



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

Facultad de Ingeniería Química



Aplicación de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) en
el análisis de materiales poliméricos de piezas automotrices

Memoria de experiencia profesional

Presenta:

Mónica Barreto Gutiérrez

Para obtener el grado de:

Ingeniero Químico

Asesor:

Dr. Javier Lara Romero

Co-Asesor:

Dr. Carlos Alberto León Patiño

Morelia, Mich. Agosto 2021.

Resumen

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es la técnica de análisis térmico más utilizada para la medición de propiedades de los materiales con el cambio de temperatura. La técnica DSC permite registrar los cambios de entalpía en las muestras debido a cambios en su estado físico o propiedades químicas, en función de la temperatura y tiempo.

Los cambios de energía constituyen uno de los pilares en los procesos de la ingeniería química. Estos cambios visualizados en el estado sólido de las materias primas y productos aportan soluciones tanto para el procesamiento, como para el control de calidad, caracterización físico-química y la investigación de diferentes formas sólidas de principios activos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones, polímeros y plásticos. Las técnicas de calorimetría proporcionan a la ingeniería métodos de estimación y cálculo de las propiedades termodinámicas relacionadas con el equilibrio entre fases y métodos de análisis termodinámicos para el diseño de sistema más eficientes.

En el presente trabajo, se describen casos de análisis térmicos realizados mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el laboratorio de Técnica de Materiales de Volkswagen de México, en el área de polímeros. El conocimiento de las propiedades térmicas de polímeros es esencial para desarrollar los métodos óptimos de procesamiento de materiales y para predecir el desempeño de éstos durante su vida útil.

Las aplicaciones de la calorimetría diferencial de barrido en piezas automotrices aquí presentadas, incluyen la identificación de materiales poliméricos, identificación de mezclas de materiales poliméricos presentes en una muestra, estudio de transiciones térmicas (fusión y cristalización) para identificar fallas de procesamiento y análisis de los efectos del envejecimiento para desarrollo de materiales.

Palabras clave: Polímeros, análisis térmico, DSC, identificación de materiales, envejecimiento de polímeros.

Abstract

The differential scanning calorimetry (DSC) is the most widely used technique of thermal analysis for the measurement of material properties with a temperature change. The DSC technique allows to record enthalpy changes in samples due to changes in their physical state or chemical properties, as a function of temperature and time.

The energy changes are one of the pillars in the processes of chemical engineering. These changes visualized in the solid state of raw materials and products, provide solutions for processing, for quality control, physical-chemical characterization and the investigation of different solid forms of active pharmaceutical ingredients, clays and minerals, metals and alloys, polymers and plastics. Calorimetry techniques provide engineering methods for estimating and calculating thermodynamic properties related to the equilibrium between phases and thermodynamic analysis methods for more efficient system design.

In the present work, cases of thermal analysis performed using differential scanning calorimetry (DSC) in the Materials Technique laboratory of Volkswagen de México, in the area of polymers, are described. Knowledge of the thermal properties of polymers is essential to develop optimal materials processing methods and to predict their performance over their useful life.

The applications of differential scanning calorimetry in automotive parts presented at this work include the identification of polymeric materials, identification of mixtures of polymeric materials present in a sample, study of thermal transitions (melting and crystallization) to identify processing failures and analysis of the effects of aging for materials development.

Key words: Polymer, thermal analysis, DSC, material identification, aging of polymers.

Índice

1. Introducción	8
2. Fundamento teórico	10
2.1. Principio de la técnica DSC	10
2.2. Dispositivos DSC	10
2.2.1. DSC de flujo de calor	11
2.2.2. DSC por compensación de potencia	12
2.3. Mediciones obtenidas	13
2.4. Transiciones térmicas en polímeros	14
2.4.1. Transición vítrea	15
2.4.2. Cristalización	16
2.4.3. Fusión	17
3. Descripción del proyecto y actividades	19
3.1. Planteamiento del problema de casos de análisis	19
3.1.1. Caso 1. - Identificación de un material >PE<	19
3.1.2. Caso 2. - Identificación de mezclas de materiales amorfos	20
3.1.3. Caso 3. - Identificación de fallas en el procesamiento	21
3.1.4. Caso 4. - Efectos del envejecimiento físico de materiales >PP< y >TPO<	22
3.2. Metodología	24
3.2.1. Equipo DSC utilizado	24
3.2.2. Crisoles	25
3.2.3. Preparación de la muestra – Pesaje	26
3.2.4. Programas utilizados	26
3.3. Pruebas realizadas (plan de pruebas)	29
3.3.1. Pruebas realizadas para el caso (1)	29
3.3.2. Pruebas realizadas para el caso (2)	29
3.3.3. Pruebas realizadas para el caso (3)	29
3.3.4. Pruebas realizadas para el caso (4)	29

4. Resultados	31
4.1 Caso (1)	31
4.2 Caso (2)	31
4.3 Caso (3)	33
4.4 Caso (4)	35
5. Conclusiones	41
Simbología	42
<i>Apéndice A.</i> – Curvas DSC de materiales >TPO-TD10<, >TPO-TD30<, >PP-GF20< y >PP-GF30< tras envejecimiento a 150°C (caso 4)	43
<i>Apéndice B.</i> – Espectrofotometría de infrarrojo	56
<i>Apéndice C.</i> – Temperatura Vicat	58
Bibliografía	59

Índice de figuras

Fig. 1 – Configuración experimental de un DSC	10
Fig. 2 – Celda DSC de flujo de calor	11
Fig. 3 – Principio del DSC por flujo de calor	12
Fig. 4 – Celda DSC por compensación de potencia	13
Fig. 5 – Curva DSC	14
Fig. 6 – Transiciones térmicas observadas mediante DSC	15
Fig. 7 – Morfología típica de un polímero semi-cristalino	15
Fig. 8 – Transición vítrea observada en la curva DSC	16
Fig. 9 – Cristalización observada en la curva DSC	17
Fig. 10 – Cristalización observada en la curva DSC	18
Fig. 11 – Espectro FTIR de un material >PE<	19
Fig. 12 – Curva DSC de mezcla de materiales >PP+HDPE<	10
Fig. 13 – Curva DSC. Primer calentamiento de material >PET<	21
Fig. 14 – Curva DSC. Segundo calentamiento de material >PET<	22
Fig. 15 – DSC 3 Mettler Toledo	24
Fig. 16 – Horno, DSC 3 Mettler Toledo	24
Fig. 17 – Robot de muestreo, DSC 3 Mettler Toledo	25
Fig. 18 – Crisol de aluminio con tapa perforada	25
Fig. 19 – Crisol de aluminio con tapa perforada	26
Fig. 20 – Pantalla para prueba en STARe System	26
Fig. 21 – Programación de método en STARe System, material >PE<	27
Fig. 22 – Programación de método en STARe System, material >PC<	27
Fig. 23 – Programación de método en STARe System, material >PPA<	28
Fig. 24 – Programación de método en STARe System, material >PP< y >TPO<	28
Fig. 25 – Curva DSC resultante de caso (1)	31
Fig. 26 – Curva DSC resultante de la muestra 1 del caso (2)	32
Fig. 27 – Curva DSC resultante de la muestra 2 del caso (2)	33
Fig. 28 – Curva DSC resultante de la muestra 1 del caso (3)	34

Fig. 29 – Curva DSC resultante de la muestra 2 del caso (3)	35
Fig. 30 – Resultados de ΔH_m e impacto vs. tiempo de almacenamiento para el material >TPO-TD10<	36
Fig. 31 – Resultados de ΔH_m e impacto vs. tiempo de almacenamiento para el material >TPO-TD30<	37
Fig. 32 – Resultados de ΔH_m e impacto vs. tiempo de almacenamiento para el material >PP-GF20<	38
Fig. 33 – Resultados de ΔH_m e impacto vs. tiempo de almacenamiento para el material >PP-GF30<	39

Índice de tablas

Tabla. 1 – Tg y Tm de materiales >PE<	20
Tabla. 2 – Tg de materiales >PC< y >ABS<	21
Tabla. 3 – Tiempos de almacenamiento realizados a materiales >TPO-TD10< y >TPO-TD30<	30
Tabla. 4 – Tiempos de almacenamiento realizados en materiales >PP-GF20< y >PP-GF30<	30
Tabla. 5 – Resultados de material >TPO-TD10<	36
Tabla. 6 – Resultados de material >TPO-TD30<	37
Tabla. 7 – Resultados de material >PP-GF20<	38
Tabla. 8 – Resultados de material >PP-GF30<	39

1. Introducción

Los plásticos han sido utilizados como uno de los materiales para la producción de automóviles desde los inicios del siglo pasado y en la misma medida que la industria del plástico se fue desarrollando, se fue ampliando progresivamente el uso de éstos en el sector automotriz [1].

Una de las principales razones que han llevado a los fabricantes de automóviles a incorporar materiales poliméricos es su bajo peso específico, con lo que se reduce el peso de los vehículos, lo cual, a su vez, conduce a una considerable disminución en el consumo de combustible. Se estima que, sin plásticos, los automóviles de hoy serían entre 200 y 300kg más pesados. El resultado en el ahorro de gasolina se estima de 0.5 litros para un kilometraje de 100km, lo que representa unos 750 litros en total para un vehículo con una vida de 150000km.

Otra ventaja de la utilización de plásticos en automóviles es el acabado superficial de las piezas plásticas que, se garantiza, resulta superior a cualquier otro material existente hasta su inclusión, detallándose el hecho de que se puede generar un espectro de colores de gran calidad a partir de pre-impregnar el pigmento a los materiales a la hora de elaborar los compuestos. Además, los componentes tienen en su totalidad la cualidad de no corroerse [2].

Los nuevos plásticos o la mejora de los existentes a través de aditivos y combinaciones entre ellos, así como la tecnología de su transformación, amplían día a día la cantidad de sus usos posibles. Los nuevos desarrollos involucran a los compuestos de polímeros con cargas y refuerzos que ofrecen absorción de energía, seguridad, resistencia térmica y un alto desempeño [3]. Las condiciones de fabricación de un polímero, así como su historial y tratamientos térmicos, son decisivos en las propiedades finales del material, por lo que, las técnicas termo-analíticas son imprescindibles para su análisis.

El análisis térmico es una herramienta para caracterizar a los materiales, que ayuda a temas como la selección adecuada del material, procesos, control de calidad y predicción del desempeño del material en servicio. Según la ICTA (International Confederation of Thermal Analysis) “el análisis térmico es un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad de la muestra en función de la temperatura mientras, en una atmosfera específica, es sometida a un programa de temperatura” [4].

Existen diferentes técnicas de análisis térmico. Métodos asociados a cambios de masa (TG, TGA), a cambios en propiedades mecánicas (TMA, DMA) y a cambios de energía (DSC, DTA). Además, existen métodos, menos utilizados, basados en cambios de propiedades acústicas, eléctricas, magnéticas y ópticas.

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una de las técnicas más usadas, la cual permite determinar en los materiales su temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, grado de cristalinidad, etc. En general, el DSC puede trabajar en un intervalo de temperatura recomendable que va desde -150°C hasta 700°C (especificación de Mettler Toledo utilizando nitrógeno líquido). Por esta razón, la técnica DSC se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperatura. La familia de materiales que precisamente presenta todas sus transiciones térmicas en ese intervalo es la de los polímeros.

Como resultado de la evaluación por DSC se obtienen curvas de análisis térmico, cuyas características (picos, discontinuidades, cambios de pendiente, área bajo la curva) se relacionan con eventos térmicos y energéticos propios de la muestra.

En el laboratorio Técnica de Materiales de VWM, la técnica DSC se utiliza principalmente para identificación de materiales, mezclas de materiales y posibles contaminantes que contengan, así como en el análisis de falla mediante análisis de transiciones térmicas como la transición vítrea, fusión y cristalización, pero también en el desarrollo de nuevos materiales.

En el presente trabajo, se presentan 4 casos de estudio en los cuales los resultados obtenidos mediante el análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC) contribuyeron a una solución óptima de los análisis realizados.

1. Identificación de materiales con contaminantes.
2. Identificación de mezclas de materiales amorfos.
3. Identificación de fallas en el procesamiento.
4. Monitoreo de los efectos del envejecimiento, como desarrollo de material.

2. Fundamento teórico

2.1 Principio de la técnica DSC

En la técnica experimental de Calorimetría Diferencial de Barrido se dispone de dos crisoles. Uno de ellos contiene la muestra a analizar y el otro está generalmente vacío y es el llamado “crisol de referencia”. El principio de la técnica DSC se basa en la medición de la diferencia entre el flujo de calor del crisol con la muestra y del crisol de referencia.

Cuando aumenta o disminuye la temperatura y una muestra se somete a una transformación física, como una transición de fase, será necesario que fluya más o menos calor hacia ella que hacia la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. Si debe fluir más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Es decir, el DSC nos da información de los cambios de entalpía en las muestras debido a cambios en su estado físico y propiedades químicas en función de la temperatura o el tiempo.

En general, en el programa de temperatura para un análisis DSC, la tasa de calentamiento ($^{\circ}\text{C/s}$) es lineal, aunque puede operar aplicando diferentes modos de operación. La cantidad de calor que se requiere para aumentar la temperatura por el mismo incremento (ΔT) de una muestra (q_s) es mayor que la cantidad de calor requerida para la referencia (q_r) por el exceso de calor absorbido por la muestra (Δq), lo cual es representado en la Fig. 1 [5].

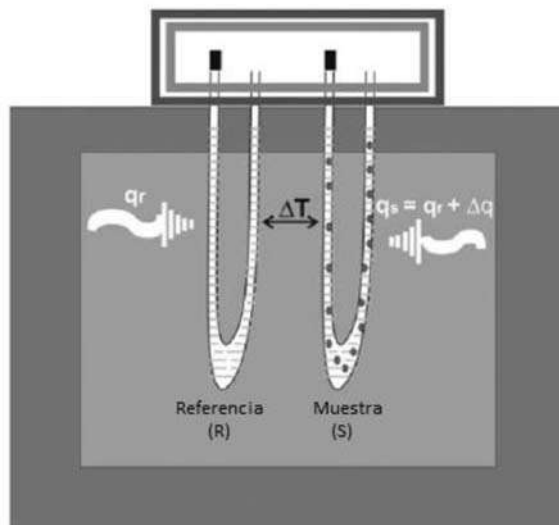


Fig. 1 - Configuración experimental de un DSC [5].

2.2 Dispositivos DSC

Existen dos tipos de calorímetros diferenciales de barrido, los cuales varían en el mecanismo del dispositivo y en el principio de medición.

1. DSC de flujo de calor (heat flux DSC)
2. DSC por compensación de potencia (power-compensated DSC)

Algo que tienen en común ambos tipos, es que tienen un método de medida diferencial. Un método de medida diferencial se define, según el Vocabulario Internacional de Metrología (1984), como: método de medición en el cual la cantidad medida (el mensurando) se compara con una cantidad del mismo tipo (de valor conocido y ligeramente diferente del valor del mesurando) y en el cual la diferencia entre los dos valores es medida.

Una ventaja de la utilización de métodos de medida diferencial es que, cuando existen perturbaciones, como variaciones en la temperatura del ambiente y similares, afectan a los dos sistemas de medición y se compensan cuando se realiza la diferencia entre las dos señales individuales medidas [6].

2.2.1 DSC de flujo de calor

En el DSC de flujo de calor la primera medición es una diferencia de temperaturas, que es proporcional al flujo de calor resultante.

En la Fig. 2 se muestra un diagrama DSC el cual opera por el método de flujo de calor. Una celda de medición DSC por flujo de calor cuenta con un solo horno. La celda utiliza un disco termoelectrico como medio de transferencia de calor, tanto al crisol con muestra como al crisol de referencia, a través de una ruta de conducción de calor bien definida con resistencia térmica dada.

La muestra y el crisol de referencia se colocan sobre el disco en las posiciones designadas, las cuales cuentan con sensores integrados. Cada sensor cubre el área del crisol. Las áreas del sensor están conectadas a termopares o incluso pueden ser parte del termopar. Esto permite registrar independientemente las temperaturas de la muestra y de la referencia.

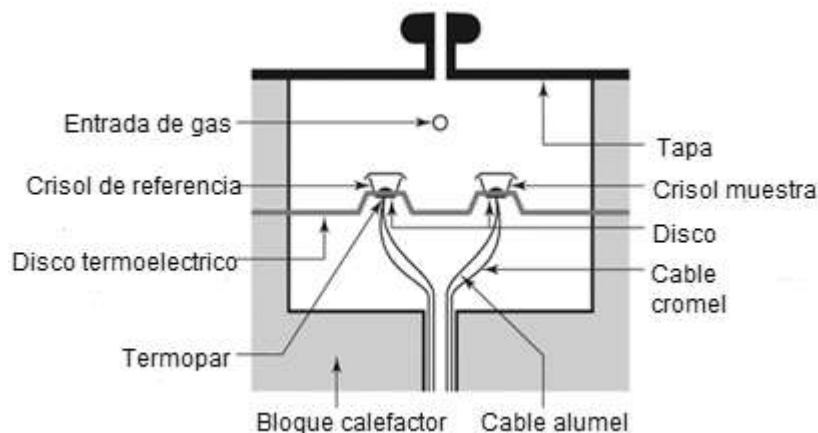


Fig. 2 – Celda DSC de flujo de calor [7].

En un análisis DSC de flujo de calor, la señal de medición $\Delta T = T_P + T_R$ se obtiene como un voltaje eléctrico, donde T_R es la temperatura de referencia y T_P la temperatura de la muestra. La Fig. 3 ilustra el principio del DSC por flujo de calor.

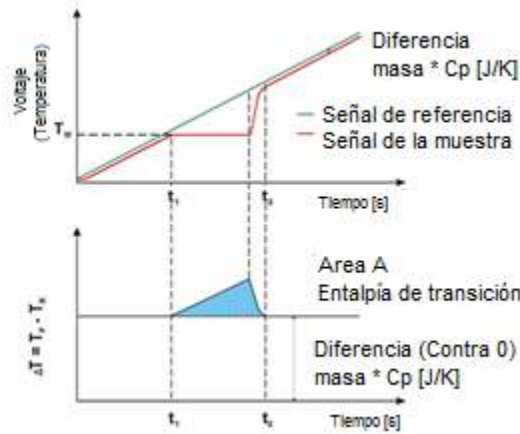


Fig. 3 – Principio del DSC por flujo de calor [8].

La temperatura de referencia (T_R , verde) aumenta un poco más rápido que la temperatura de la muestra (T_P , rojo). Las dos curvas exhiben un comportamiento paralelo durante el calentamiento a una velocidad de calentamiento constante, hasta que ocurre una transición en la muestra. En el caso de la Fig. 3, la muestra comienza a fundirse en t_1 . La temperatura de la muestra no cambia durante la fusión. La temperatura del lado de referencia no se ve afectada y continúa exhibiendo un aumento lineal. Cuando se completa la fusión, la temperatura de la muestra comienza a aumentar nuevamente y, a partir del punto en el tiempo t_2 , exhibe, una vez más, un aumento lineal.

La señal diferencial (ΔT) de las dos curvas de temperatura se presenta en la parte inferior de la Fig. 3. En la sección central de la curva, el cálculo de las diferencias genera un pico (azul) que representa el proceso endotérmico de fusión. Dependiendo de si el proceso es endotérmico o exotérmico, el pico generado apunta hacia arriba o hacia abajo, respectivamente [6].

2.2.2 DSC por compensación de potencia

En el DSC por compensación de potencia, se mide la potencia necesaria para mantener la temperatura de la muestra igual a la temperatura de referencia ($T_P = T_R$).

El dispositivo DSC por compensación de potencia consiste de dos hornos pequeños idénticos (Fig. 4), uno para el crisol con la muestra y otro para el crisol de referencia. Ambos hornos calientan por separado; el horno de la muestra sigue un programa con una tasa de calentamiento específico ($^{\circ}\text{C/s}$), mientras que el horno con el crisol de referencia sigue éste programa [9]. Durante la medición, la diferencia de temperatura entre los dos hornos se

mantiene al mínimo con la ayuda de un circuito de control que adapta adecuadamente las potencias de calentamiento [10].

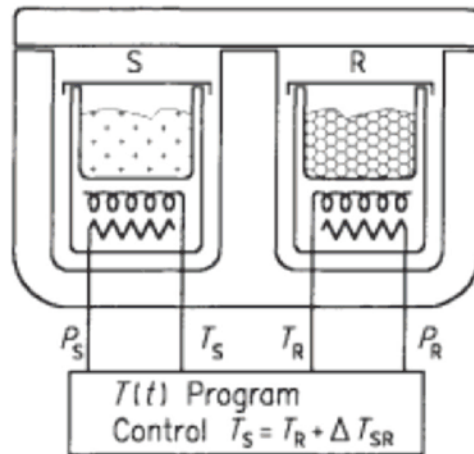


Fig. 4 – Celda DSC por compensación de potencia. [10]

Cuando hay una simetría térmica entre los dos hornos, la misma potencia es suministrada a ambos hornos, a fin de variar su temperatura según el programa de calentamiento dado. Cuando tiene lugar una transición se compensa el flujo de calor de transición, aumentando (o disminuyendo) la potencia de calentamiento suministrada a la muestra [9].

La potencia de calentamiento de compensación es proporcional a la diferencia de flujos de calor (al calor que se consumió o liberó en la muestra) y se representa gráficamente en función de la temperatura o el tiempo [10]. La potencia compensada DSC tiene menor sensibilidad que el flujo de calor DSC, pero su tiempo de respuesta es más rápido.

2.3 Mediciones obtenidas

El resultado de cualquiera de los tipos de DSC es una curva en donde se muestra el flujo de calor (Φ_m , unidad: J/s) en función de la temperatura o tiempo, como se ilustra en la Fig. 5. Generalmente, los picos causados por eventos endotérmicos de la muestra, se presentan apuntando hacia abajo y los picos de los eventos exotérmicos apuntando hacia arriba en la curva.



Fig. 5 – Curva DSC [7].

La diferencia entre los flujos de calor Φ_m se calcula internamente (en el software) a partir de las señales medidas, junto con el factor de calibración:

$$\Phi_m = -K' \Delta T [=] \text{ W/g}$$

K' = factor de calibración (engloba la resistencia térmica de la ruta de conducción de calor) [6].

Para determinar K' es necesario utilizar un material con calor de fusión (ΔH) y calor específico (C_p) conocidos como muestra patrón. Con frecuencia se suelen utilizar metales de alta pureza como patrones de calibración. Los metales más utilizados para este fin son el Indio ($T_m = 156.6^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 28.4\text{J/g}$) y el Zinc ($T_m = 419.5^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 107.5\text{J/g}$).

