



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

**ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA**

**Grado en Ingeniería Electrónica Industrial y Automática**

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

TFG. Nº: **770G01A022**

TÍTULO: **DESARROLLO DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES  
COMPUESTOS PARA APLICACIONES EN LA INDUSTRIA  
ELECTRÓNICA**

AUTOR: **ANTÓN CIUDAD CENDÁN**

TUTOR: **REBECA BOUZA PADÍN**

CO-TUTOR: **BIRGIT BITTMANN**

FECHA: **SEPTIEMBRE DE 2013**

Fdo.: EL AUTOR

Fdo.: EL TUTOR

**TÍTULO: DESARROLLO DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES  
COMPUESTOS PARA APLICACIONES EN LA INDUSTRIA  
ELECTRÓNICA**

---

## **ÍNDICE GENERAL**

---

**PETICIONARIO: ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA  
AVDA. 19 DE FEBRERO, S/N  
15405 - FERROL**

**FECHA: SEPTIEMBRE DE 2013**

**AUTOR: EL ALUMNO**

**Fdo.: ANTÓN CIUDAD CENDÁN**

1. INDICE GENERAL.....	1
2. MEMORIA.....	3
2.1 Objeto.....	3
2.2 Alcance .....	4
2.3 Antecedentes .....	5
2.3.1 Qué es un polímero. Tipos de polímeros .....	5
2.3.2 Polímeros biodegradables.....	6
2.3.2.1 PBAT – Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) “Ecoflex” .....	7
2.3.2.2 PHBV .....	10
2.3.3 Uso de arcillas en las mezclas para la mejora de propiedades.....	12
2.3.4 Extrusión .....	15
2.3.4.1 Introducción .....	15
2.3.4.2 Descripción del proceso .....	16
2.3.5 Ensayos a tracción.....	16
2.3.5.1 Introducción .....	16
2.3.5.2 Descripción del proceso .....	17
2.3.6 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	20
2.3.6.1 Introducción .....	20
2.3.6.2 Descripción del proceso .....	20
2.3.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	23
2.3.7.1 Introducción .....	23

2.3.7.2 Descripción del proceso .....	23
2.3.8 Microscopía óptica .....	25
2.3.8.1 Introducción .....	25
2.3.8.2 Descripción del proceso .....	27
2.4 Normas y referencias .....	28
2.4.1 Disposiciones legales y normas aplicadas .....	28
2.4.2 Bibliografía .....	29
2.4.3 Programas de cálculo .....	30
2.4.4 Otras referencias.....	30
2.5 Definiciones y abreviaturas .....	31
2.6 Requisitos de diseño .....	32
2.7 Análisis de soluciones.....	33
2.8 Resultados finales.....	35
2.8.1 Resultados del análisis térmico (DSC).....	35
2.8.1.1 Conclusiones ensayo DSC .....	39
2.8.2 Resultados del análisis termogravimétrico (TGA) .....	42
2.8.2.1 Conclusiones ensayo TGA .....	46
2.8.3 Resultados de los ensayos de tracción.....	47
2.8.3.1 Conclusiones de los ensayos de tracción.....	51
2.8.4 Resultados de la microscopía óptica.....	52
2.9 Orden de prioridad entre los documentos básicos .....	56

