

Recepción: 05 de noviembre de 2013

Aceptación: 07 de enero de 2013

Publicación: 25 de febrero de 2014

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

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

RESUMEN

El análisis DSC (calorimetría diferencial de barrido) 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 de la degradación térmica a altas temperaturas (DSC). 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

DSC analysis (differential scanning calorimetry) 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 thermal property determined with the SEBS blends was the evaluation of thermal degradation at high temperature (DSC). 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

DSC, polímero, SEBS, inyección, análisis térmico

KEY WORDS

DSC, 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. Consecuentemente, el SEBS es útil en aplicaciones en las que el uso de SBS está restringido debido a su sensibilidad a la degradación ^{[1]-[2]}. 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 (DSC: calorimetría diferencial de barrido y TGA: Análisis termogravimétrico) de las mezclas de SEBS.

La propiedad térmica determinada en las mezclas de SEBS fue la evaluación de la degradación térmica a altas temperaturas (DSC).

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.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La degradación térmica a altas temperaturas (ensayos DSC) se llevó a cabo utilizando una célula de medición de Mettler-Toledo 821 (Schwerzenbach, Suiza) ^[3].

Esta técnica experimental es muy útil para la evaluación de los procesos térmicos ^[4] que pueden ser experimentados por los materiales cuando se someten a ciclos isotérmicos o una tasa constante de calefacción. Del mismo modo, apoya la identificación de plásticos.

Se utiliza para determinar los parámetros termofísicos como capacidades caloríficas de los materiales en función de la temperatura, la entalpía de ciertas reacciones, las transiciones de estado o cambios de fase (en especial de fusión), las transiciones que se producen en el

mismo estado (por ejemplo, orden-desorden en estado sólido, cristales líquidos, etc.), con temperaturas de transición correspondientes, evaluación de los parámetros cinéticos, de control y determinación de la pureza de las sustancias (sólidos) y de sólidos estudio polimorfismo.

Los registros de DSC se hacen con una celda de Mettler -Toledo 821 (Schwerzenbach, Suiza), perteneciente a la serie de análisis térmico serie integrada y STAR- 2000, de acuerdo con la norma ISO 11357-4:2005 ^[3].

El programa de temperaturas para los diferentes materiales se muestra en la tabla 3:

Fase	Programa de temperaturas
Fase calentamiento	-30 °C a 100 °C a 10 °C • min ⁻¹
Fase enfriamiento	100 °C a -30 °C a -10 °C • min ⁻¹
Fase calentamiento	-30 °C a 350 °C a 10 °C • min ⁻¹

Tabla 3. Programa de temperaturas (DSC) para las mezclas de SEBS.

Las características principales se muestran en la Tabla 4.

Característica	Valor
Rango de temperatura	Tamb. hasta 700 °C
Precisión en temperatura	± 0,2 °C
Reproducibilidad temperatura	± 0,1 °C
Velocidad de calentamiento	0 (condiciones Isotérmicas) hasta 100 °C /min.
Velocidad de enfriamiento (aire)	Máx. T hasta 100 °C en 8-9 min.
Velocidad de enfriamiento (N2 liq.)	100 °C hasta -100 °C en 15 min.
Precisión medidas de entalpía	± 2 %
Tipo de sensor	Cerámico
Constante de tiempo de señal	2,3 s
Rango de medidas 100 oC	± 350 mW

Rango de medidas 300 oC	± 250 mW
Rango de medidas 700 oC	± 200 mW
Resolución	0,04 μ W

Tabla 4. Características principales del equipo DSC.

RESULTADOS

De acuerdo con las condiciones descritas anteriormente se han determinado las propiedades térmicas de mezclas de SEBS para evaluar la degradación térmica a altas temperaturas. El punto de cambio de fase se determina como el punto mínimo, y el calor de fusión se calculó mediante la integral del pico y normalizando el tamaño de la muestra.

Las siguientes figuras muestran las curvas generadas por el DSC para las mezclas de SEBS (gráficos 1-6).

