

Recepción: 17 de febrero de 2014

Aceptación: 13 de mayo de 2014

Publicación: 02 de septiembre 2014

ANÁLISIS TGA PARA LA CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE MEZCLAS DE POLÍMEROS PARA INYECCIÓN

TGA ANALYSIS FOR THERMAL CHARACTERIZATION OF POLYMER BLENDS FOR INJECTION

David Juárez Varón¹

Santiago Ferrándiz Bou²

Miguel Ángel Peydró Rasero³

Ana Mengual Recuerda⁴

1. Ingeniero en Organización Industrial. Doctor en Ingeniería (programa de Ingeniería y Producción Industrial). Universidad Politécnica de Valencia. España. E-mail: djuarez@mcm.upv.es
2. Ingeniero en Organización Industrial. Doctor en Ingeniería (programa de Ingeniería y Producción Industrial). Universidad Politécnica de Valencia. España. E-mail: sferrand@mcm.upv.es
3. Ingeniero en Organización Industrial. Doctorando en Ingeniería (programa de Ingeniería y Producción Industrial). Universidad Politécnica de Valencia. España. E-mail: mpeydro@mcm.upv.es
4. Ingeniera en Organización Industrial. Doctorando en Ingeniería (programa de Ingeniería y Producción Industrial). Universidad Politécnica de Valencia. España. E-mail: amrecuerda@hotmail.com

RESUMEN

El análisis TGA (análisis termogravimétrico) permite obtener información térmica de las mezclas de polímeros que se han estudiado en este trabajo. Se prepararon mezclas de SEBS utilizando dos grados comerciales de SEBS transparentes con valores de dureza extremos. La propiedad térmica determinada en las mezclas de SEBS fue la evaluación del proceso de degradación de la mezcla (TGA). Cabe destacar la buena resistencia a la degradación por parte de ambos grados comerciales de SEBS virgen de dureza extrema, y de las mezclas obtenidas con estos materiales.

ABSTRACT

TGA analysis (thermogravimetric analysis) allows obtaining thermal information from polymers' blends that have been studied in this work. SEBS blends were made using two commercial grades of transparent SEBS with extreme hardness. The specific thermal property determined in the SEBS blends was the evaluation of the degradation process (TGA). It is important to highlight the good resistance to degradation by both commercial grades of virgin SEBS with extreme hardness, and the blends obtained with these materials.

PALABRAS CLAVE

TGA, polímero, SEBS, inyección, análisis térmico.

KEY WORDS

TGA, polymer, SEBS, injection, thermal analysis.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros con base estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS: Styrene-ethylene/butylene-styrene) se obtienen por hidrogenación de los polímeros con base estireno-butadieno-estireno (SBS: styrene-butadiene-styrene); este proceso permite eliminar la insaturación, típico de los componentes del butadieno (los dobles enlaces carbono-carbono están saturados con hidrógeno) y esto tiene un efecto positivo sobre el comportamiento termoplástico y su resistencia al medio ambiente, térmica y a la radiación UV.

El polímero SEBS (estireno-etileno/butileno-estireno) es útil en aplicaciones en las que el uso de SBS está restringido debido a su sensibilidad a la degradación^{[1]-[2]} (resistencia al medio ambiente, térmica y a la radiación UV). La excelente resistencia al envejecimiento de los polímeros de SEBS es debido a la ausencia de dobles enlaces carbono-carbono. Mediante la variación de la proporción relativa de los componentes (estireno, etileno y butileno) en formulaciones de SEBS, es posible obtener una amplia gama de valores de módulo elástico y dureza, que permiten aumentar su uso en la industria. Además, los polímeros basados en SEBS combinan con éxito propiedades elastoméricas con bajos costes de procesamiento típicos de los plásticos comerciales y están disponibles en color blanco o incluso en grados de transparencia. Además, los polímeros de SEBS se pueden procesar a temperaturas relativamente bajas y muestra una excelente resistencia a las altas temperaturas.

Este estudio se centra en mezclas de SEBS de dureza extrema (Shore-A 5 y Shore-A 90) de un proveedor comercial.

El objetivo del presente trabajo es estudiar el análisis térmico (TGA: Análisis termogravimétrico) de las mezclas de SEBS.

La propiedad térmica de las mezclas de SEBS estudiada consiste en conocer el proceso de degradación de la mezcla con la temperatura (TGA), analizando la variación de la masa de la mezcla en función de la temperatura.

EXPERIMENTAL

MATERIALES

Las mezclas de SEBS se realizaron utilizando dos grados comerciales de SEBS transparentes con valores de dureza extrema: Megol TA-5 y Megol TA-90 con dureza Shore-A 5 y 90, respectivamente, suministradas por Applicazioni Plastiche Industriali (API). Las propiedades genéricas del SEBS Megol TA proporcionadas por el fabricante se muestran en la Tabla 1.

