: the event evaluated on the DSC curve is exothermal.

Fig. 37. Determinación del grado de cristalinidad en PE.

En el análisis de las curvas de cristalización (o fusión), además del  $\Delta H$  y de la temperatura de pico, suele reportarse el rango de temperaturas (o ancho del pico) y la curva de fracción cristalizada (o fundida: % de cristales que se han fundido) hasta una dada  $T$ . Dicha fracción expresa un valor relativo y no requiere del conocimiento de la masa de la muestra. En cambio, se requiere conocer la masa de la muestra para determinar *los calores puestos en juego en dichas transiciones* (porque se expresan por unidad de masa) y el *grado de cristalinidad*.

### Estabilidad a la oxidación en polímeros

Muchos polímeros se ven alterados por el oxígeno aún en condiciones de temperatura ambiente. Es por eso que suelen adicionarse *antioxidantes o estabilizantes*.

La estabilidad al oxígeno de un plástico, por ejemplo, se puede estimar a partir del conocimiento del “**período de inducción**” necesario para que la oxidación comience. Las mediciones normalmente se efectúan a *altas temperaturas* (y en forma isotérmica) de manera de reducir el tiempo del análisis.

Cualquier oxidación que tenga lugar en la muestra es observada como desviación de la línea base. Tales análisis pueden ser utilizados para determinar la estabilidad y las condiciones de almacenamiento óptimo de un compuesto.

La corrida que se muestra a continuación corresponde a una muestra de PE y se efectuó en un crisol abierto y a una  $T=200^{\circ}\text{C}$ . (El horno se purgó con  $\text{O}_2$  a un caudal de 100 ml/min).

## ONSET

7-APR-83 13:51

```

SCAN PARAMETERS
START TEMP. °C      200
RATE K/MIN.        0
TIME ISO. MIN.     60
PLOT CM            10
RANGE FS mW        10
OFFSET %           20
PAN TYPE 1/2       1
LIMIT mW           5
ONSET              1
OVI/ISO 1/2       2
START              1
END                60
THRESHOLD mW       1
BASELINE TYPE      1
PLOT CM            5
PLOT MODE          101
IDENT. NO.         5
WEIGHT mG          1.15

```

Title of method.

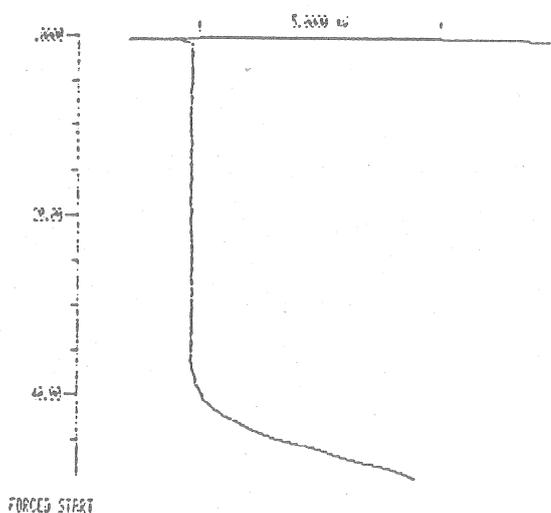
Date and time.

Printout of parameters.

Automatic termination of the measurement whenever the DSC exceeds 5 mW exothermal.

Sample identification and weight.

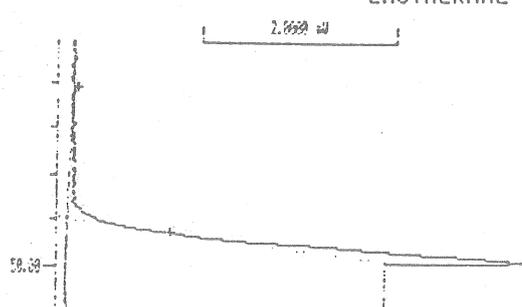
TIME MIN. HEAT FLOW EXOTHERMAL-->

On-line plot of the DSC signal at 200 °C versus time.

END SCREEN MIN. 49.08

49 minutes after start, the specified limit of 5 mW was attained and, therefore, the measurement terminated automatically.

TIME MIN. HEAT FLOW EXOTHERMAL-->

Off-line plot of the DSC signal and the auxiliary lines.