Calculando el área bajo la curva, integrando de t_1 a t_2 , se obtiene la entalpía de transición ($\Delta H [=] \text{ J / g}$).

2.4 Transiciones térmicas en polímeros

Al analizar un termoplástico semi-cristalino mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se observan las transiciones térmicas características del material (Fig. 6), como lo son:

- Transición vítrea, que se presenta a la temperatura T_g
- Cristalización, a temperatura T_c
- Fusión, a temperatura T_m

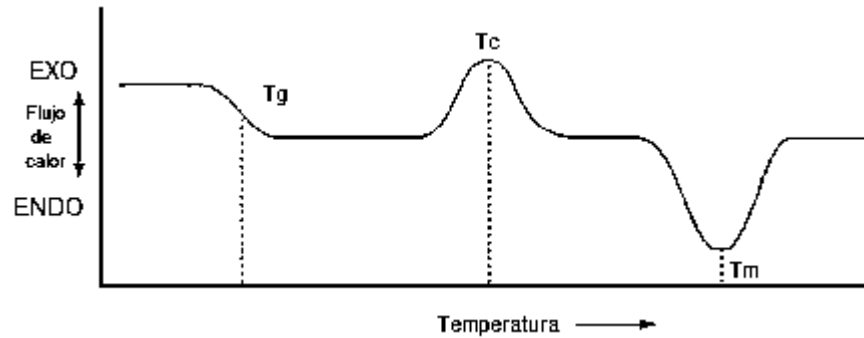


Fig. 6 – Transiciones térmicas en polímeros observadas mediante DSC [11].

2.4.1. Transición vítrea

La transición vítrea es un transición que se manifiesta en los polímeros amorfos, es decir, polímeros cuyas cadenas no están dispuestas en una estructura cristalina.

Un polímero termoplástico semi-cristalino, consiste de una región amorfa y una región cristalina. Por tanto, la fracción amorfa experimentará la transición vítrea.

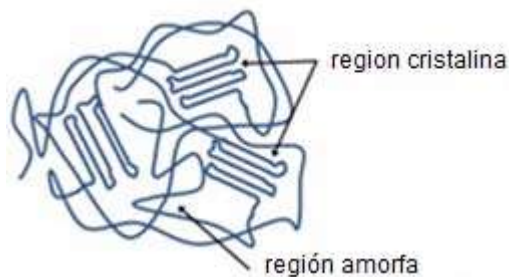


Fig. 7 – Morfología típica de un polímero semi-cristalino [12].

La transición vítrea es un transición reversible en la cual la matriz polimérica pasa de un estado frágil y rígido a un estado elástico. Cuando se aumenta la temperatura de una muestra y se llega a su temperatura de transición vítrea (T_g), las cadenas de polímero adquieren cierta movilidad (deja de ser rígido) y cambian sus propiedades físicas como dureza, resistencia a la tracción y elongación. [12]

El valor de la temperatura de transición vítrea de un polímero condiciona, en gran medida, sus posibles aplicaciones. Algunos polímeros son empleados a temperaturas por encima de sus temperaturas de transición vítrea y otros por debajo. Por ejemplo, los cauchos, materiales elastomeros, son usados por arriba de su T_g , por lo cual son flexibles y su porcentaje de elongación es alto.

En la curva DSC, la transición vítrea ocurre como un cambio repentino en la velocidad de flujo de calor en cierto rango de temperatura (el proceso de transición vítrea no involucra calor latente), pasando de una baja tasa de absorción de calor a una mayor tasa de

absorción de calor [13]. La temperatura de transición vítrea (T_g) se determina como el punto medio del rango de temperatura en donde ocurre la variación de flujo de calor (Fig. 8).

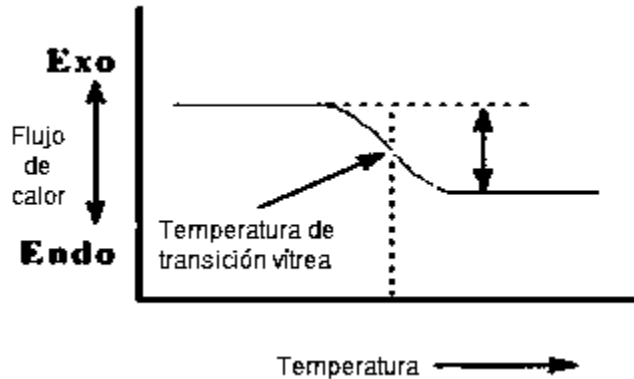


Fig. 8 – Transición vítrea observada en la curva DSC [7].

El incremento en la absorción de calor indica el aumento en la capacidad calorífica (C_p) de la muestra, ya que las cadenas adquieren mayor libertad de movimiento.

Es importante señalar que la transición vítrea es un fenómeno que depende del tiempo, por tanto, el valor de T_g depende, en gran medida, de las velocidades de calentamiento y enfriamiento utilizadas en el ciclo DSC. Si la velocidad de calentamiento es muy baja, digamos $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$, la T_g puede bajar a, por ejemplo, 80°C , y este valor se obtiene nuevamente si la muestra se enfría a la misma velocidad. Sin embargo, si la muestra se calienta y enfría a $20^\circ\text{C}/\text{min}$, la T_g puede aumentar a 85°C [13].

2.4.2. Cristalización

Al continuar el calentamiento de la muestra, después de su T_g , el polímero puede cristalizar. Si se enfría rápidamente un material polimérico, quedan impedidos los movimientos moleculares y no es posible el que tenga lugar la cristalización completa. Al calentar lentamente el polímero por encima de su T_g , las cadenas tienen ya suficiente movilidad para cristalizar a temperaturas por debajo de su punto de fusión. Esta cristalización únicamente ocurre si el material no cristalizó a su máximo cuando se enfrió [7,13].

Cuando los polímeros caen en estos arreglos cristalinos, desprenden calor (proceso exotérmico), por lo tanto, esta caída en el flujo de calor aparece como un pico exotérmico en la curva DSC (Fig. 9).

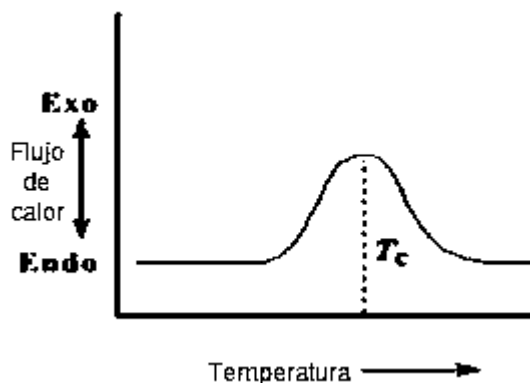


Fig. 9 – Cristalización observada en la curva DSC [7].

La temperatura en el punto más alto del pico de cristalización se considera la T_c . Además, calculando el área bajo la curva se obtiene la entalpía de cristalización (ΔH_c). Si se analiza un polímero completamente amorfo, como el policarbonato, no se puede obtener este pico, porque tales materiales no alcanzan una estructura ordenada, es decir, no cristalizan.

Si tras el proceso de calentamiento se llega al punto de fusión del material (T_m) y en el programa DSC de un polímero semi-cristalino se considera un enfriamiento, a una tasa de enfriamiento determinada ($^{\circ}\text{C/s}$), aparece el pico de cristalización (T_c), lo cual indica que conforme se va enfriando la muestra las cadenas vuelven a formar la estructura cristalina.

2.4.3. Fusión

Al continuar con el proceso de calentamiento del polímero, se llegará a la transición térmica llamada fusión. Cuando se llega a la temperatura de fusión, los cristales del polímero semicristalino pierden su orden y las cadenas comienzan a moverse libremente, es decir, funden [12]. La fusión es un proceso endotérmico (Fig. 10). La temperatura permanece constante durante la fusión a pesar del calentamiento continuo. El calor suministrado al sistema durante el proceso de fusión es el calor latente de fusión. Una vez que toda la muestra ha sido fundida, la temperatura comienza a elevarse nuevamente [7, 13].

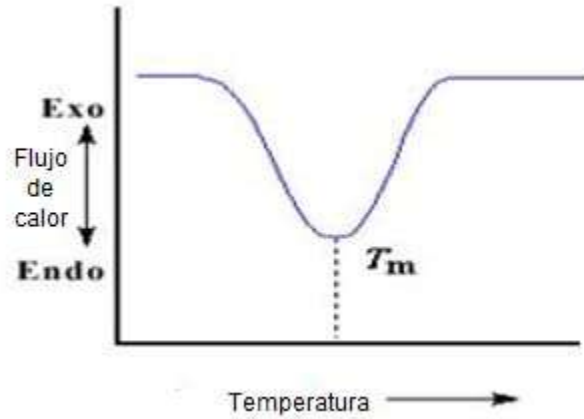


Fig. 10 – Cristalización observada en la curva DSC [7].

El flujo de calor extra, necesario para la fusión, aparece en la curva DSC como un pico endotérmico. El punto más bajo del pico indica la temperatura de fusión (T_m). La entalpía de fusión se calcula a partir del área bajo la curva del pico obtenido (ΔH_m). Cabe mencionar que, al igual que la cristalización, únicamente en los polímeros cristalinos se encontrará punto de fusión.

3. Descripción del proyecto y actividades

3.1 Planteamiento del problema de casos de análisis

3.1.1 Caso 1. Identificación de un material >PE<

Una de las principales aplicaciones de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) es la identificación de materiales mediante la determinación de su temperatura de fusión (T_m).

En este caso de estudio, se utiliza el DSC en conjunto con la espectroscopia de infrarrojo (FTIR). El FTIR es una técnica analítica utilizada para identificación de materiales. La luz IR es absorbida por la muestra a una frecuencia específica relacionada con los grupos funcionales presentes en la molécula, con lo que, un patrón específico de bandas se forma. La posición y la intensidad de estas bandas espectrales proporcionan una huella digital de la estructura molecular, es decir, cada polímero tiene su espectro IR característico [14].

En la Fig. 11 se muestra el espectro característico del polietileno >PE<, el cual es el mismo para un polietileno de alta densidad >PE-HD< y un polietileno de baja densidad >PE-LD<.

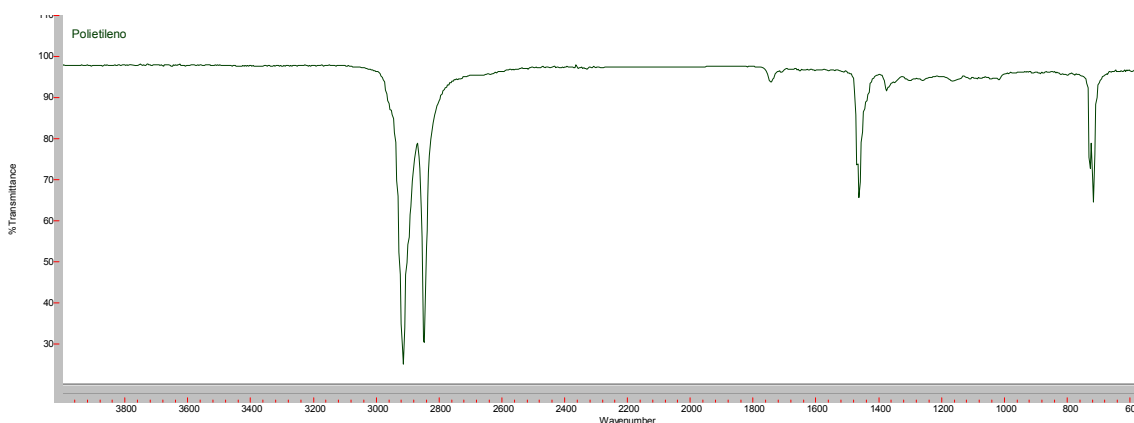


Fig. 11 – Espectro FTIR de un material >PE<.

El polietileno es un termoplástico derivado de la polimerización del etileno. Existe una variedad de tipos de polietileno, que contienen esencialmente la misma cadena principal. Las variaciones surgen principalmente por las ramificaciones de la cadena, las cuales modifican la naturaleza del material. Los dos tipos de >PE< más comunes son el >HD-PE< y el >LD-PE<.

El >HD-PE< (high density polyethylene) consiste principalmente de una molécula sin ramificaciones. Al no tener ramificaciones que impidan la organización, este material puede llegar a tener un alto grado de cristalinidad, resultando en un material que tiene alta densidad (comparado con otros tipos de polietileno). El >HD-PE< usualmente tiene una densidad de 0.94g/cm^3 - 0.97g/cm^3 [15].

El >LD-PE< (low density polyethylene) contiene una considerable cantidad de ramificaciones de la cadena principal del polímero. Estas numerosas ramificaciones inhiben la cristalización de la molécula y relativamente reduce la densidad (en comparación con el >HD-PE<). El >LD-PE< usualmente tiene una densidad de 0.90g/cm^3 - 0.94g/cm^3 [15].

Respecto a las propiedades mecánicas de ambos tipos de polietileno, el >LD-PE< tiene una mejor ductilidad, pero menor resistencia a la tracción. Por el contrario, el >HD-PE<, al tener un mayor grado de cristalinidad, su resistencia a la tracción aumenta. Respecto a las propiedades térmicas, tanto la temperatura de transición vítrea (T_g) como la temperatura de fusión (T_m) de ambos materiales varía (Tabla 1), con lo que mediante DSC es posible identificar el tipo de polietileno.

Tabla 1. T_g y T_m de materiales >PE<

Polímero	T_g (°C)	T_m (°C)
>LD-PE<	-85	105 a 120
>HD-PE<	-70	125 a 135

3.1.2 Caso 2. Identificación de mezclas de materiales amorfos

Mediante calorimetría diferencial de barrido es posible identificar mezclas de materiales con diferentes puntos de fusión. Por ejemplo, al realizar un análisis DSC de una mezcla de materiales termoplásticos como lo es el polipropileno más polietileno de alta densidad >PP+HDPE<, se encontrarán dos picos de fusión. El primer pico de fusión aparece a una temperatura de entre 125°C y 130°C , correspondiente a la fusión de la estructura cristalina del >HDPE<. A una temperatura de entre 160°C y 165°C se encuentra el segundo pico correspondiente a la fusión del material >PP< (Fig. 12).

Si la mezcla es enfriada (vuelve a cristalizar) y calentada nuevamente, se vuelven a observar los dos picos de fusión propios de cada material.

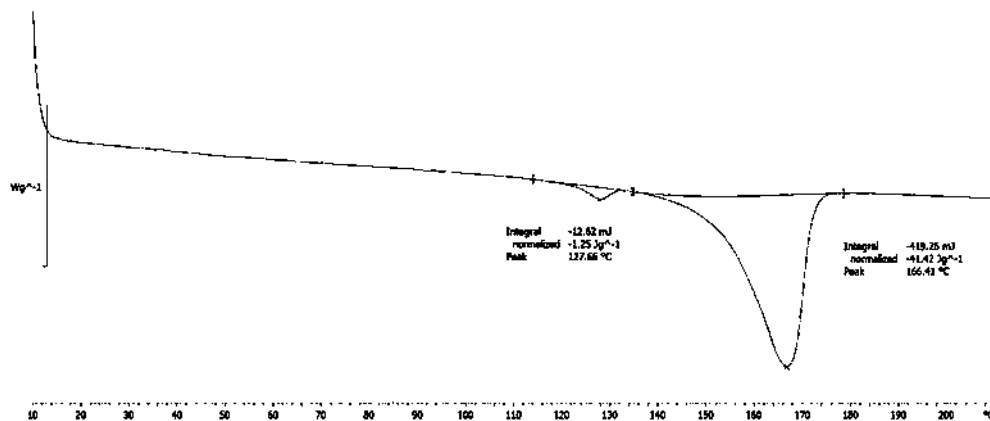


Fig. 12 – Curva DSC de mezcla de materiales >PP+HDPE<.

Cuando se tiene un polímero 100% amorfo, no se encuentra un punto de fusión. Por tanto, la presencia de un polímero amorfo se identifica mediante su transición vítrea. Si se tiene

una mezcla de polímeros amorfos, con diferentes temperaturas de transición vítrea, es posible identificar la presencia de ambos polímeros mediante la técnica DSC.

Un caso de estudio es verificar cuándo se trata de un material policarbonato >PC< puro o si se trata de una mezcla de materiales policarbonato más acrilonitrilo butadieno estireno >PC+ABS<. El material >PC< es más resistente térmicamente, mientras que una mezcla >PC+ABS< se recomienda para piezas pintadas, además de ser menos costoso. Es posible identificar la presencia tanto del >PC< como del >ABS< mediante su Tg a partir de una curva DSC, registrando temperaturas de transición en el rango de valores mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Tg de materiales >PC< y >ABS<

Polímero	Tg (°C)
>PC<	140 a 145
>ABS<	105 a 110

3.1.3 Caso 3. Identificación de fallas en el procesamiento

El historial térmico de una pieza plástica se puede revelar en un primer ciclo de calentamiento por la técnica DSC. Interpretando ciertas transiciones “inesperadas” en la curva, es posible identificar defectos resultantes del procesamiento de la pieza. Un pico exotérmico, a una temperatura previa a la de descomposición del material, muestra la cristalización del polímero (Fig. 13). Si el pico exotérmico aparece durante el programa de calentamiento indica que está ocurriendo una post-cristalización [16].

La post-cristalización es un cambio en la estructura física que conduce a un aumento en el grado de cristalización [17]. Esto indica que, durante el proceso de manufactura, el material fue enfriado rápidamente, dejando una fracción de estructura amorfa considerable, la cual se reorganiza a una estructura cristalina antes de volver a fundir.

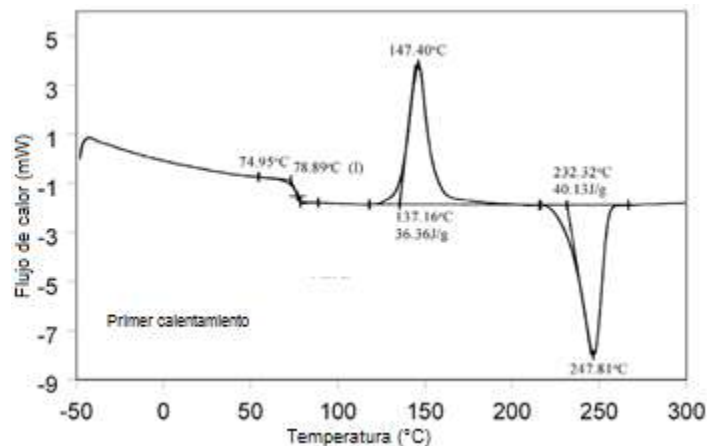


Fig. 13 – Curva DSC. Primer calentamiento de material >PET< (tras enfriamiento rápido).

Como la presencia (o ausencia) del pico exotérmico de post-cristalización depende del historial térmico del material, cuando éste se enfría lentamente, durante el ciclo de

enfriamiento del DSC cristaliza casi por completo. Por tanto, al volver a someter la misma muestra al proceso de calentamiento, ningún pico exotérmico es observable, ya que no hay post- cristalización (Fig. 14).

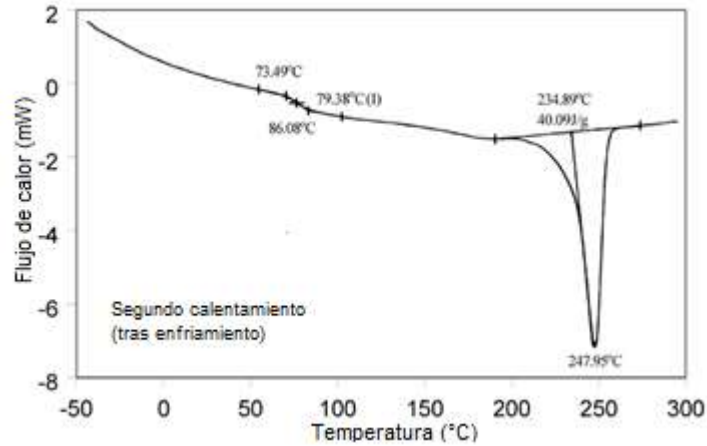


Fig. 14 – Curva DSC. Segundo calentamiento de material >PET< (tras enfriamiento lento).

El grado de cristalinidad en un polímero termoplástico tiene una fuerte influencia en las propiedades mecánicas de una pieza final. Un polímero que no presente post-cristalización tiende a tener gran rigidez y mayor resistencia a la tracción. Por tanto, comúnmente la obtención de la calidad requerida de un material termoplástico semi-cristalino requiere la inhibición o supresión máxima posible del proceso de post-cristalización.

Un caso de estudio es analizar un material poliftalamida >PPA< para verificar si durante el proceso de inyección el material alcanzó la cristalinidad que le otorgue propiedades óptimas.

3.1.4 Caso 4. Efectos del envejecimiento físico de materiales >PP< y >TPO<

Según la norma DIN50035, “el envejecimiento son todos los procesos químicos y físicos que afectan a un material con el paso del tiempo”.

Es importante distinguir el fenómeno del envejecimiento físico al del envejecimiento químico. En el segundo caso, los cambios en las propiedades del material están acompañados de cambios irreversibles en su estructura. Por el contrario, el envejecimiento físico implica solo cambios reversibles en las propiedades, sin modificación permanente de la estructura [19].

Por lo general, estos procesos tienen lugar de forma simultánea, sin embargo, en este caso se busca conocer los efectos del envejecimiento físico causado por la exposición del polímero a calor.

Para conocer cómo las altas temperaturas (a las que el material se encuentra expuesto en su función) afectan la vida útil de la pieza se realizan ensayos de envejecimiento acelerado, los cuales ayudan a conocer la potencial duración y/o comportamiento de una pieza o producto acabado [20].

Para lo anterior, se almacenaron las piezas de materiales >TPO-TD10<, >TPO-TD30<, >PP-GF20< y >PP-GF30< en hornos a una temperatura de 150°C ($T_{\text{almacenamiento}}$ entre la T_g y la T_m del material >PP<) y se realizó un monitoreo conforme al tiempo para cada material.

El envejecimiento físico en un polímero semi-cristalino provoca una modificación en la estructura física cristalina del material. A medida que un polímero se envejece físicamente, las cadenas laterales del polímero se continúan entrelazando, es decir, la cristalinidad del polímero aumenta, modificando sus propiedades mecánicas. En una curva DSC, la entalpía de fusión (integral bajo la curva del punto de fusión) es proporcional al grado de cristalinidad del material, por tanto, el ΔH_m del material de una pieza envejecida físicamente, será mayor al ΔH_m de la pieza recién procesada (cristalizada a su máximo en el proceso).