PROPIEDADES	DATOS
Rango de durezas (Shore)	5-90 A
Compatibilidad	PP-PE-EVA
<u>Envejecimiento</u>	
Ozono (72h - 40°C - 200ppcm) Tensión = 20%	Excelente
Agentes atmosféricos	Excelente
<u>Físico-mecánico</u>	
Densidad (g/cm ³)	0,88-0,89
Resistencia a la rotura s.i. (KN/m)	22-44
Módulo de tracción al 100% elongación (MPa)	1,1-4,2
Módulo de tracción al 300% elongación (MPa)	1,9-5
Resistencia a la tracción (MPa)	6-7,2
Alargamiento hasta la rotura (%)	700-550

Tabla 1. Características del material virgen SEBS MEGOL® TA. **Fuente:** APLI

PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS

Las mezclas se llevaron a cabo utilizando una máquina de moldeo por inyección Meteor 270/75 de Mateu & Sole (Mateu & Sole, Barcelona, España) con diferentes proporciones de Megol TA-5 y Megol TA-90. Las mezclas propuestas para el análisis de miscibilidad y de caracterización de propiedades mecánicas, se muestran en la Tabla 2.

MEZCLA	% en peso SEBS MEGOL® TA-5	% en peso SEBS MEGOL® TA-90
M01:100-0	0%	100%
M02:90-10	10%	90%
M03:80-20	20%	80%
M04:70-30	30%	70%
M05:60-40	40%	60%
M06:50-50	50%	50%
M07:40-60	60%	50%
M08:30-70	70%	30%
M09:20-80	80%	20%
M10:10-90	90%	10%
M11:0-100	100%	0%

Tabla 2. Mezclas propuestas de SEBS MEGOL® TA-5 y MEGOL® TA-90.

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El proceso de degradación térmica utilizando análisis termogravimétrico (TGA) determina el cambio de la masa de la mezcla en función de la temperatura ^[3]. Esto se hizo utilizando una célula de medida Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Suiza) ^{[4]-[6]}. El programa térmico usado para las pruebas de SEBS fue el siguiente: de 30 °C a 700 °C a 20 °C•min⁻¹ ^{[7]-[9]}.

Las características principales se muestran en la Tabla 3.

Característica	Valor
Rango de temperatura	T _{amb} hasta 1.100 °C
Precisión en temperatura	± 0,25 °C
Reproducibilidad temperatura	± 0,15 °C
Velocidad de calentamiento	T _{amb} hasta 1.100 °C en 5 min.
Velocidad de enfriamiento	1.000 °C hasta 100 °C en 20 min.

Rango de medidas balanza	1 g o 5 g
Resolución balanza	0,005 °C
Resolución SDTA	0,01 °C
Ruido SDTA	0,01 °C
Constante de tiempo de señal SDTA	15 s
Emplea crisoles portamuestras de grafito	

Tabla 3. Principales características del equipo de termogravimetría (TGA).

RESULTADOS

La propiedad térmica de las mezclas de SEBS analizada consiste en saber la degradación de la mezcla.

Las pruebas de TGA se hicieron con una célula de Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Suiza), perteneciente al conjunto de módulos integrados de análisis térmico de la serie STAR e- 2000.

Esta técnica es particularmente adecuada para estudiar el curso de los procesos de degradación de materiales poliméricos a través de la identificación de los diferentes procesos y la estimación de los principales parámetros cinéticos.

Los resultados muestran un comportamiento similar entre los materiales vírgenes de dureza extrema y las mezclas que tuvieron lugar entre ellos, generando un conjunto de curvas comprendidas entre las dos curvas correspondientes a los materiales SEBS TA-5 y SEBS TA-90.

No aparece ningún pico, de modo que la mezcla es homogénea, no degradando ningún material por separado.

Se muestran los resultados del TGA para las mezclas M01:0-100, M02:20-80, M03:40-60, M04:60-40, M05:80-20 y M06:100-0 (Gráfico 1), que representa el porcentaje en peso del material (%) frente a la temperatura.