1/5 of evaluation range (= end of regression).

ONSET MIN. 39.9  
ONSET MIN. 42.7

Fig. 38. Estabilidad a la oxidación de una muestra de PE.

## Medición de Transiciones Vítreas en el DSC30

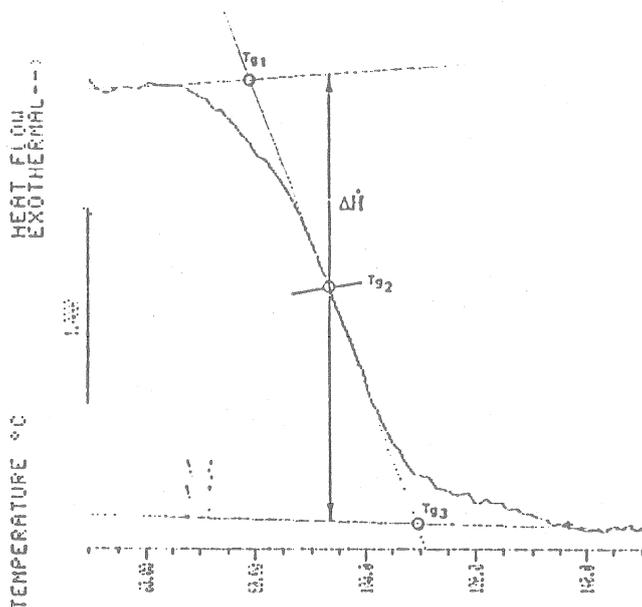
Las temperaturas  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$ , y  $T_{g3}$  que se muestran en la siguiente figura, se presentan como temperaturas de transición vítrea.

### DSC: Glass Transition [GTRANS]

On passing the softening point or glass transition temperature of amorphous polymers, there is a discontinuous increase in the heat capacity. The following three sample temperatures are regarded as glass transition temperatures:

- At the intersection of the regression line from the start with the inflection tangent of the step (Onset).
- At the point where the transition of the sample is 50 % complete,
- At the intersection of the inflection tangent with the regression line after the transition.

In addition, the  $c_p$  change during transition is computed:  $\Delta c_p = \Delta \dot{H} / (\dot{T} \cdot m)$



Regression lines are computed before and after the transition. The intersection of the two regression lines with the inflection tangent as well as the midpoint of the inflectional tangent are determined.

Fig. 39. Evaluación de una transición vítrea.

## DSC modulado (MDSC)

Una modificación (de los '90) del Análisis Térmico Convencional es el denominado MDSC. El concepto se originó en los laboratorios de la ICI y fue luego patentado y comercializado por TA Instruments, Inc. (Otras denominaciones: i) MTDSC: DSC de temperatura modulada; ii) ODSC: DSC oscilatorio, introducido por Seiko Instruments; iii) "Dynamic DSC".

La idea es imponer una **onda senoidal** (o cuadrada) sobre la rampa de calentamiento (o enfriamiento) normal, ajustándose la amplitud y el período de la onda; lo que permite la separación de la señal de flujo total de calor en sus componentes (termodinámica y cinética).