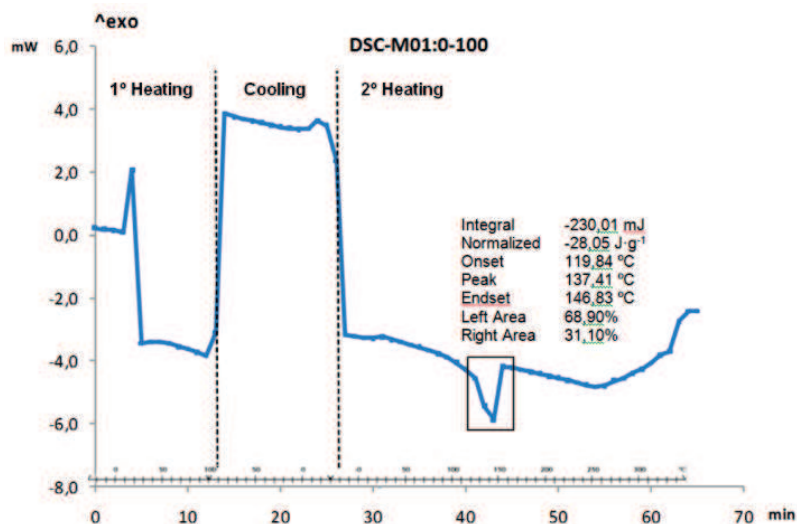


Gráfico 1. Curva calorimétrica DSC generada por la mezcla de SEBS M01:0-100, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento. **Fuente:** Elaboración propia.

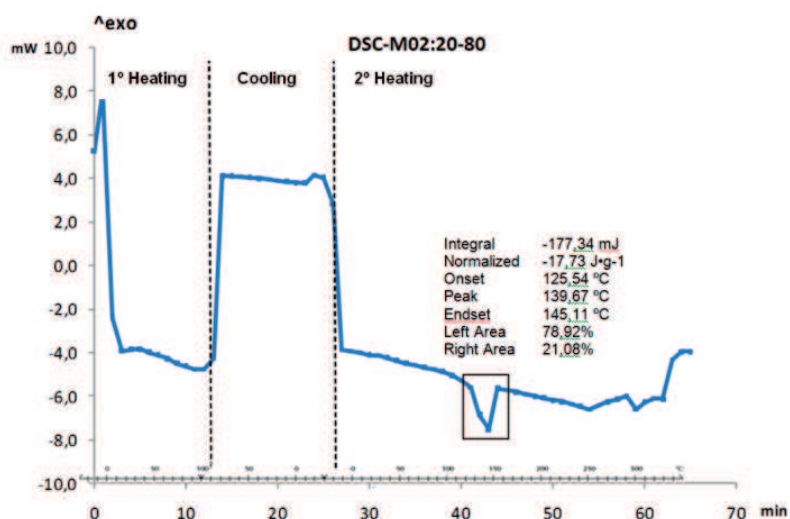


Gráfico 2. Curva calorimétrica DSC generada por la mezcla de SEBS M02:20-80, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento. **Fuente:** Elaboración propia.

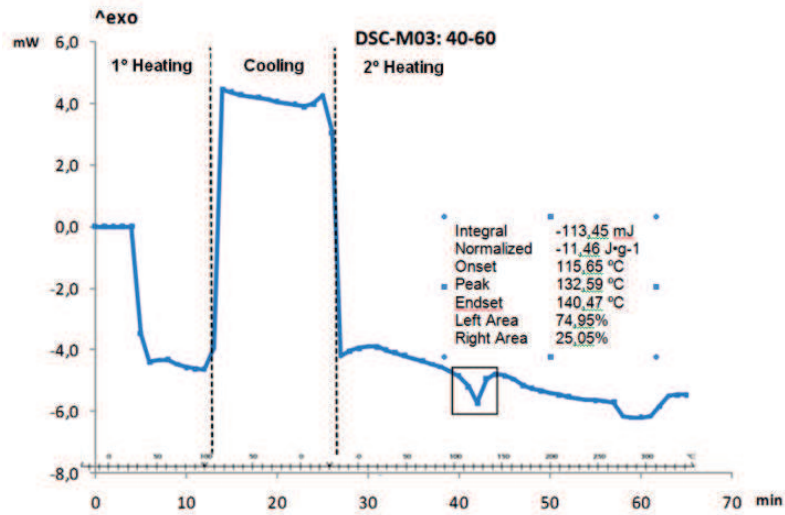


Gráfico 3. Curva calorimétrica DSC generada por la mezcla de SEBS M01:60-40, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento. **Fuente:** Elaboración propia.

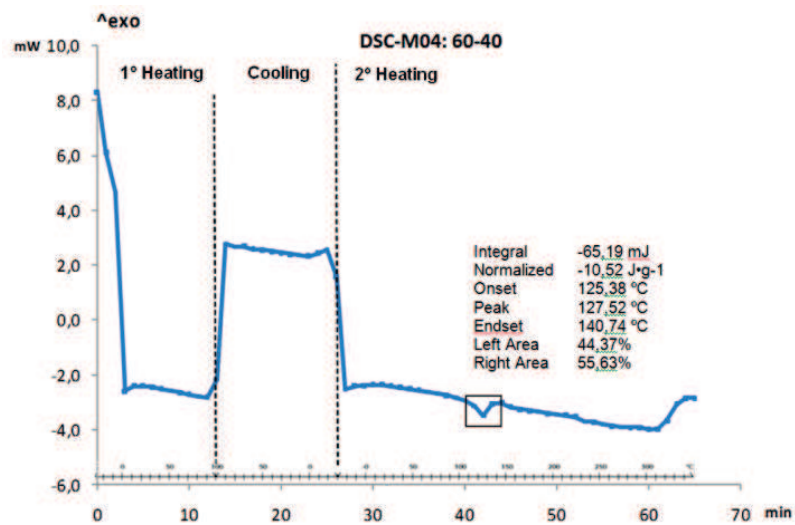


Gráfico 4. Curva calorimétrica DSC generada por la mezcla de SEBS M02:40-60, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento. **Fuente:** Elaboración propia.