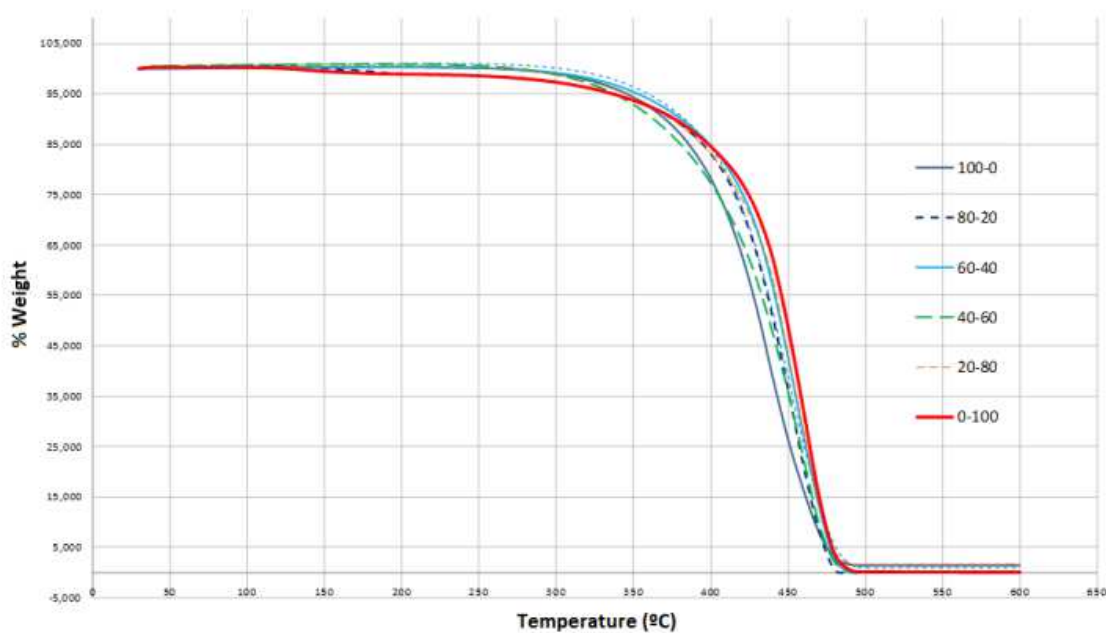


Gráfico 1. Comparativa de curvas termogravimétricas de mezclas de SEBS (porcentaje en peso versus temperatura).

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos para los parámetros de termogravimetría de cada material (Tabla 4):

MEZCLA	Onset (°C)	Endset (°C)	Punto de inflexión (°C)	Step (%)
100-0	395,34	467,46	437,41	-98,737
80-20	409,78	474,83	449,64	-101,394
70-30	401,87	475,66	447,04	-100,052
60-40	413,94	478,76	453,05	-102,369
40-60	404,48	476,78	460,41	-100,68
20-80	428,5	464,55	447,2	-98,863
0-100	427,51	472,69	447,88	-98,2385

Tabla 4. Parámetros de la degradación térmica a altas temperaturas para las mezclas de SEBS, obtenidos mediante termogravimetría (TGA).

Si se toma como referencia el punto de la curva termogravimétrico como el punto de inflexión de la degradación, se ve que casi todas las mezclas tienen puntos de degradación entre 440 y 460 °C, no siendo observados cambios significativos o una tendencia clara en la evolución de los este parámetro. Además se ve que todas las curvas están en el mismo rango. En este sentido, cabe destacar el buen comportamiento frente a la degradación tanto de las dos calidades comerciales de vírgenes SEBS con dureza extrema, así como las mezclas obtenidas con estos materiales.

CONCLUSIONES

Se ha estudiado el análisis térmico (TGA) de las mezclas de SEBS. El proceso de degradación térmica utilizando análisis gravimétrico térmico (TGA) muestra un comportamiento similar entre los materiales vírgenes de dureza extrema y las mezclas realizadas entre ellos. Las curvas no muestran ningún pico, por lo que las mezclas son homogéneas, no degradando ningún material por separado.

REFERENCIAS

- [1] Wright, T., Jones, A. S. and Harwood, H. J., "Enhancement of the high-temperature properties of an SEBS thermoplastic elastomer by chemical modification", *Journal of Applied Polymer Science*, 86:(5), 1203-1210 (2002).
- [2] R Arevalillo, A., Munoz, M. E., Santamaria, A., Fraga, L. and Barrio, J. A., "Novel rheological features of molten SEBS copolymers: Mechanical relaxation at low frequencies and flow split", *European Polymer Journal*, 44:(10), 3213-3221 (2008).
- [3] Del Vecchio, R. J., *Understanding design experiments*, Ed. Hanser, (1997).
- [4] Horowitz, H. H. and Metzger, G., "A new analysis of thermogravimetric traces", *Analytical Chemistry*, 35:(10), 1464-& (1963).
- [5] Coats, A. W. and Redfern, J. P., "Kinetic parameters from thermogravimetric data", *Nature*, 201:(491), 68-& (1964).
- [6] Flynn, J. H. and Wall, L. A., "A quick direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters*, 4:(5PB), 323-& (1966).
- [7] Carrasco, F., "The evaluation of kinetic-parameters from thermogravimetric data - comparison between established methods and the general analytical equation", *Thermochimica Acta*, 213:(115-134 (1993).
- [8] Gao, X., Chen, D. and Dollimore, D., "The effect of the reaction heat on kinetic-analysis by tg under a rising temperature program .1", *Thermochimica Acta*, 215:(83-95 (1993).
- [9] Gao, X., Chen, D. and Dollimore, D., "The effect of the reaction heat on kinetic-analysis by tg under a rising temperature program .3", *Thermochimica Acta*, 221:(1), 1-12 (1993).