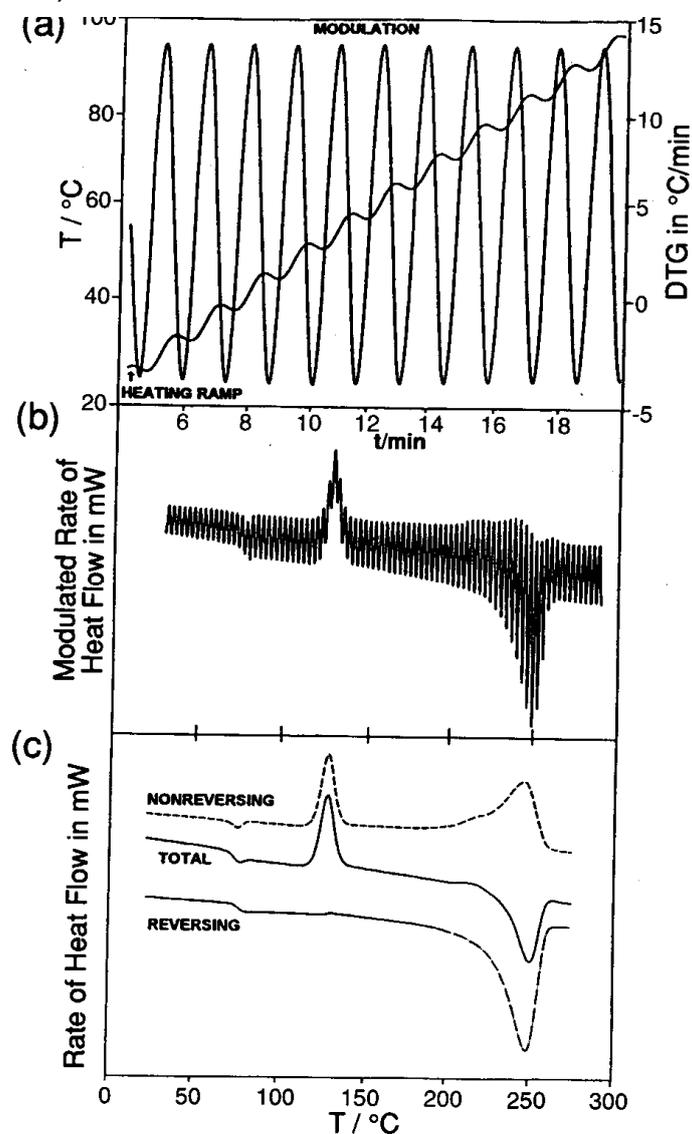


Fig 40. Ejemplo de MDSC. a) Perfil temperatura-tiempo; b) datos para "quenched" PET; c) deconvolución y análisis de datos. (ref. 1: Libro de Turi, pag. 101, Fig. 61, 1997).

El rango típico de las condiciones de operación es:

- Velocidades de calentamiento:  $< 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Período: 10 – 100 segundos
- Amplitud:  $0.01 - 3^{\circ}\text{C}$

Se considera importante que haya varios ciclos completos (al menos 5) en el rango de temperatura correspondiente a la característica que se desea analizar, para que la deconvolución posterior de resultados adecuados.

El MDSC presenta la ventaja de **mejorar la sensibilidad**. (Recordar que la sensibilidad en DTA y DSC baja cuando disminuye la velocidad de enfriamiento o calentamiento). En MDSC se pueden usar bajas velocidades de calentamiento (promedios) y aún tener buena sensibilidad. *Esta es ahora casi independiente de la velocidad de calentamiento promedio, dependiendo básicamente del período y de la amplitud de la oscilación.*

La ventaja de esta técnica se debe a que la velocidad de flujo de calor total se puede **separar en dos señales adicionales** (por deconvolución de los datos originales mediante transformada de Fourier discreta), además de la curva que se obtendría por DSC convencional.

- **Una de las curvas** (que surge de la descomposición) representa la componente de la velocidad total de flujo de calor que es *dependiente de la velocidad de calentamiento*, es decir que está **en fase con el calentamiento modulado** (Reversa)
- **La segunda curva depende sólo de la temperatura absoluta**, es decir que está **fuera de fase con el calentamiento modulado** (No Reversa).

Ejemplos de “eventos” asociados con polímeros, que son “no reversos” en el período de oscilación son *relajaciones moleculares, cristalización fría, curado de termorígidos, descomposición.*

En el ejemplo del PET:

- el cambio de  $c_p$  en la transición vítrea y la endoterma debida a fusión se ven en **fase reversa**;
- la relajación molecular endotérmica producida a la  $T_g$  y la cristalización exotérmica se ven en **fase no reversa**.

Para un film bicapa de PC-PET, en la Fig. 41.a) se observa como el MDSC es capaz de resolver la transición vítrea del film de PC, de la cristalización del film de PET.

Para una resina epoxi, en la Fig. 41.b) se ve como es posible resolver la relajación entálpica de la transición vítrea. Se observa un pico superpuesto con la transición de 2do. orden (como el mostrado en las Figs. 18 - 20 y en la Fig. 26 (para la resinas epoxi [\*])). Cuando en DSC convencional se acopla un período de calentamiento a otro de enfriamiento (efectuados ambos a la misma velocidad) se obtiene el comportamiento de transición vítrea normal. Si en cambio se acopla un enfriamiento lento a un calentamiento rápido (o viceversa), se observa un máximo en  $C_p$ . Este comportamiento se denomina **Histéresis o Relajación Térmica**, la que contiene información sobre la historia térmica (o termomecánica) del material.