Como se mencionó, el envejecimiento físico es un cambio reversible, por tanto, si el material se calienta a una temperatura mayor a su temperatura de fusión (funde) y posteriormente se enfría lentamente, los efectos del envejecimiento desaparecerán. Esto quiere decir, que en la curva DSC, los efectos del envejecimiento físico son observados en el primer calentamiento (en el pico de fusión).

Mediante DSC, es posible realizar un monitoreo de tiempo de almacenamiento vs. entalpía de fusión (ΔH_m). Así mismo, en este caso, para los materiales TPO-TD10<, >TPO-TD30<, >PP-GF20< y >PP-GF30< se busca comparar la propiedad mecánica de impacto vs. el tiempo de almacenamiento. De tal forma, que se relacione la entalpía de fusión de los materiales almacenados con su comportamiento mecánico.

3.2 Metodología

3.2.1 Equipo DSC utilizado

Para realizar las evaluaciones de calorimetría diferencial de barrido, se cuenta con un equipo Mettler Toledo DSC 3 STARe System con 56 termopares para detectar los efectos térmicos más pequeños y grandes.

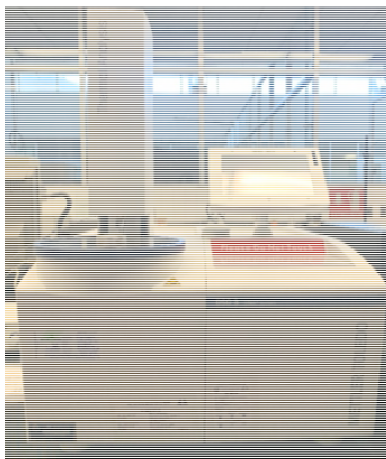


Fig. 15 – DSC 3 Mettler Toledo.



Fig. 16 – Horno DSC 3 Mettler Toledo.

El equipo cuenta con un robot de colocación de crisoles, el cual, tras ser programado puede procesar hasta 34 muestras, incluso si cada muestra requiere un método diferente y un crisol diferente. Además, el equipo cuenta con una entrada de gas que permite un flujo constante (generalmente 50ml/min) de nitrógeno para mantener una atmósfera inerte y acarrear cualquier volátil producido durante el experimento.

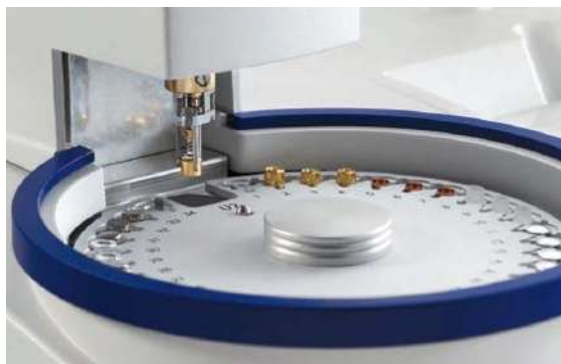


Fig. 17 – Robot de muestreo DSC 3 Mettler Toledo.

El software STARe System proporciona herramientas de evaluación específicas del DSC y permite obtener los valores característicos buscados inmediatamente, como lo son: transición vítrea, entalpía, cristalinidad, etc.

3.2.2 Crisoles

Existe una gran variedad de tipos de crisol, hechos de diferentes materiales y volúmenes (desde 20 μ L a 900 μ L). Entre los materiales de crisol que se pueden encontrar están los de cobre, de acero inoxidable, de platino, de acero chapado en oro, de aluminio, etc. Para las pruebas en polímeros se recomienda utilizar crisoles de aluminio, los cuales pueden ser utilizados hasta una temperatura de 600°C. El crisol estándar de aluminio es de 40 μ l.

Una vez que la muestra es colocada en el crisol de aluminio, la tapa debe de ser perforada para evitar la acumulación de presión que pueda llevar a que las cápsulas exploten dentro del horno y dañen el sensor (Fig. 18). Los crisoles de aluminio no pueden ser reutilizados. En el lado del sensor se coloca un crisol de aluminio (con tapa) vacío en la zona de crisol de referencia.



Fig. 18 – Crisol de aluminio con tapa perforada.

3.2.3 Preparación de la muestra – Pesaje

El pesaje de la muestra se efectúa en una micro balanza Mettler Toledo XP2U. Para muestras de materiales poliméricos se recomienda pesar de 5mg a 15mg. Se debe tener en cuenta que para realizar una comparación entre curvas DSC de dos muestras diferentes, el peso de ambas muestras debe ser muy similar, ya que las entalpías resultantes de las curvas DSC se obtienen en J/g.



Fig. 19 – Micro balanza Mettler Toledo XP2U.

La muestra debe de ser lo más plana posible y encontrarse en contacto con la base del crisol. Tras acomodar la muestra en la base del crisol de aluminio, se le coloca una tapa perforada y se prensa a la base. Este crisol se posiciona en el carrusel del robot de muestreo del DSC3.

3.2.4 Programas utilizados

Una vez que la muestra se encuentra en el carrusel, en el programa STARe System se selecciona el método de calentamiento y enfriamiento que se utilizará. Se coloca el nombre de la muestra, el peso y el lugar del carrusel del cual el robot tomará la muestra para iniciar la prueba.

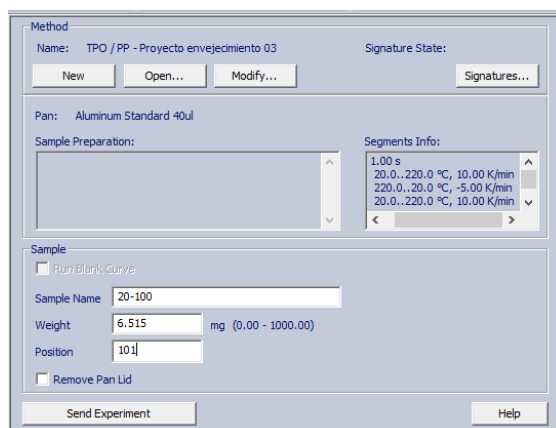


Fig. 20 – Pantalla para prueba en STARe System.

Los métodos utilizados son específicos para cada muestra. Al programar un método se debe considerar el tipo de material que se tiene, para así seleccionar el rango de temperatura del calentamiento y enfriamiento.

En los métodos utilizados en todos los casos aquí expuestos, se programa un primer calentamiento a $+10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, posteriormente se realiza un enfriamiento a $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $-15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ o $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, dependiendo si se desea cristalizar más o menos el material, y, por último, un segundo calentamiento también a $+10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Los métodos programados para cada caso, son:

Método para caso (1):

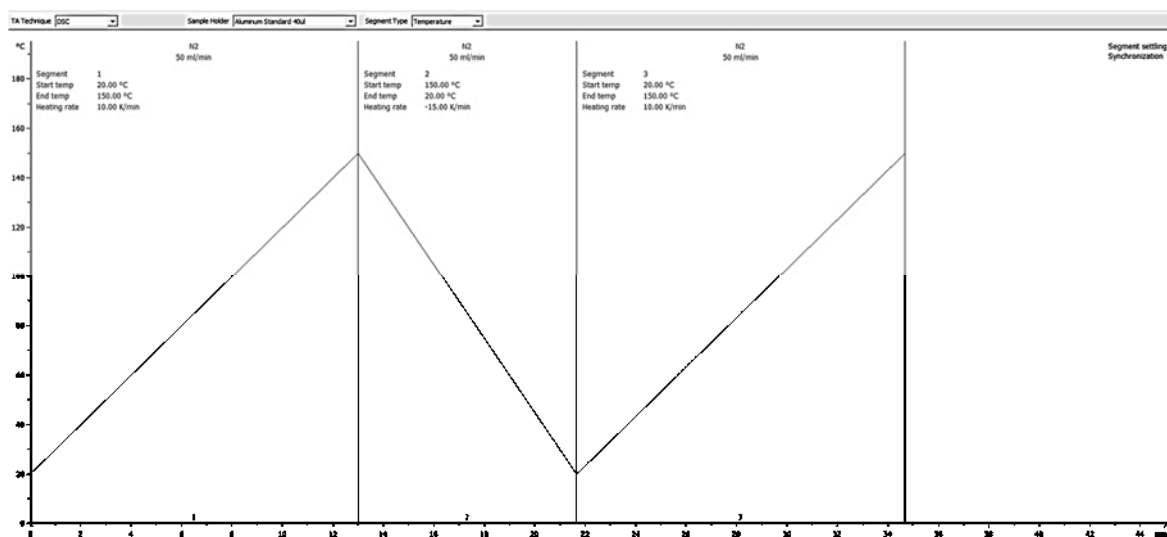


Fig. 21 – Programación de método en STARE System, material >PE<.

Método para caso (2):

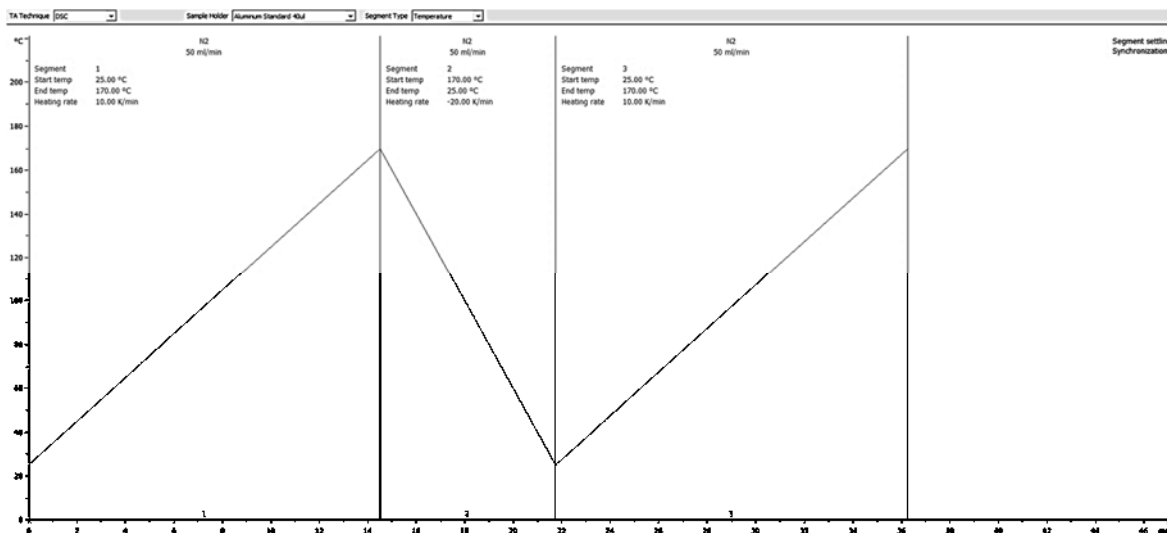


Fig. 22 – Programación de método en STARE System, material >PC<.

Método para **caso (3)**:

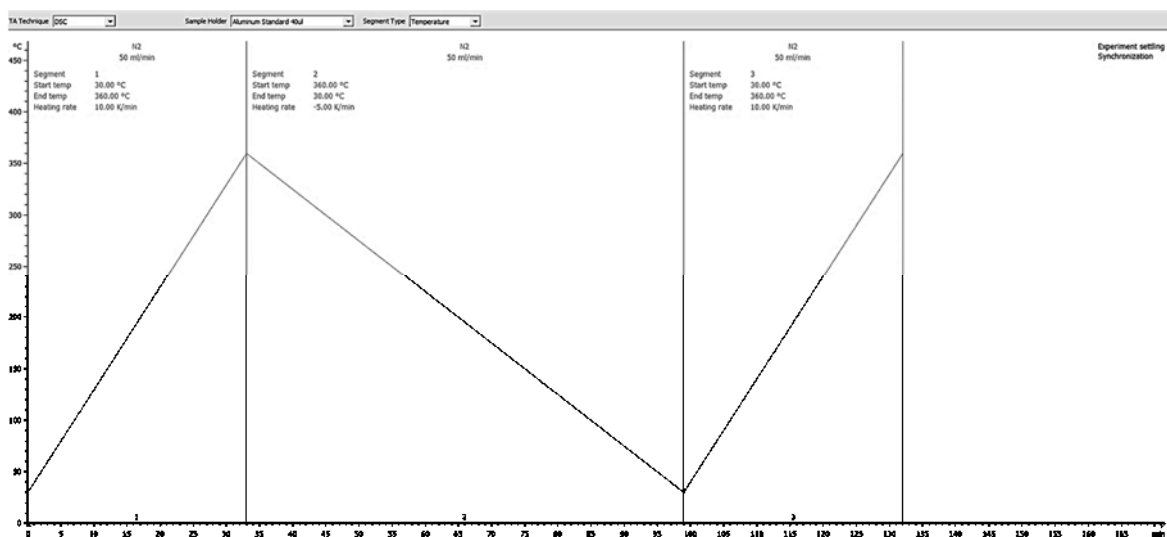


Fig. 23 – Programación de método en STAR System, material >PPA<.

Método para **caso (4)**:

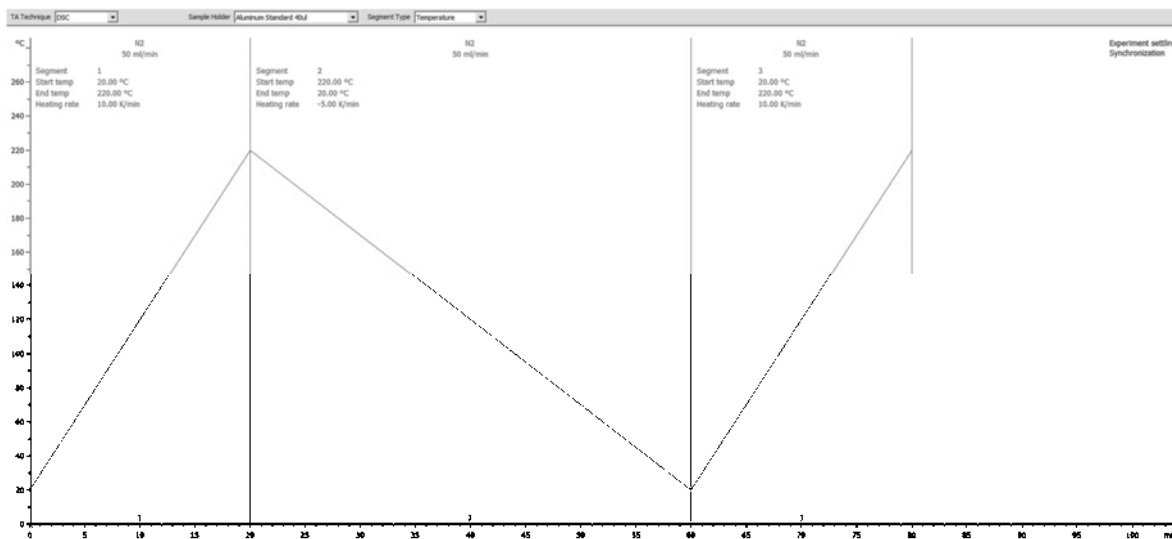


Fig. 24 – Programación de método en STAR System, materiales >PP< y >TPO<.

En todos los métodos utilizados se utiliza un flujo de N₂ de 50 ml/min.

3.3 Pruebas realizadas (plan de pruebas)

3.3.1 Pruebas realizadas para el caso (1)

En el caso 1, se tomó una muestra de un material >PE< y se pesaron 11.1730 mg. La muestra se corrió bajo el programa mostrado en la Fig. 21.

3.3.2 Pruebas realizadas para el caso (2)

En el caso 2, se evaluaron dos muestras:

Muestra 1. Material >PC< sospechoso. Temperatura Vicat <140°C (no es propio de un material >PC< puro).

Muestra 2. Material >PC< con temperatura Vicat >140°C.

Donde Vicat es la temperatura de reblandecimiento del polímero, su significado y técnica de determinación se describe en el Apéndice C.

De la muestra 1 se pesaron 11.8480 mg y de la muestra 2 se pesaron 11.5430 mg. Ambas muestras se corrieron con el programa mostrado en la Fig. 22.

3.3.3 Pruebas realizadas para el caso (3)

En el caso 3, se evalúan dos muestras:

Muestra 1. Material >PPA< de pieza al estado de entrega (tras proceso de inyección).

Muestra 2. Material >PPA< de pieza tras tratamiento térmico (almacenamiento 0.5h/150°C).

De la muestra 1 se pesaron 13.4043mg y de la muestra 2 se pesaron 13.4466mg. Ambas muestras se corrieron con el ciclo programado de la Fig. 23.

3.3.4 Pruebas realizadas para el caso (4)

Se realizaron evaluaciones a cuatro materiales: >TPO-TD10<, >TPO-TD30<, >PP-GF20< y >PP-GF30<. Los cuatro materiales se almacenaron en hornos a una $T_{\text{almacenamiento}}$ de 150°C y se realizaron muestreos a los tiempos mostradas en las Tablas 3 y 4.

Se realizaron los mismos almacenamientos a probetas de los cuatro materiales para realizar la prueba de impacto. La prueba de impacto se realizó sobre probetas de (50x10x3)mm, impacto sobre el lado angosto (“edge”), con una separación de 40mm entre soportes y un péndulo de 4J.

Tabla 3. Tiempos de almacenamiento realizados a materiales >TPO-TD10< y >TPO-TD30<.

>TPO-TD10<	>TPO-TD30<
0 h	0 h
50 h	50 h
100 h	100 h
150 h	150 h
200 h	200 h
350 h	350 h
500 h	500 h
840 h	840 h

Tabla 4. Tiempos de almacenamiento realizados en materiales >PP-GF20< y >PP-GF30<.

>PP-GF20<	>PP-GF30<
0 h	0 h
100 h	100 h
200 h	200 h
350 h	350 h
500 h	500 h
600 h	600 h
700 h	700 h
800 h	800 h
900 h	900 h
1070 h	1070 h
1300 h	1300 h

Todas las corridas DSC de los cuatro materiales y a los diferentes tiempos de almacenamiento se realizaron con el programa de la Fig. 24.

4. Resultados

4.1 Caso (1)

La curva DSC resultante del análisis del material >PE< se muestra en Fig. 25. En el primer calentamiento (curva negra) se observa un único pico de fusión a una temperatura de 109.89°C. Al integrar el área del pico, se calculó una entalpia de fusión (ΔH_m) de 61.29J/g. Durante el enfriamiento (curva roja) se observa el pico correspondiente a la cristalización a 93.10°C con una ΔH_c de 63.40J/g. Durante el segundo ciclo de calentamiento (curva azul) el pico de fusión se encontró a 107.96°C con ΔH_m de 62.83J/g.

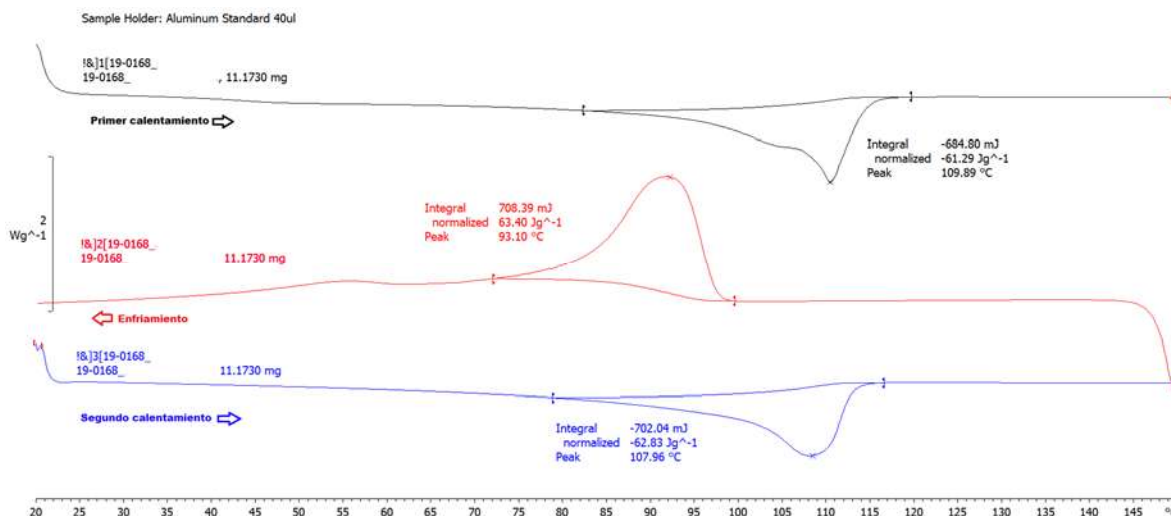


Fig. 25 – Curva DSC resultante de caso (1).

Con base a los resultados DSC obtenidos se concluye que el material analizado es un polietileno de baja densidad >LD-PE<. Las temperaturas de fusión son similares en el primer calentamiento y en el segundo calentamiento y corresponden a las de un >LD-PE<.

El material no se encuentra contaminado, ya que la única transición térmica observada, tanto en el primer como en el segundo calentamiento, corresponde al pico de fusión propio del material >LD-PE<. Conociendo el tipo de >PE< que se tiene, es posible predecir el desempeño mecánico que tendrá en la pieza.

4.2 Caso (2)

La curva DSC resultante del análisis de la muestra 1 (>PC< sospechoso, temperatura Vicat <140°C) se muestra en la Fig. 26.

En el primer calentamiento (curva negra) se observan dos transiciones vítreas. La primera a una temperatura de 108.06°C con un ΔC_p de 0.0778J/g°C y la segunda a una temperatura de 140.34°C con un ΔC_p de 0.194J/g°C. En el segundo calentamiento (curva azul), nuevamente se observan dos transiciones vítreas. La primera a una temperatura de 108.34°C con un ΔC_p de 0.0798J/g°C y la segunda a una temperatura de 139.43°C con un ΔC_p de 0.189J/g°C.