3. ANEXOS .....	4
3.1 Documentación de partida .....	4
3.2 Otros documentos.....	4
3.2.1 Fichas técnicas de los materiales.....	4
3.2.1.1 PBAT.....	5
3.2.1.2 PHBV.....	7
3.2.2 Descripción de las máquinas empleadas.....	10
3.2.2.1 Calorímetro diferencial de barrido.....	10
3.2.2.1.1 Caracterización del DSC Diamond de Perkin Elmer.....	12
3.2.2.1.2 Puesta en funcionamiento del DSC .....	16
3.2.2.1.3 Parámetros y modos de operación del DSC.....	17
3.2.2.1.4 Condiciones de medida.....	20
3.2.2.1.5 La curva del DSC.....	21
3.2.2.2 Termobalanza de Perkin Elmer, TGA-7.....	23
3.2.2.2.1 Controles e indicadores.....	24
3.2.2.2.2 Calibración.....	25
3.2.2.2.3 Parámetros operacionales.....	26
3.2.2.2.4 Especificaciones técnicas.....	29
3.2.2.2.5 La curva del TGA.....	30
3.2.2.3 Máquina de ensayos Instron 5566.....	32
3.2.2.3.1 Caracterización máquina.....	33
3.2.2.3.2 Calibración y puesta en marcha.....	35
3.2.2.3.3 Especificaciones técnicas.....	36
3.2.2.4 Microscopio óptico Leica DM2500.....	37
3.2.2.4.1 Caracterización Leica DM2500.....	38

3.2.2.5 Mini-extrusora HAAKE MiniLab II.....	43
3.2.2.5.1 Caracterización de la HAAKE MiniLab II.....	43
3.2.2.5.2 Características técnicas.....	44
3.2.3 Estudio de seguridad y salud.....	45
3.2.3.1 Objeto.....	45
3.2.3.2 Seguridad en el laboratorio.....	45
3.2.3.2.1 Señalización.....	45
3.2.3.2.1.1 Señalización óptica.....	46
3.2.3.2.1.2 Señalización acústica.....	46
3.2.3.2.1.3 Señalización olfativa.....	47
3.2.3.2.1.4 Señalización táctil.....	47
3.2.3.2.1.5 Señalización en máquinas.....	47
3.2.3.2.1.6 Señalización del material.....	48
3.2.3.2.2 Seguridad contra incendios.....	48
3.2.3.2.2.1 Control de llamas de temperaturas.....	49
3.2.3.2.2.2 Control de humos y gases tóxicos.....	49
3.2.3.2.2.3 Detección y alarma.....	51
3.2.3.2.2.4 Extinción.....	52
3.2.3.2.2.5 Evacuación.....	53
3.2.3.2.3 Control ambiental.....	54
3.2.3.2.3.1 Ventilación por dilución.....	54
3.2.3.2.3.2 Renovación del aire del laboratorio.....	54
3.2.3.2.4 Elementos de actuación y protección.....	55
3.2.3.2.4.1 Extintores.....	55
3.2.3.2.4.2 Mantas ignífugas.....	55
3.2.3.2.4.3 Protecciones personales.....	55
3.2.3.3 Seguridad de la maquinaria.....	57

3.2.3.3.1 Instrucciones de seguridad de la Instron 5566.....	57
3.2.3.3.2 Medidas de seguridad el microscopio óptico Leica DM 2500...57	
3.2.3.3.3 Medidas de seguridad de la Termobalanza de Perkin Elmer, TGA-7.....	57
3.2.3.4 Primeros auxilios.....	58
3.2.3.4.1 Actuación frente a una emergencia (P.A.S.) .....	58
3.2.3.4.2 Respiración cardiopulmonar .....	59
3.2.3.4.3 Respiración boca a boca.....	59
3.2.3.4.4 Puntos de presión para detener una hemorragia.....	60
3.2.3.4.4.1 Cómo colocar un torniquete.....	61
3.2.3.5 Impacto medioambiental del proyecto.....	61
3.2.3.6 Contrato.....	61
3.2.3.7 Normativa.....	62
3.2.4 Normas.....	63
4. PLIEGO DE CONDICIONES.....	3
4.1 Introducción.....	3
4.2 Organizaciones de homologación .....	3
4.3 Especificaciones técnicas .....	3
4.3.1 Especificaciones de los materiales.....	3
4.3.1.1 PBAT .....	4
4.3.1.1.1 Estructura.....	4
4.3.1.1.2 Propiedades generales .....	4
4.3.1.1.3 Transformación .....	6
4.3.1.1.3.1 Extrusión .....	6
4.3.1.1.4 PBAT neto.....	6