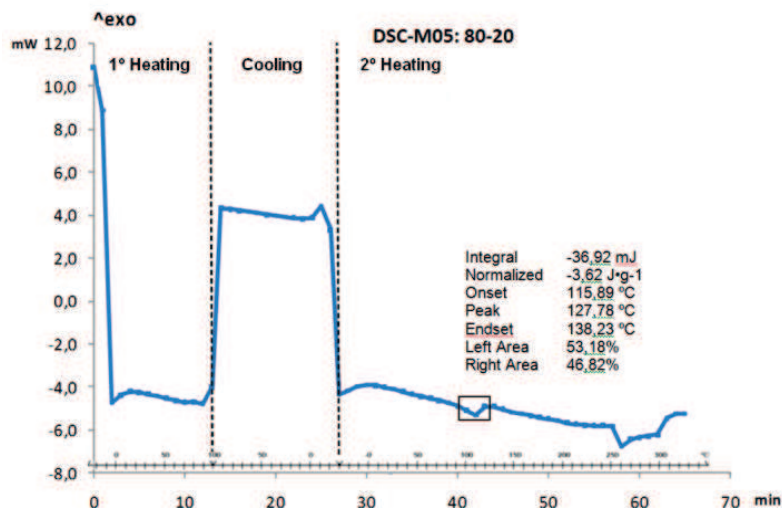


Gráfico 5. Curva calorimétrica DSC generada por la mezcla de SEBS M01:20-80, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento. **Fuente:** Elaboración propia.

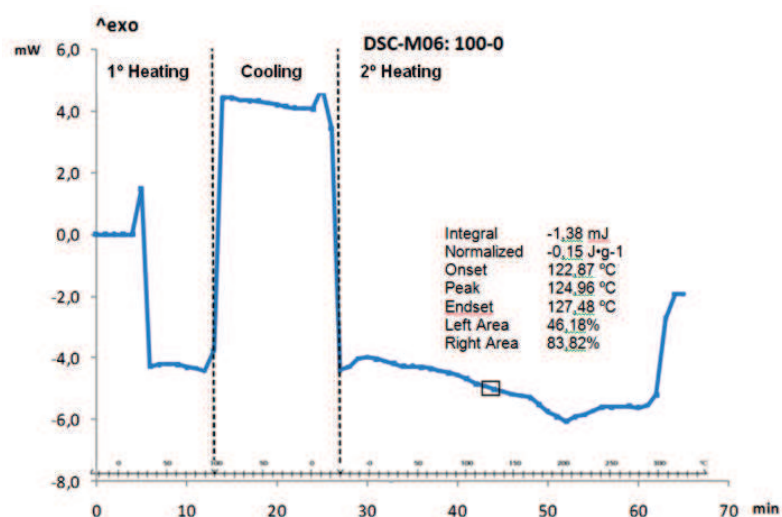


Gráfico 6. Curva calorimétrica DSC generada por la mezcla de SEBS M02:0-100, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento. **Fuente:** Elaboración propia.

Todas las curvas muestran a 100 °C el paso del estado de fusión (absorción de energía) que se corresponde con la temperatura como parámetro incluido en Moldflow® para un polímero amorfo, parcialmente cristalino.

Este parámetro es igual a 100 °C en la base de datos para todos los materiales amorfos de Moldflow®, lo que demuestra la misma justificación.

CONCLUSIONES

Se ha estudiado el análisis térmico (DSC) de las mezclas de SEBS. Las curvas de degradación térmica a altas temperaturas (DSC) muestran a 100 °C la transición al estado de fusión (absorción de energía), lo que coincide con el parámetro de temperatura incluido en Moldflow® para un material amorfo, parcialmente cristalino. Este parámetro es igual a 100 °C en la base de datos de Moldflow® para todos los materiales amorfos, demostrando así su justificación.

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] ISO-11357-4, I. O. f. S.-. "ISO 11357-4:Plastics -- Differential scanning calorimetry (DSC) -- Part 4: Determination of specific heat capacity", (2005).
- [4] Charsley, E. L. a. W., S. B., "Thermal analysis, techniques and applications", Royal Society of Chemistry, (1992).