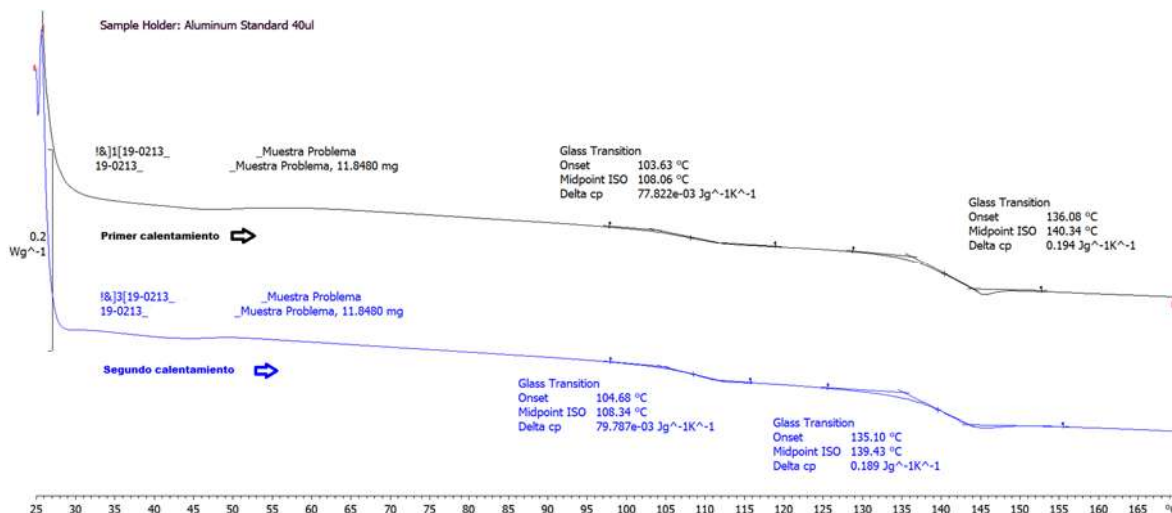


Fig. 26 – Curva DSC resultante de la muestra 1 del **caso (2)**.

El análisis de la curva DSC indica que la muestra es una mezcla de materiales amorfos, ya que se observan dos transiciones vítreas. Mediante la primera transición vítrea (108.06°C en el primer calentamiento, y 108.34°C en el segundo calentamiento) se concluye la presencia de un material >ABS<. El resultado del segundo evento de transición vítrea (140.34°C en el primer calentamiento, y 139.43°C en el segundo calentamiento) corresponde a la presencia de un material >PC<.

De lo anterior, se concluye que, la presencia del material >ABS< provoca que la temperatura de reblandecimiento Vicat del material sea <140°C.

En el caso de la curva DSC para el análisis de la muestra 2 (>PC< con temperatura Vicat >140°C) que se muestra en la Fig. 27, en el primer calentamiento (curva negra) hay un evento de transición vítrea a temperatura de 145.87°C, con ΔC_p de 0.271J/g°C. De igual manera, en el segundo calentamiento (curva azul) se revela la transición vítrea a 144.37°C con un ΔC_p de 0.266J/g°C.

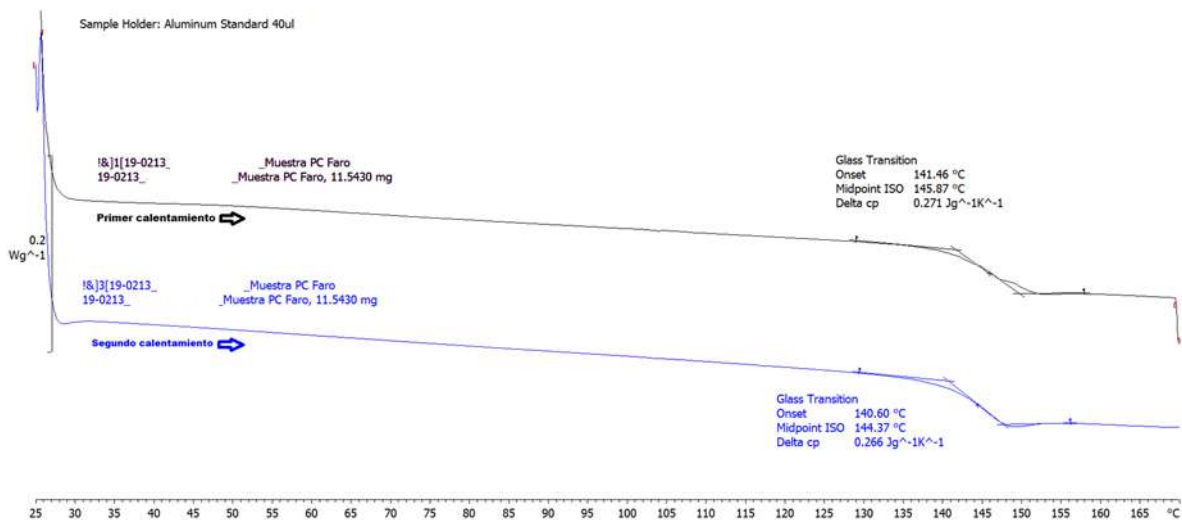


Fig. 27 – Curva DSC resultante de la muestra 2 del **caso (2)**.

Se concluye que se trata de una muestra pura material amorfo, ya que se observa una sola transición vítrea en los dos calentamientos. La temperatura de transición vítrea observada (145.87°C en el primer calentamiento y 144.37°C en el segundo calentamiento) corresponde a la de un material >PC<. El material no se encuentra contaminado. La resistencia térmica de este material, es mayor a la de un material >PC+ABS<, por lo cual, su temperatura Vicat es >140°C.

4.3 Caso (3)

La curva DSC resultante del análisis de la muestra 1 (material >PPA< de pieza al estado de entrega) se observa en Fig. 28. En el primer calentamiento (curva negra) se observa un pico exotérmico a una temperatura de 104.23°C con un ΔH_c de 2.22J/g. Posteriormente, se observa una transición vítrea a 122.67°C, y a 315.02°C se observa el pico de fusión con un ΔH_m de 25.17J/g.

En el enfriamiento (curva roja) se observa el pico de cristalización a 289.33°C con un ΔH_c de 23.48J/g. Durante el segundo calentamiento (curva azul) se observa la transición vítrea a 122.99°C y el pico de fusión a 313.87°C con un ΔH_m de 24.08J/g.

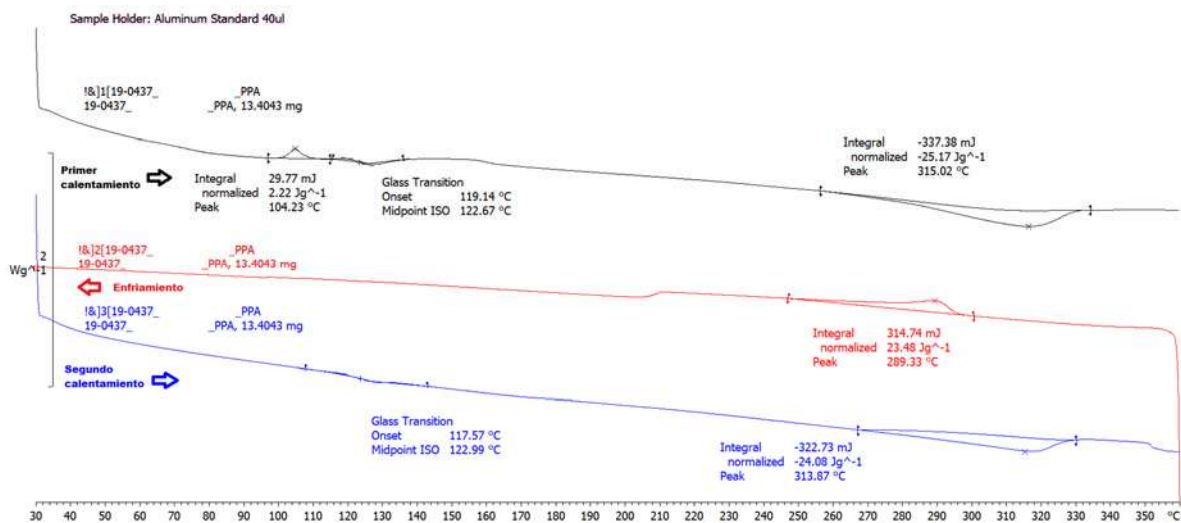


Fig. 28 – Curva DSC resultante de la muestra 1 del caso (3).

Las transiciones vítreas a 122.67°C en el primer calentamiento y de 122.99°C en el segundo calentamiento de la curva DSC de la Fig. 28 son propias del material >PPA<, así como los picos de fusión a 315.02°C en el primer calentamiento y 313.87°C en el segundo calentamiento. No se encuentran transiciones que indiquen la presencia de otro material en la muestra.

El pico observado a 104.23°C en el primer calentamiento es un pico de post-cristalización. Este pico no aparece en el segundo calentamiento (tras un enfriamiento lento). La post-cristalización es atribuible al proceso de inyección, el cual deja una fracción de estructura amorfa considerable y tiene un efecto sobre las propiedades mecánicas del material.

La curva DSC resultante del análisis de la muestra 2 (material >PPA< de pieza tras almacenamiento 0.5h/150°C) se presenta en la Fig. 29.

En el primer calentamiento (curva negra) se observa un pico de fusión a una temperatura de 312.68°C con un ΔH_m de 26.24J/g. En el enfriamiento (curva roja) se observa el pico de cristalización a 288.93°C con un ΔH_c de 20.67J/g. Durante el segundo calentamiento (curva azul) se observa el pico de fusión a 313.00°C con un ΔH_m de 21.76J/g.

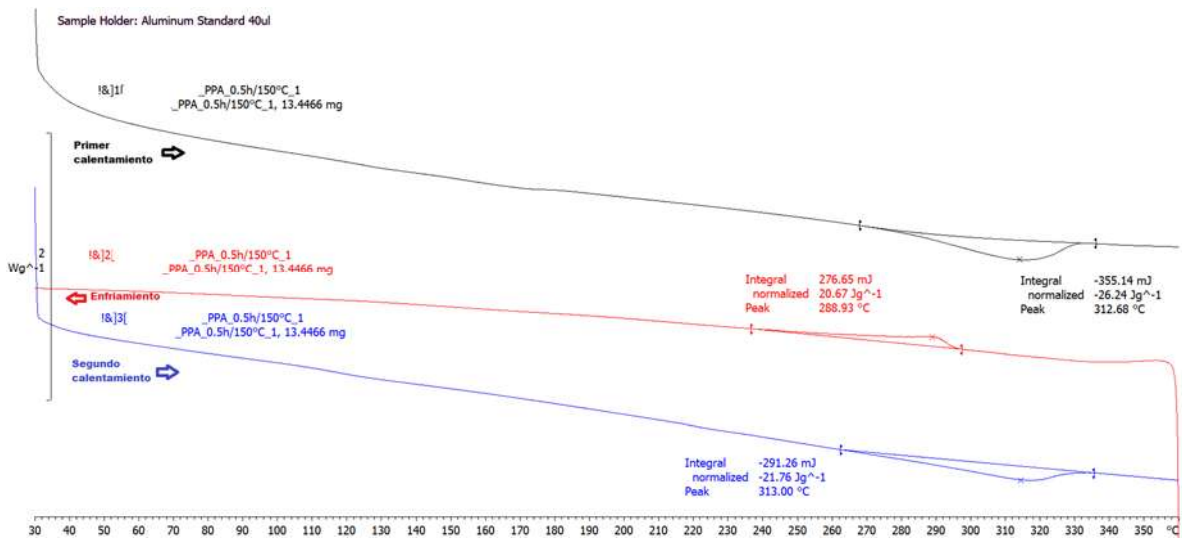


Fig. 29 – Curva DSC resultante de la muestra 2 del **caso (3)**.

Los picos de fusión observados en la curva DSC de la Fig. 29, a 312.68°C en el primer calentamiento y a 313.00°C en el segundo calentamiento son propios del material >PPA<. Al igual que en la muestra 1, no se encuentran transiciones que indiquen la presencia de otro material en la muestra.

A diferencia de la curva DSC obtenida de la muestra 1 (Fig. 28), en la curva DSC de la muestra 2 (Fig. 29), la transición vítrea del material >PPA< no es evidente, debido a que la fracción amorfa del material disminuyó tras el almacenamiento por 0.5h a 150°C.

En el tiempo de 0.5h de exposición de la pieza plástica a una temperatura de 150°C, el material “terminó” de cristalizar, por lo que en la curva DSC de la muestra 2 no se observa ningún pico de post-cristalización.

4.4 Caso (4)

Las curvas DSC resultantes del análisis a los 4 materiales (>TPO-TD10<, >TPO-TD30<, >PP-GF20< y >PP-GF30<) a los diferentes tiempos de almacenamiento se muestran en el Apéndice A.

En la Tabla 5 se muestran los resultados de las curvas DSC (1er calentamiento) del material >TPO-TD10< y los resultados de la prueba de impacto en las probetas a los diferentes tiempos de almacenamiento (a 150°C). Estos resultados se muestran gráficamente en la Fig. 30.

Tabla 5. Resultados de material >TPO-TD10<.

Tiempo (h)	DSC – 1 ^{er} calentamiento		Impacto	
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	(kJ/m ²)	σ
0	165.78	40.35	105.4	6.1
50	164.51	48.96	55.5	4.5
100	166.78	49.49	49.1	3.8
150	164.77	49.91	45.4	4.3
200	164.77	50.66	40.9	4.1
350	164.84	51.27	37.0	2.4
500	167	53.65	28.0	4.6
840	169.39	57.56	7.4	5.2

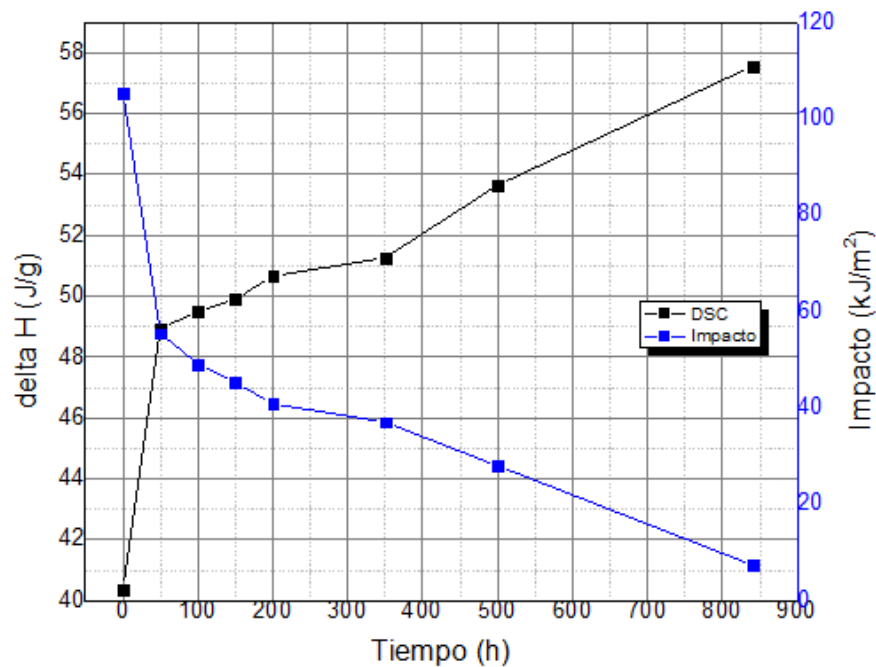


Fig. 30 – Resultados de entalpía de fusión ΔH_m e impacto vs. tiempo de almacenamiento para el material >TPO-TD10<.

De igual manera, en las tablas 6, 7 y 8 se muestran los resultados de las curvas DSC (1^{er} calentamiento) de los materiales >TPO-TD30<, >PP-GF20< y >PP-GF30<, respectivamente, tras los almacenamientos. Los resultados se muestran gráficamente en las Fig. 31, 32 y 33.

Tabla 6. Resultados de material >TPO-TD30<.

Tiempo (h)	DSC – 1 ^{er} calentamiento		Impacto	
	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	(kJ/m ²)	σ
0	166.87	44.35	93.7	5.3
50	166.69	49.88	59.1	3.8
100	165.54	50.63	54.2	4.2
150	166.56	52.93	50.5	3.1
200	167.12	54.16	47.1	3.6
350	166.91	56.13	44.7	2.8
500	167.02	59.38	22.1	3.5
840	167.03	62.03	6.4	2.9

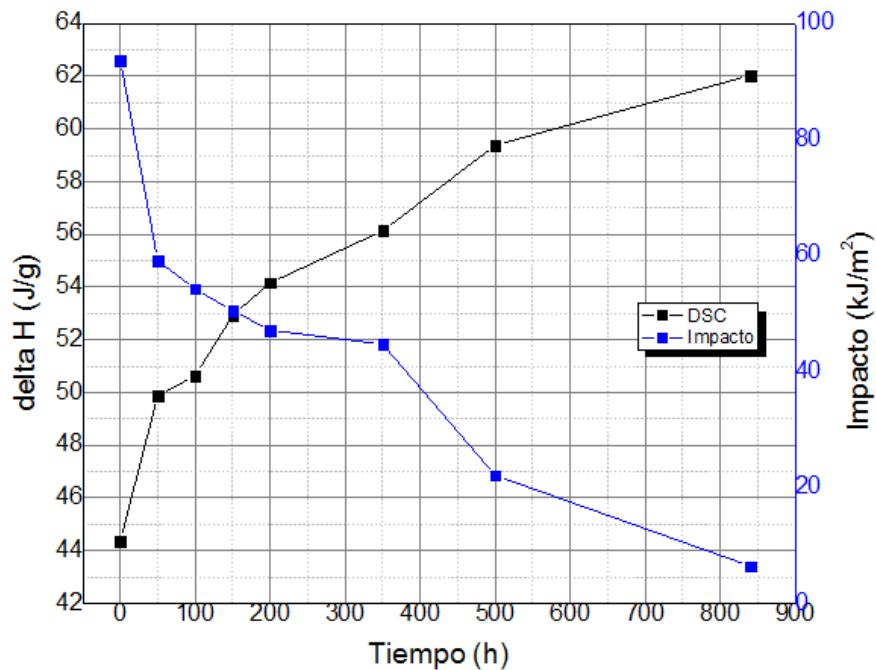


Fig. 31 – Resultados de entalpía de fusión ΔH_m e impacto vs. tiempo de almacenamiento para el material >TPO-TD30<.

Tabla 7. Resultados de material >PP-GF20<.

Tiempo (h)	DSC – 1 ^{er} calentamiento		Impacto	
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	(kJ/m ²)	σ
0	166.78	71.12	23.7	1.3
100	167.33	86.97	22.4	1.4
200	166.58	87.45	22.1	1.3
350	168.96	88.32	22.0	0.9
500	167.56	89.39	21.9	1.7
600	168.38	90.33	19.6	1.1
700	170.54	91.70	19.4	1.0
800	169.96	92.23	17.8	2.1
900	168.48	93.73	16.9	1.5
1070	169.17	96.89	12.3	2.0
1300	168.91	100.21	8.8	1.5

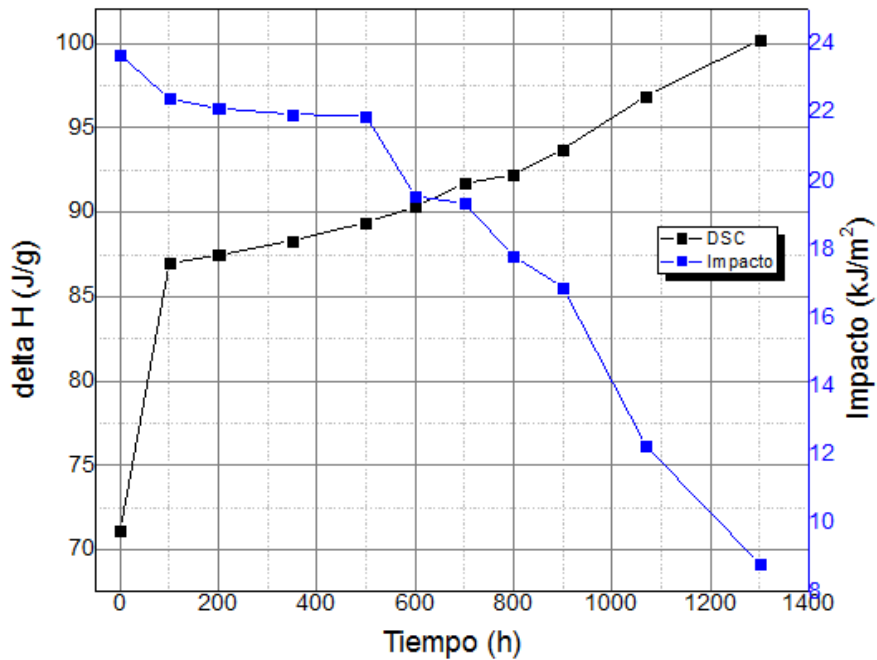


Fig. 32 – Resultados de entalpía de fusión ΔH_m e impacto vs. tiempo de almacenamiento para el material >PP-GF20<.

Tabla. 8 – Resultados de material >PP-GF30<.

Tiempo (h)	DSC – 1 ^{er} calentamiento		Impacto	
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	(kJ/m ²)	Σ
0	164.7	59.22	21.5	1.6
100	165.34	72.16	17.5	1.1
200	166.75	72.83	16.3	1.2
350	166.4	73.18	14.4	0.8
500	167.06	75.08	13.4	0.7
600	166.91	75.55	13.2	1.0
700	167.23	76.08	12.1	1.1
800	167.37	76.6	11.5	0.7
900	166.34	77.72	11.1	0.9
1070	167.03	78.42	10.1	0.9
1300	167.46	82.27	7.2	1.3

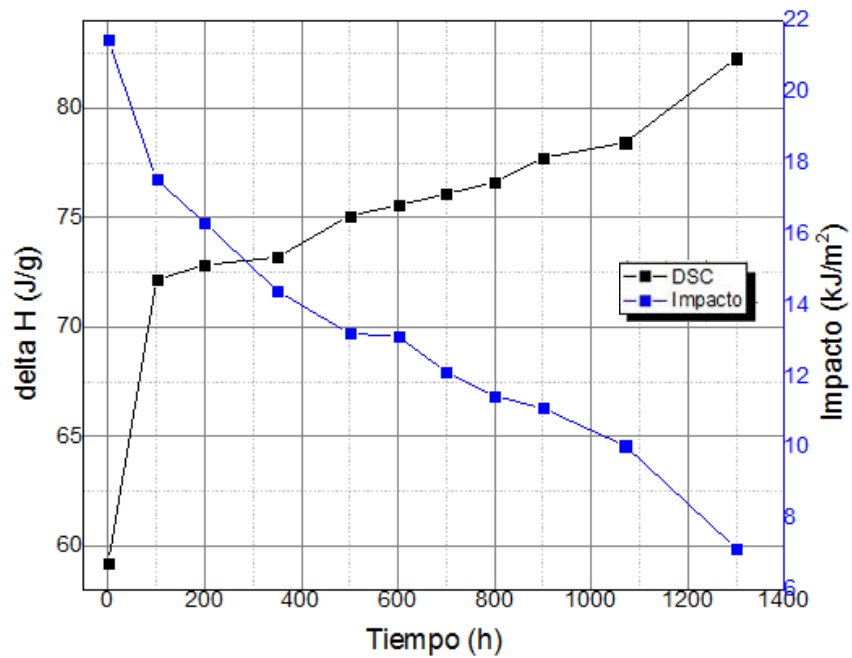


Fig. 33 – Resultados de ΔH_m e impacto vs. tiempo de almacenamiento para el material >PP-GF30<.