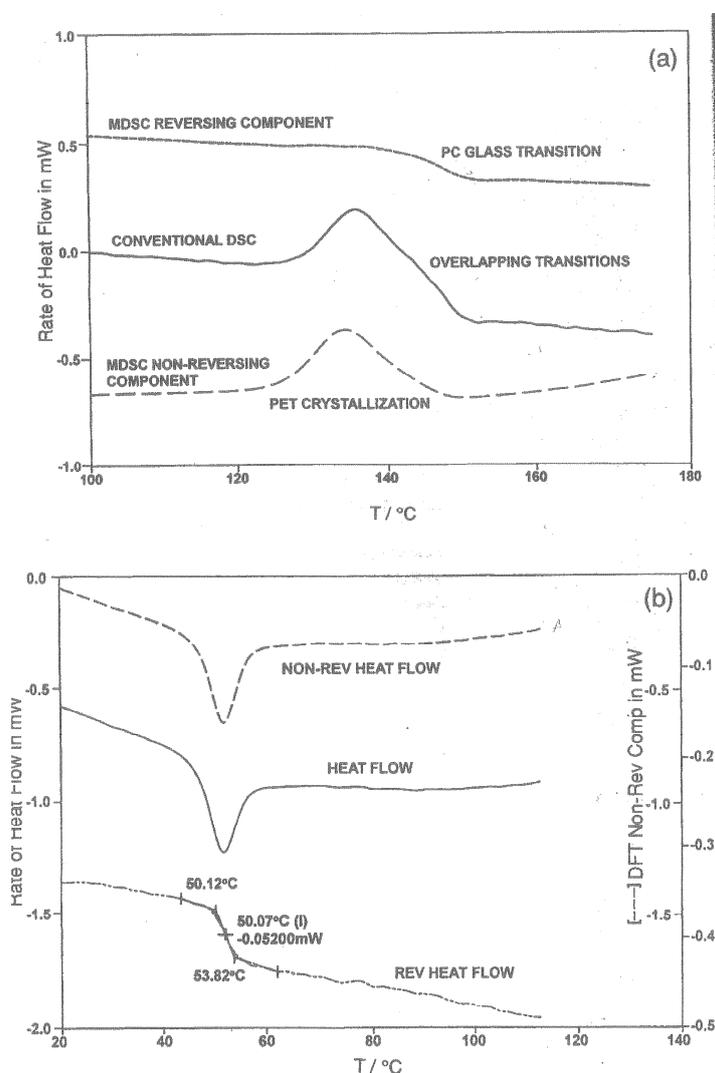


Fig. 41. a) Film bicapa de policarbonato y polietilentereftalato; b) compuesto de epoxi.

[\*] para mas información, ver Fig. 68, pag. 382, Libro de Turi, 1997.

## Factores que influyen las mediciones de DTA

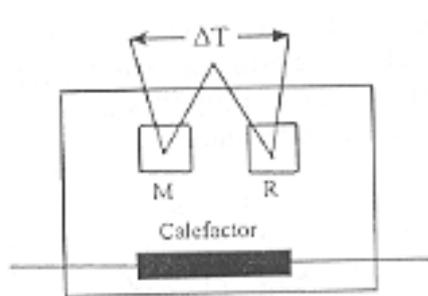


FIGURA 8.16. Representación esquemática de la técnica DTA. M representa la muestra y R la referencia.

Para obtener resultados adecuados en DTA, es importante conseguir: a) la uniformidad de temperaturas tanto en la muestra como en la referencia, y b) la operación del sistema bajo condiciones de estado estacionario. Idealmente, la muestra y sus alrededores deberían estar en equilibrio a todos los tiempos para evitar desviaciones en las líneas de base de  $\Delta T$  y asimetrías en los picos. (Se debe buscar que haya una transferencia de calor uniforme tanto a la muestra como a la referencia.)

Fig. 42. Esquema de DTA.