4.3.1.2 PHBV.....	6
4.3.1.2.1 Estructura.....	6
4.3.1.2.2 Propiedades generales .....	7
4.3.1.2.3 Transformación .....	7
4.3.1.2.4 PHBV neto .....	8
4.3.1.3 Cloisite 10A .....	8
4.3.1.3.1 Estructura del modificante.....	8
4.3.1.3.2 Propiedades generales .....	9
4.3.2 Especificaciones de las formulaciones .....	9
4.3.2.1 Introducción.....	9
4.3.2.2 Caracterización de las formulaciones.....	9
4.3.3 Descripción del procesado .....	10
4.3.3.1 Preparación de los materiales primarios .....	10
4.3.3.2 Realización del proyecto .....	10
4.3.3.2.1 Preparación y procesado .....	11
4.3.4 Caracterización de los materiales.....	12
4.3.4.1 Determinación de las propiedades térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	12
4.3.4.1.1 Introducción.....	12
4.3.4.1.2 Ensayo .....	13
4.3.4.2 Termogravimetría .....	14
4.3.4.2.1 Introducción.....	14
4.3.4.2.2 Análisis de un termograma y su derivada .....	15
4.3.4.2.3 Ensayo .....	16
4.3.4.3 Ensayo de tracción .....	17
4.3.4.3.1 Introducción.....	17
4.3.4.3.2 Procedimiento del ensayo.....	17



4.3.4.4 Microscopía óptica.....	18
4.3.4.4.1 Introducción.....	18
4.3.4.4.2 Procedimiento .....	18
4.4 Especificaciones administrativas.....	19
4.4.1 Introducción .....	19
4.4.2 Ejecución y Seguimiento del Proyecto.....	19
5. ESTADO DE MEDICIONES.....	2
5.1 Listado de materiales .....	2
6. PRESUPUESTO .....	3
6.1 Precios unitarios.....	3
6.1.1 Materiales.....	3
6.1.1.1 PHBV .....	3
6.1.1.2 PBAT .....	3
6.1.1.3 Nanoarcilla.....	3
6.1.2 Procesado .....	3
6.1.2.1 Extrusora .....	3
6.1.3 Ensayos .....	3
6.1.3.1 Ensayo de análisis térmico por DSC .....	3
6.1.3.2 Ensayo de degradación térmica, TGA .....	3
6.1.3.3 Ensayo de tracción .....	4
6.1.4 Mano de obra .....	4

6.2 Precios descompuestos .....	5
6.2.1 Materiales.....	5
6.2.1.1 PHBV .....	5
6.2.1.2 PBAT .....	5
6.2.1.3 Nanoarcilla.....	5
6.2.2 Procesado .....	5
6.2.2.1 Extrusión.....	5
6.3 Presupuestos parciales.....	6
6.3.1 Material .....	6
6.3.2 Procesado .....	6
6.3.2.1 Extrusión.....	6
6.3.3 Ensayos .....	7
6.3.3.1 Ensayo de análisis térmico por DSC .....	7
6.3.3.2 Ensayo de degradación térmica, TGA.....	7
6.3.3.3 Ensayo de tracción .....	7
6.3.4 Análisis de resultados .....	8
6.4 Presupuestos totales.....	9

**TÍTULO: DESARROLLO DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES  
COMPUESTOS PARA APLICACIONES EN LA INDUSTRIA  
ELECTRÓNICA**