Los cuatro materiales mantienen un comportamiento similar. Conforme aumenta el tiempo de almacenamiento, la entalpía de fusión aumenta mientras la propiedad mecánica de impacto disminuye. La entalpía de fusión de los materiales >PP-GF< es mayor que la entalpía de fusión de los materiales >TPO-TD<, lo cual indica que el grado de cristalinidad de los materiales >PP-GF< es mayor.

La resistencia al impacto de los materiales >TPO-TD< (de 105.40kJ/m² para el material >TPO-TD10< y de 93.70kJ/m² para el material >TPO-TD30<) es mayor a la de los materiales >PP-GF< (de 23.69kJ/m² para el material >TPO-GF20< y de 21.45kJ/m² para el material >PP-GF30<), mientras que la variación en la temperatura de fusión de los cuatro materiales es relativamente pequeña (de máximo 4°C) a las diferentes horas de almacenamiento.

Los dos materiales >TPO-TD< evaluados muestran un comportamiento similar. La disminución de su resistencia al impacto es abrupta en las primeras 100h. Para el material >TPO-TD10<, la disminución a las 100h es de 53.4%, lo que se traduce en un aumento de la entalpía de fusión de 9.59J/g en la curva DSC. Para el material >TPO-TD30< la disminución de la resistencia al impacto en las primeras 100h es de 42.2%, con un aumento de la entalpía de fusión en la curva DSC de 6.28J/g.

A las 500h de almacenamiento el material >TPO-TD10< presenta una disminución de la resistencia al impacto de 73.4% con un aumento en la entalpía de fusión de 13.3J/g. Mientras que, para el material >TPO-TD30<, a las 500h la disminución de la resistencia al impacto es de 71.02% y el aumento en la entalpía de fusión es de 15.03J/g.

A las 800h de almacenamiento, los materiales >TPO< muestran una evidente fragilización. Estos resultados podrán aplicar en la predicción de futuros análisis. Al observar un aumento en la entalpía de fusión del material >TPO< de más de 15J/g, se sabe que las propiedades mecánicas del material son significativamente reducidas.

En los materiales >PP-GF< la disminución de la resistencia al impacto es gradual con el tiempo de almacenamiento. A las 100h de almacenamiento, el material >PP-GF20< presenta una disminución del 5.4% con un aumento de 15.85J/g de la entalpía de fusión, mientras que el material >PP-GF30< disminuye el 18.3% en resistencia al impacto y aumenta 12.94J/g.

Tras 1070h de almacenamiento, el material >PP-GF20< disminuye su resistencia al impacto un 48.3% con un aumento de 25.8J/g. La resistencia al impacto del material >PP-GF30< disminuye en 53.1% con aumento de entalpía de 19.2J/g.

Por tanto, para piezas que se encuentran expuestas a alta temperatura, se recomienda un material >PP< con fibra, ya que, en comparación con el material >TPO<, el envejecimiento es más lento. Con este análisis se sabe que, tras un aumento de la entalpía de fusión de 29J/g en materiales >PP-GF20< y de 23J/g en materiales >PP-GF30< las propiedades mecánicas del material se encuentran significativamente reducidas.

5. Conclusiones

La técnica DSC es una herramienta que proporciona información esencial de los materiales poliméricos mediante el análisis de sus transiciones térmicas. Algunas grandes ventajas de esta técnica son el grado de sensibilidad y la alta velocidad de análisis, además de que tiene un bajo coste de utilización y es posible analizar una muestra pequeña.

Una de las principales aplicaciones del DSC, como se muestra en el caso (1), es la identificación de materiales utilizando la técnica DSC en conjunto con el FTIR (espectroscopia de infrarrojo). En este caso, el FTIR reveló el espectro propio del >PE<, y mediante su punto de fusión (obtenido por DSC), fue posible identificar si el material corresponde a un >HD-PE< o a un >LD-PE<. Esta identificación es útil, también, en materiales de poliamida. Mediante FTIR se obtuvo un espectro similar para la >PA6< y la >PA66<. Sin embargo, las temperaturas de fusión propias de cada material poliamida varían, por tanto, mediante el DSC fue posible identificar el tipo de poliamida.

Se ilustró también como mediante DSC es posible identificar mezclas de materiales. En el caso (2), se identificó una mezcla de materiales amorfos >PC+ABS< a través de sus temperaturas de transición vítrea, en donde los resultados indican que la presencia de material >ABS< en la muestra provoca que la temperatura Vicat sea menor a la de un material >PC< puro. Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) fue posible identificar mezclas de materiales con diferentes puntos de fusión o, en caso de ser materiales amorfos, diferentes temperaturas de transición vítrea. Para identificar mezclas de materiales mediante DSC, es importante realizar dos calentamientos a la muestra. Los picos de fusión y las transiciones vítreas (correspondientes a los materiales presentes en la muestra) aparecen en los dos calentamientos.

La técnica DSC también permite información valiosa acerca del procesamiento del material. En el caso (3), la curva DSC del material >PPA< mostró un pico exotérmico durante el primer calentamiento, el cual se identificó como un pico de post-cristalización. Este pico indica que el material contaba una fracción amorfa significativa al inicio del experimento, la cual terminó de cristalizar durante el calentamiento en el horno del DSC. Por tanto, el proceso debe mejorarse para reducir la fracción amorfa del material. Una transición térmica que depende del historial térmico de la muestra (proceso), no apareció en el segundo calentamiento (después de un enfriamiento lento), como fue el caso de la post-cristalización.

Mediante el uso de DSC es posible monitorear los efectos del envejecimiento en un material. En el caso (4) se presentó el comportamiento de materiales >TPO-TD< y >PP-GF< tras un envejecimiento acelerado (almacenamiento en calor). Los materiales probados revelaron un comportamiento similar; mientras más tiempo de almacenamiento, mayor fue la entalpía de fusión (ΔH_m) y menor su resistencia al impacto. En los materiales >TPO-TD<, tras las primeras horas se observó una significativa disminución de la resistencia al impacto, así como el mayor aumento de ΔH_m . En los materiales >PP-GF< la disminución de la resistencia al impacto fue paulatina, y en las primeras horas también fue evidente el mayor aumento en la entalpía de fusión. Con estos análisis es posible relacionar la resistencia al impacto (o cualquier propiedad mecánica) con la entalpía de fusión de un material tras cierto tiempo de uso, lo cual, para el laboratorio TM-NAR puede ser aplicable en casos de análisis de falla de materiales >TPO-TD< y >PP-GF<.

Simbología

Φ Velocidad de flujo de calor / Tasa de flujo de calor.

K Factor de calibración

T Temperatura

T_m Temperatura de fusión

T_c Temperatura de cristalización

ΔH_m Entalpía de fusión

ΔH_c Entalpía de cristalización

ΔC_p Cambio en el calor específico

Apéndice A

Curvas DSC resultantes de materiales >TPO-TD10<, >TPO-TD30<, >PP-GF20< y >PP-GF30< tras envejecimiento a 150°C - Caso (4)

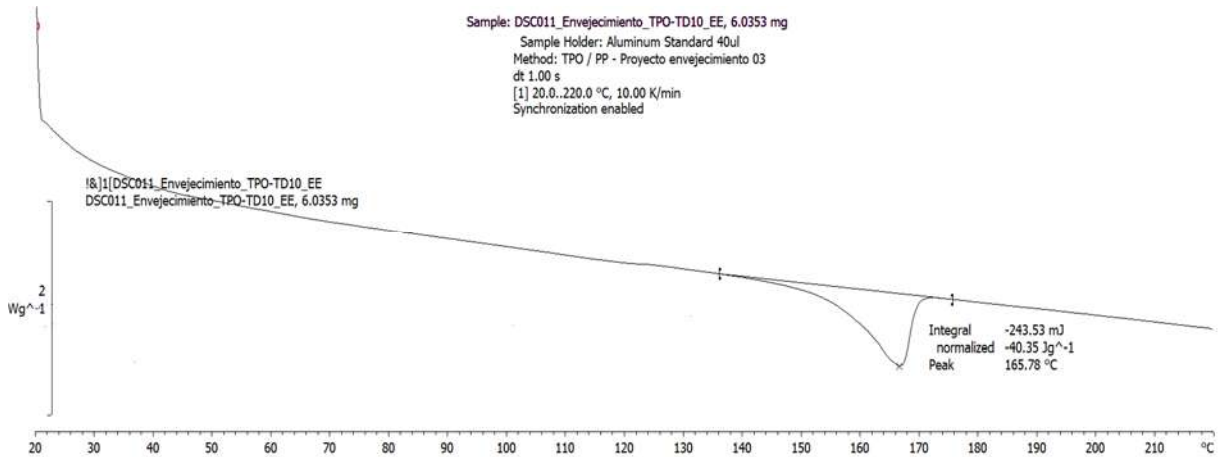


Fig. A.1 – Material >TPO-TD10<, 0 h de almacenamiento.

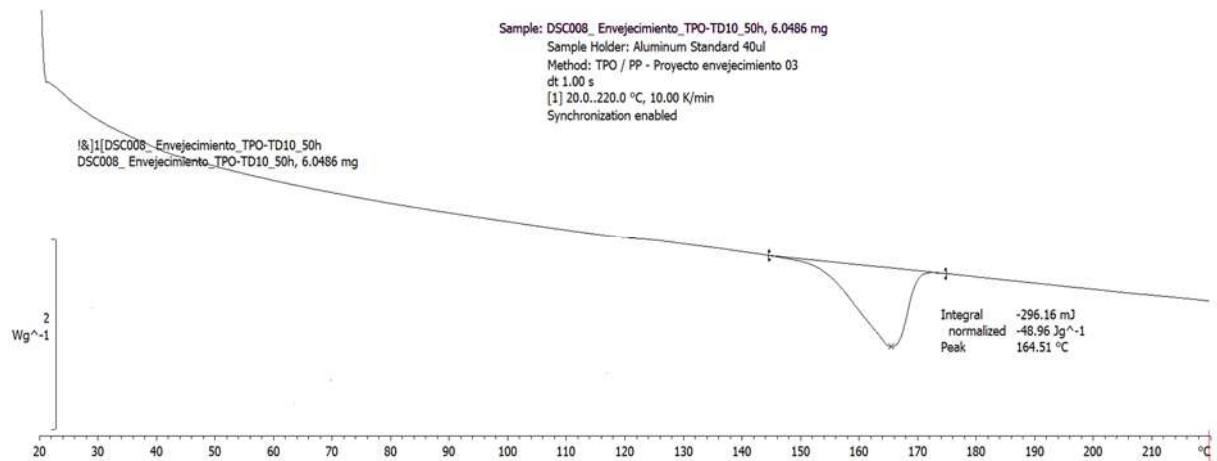


Fig. A.2 – Material >TPO-TD10<, 50 h de almacenamiento.

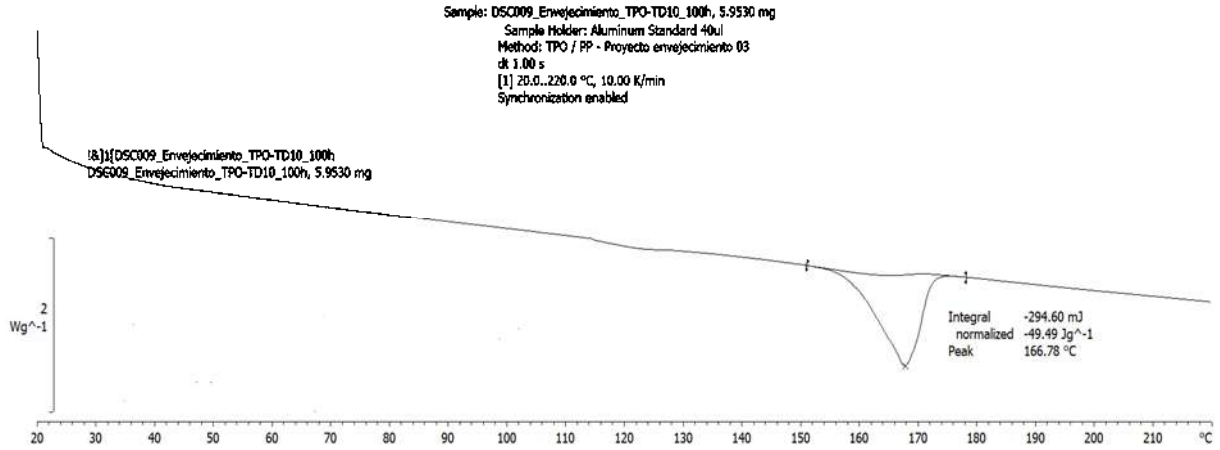


Fig. A.3 – Material >TPO-TD10<, 100 h de almacenamiento.

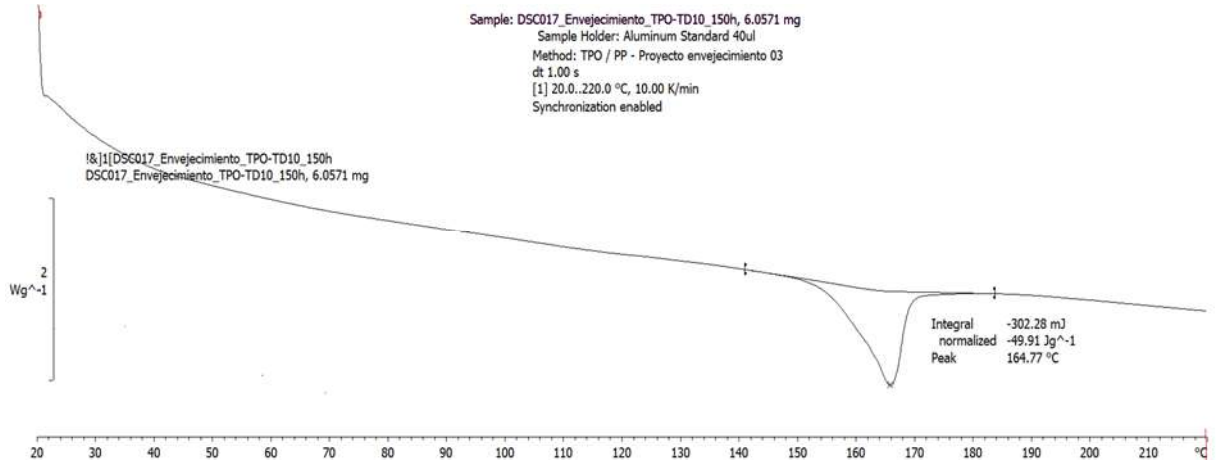


Fig. A.4 – Material >TPO-TD10<, 150 h de almacenamiento.

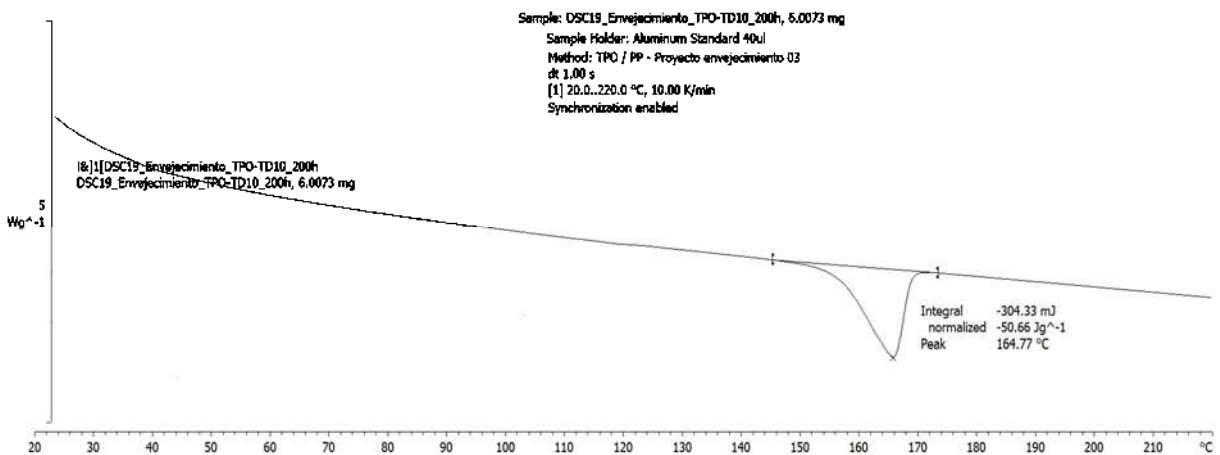


Fig. A.5 – Material >TPO-TD10<, 200 h de almacenamiento.

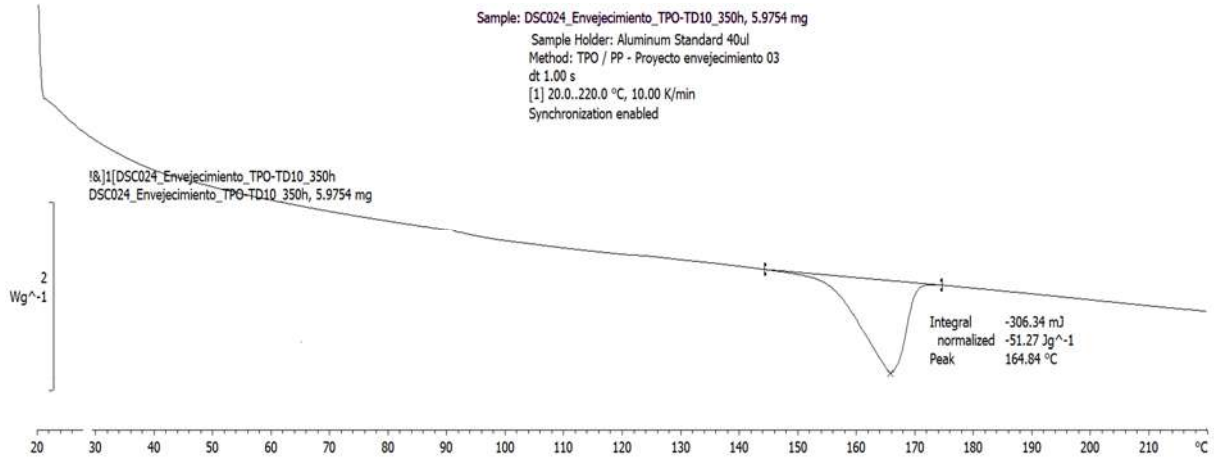


Fig. A.6 – Material >TPO-TD10<, 350 h de almacenamiento.

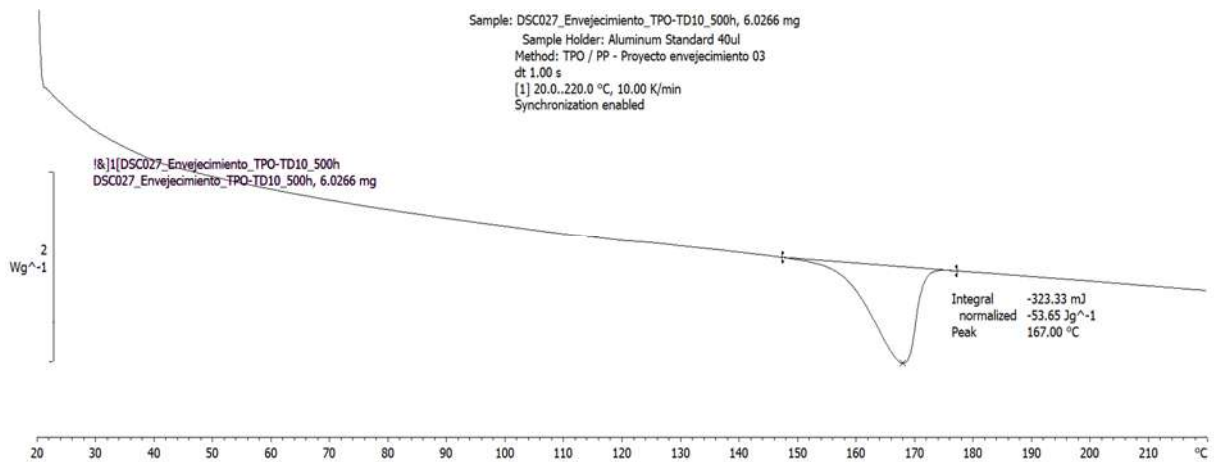


Fig. A.7 – Material >TPO-TD10<, 500 h de almacenamiento.

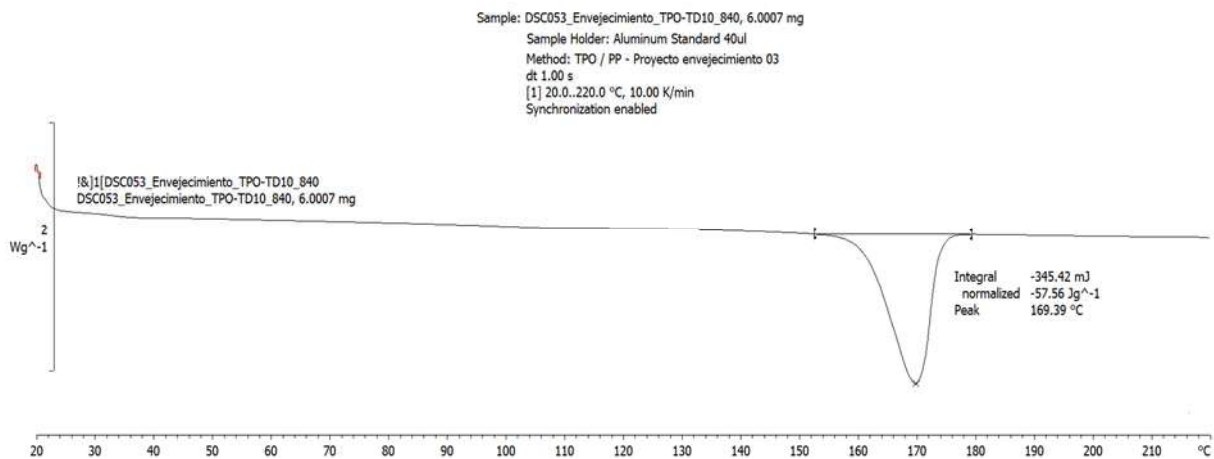


Fig. A.8 – Material >TPO-TD10<, 840 h de almacenamiento.