En cuanto a las cantidades de muestra a utilizar, se debe tener en cuenta que la *sensibilidad de la técnica aumenta con el tamaño de la muestra*, pero en cambio la resolución disminuye. En la práctica, 25-50 mg de muestra son suficientes para la medición de calores de transición grandes, pero resulta una muestra demasiado pequeña para la observación de transiciones vítreas. La máxima sensibilidad y resolución se obtiene minimizando el tamaño de la muestra e incrementando la eficiencia de transferencia de calor desde la muestra hacia su sensor de temperatura.

## DSC de compensación de potencia vs. DSC de flujo calórico

- Compensación de potencia (hasta 725 C)
- Flujo calórico (hasta 1500 C).

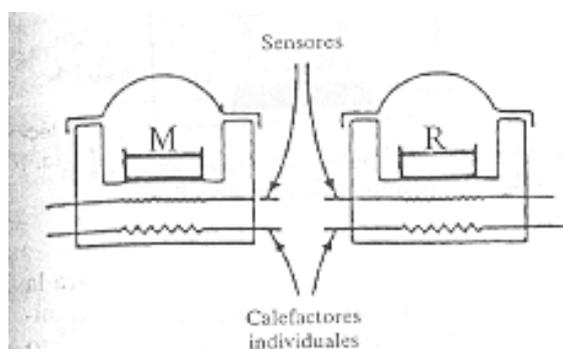


FIGURA 8.14. Representación esquemática de la técnica DSC [cortesía de Perkin Elmer]. M representa la muestra, y R la referencia.

Ambos tipos de DSC muestran una precisión en el cálculo de  $\Delta H$  de 1 - 2 %. Dicho error se debe fundamentalmente a la **selección de la línea de base**.

Fig. 43. Esquema de DSC de compensación de potencia.

Evaluación de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta G$  a partir de la medición calorimétrica de  $C_p(T)$ 

La determinación de  $C_p(T)$  por DSC es la base de la evaluación de propiedades termodinámicas. Así por ejemplo:

$$H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^T C_p(T) dT$$

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT$$

$$G(T) = H(T) - T S(T)$$

Además, en la fusión  $\Delta G = 0$  y entonces:

$$T_m = \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f}$$

## **Referencias**

- 1) E.A. Turi, Ed. "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, N. York, 1981, 1997.
- 2) E.A. Collins, J. Bares y F.W. Billmeyer, Jr., "Experiments in Polymer Science", J. Wiley & Sons, N. York, 1973.
- 3) W. Hemminger y G. Höhne, "Calorimetry. Fundamentals and Practice", Verlag Chemie, Weinheim, 1984.
- 4) M.I. Pope y M.D. Judd, "Differential Thermal Analysis. A Guide to the Technique and its Applications", Heyden & Son Ltd., London, 1980.
- 5) M.J. Richardson, "Thermal Analysis", en "Comprehensive Polymer Science", ed. por S.G. Allen y J.C. Bevington, Vol. 1, Cap. 36, p.867, Pergamon Press, Oxford, 1989,
- 6) J.I. Kroschwitz, "Polymers: Polymer Characterization and Analysis", Encyclopedia Reprint Series, J. Wiley & Sons, N. York (1990).
- 7) Rabek, J.F. "Experimental Methods in Polymer Chemistry", J. Wiley & Sons, Chichester, 1980.
- 8) C.D. Craver, Ed. "Polymer Characterization. Spectroscopic, Chromatographic and Physical Instrumental Methods", Advances in Chemistry Series 203, ACS, Washington D.C., 1983.
- 9) O. Menis y H.L. Rook, Eds. "The State-of-the-Art of Thermal Analysis", NBS Special Publication 580, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington, 1980.
- 10) D.W. Van Krevelen y P.J. Hoftyzer, "Properties of Polymers", Elsevier, Oxford, 1976.
- 11) F.W. Billmeyer, Jr. "Textbook of Polymer Science", J. Wiley & Sons, Inc. N. York, 1971.
- 12) D. Campbell y J.R. White, "Polymer Characterization. Physical Techniques", Chapman & Hall, Londres, Cap. 12, 1989.
- 13) B. Wunderlich, "Thermal Analysis of Polymeric Materials", Springer, Berlin, 2005.

### Manuales de Uso:

- a) Sistema TA3000 de Mettler para la medición y evaluación de DSC, TGA.
- b) Sistema de Análisis Térmico Modular STAR<sup>®</sup> de Mettler.