---

## **MEMORIA**

---

**PETICIONARIO: ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA  
AVDA. 19 DE FEBRERO, S/N  
15405 - FERROL**

**FECHA: SEPTIEMBRE DE 2013**

**AUTOR: EL ALUMNO**

**Fdo.: ANTÓN CIUDAD CENDÁN**

## ÍNDICE

2. MEMORIA .....	3
2.1 Objeto.....	3
2.2 Alcance .....	4
2.3 Antecedentes .....	5
2.3.1 Qué es un polímero. Tipos de polímeros .....	5
2.3.2 Polímeros biodegradables.....	6
2.3.2.1 PBAT – Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) “Ecoflex” .....	7
2.3.2.2 PHBV .....	10
2.3.3 Uso de arcillas en las mezclas para la mejora de propiedades.....	12
2.3.4 Extrusión .....	15
2.3.4.1 Introducción .....	15
2.3.4.2 Descripción del proceso .....	16
2.3.5 Ensayos a tracción.....	16
2.3.5.1 Introducción .....	16
2.3.5.2 Descripción del proceso .....	17
2.3.6 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	20
2.3.6.1 Introducción .....	20
2.3.6.2 Descripción del proceso .....	20
2.3.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	23
2.3.7.1 Introducción .....	23

2.3.7.2 Descripción del proceso .....	23
2.3.8 Microscopía óptica .....	25
2.3.8.1 Introducción .....	25
2.3.8.2 Descripción del proceso .....	27
2.4 Normas y referencias .....	28
2.4.1 Disposiciones legales y normas aplicadas .....	28
2.4.2 Bibliografía .....	29
2.4.3 Programas de cálculo .....	30
2.4.4 Otras referencias.....	30
2.5 Definiciones y abreviaturas .....	31
2.6 Requisitos de diseño .....	32
2.7 Análisis de soluciones.....	33
2.8 Resultados finales.....	35
2.8.1 Resultados del análisis térmico (DSC).....	35
2.8.1.1 Conclusiones ensayo DSC .....	39
2.8.2 Resultados del análisis termogravimétrico (TGA) .....	42
2.8.2.1 Conclusiones ensayo TGA .....	46
2.8.3 Resultados de los ensayos de tracción.....	47
2.8.3.1 Conclusiones de los ensayos de tracción.....	51
2.8.4 Resultados de la microscopía óptica.....	52
2.9 Orden de prioridad entre los documentos básicos .....	56

## 2. MEMORIA

### 2.1 Objeto

El objeto de este proyecto es el estudio y caracterización de materiales compuestos basados en polímeros biodegradables reforzados para su uso en aplicaciones electrónicas y embalaje.

Para este proyecto se seleccionaron dos biopolímeros, el poli 3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato (PHBV) y un poliéster aromático basado en los monómeros 1,4-butanediol, ácido adípico y ácido tereftálico (PBAT, siendo Ecoflex uno de sus nombres comerciales). Además, se estudió la incorporación de nanoarcillas a las mezclas binarias PHBV/PBAT, con el objetivo de obtener un material con propiedades finales mejoradas.

Los nuevos materiales compuestos se procesaron mediante extrusión, empleando las condiciones óptimas de procesado. En referencia al método de procesado utilizado en el desarrollo del trabajo, es importante indicar que se trata de un proceso escalable a la industria relacionada con el sector de transformación de materiales plásticos.

Tras el procesado, se caracterizaron las mezclas para la determinación de sus propiedades mecánicas y térmicas. La caracterización de los mismos se realizó mediante ensayos normalizados: ensayo a tracción, análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se completó el estudio con un análisis de microscopía óptica.

Tras un análisis de los resultados, se determinó el material más conveniente para el propósito del proyecto.

Por último se llevó a cabo un estudio económico para evaluar los costes de los nuevos materiales así como de su procesado.

## 2.2 Alcance

Debido a que no es habitual que las empresas relacionadas con el sector dispongan de los diferentes equipos y personal para la realización de estudios de este tipo, es frecuente que dichas empresas soliciten los trabajos de laboratorios cualificados y con experiencia en este campo, como puede ser el Laboratorio de Plásticos en el Centro de Investigaciones Tecnológicas de la Universidad de A Coruña.