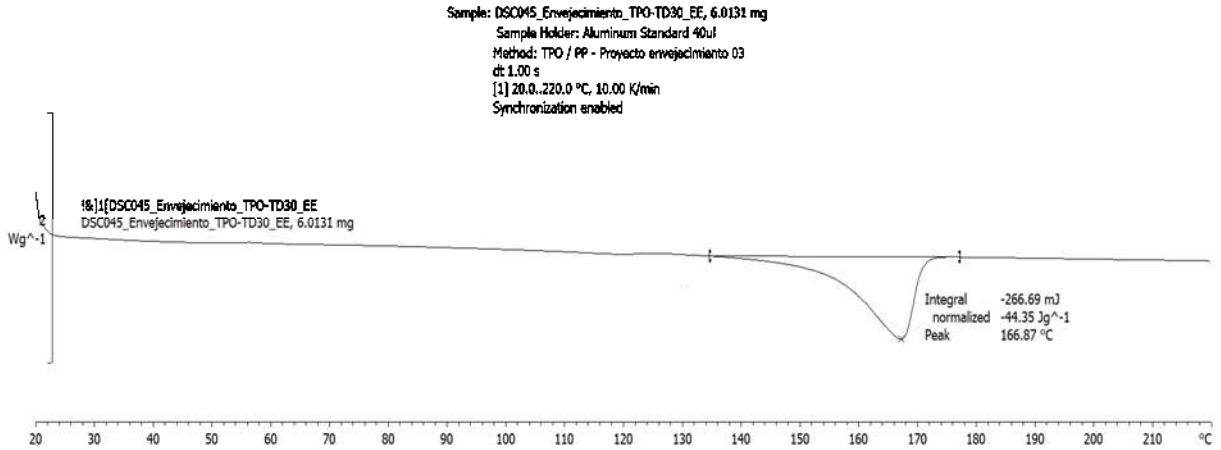


Fig. A.9 – Material >TPO-TD30<, 0 h de almacenamiento.

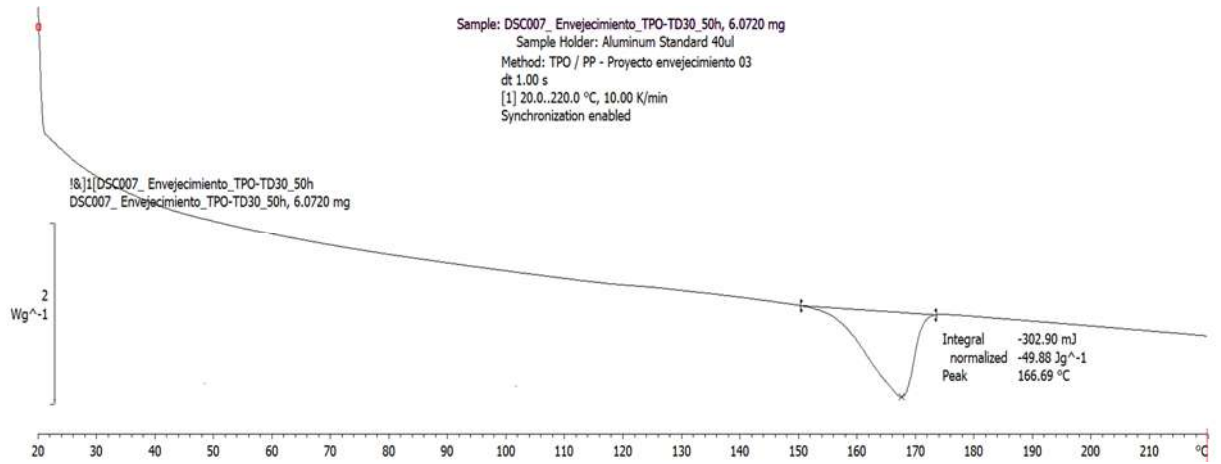


Fig. A.10 – Material >TPO-TD30<, 50 h de almacenamiento.

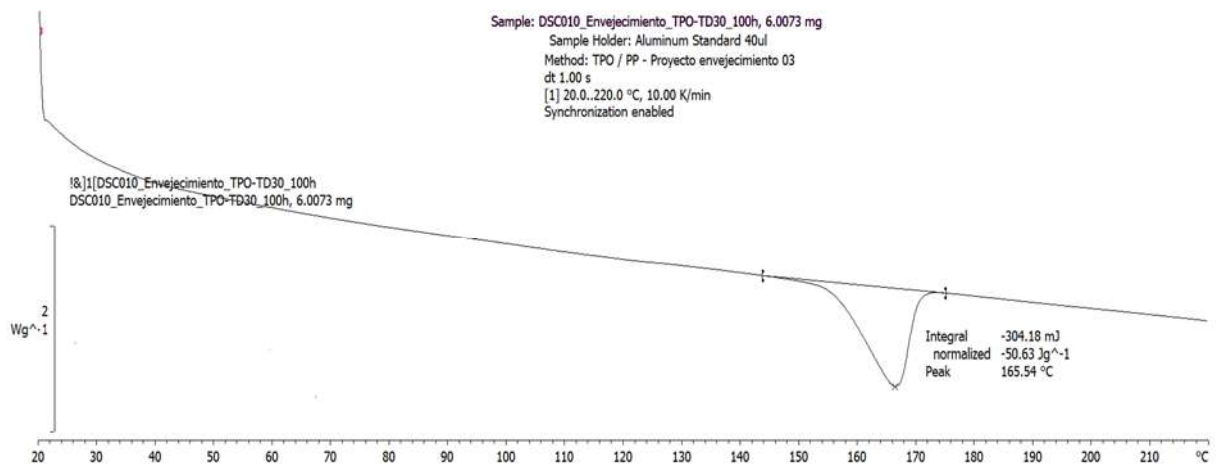


Fig. A.11 – Material >TPO-TD30<, 100 h de almacenamiento.

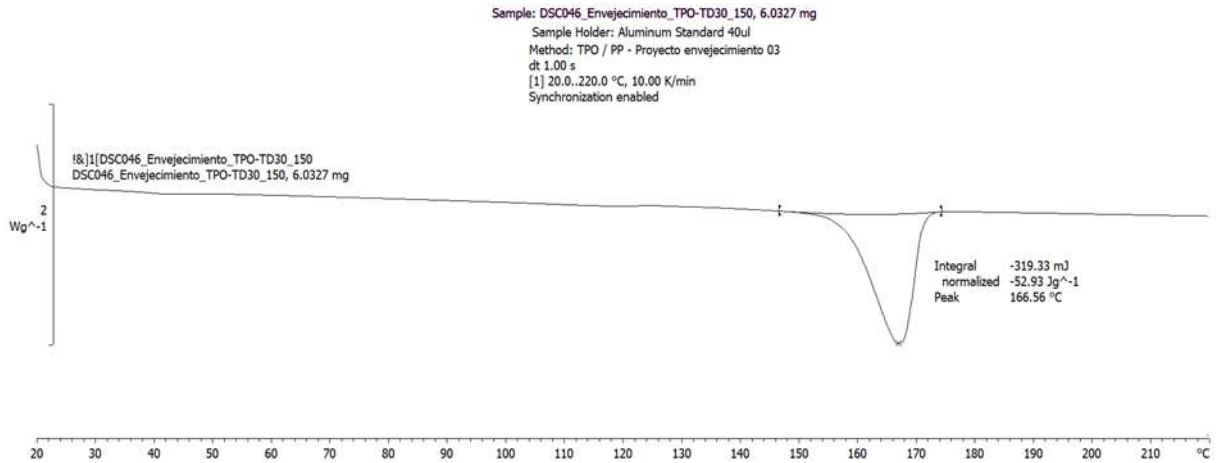


Fig. A.12 – Material >TPO-TD30<, 150 h de almacenamiento.

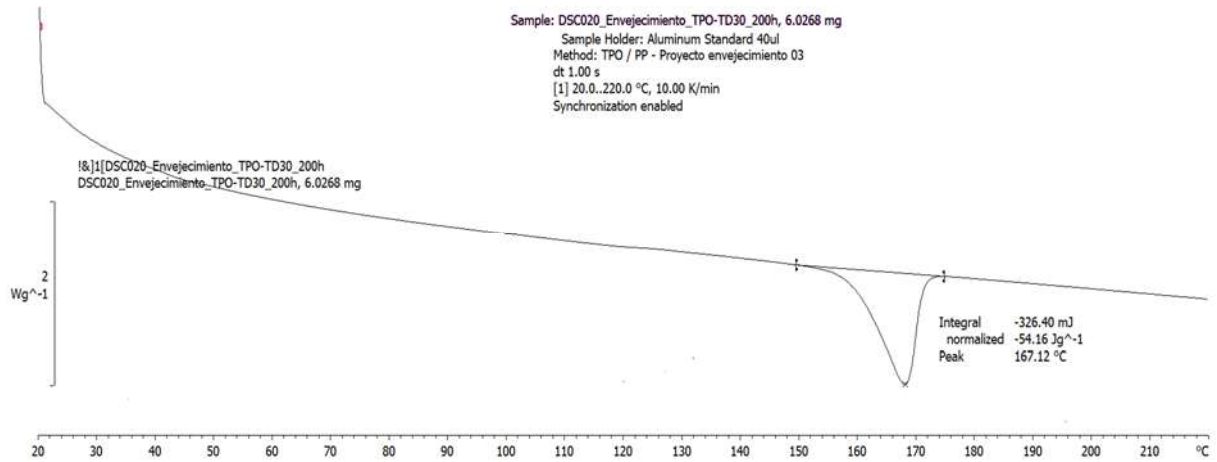


Fig. A.13 – Material >TPO-TD30<, 200 h de almacenamiento.

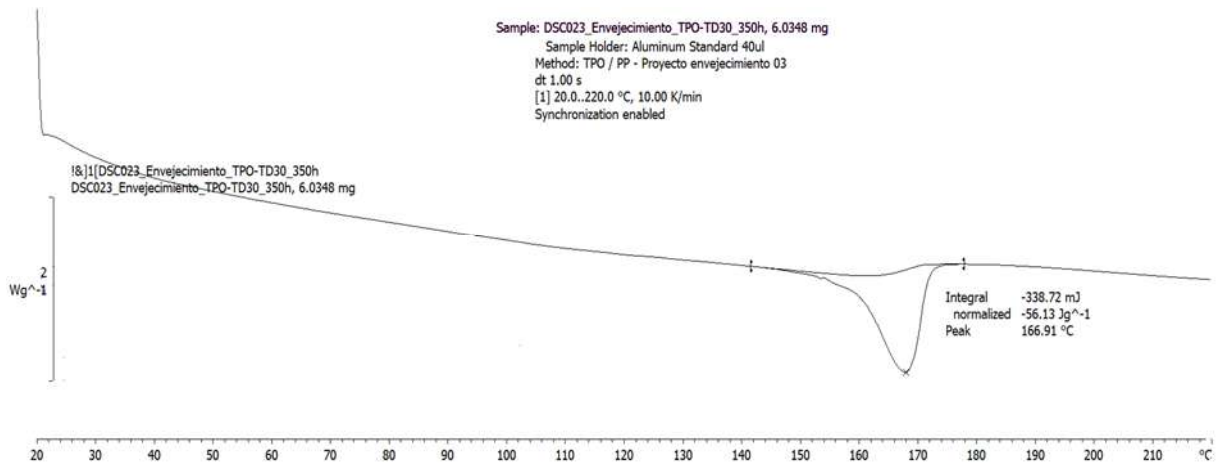


Fig. A.14 – Material >TPO-TD30<, 350 h de almacenamiento.

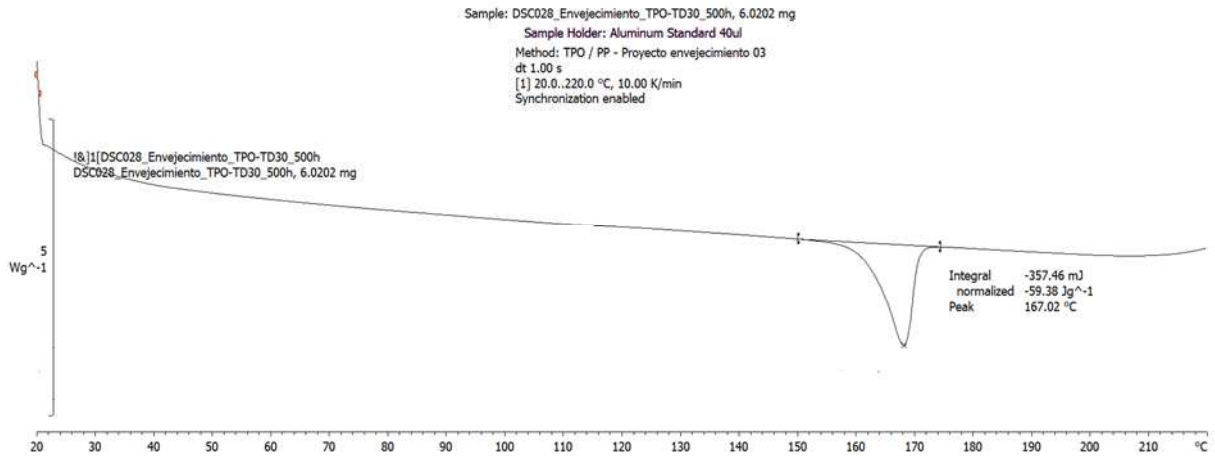


Fig. A.15 – Material >TPO-TD30<, 500 h de almacenamiento.

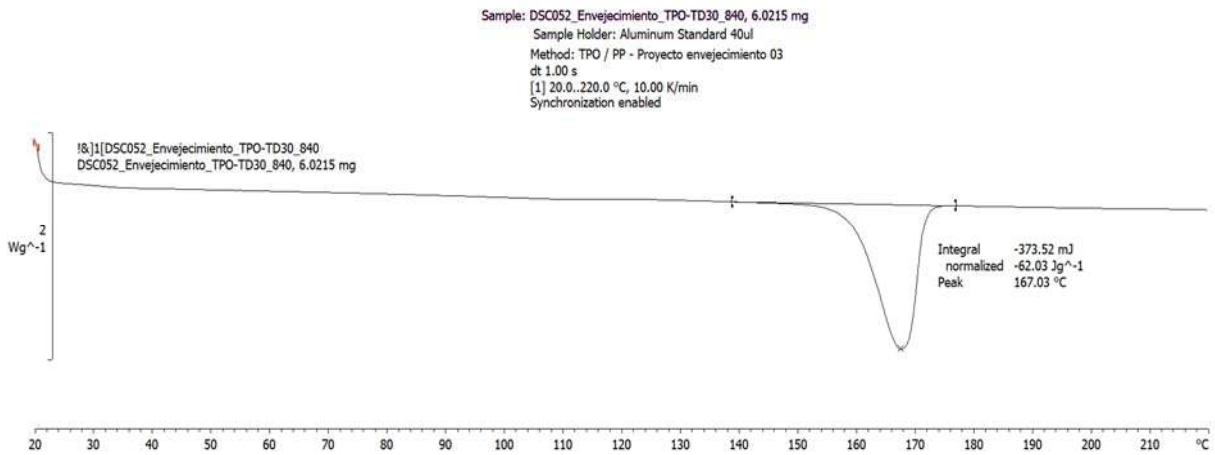


Fig. A.16 – Material >TPO-TD30<, 840 h de almacenamiento.

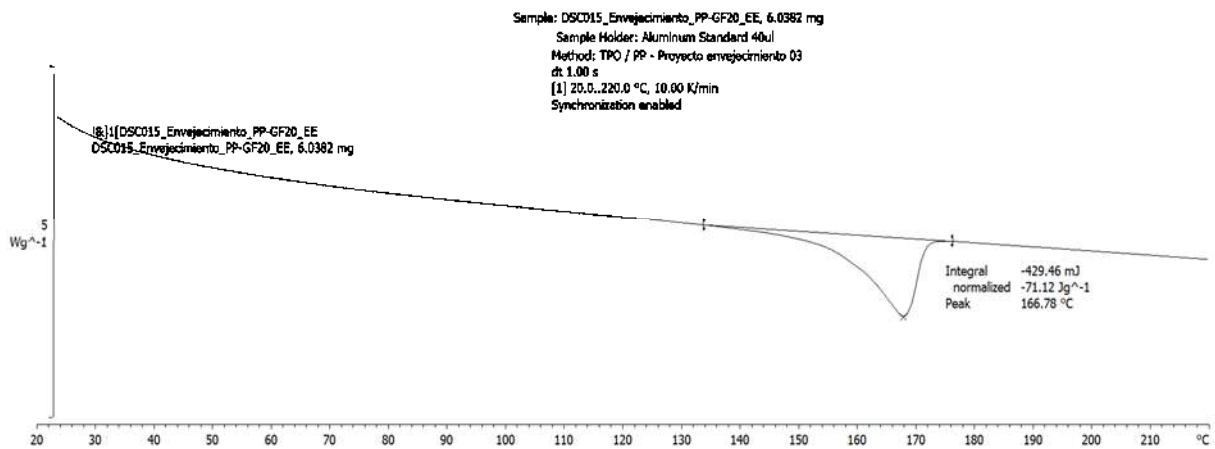


Fig. A.17 – Material >PP-GF20<, 0 h de almacenamiento.

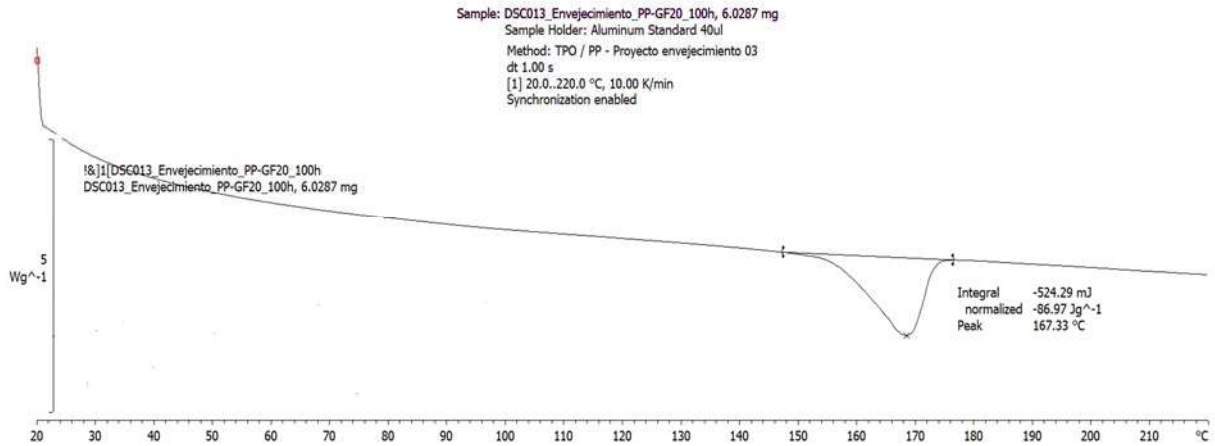


Fig. A.18 – Material >PP-GF20<, 100 h de almacenamiento.

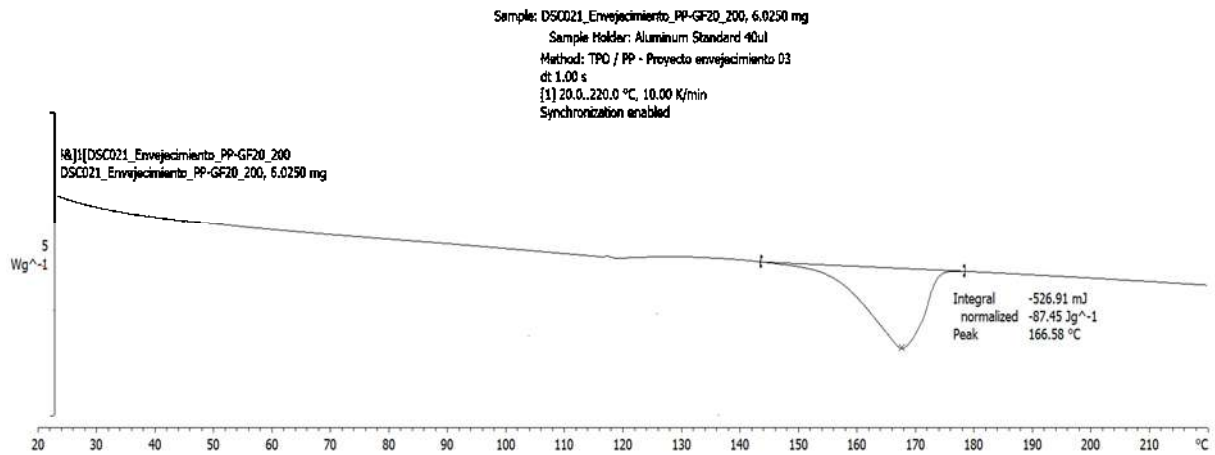


Fig. A.19 – Material >PP-GF20<, 200 h de almacenamiento.

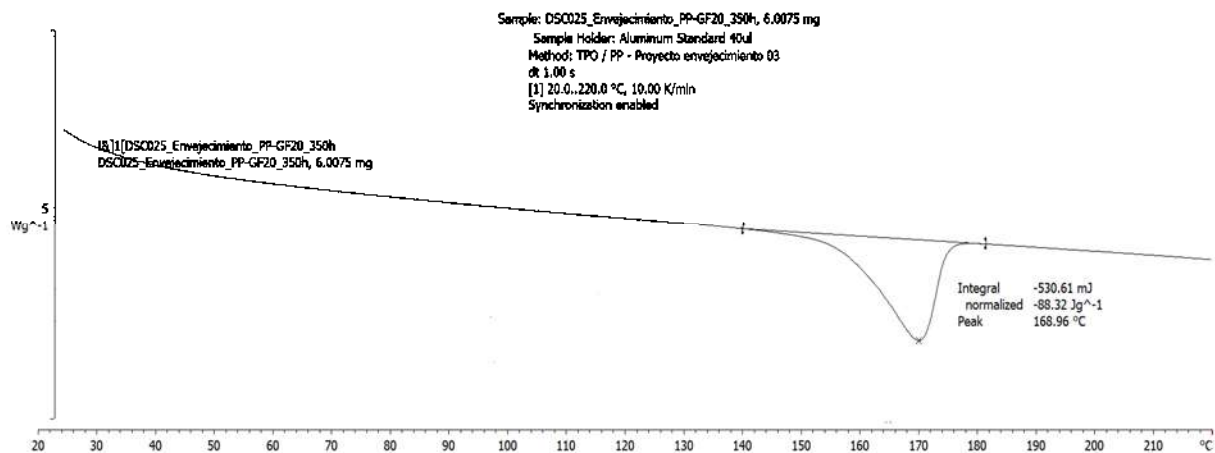


Fig. A.20 – Material >PP-GF20<, 350 h de almacenamiento.