En estos casos, el proyecto se realiza bajo contrato entre la empresa peticionaria y la Universidad de A Coruña (UDC), a través del Laboratorio de Plásticos. En el contrato se fijarían todos los objetivos concretos del proyecto, el importe económico y el plazo en el que debe ejecutarse. Todos los ensayos se ajustan a las normativas ISO, ASTM o equivalentes vigentes, para garantizar la fiabilidad y reproducibilidad de los datos obtenidos así como las condiciones de ensayo.

Así pues, en este caso, se considera como peticionaria la Escuela Universitaria Politécnica de Ferrol (<http://lucas.cdf.udc.es/>) y como promotor del proyecto la Universidad de A Coruña a través del Laboratorio de Plásticos ([www.labplast.net](http://www.labplast.net)) del Centro de Investigaciones Tecnológicas de Ferrol.

El tema del presente Proyecto Fin de Grado se enmarca dentro del proyecto “Novel Nano - Reinforced Biodegradable Composites: Design and Characterization” (GA 273515), financiado por la Unión Europea dentro del séptimo Programa Marco.

## 2.3 Antecedentes

### 2.3.1 Qué es un polímero. Tipos de polímeros

Un polímero es, según lo recogido en la Real Academia Española (RAE), un compuesto químico, natural o sintético, formado por polimerización y que consiste esencialmente en unidades estructurales repetidas.

La estructura química de un polímero incluye la composición, la constitución molecular y el tamaño molecular.

La composición viene definida por la composición atómica y se expresa mediante el análisis elemental. Los polímeros orgánicos se caracterizan por la presencia inevitable de los átomos de carbono e hidrógeno. Otros átomos frecuentes, denominados heteroátomos, son el oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y ciertos halógenos.

La constitución molecular determina de forma inequívoca la identidad de un polímero y comprende la constitución química, la arquitectura de la molécula y la configuración.

Los extremos de la cadena principal se apartan de la constitución química del polímero pero por lo general se ignora su existencia y sólo se toman en consideración cuando las cadenas contienen un número moderado de unidades estructurales repetidas.

El tamaño molecular de un polímero se define mediante valores promedios, dado el carácter disperso que invariablemente tienen los polímeros. Los pesos moleculares pueden oscilar entre unos cuantos miles y varios millones.

Por otro lado, la conformación se define como las diversas formas espaciales que puede tomar una molécula de polímero.

#### *Clasificación de los polímeros*

Existen varios tipos de clasificaciones distintas: según el origen, según estructura molecular, etc...



Una de las principales clasificaciones es según sus propiedades físicas:

- **Termoplásticos:** Este es un tipo de polímeros que tienen facilidad para ser fundidos, y por lo tanto pueden ser moldeados. Si tienen una estructura regular y organizada, pertenecen a la subdivisión de los cristalinos, pero si su estructura es desorganizada e irregular, se consideran amorfos. La mayor parte de los termoplásticos son polímeros de alto peso molecular.
- **Termoestables:** Son polímeros infusibles e insolubles. Los plásticos termoestables poseen algunas propiedades ventajosas respecto a los termoplásticos, mejor resistencia al impacto, a los solventes y a las temperaturas extremas. Entre las desventajas se encuentran, entre otras, la necesidad de curado y la fragilidad del material.
- **Elastómeros:** Son polímeros que presentan un comportamiento elástico, una vez que desaparece el agente que causó la pérdida de su forma pueden retornar a ella.

### **2.3.2 Polímeros biodegradables**

La principal característica que permite a los polímeros competir con otros materiales como el vidrio y los metales es una buena relación propiedades-peso. Un peso reducido es clave para la construcción ligera o el ahorro de costes de transporte, entre otras cosas.

En cuanto a las propiedades de polímero, las investigaciones en este campo siempre han ido encaminadas a aumentar la vida de ciertos polímeros, por medio de mejorar su resistencia química, física y mecánica. No obstante, la longevidad puede derivar en problemas. En los últimos años, los residuos poliméricos sintéticos han aumentado su porcentaje dentro de los residuos sólidos totales. Como resultado, los científicos han cambiado de dirección, orientándose hacia la síntesis de polímeros degradables, ya sea por efecto de la temperatura (degradación térmica), debido al contacto con el agua (degradación hidrolítica), o por efectos medioambientales como la luz solar (fotodegradación) o los microorganismos (biodegradación).

Entendemos por degradación de un polímero los cambios significativos que experimenta en su estructura química (pérdida de uno o más átomos de carbono en una cadena abierta o en un ciclo) bajo la acción de determinadas condiciones medioambientales, resultando en una pérdida de propiedades del material.

Por lo tanto, un requisito indispensable para que los materiales poliméricos sean considerados degradables es que contengan grupos en la cadena principal que se puedan romper fácilmente por la acción de agentes externos de naturaleza física o química. Lo que se pretende conseguir es el mantenimiento de las propiedades durante el periodo de utilización del polímero y posterior cambio de estructura química para descomponerse en componentes compatibles con el medio ambiente.

Como consecuencia de la degradación, en un polímero pueden ocurrir cambios físicos o químicos. Los cambios físicos pueden consistir en la decoloración, pérdida del brillo superficial, formación de grietas, superficie pegajosa, erosión superficial y pérdida de propiedades como la resistencia a la tracción y el alargamiento. Los cambios químicos consisten en la rotura de cadenas, cambios en los sustituyentes laterales, aparición de reacciones de entrecruzamiento, etc...

Por otra parte, es importante recalcar que cuanto más bajo sea el peso molecular de un polímero la degradación será más rápida y para los polímeros con mayor peso molecular, la combinación de grupos funcionales fotosensibles e hidrolizables hace más efectiva la degradación medioambiental.

### **2.3.2.1 PBAT – Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) “Ecoflex”**

El Ecoflex F BX1011 es un copoliéster alifático-aromático biodegradable basado en los monómeros 1,4-butanediol, ácido adípico y ácido tereftálico en la cadena polimérica. La figura 2.3.2.1.1 muestra su estructura química.

Se descompone en los monómeros básicos 1,4-butanediol, ácido adípico, ácido tereftalato y en ocasiones en dióxido de carbono, agua y biomasa cuando es metabolizado en la tierra o el abono en condiciones estándar.

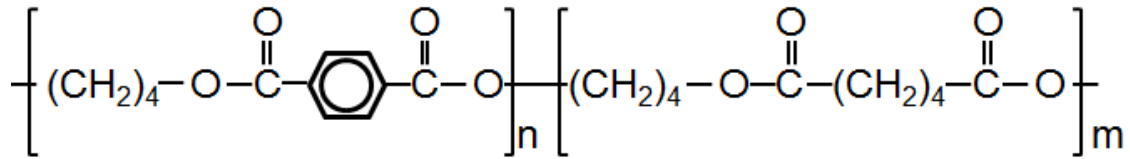


Figura 2.3.2.1.1 - Fórmula del Ecoflex

El Ecoflex tiene propiedades similares al polietileno de baja densidad (PE-LD) debido a su alto peso molecular y su estructura molecular ramificada de cadena larga. Las películas de Ecoflex son resistentes a la rotura y flexibles, además de resistentes al agua y a las fluctuaciones de humedad.

Las propiedades barrera difieren de las de PE-LD; en el caso del Ecoflex las películas son transpirables gracias a su permeabilidad al vapor de agua.

Fue diseñado para ajustarse a los requerimientos de un plástico biodegradable: una combinación de procesabilidad, buenas propiedades de uso y biodegradabilidad.

Estas tres condiciones se alcanzaron por medio de una estructura molecular obtenida por medio de unidades modulares en las cuales las unidades de copoliéster -1,4-butadiol y ácidos dicarbónicos- se encuentran unidas. A esto se le incorporan componentes hidrofílicos de monómeros.