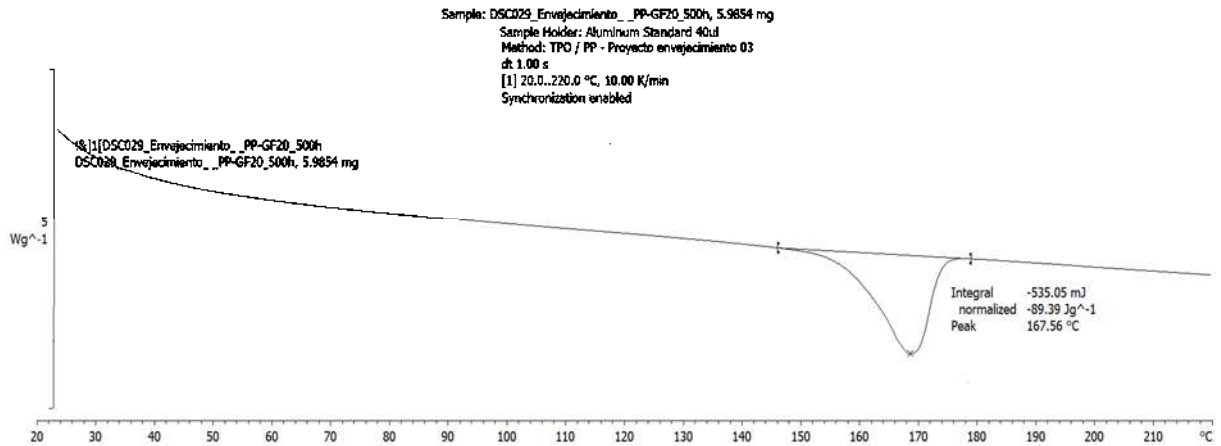


Fig. A.21 – Material >PP-GF20<, 500 h de almacenamiento.

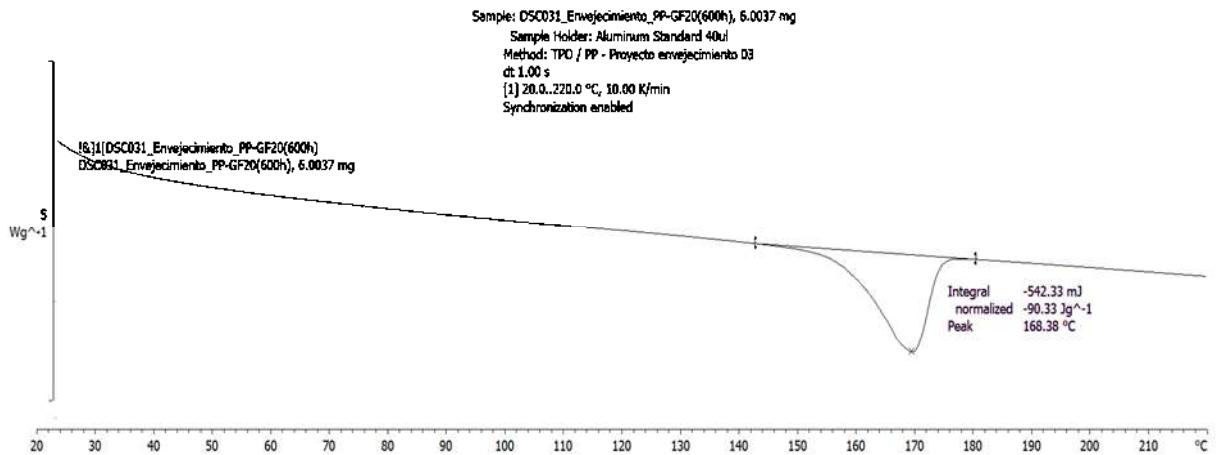


Fig. A.22 – Material >PP-GF20<, 600 h de almacenamiento.

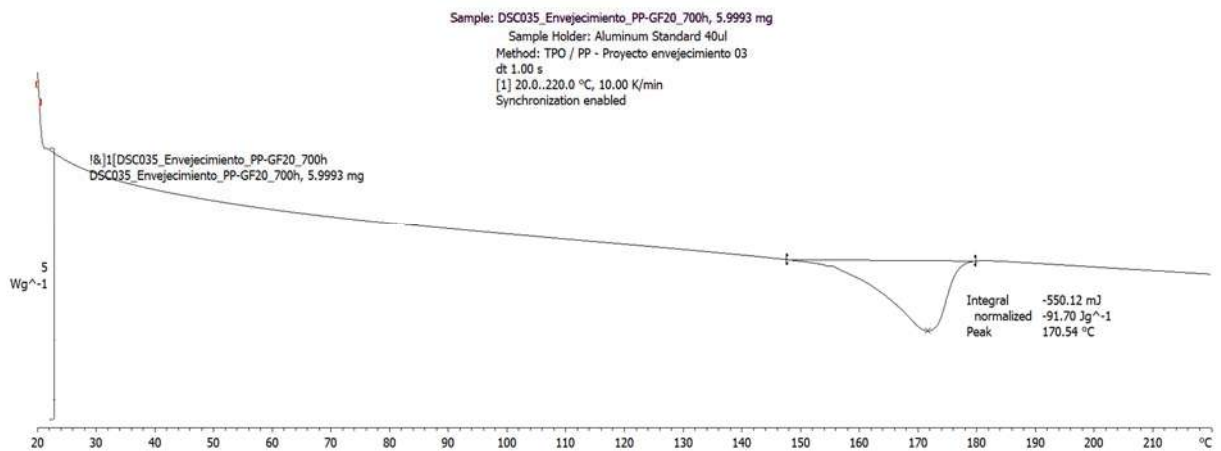


Fig. A.23 – Material >PP-GF20<, 700 h de almacenamiento.

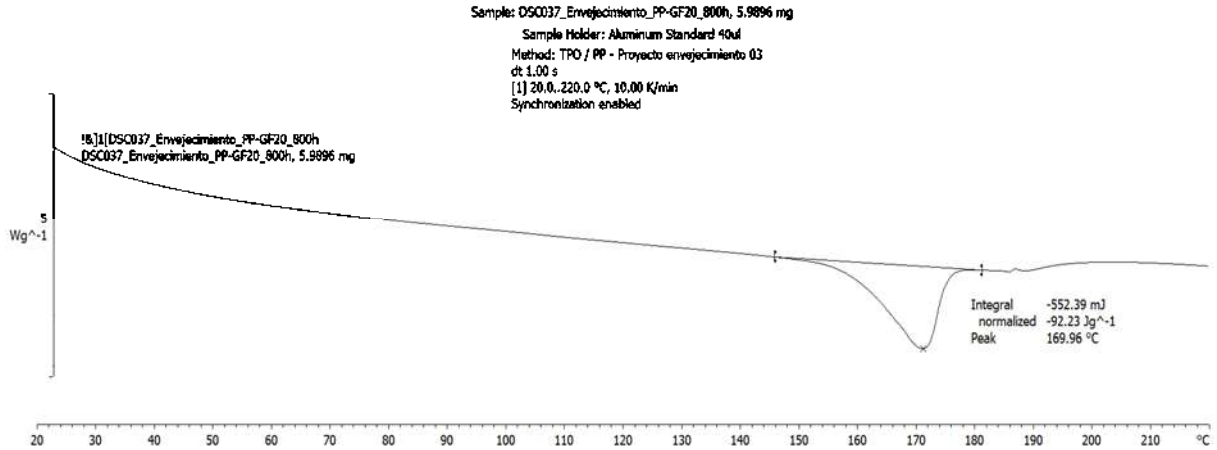


Fig. A.24 – Material >PP-GF20<, 800 h de almacenamiento.

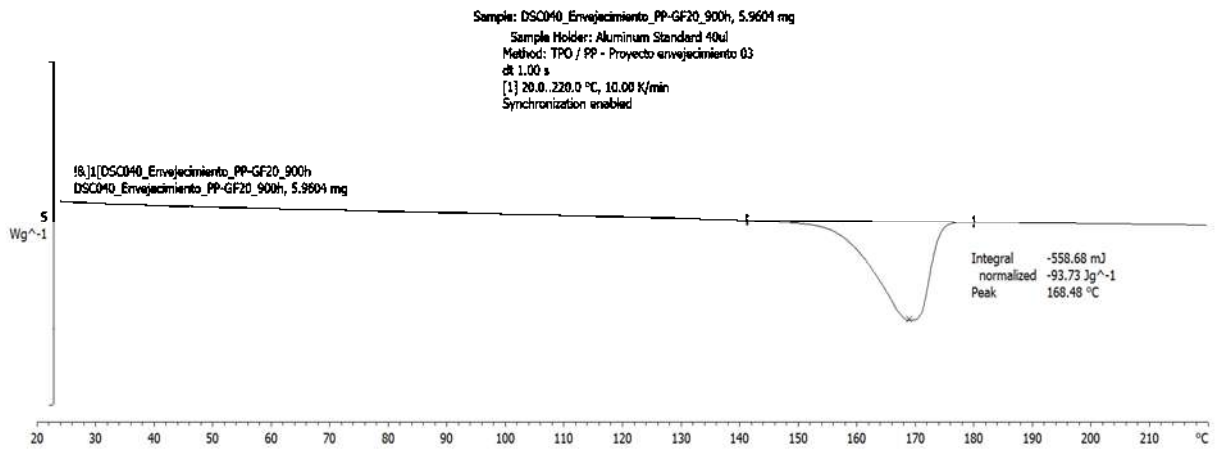


Fig. A.25 – Material >PP-GF20<, 900 h de almacenamiento.

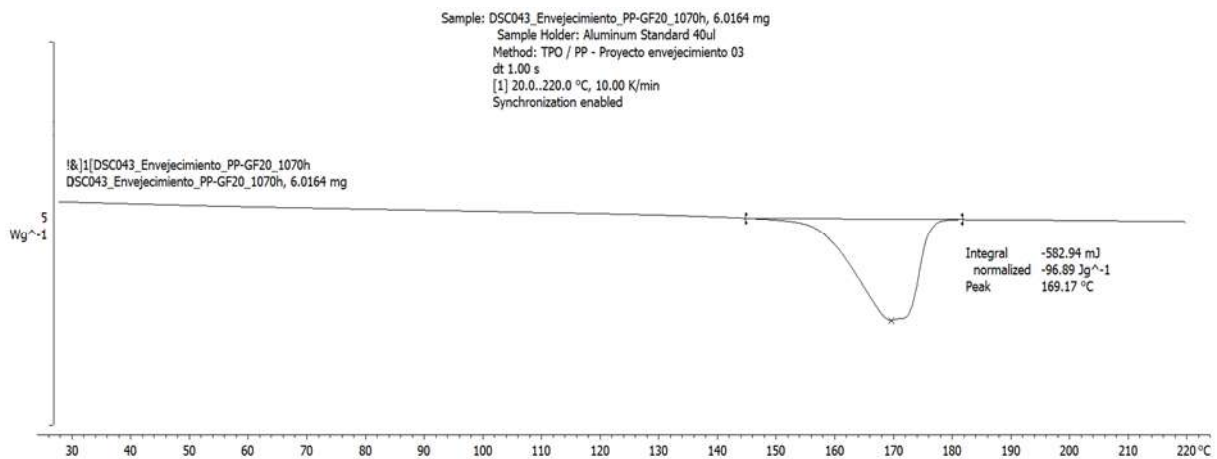


Fig. A.26 – Material >PP-GF20<, 1070 h de almacenamiento.

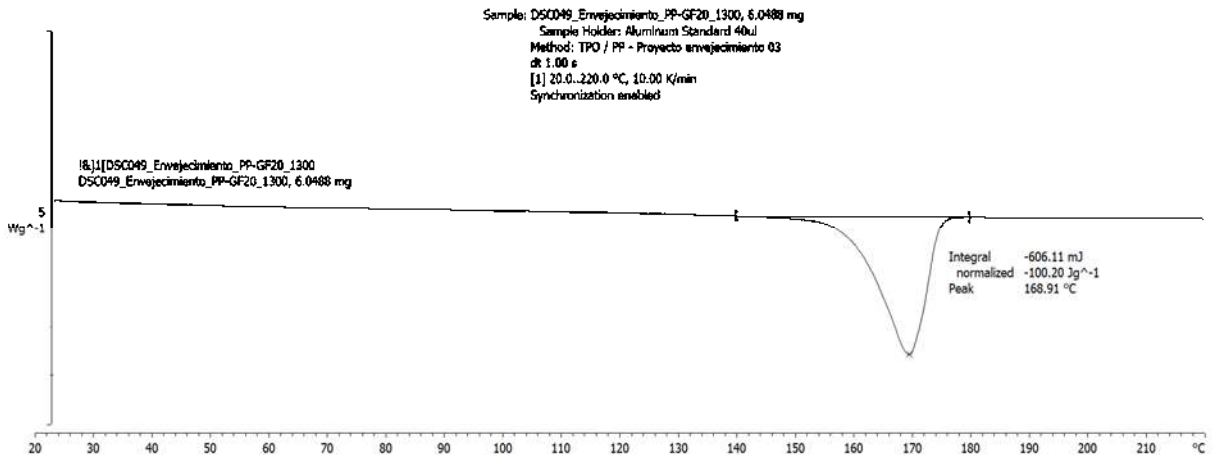


Fig. A.27 – Material >PP-GF20<, 1300 h de almacenamiento.

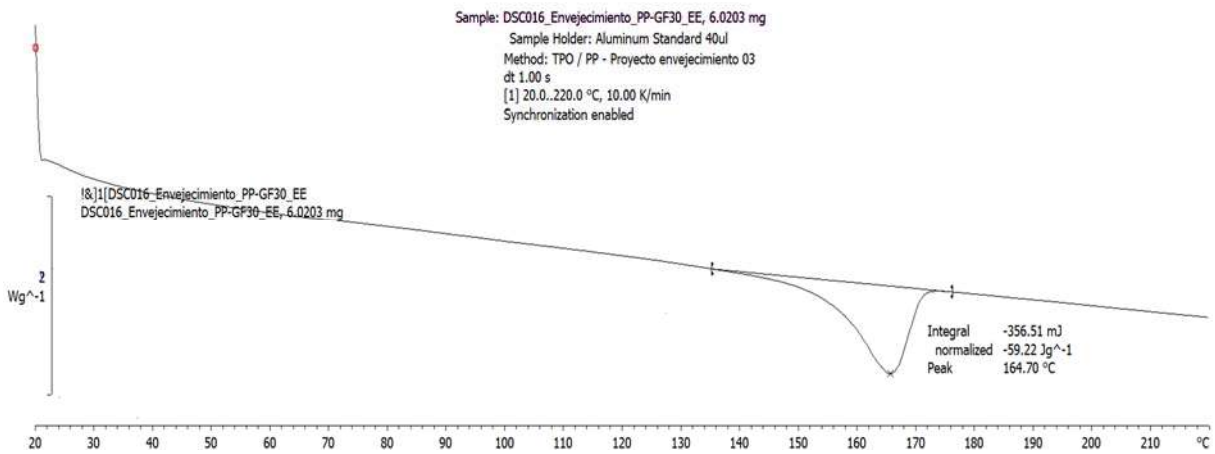


Fig. A.28 – Material >PP-GF30<, 0 h de almacenamiento.

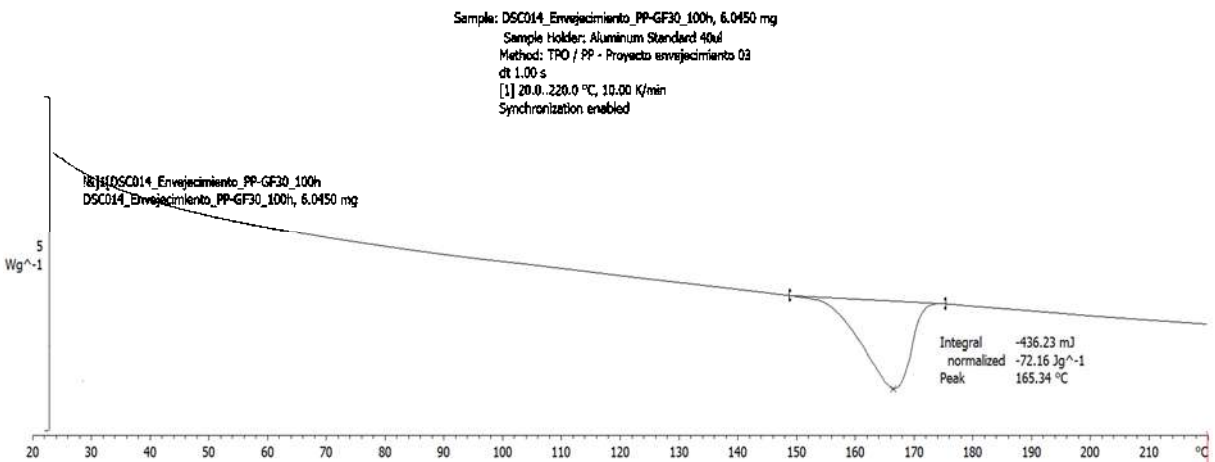


Fig. A.29 – Material >PP-GF30<, 100 h de almacenamiento.

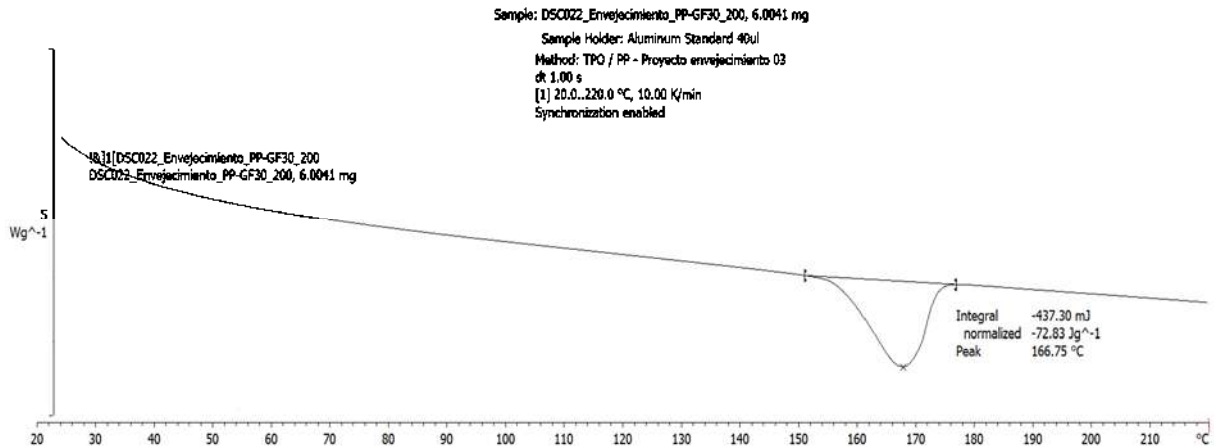


Fig. A.30 – Material >PP-GF30<, 200 h de almacenamiento.

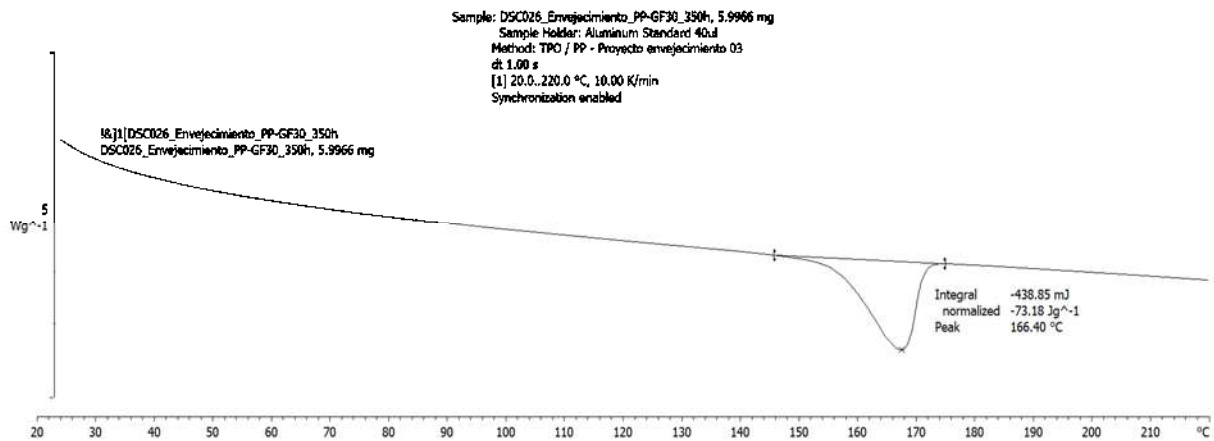


Fig. A.31 – Material >PP-GF30<, 350 h de almacenamiento.

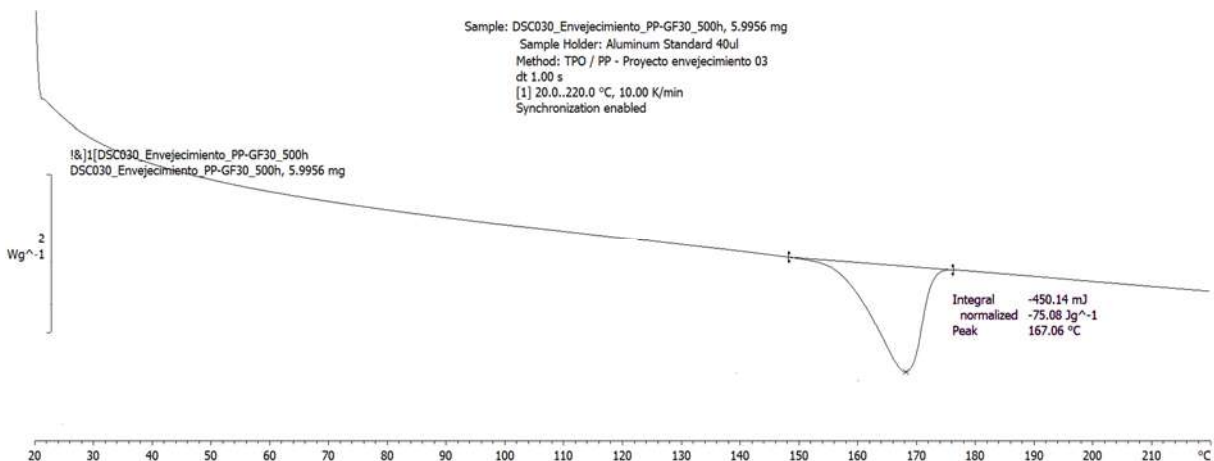


Fig. A.32 – Material >PP-GF30<, 500 h de almacenamiento.