Cuenta con las siguientes características:

- Material entre transparente y traslúcido, con una estructura semi-cristalina con un punto de fusión en el rango del polietileno de baja densidad (PE-LD): 110 - 120 °C.
- Buena resistencia al impacto "DropDart".
- Alta, pero controlable, tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR).
- El índice de fluidez (MVR) es de (190 °C, 2,16 kg): 2,5 - 4,5 ml/10 min.
- Buena estabilidad térmica hasta los 230 °C.

- No es necesario un secado previo al procesado.
- Buena procesabilidad en las líneas de film soplado.

### *Legislación y normas*

El Ecoflex cumple con los requisitos de la norma europea DIN EN 13432, la norma americana ASTM D 6400 y el estándar japonés GreenPla para polímeros biodegradables y compostables, ya que pueden ser degradados por microorganismos. El proceso de biodegradación en el suelo depende del entorno específico (el clima, la calidad del suelo, microorganismos existentes). La figura 2.3.2.1.2 muestra las normas mundiales de los polímeros biodegradables.



Figura 2.3.2.1.2 – Normas mundiales de polímeros biodegradables

Por otra parte, es uno de los plásticos biodegradables que cumple con la legislación europea y americana en materia de alimentos, para el contacto del mismo con alimentos: Directiva de la UE2002/72/CE (modificada) y Directiva americana para contacto con alimentos FCN 907.

### *Aplicaciones*

En origen ha sido desarrollado para la conversión en películas flexibles por medio de soplado o un proceso de película fundida.

Las aplicaciones típicas son los films de embalaje, films agrícolas y bolsas de compost.

En vista de los numerosos factores que influyen en la funcionalidad y la vida útil de las películas y artículos hechos con PBAT, cada parámetro tiene que ser experimentado y medido antes de su utilización final.

En la tabla 2.3.2.1.1 se pueden ver las principales propiedades del Ecoflex.

Propiedad	Test de medición	Valor	Unidad
Densidad de masa	ISO 1183	1.25 – 1.27	g/cm <sup>3</sup>
Índice de fluidez de fusión	ISO 1133	2.7 – 4.9	g/ 10 min
Índice de volumen de fusión	ISO 1133	2.5 – 4.5	ml/ 10 min
Punto de fusión	DSC	110 – 120	°C
Temperatura de transición vítrea	DSC	-30	°C
Índice de dureza Shore	ISO 868	32	Grado Shore
Temperatura de reblandecimiento Vicat	ISO 306	91	°C

Tabla 2.3.2.1.1 – Propiedades del Ecoflex (PBAT)

### 2.3.2.2 PHBV

Polihidroxicanoatos (PHA) es el término dado a la familia de poliésteres producida por microorganismos. El más conocido es el polihidroxiacetato (PHA), cuya fórmula se muestra en la figura 2.3.2.2.1. Se produce mediante fuentes renovables a través de procesos biotecnológicos clásicos.

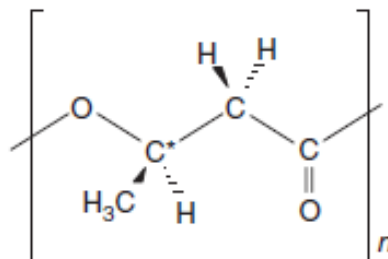


Figura 2.3.2.2.1 - Fórmula del Polihidroxiacetato (PHA)

Este polímero es completamente biodegradable, altamente hidrofóbico y termoplástico, con una alta cristalinidad, alta temperatura de fusión, una buena

resistencia a solventes orgánicos y una excelente resistencia mecánica y módulo, similar al polipropileno.