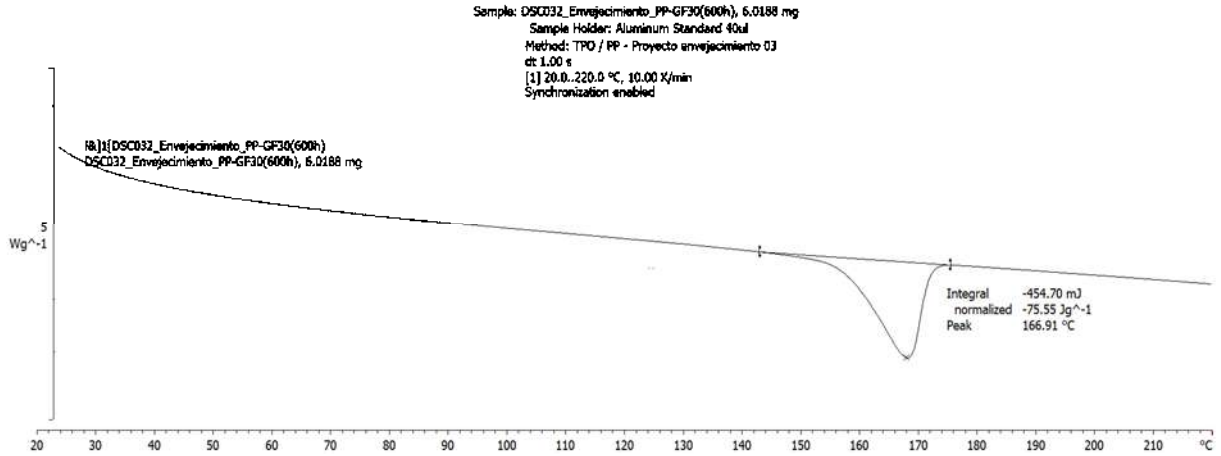


Fig. A.33 – Material >PP-GF30<, 600 h de almacenamiento.

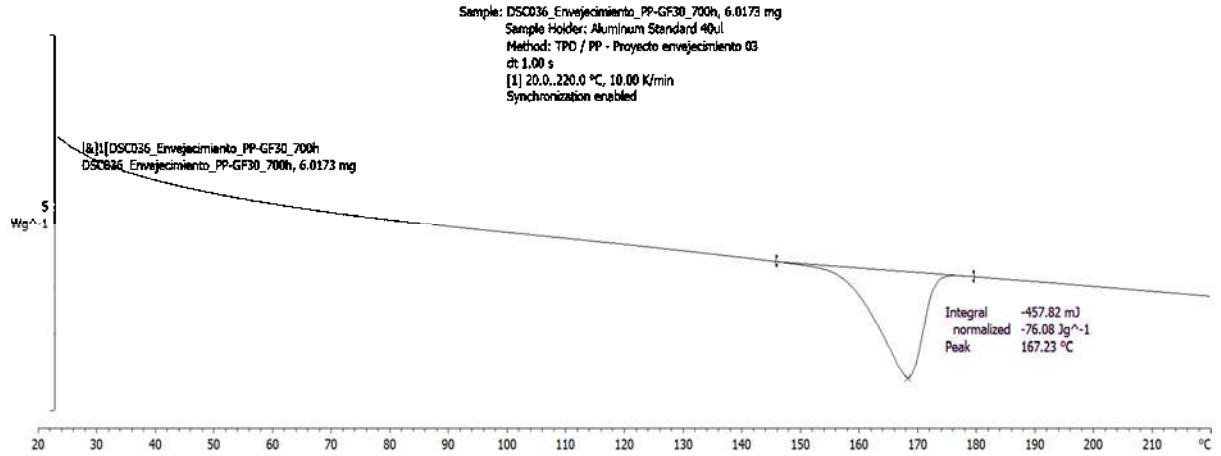


Fig. A.34 – Material >PP-GF30<, 700 h de almacenamiento.

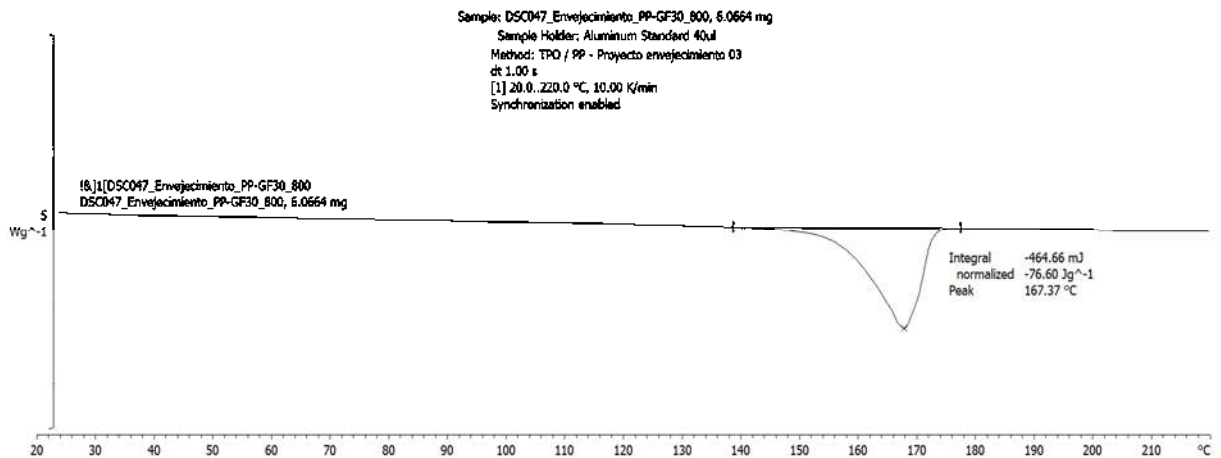


Fig. A.35 – Material >PP-GF30<, 800 h de almacenamiento.

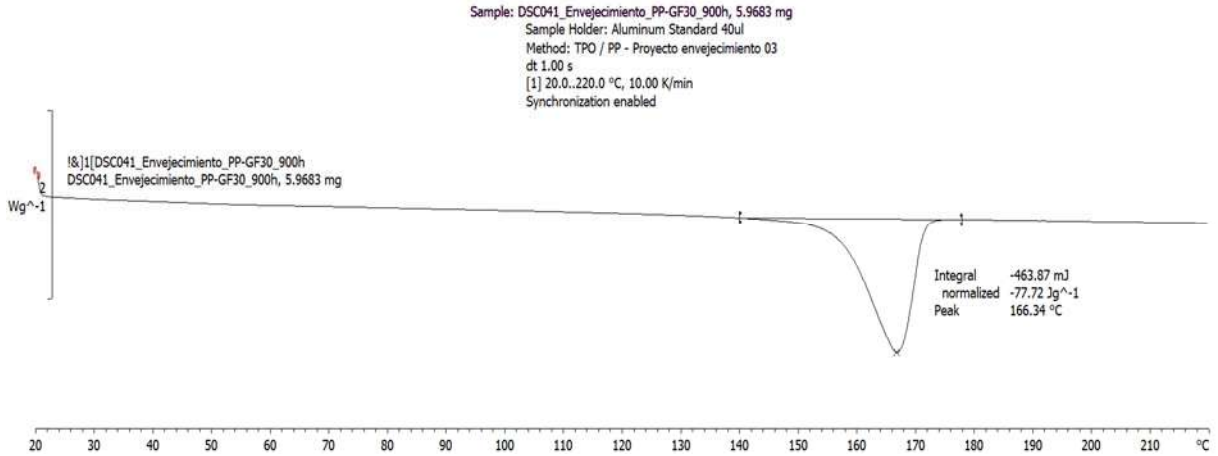


Fig. A.36 – Material >PP-GF30<, 900 h de almacenamiento.

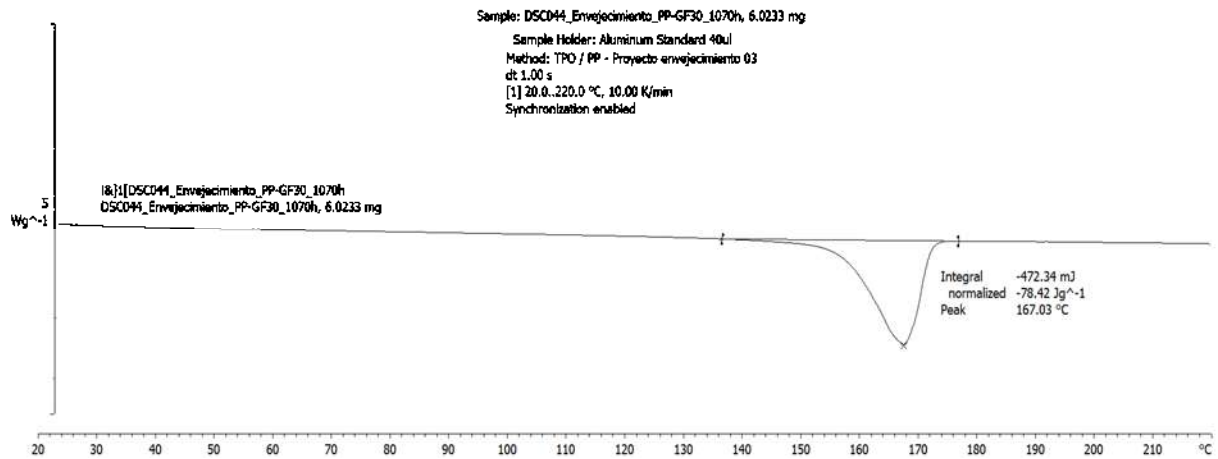


Fig. A.37 – Material >PP-GF30<, 1070 h de almacenamiento.

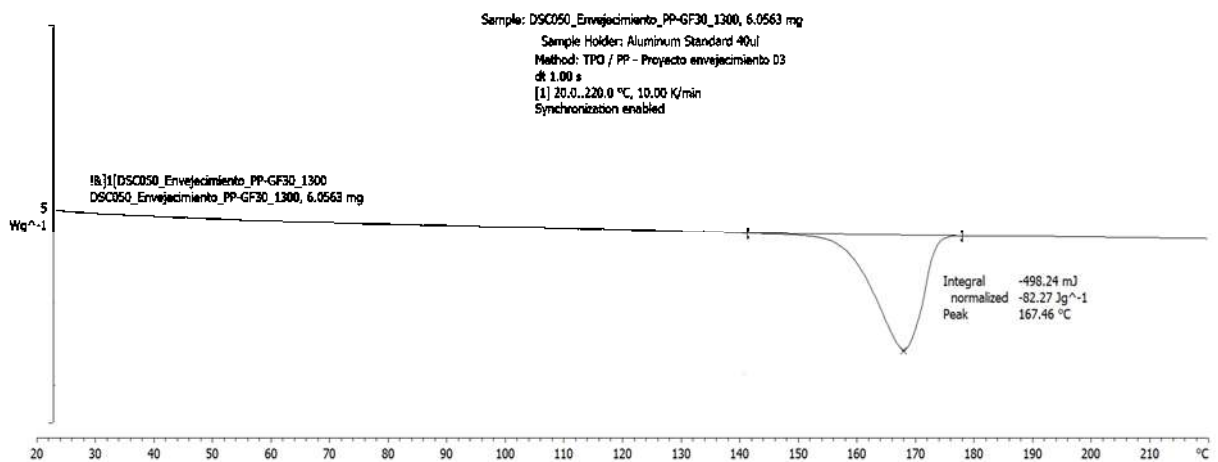


Fig. A.38 – Material >PP-GF30<, 1300 h de almacenamiento.

Apéndice B

Espectrofotometría de infrarrojo

La espectroscopia infrarroja es la herramienta con más trayectoria en la caracterización de polímeros y particularmente sensible a las conformaciones y configuraciones de las moléculas de polímeros.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Föurier (FTIR) brinda información sobre los grupos funcionales de las moléculas constitutivas del material analizado. La técnica consiste en la absorción de energía procedente de una fuente de luz infrarroja en longitudes de onda específicas que corresponden a las frecuencias de resonancia o vibración de los átomos. En términos generales, su implementación implica la disposición de una pequeña cantidad de la muestra en una celda, la cual es incidida con un barrido de luz infrarroja desde longitudes de onda que pueden ir desde 4000 hasta 400cm^{-1} . La intensidad de luz que transmite la muestra se mide para cada longitud de onda.

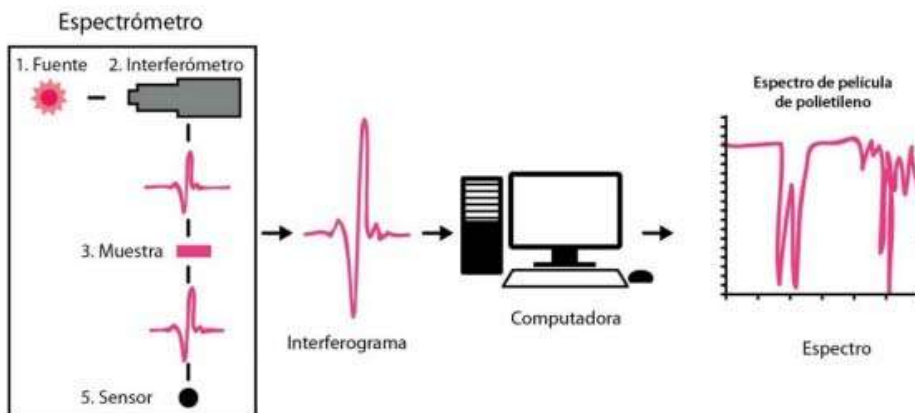


Fig. B. 1 – Diagrama de funcionamiento del FTIR.

El resultado es un espectro de absorción de infrarrojo, que representa la absorbancia o el porcentaje de transmitancia versus la frecuencia (cm^{-1}). Cada pico en el espectro infrarrojo, corresponde a un enlace químico. La interpretación de los espectros se realiza de manera directa por comparación del espectro de la muestra con una colección de espectros de sustancias conocidas. Para cada compuesto, el FTIR proporciona un espectro característico, como una huella digital. Mediante un control computarizado del instrumento se puede hacer una superposición de las huellas digitales. Pese a esto, se requiere adquirir práctica para su correcta interpretación puesto que la similitud de los grupos funcionales puede ser una complicación [21].

En los casos expuestos. Se utilizó un FTIR ATR (reflexión total atenuada). Éste es un accesorio en el cual el haz de infrarrojo es reflejado internamente por medio de espejos e incide sobre un cristal denso ópticamente con un alto índice de refracción en determinado ángulo. La muestra se coloca directamente sobre el disco, cubriendo la superficie del cristal, de manera que el rayo incide sobre la muestra.

Una de las grandes ventajas que ofrece el uso del ATR es que permite la lectura de muestras con una preparación mínima, lo que lo hace ideal para el análisis de muestras sólidas.

La muestra se coloca directamente sobre el disco, cubriendo la superficie del cristal.

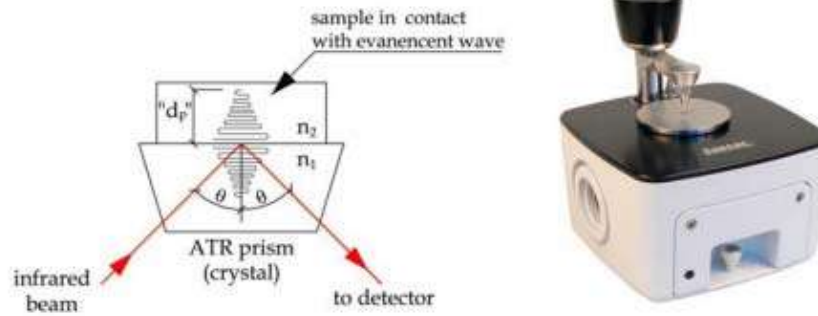


Fig. B. 2 – Diagrama de ATR.

Apéndice C

Temperatura Vicat

El punto de reblandecimiento Vicat es la temperatura a la cual una aguja plana de 1mm² de sección penetra en una muestra a la profundidad de 1 mm.

El equipo para la determinación de la temperatura de reblandecimiento Vicat consiste en una tina de inmersión que contiene el medio de transferencia de calor (el cual es un líquido como aceite de silicón, glicerina o aceite mineral) equipado con un agitador, un termómetro y calentador con control automático de la velocidad de aumento de temperatura del baño. La tina debe permitir que las muestras sean sumergidas al menos 35 mm por debajo de la superficie del medio de transferencia de calor. Además, se utilizan agujas de acero de punta plana (como indentador) la cual sobresale de una varilla. En la varilla se colocan ciertas masas de tamaños adecuados de modo que la fuerza neta sobre la punta de la aguja sea igual a 10 N o a 50 N, según sea especificado [22].

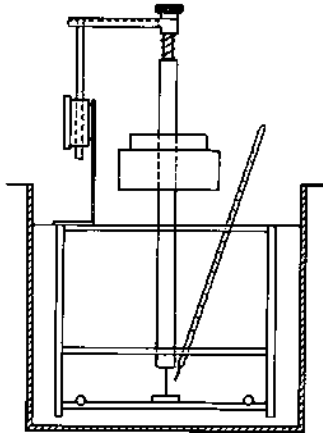


Fig. C. 1 – Dispositivo de medición de temperatura Vicat [22].

A temperatura ambiente y fuera de la tina, una muestra plástica plana se coloca en el soporte centrada debajo de la aguja. La aguja no debe estar a menos de 3 mm del borde de la muestra. Posteriormente se coloca el peso especificado y se inicia la prueba introduciendo el dispositivo en la tina de aceite a temperatura ambiente, la cual aumentará su temperatura según la rampa de calentamiento especificada.

Según la ISO 306, existen 4 métodos diferentes de prueba [23].

Método	Carga (N)	Calentamiento (°C/h)
A50	10	50
B50	50	50
A120	10	120
B120	50	120

En el caso (2), para el material >PC< el método utilizado es B50.

Bibliografía

- [1] Ramos V. (2018) “Evolución del uso de los materiales plásticos en la industria automotriz”, INNOVA Research Journal, Vol 3, No. 12, 17-27.
- [2] Palmer G. & Valera R. (1998) “Tendencias actuales de los plásticos en la industria automovilística”, Ingeniería mecánica, 1, 49-55.
- [3] Murillo D. & Torres A. (11.01.2018) “La industria del plástico en el sector automotriz de México”. De: automotivesupplynews.com.mx
- [4] Turi, Edith A. (Ed.). (1981) “Thermal Characterization of Polymeric Materials”. Vol. 2. California, USA. Editorial: Academic Press.
- [5] Gill P., Tohidi M. T., and Ranjbar B. (2010) “Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience”, J. Biomol Tech, 21(4): 167-193.
- [6] Höhne G., Hemminger W., & Flammersheim H. (2003) “Differential scanning calorimetry”, 2da edición. Alemania. Editorial: Springer.
- [7] Kodre K. V., Attarde S. R., Yendhe P. R., Patil R. Y., & Barge V. U. (2014) “Differential Scanning Calorimetry: A Review”, Research and Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis, Vol. 3, No. 3.
- [8] Netzsch. Proven excellence. Web. Sitio: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/landing-pages/principle-of-a-heat-flux-dsc/>
- [9] Klančnik G., Medved J., Mrvar P. (2010) “Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation” RMZ – Materials and Geoenvironment, Vol. 57, No. 1, pp. 127–142.
- [10] Brown, Michael E. (Ed.). (1998) “Handbook of thermal analysis and calorimetry.” Vol. 1. Amsterdam, Netherlands. Editorial: Elsevier Science.
- [11] Bonilla L., & Carmona L. (2003) “Estudio de los efectos de la velocidad de enfriamiento de la cinética de cristalización en polipropileno”, Centro de Investigación en Procesamiento de Polímeros.
- [12] “Characterization of polymers with differential scanning calorimetry” (2019) Technische Universität München. Web: <https://www.ph.tum.de/academics/org/labs/fopra/docs/userguide-53.en.pdf>
- [13] Mutlur S. “Thermal Analysis of Composites Using DSC”. Web: <https://docplayer.net/18146978-Thermal-analysis-of-composites-using-dsc.html>
- [14] Mettler Toledo “FTIR Spectroscopy. Understand Molecules and Molecular Structures with FTIR Spectroscopy Equipment” Web: https://www.mt.com/int/en/home/products/L1_AutochemProducts/ReactIR/ftirspectroscopy.html
- [15] Peacock A. J., (2000) “Handbook of polyethylene. Structures, properties and applications”. NY, USA. Editorial: Marcel Dekker, Inc.
- [16] TA Instruments. “Interpreting Unexpected Events and Transitions in DSC Results”. Web: <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA039.pdf>

- [17] Netzsch. Proven excellence. “*Post Crystallization (Cold Crystallization)*”. Web: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/promyshlennost-otrasli/glossary/post-crystallization-cold-crystallization/>
- [18] Zaikov G.E and Howell B.A. (Ed.). (2006) “*Polymer Reactivity: Aspects of order and disorder*” New York, EU. Editorial: Nova Science Publishers, Inc.
- [19] Hutchinson J. M (1995) “*Physical aging of polymers*” Prog. Polymer Science. Vol. 20. P. 703-760.
- [20] Binder “*Envejecimiento artificial: Predicciones sobre el comportamiento sobre los materiales*” Web: www.binder-world.com.
- [21] Gutiérrez, T., Chito, D. & Cuervo, G. (2019) “*Polímeros. Generalidades y tendencias de investigación*” Popayán Colombia. Ed: Universidad del Cauca.
- [22] Standard Test Method for Vicat Softening Temperature of Plastics. ASTM-D 1525 – 00. http://mahshahr.aut.ac.ir/lib/exe/fetch.php?media=labs:astm_d1525.pdf
- [23] Vicat Softening Temperature - ISO 306. <https://plastics.ulprospector.com/properties/ISO306>