A pesar de sus excelentes propiedades también tiene ciertas desventajas, que su copolímero con valerato (PHBV) enmienda en parte, siendo menos rígido pero con una elongación a la rotura más alta, es más dúctil. La figura 2.3.2.2.2 muestra su estructura química

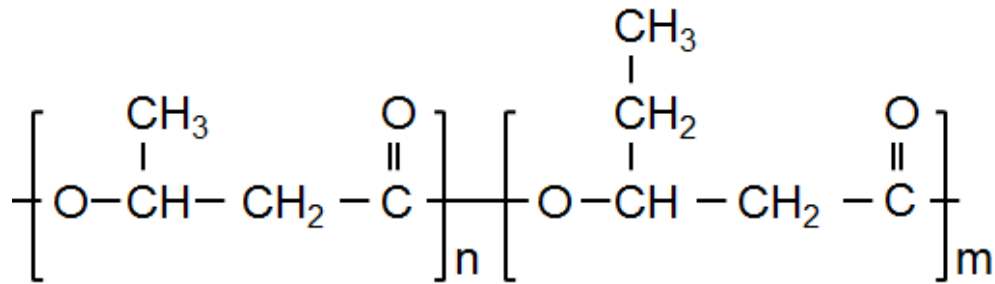


Figura 2.3.2.2.2 – Fórmula del PHBV

Las características más importantes de los PHBV son:

- Polímero de alta cristalinidad rígido y bastante quebradizo cuyas propiedades mecánicas no difieren de las del poliestireno, aunque más sólido y resistente a las temperaturas.
- Temperatura de fusión más baja que el PHB.
- Alargamiento a la rotura bastante limitado, en torno a un 15%.
- Tienen una resistencia química bastante limitada ya que los ácidos y álcalis les atacan. Asimismo se disuelven en solventes clorados. Son resistentes a aceptables cantidades de alcoholes, grasas y aceites.
- Utilizable hasta los 95 °C.
- Resistencia a los ultravioletas.

### *Aplicaciones*

En la actualidad no existen aplicaciones de gran volumen de PHA, se están realizando pruebas y pequeñas producciones piloto. Se están considerando dos áreas principales de aplicación: la salud, en el campo de la ingeniería tisular – liberación de sustancias activas y en el envase y embalaje, ambas con posibilidades de llegar a producción a gran escala.

Las razones por las que no ha llegado a este punto son principalmente una baja tenacidad, una baja estabilidad térmica, además de la necesidad de que su producción sea más económica.

### **2.3.3 Uso de arcillas en las mezclas para la mejora de propiedades**

En diversos estudios científicos está reportado que las arcillas y nanoarcillas actúan como refuerzo en diversos tipos de polímeros. En este proyecto se estudia la posibilidad de incluir nanoarcillas a las mezclas binarias formadas por los dos biopolímeros PHBV y PBAT.

Entre los aditivos que mayor mejora producen en una amplia gama de propiedades físicas y la ingeniería de polímeros con baja carga de relleno ofrecen a los polímeros se encuentran las arcillas.

Además, las arcillas encajan perfectamente en el campo de los biopolímeros, por su condición de ser un producto 100% verde.

La escala nanométrica es simplemente un rango entre las dimensiones micro y molecular. Los nanocompuestos poliméricos de arcilla son un ejemplo típico de la nanotecnología. Esta clase de material utiliza arcillas de tipo esmectita, tales como hectorita, montmorillonita, y mica sintética, como material de relleno para mejorar las propiedades de los polímeros. Las arcillas de tipo esmectita tienen una estructura en capas; cada capa se construye a partir de átomos de Si coordinados en tetraedros fusionados en un plano octaédrico de borde compartido de cualquiera de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

De acuerdo con la naturaleza de la unión entre estos átomos, las capas deben exhibir excelentes propiedades mecánicas paralelas a la dirección de capa. Las

capas tienen una alta relación de aspecto y cada una es de aproximadamente 1 nm de espesor, mientras que el diámetro puede variar de 30 nm a varias micras. Cientos o miles de estas capas se apilan junto con fuerzas débiles de Van der Waals para formar una partícula de arcilla.

En la figura 2.3.3.1 podemos ver varios tipos de dispersión de las arcillas en las cadenas de polímeros; a la izquierda en aglomerados, en el centro en intercalación entre las cadenas y en la derecha en exfoliación.



Figura 2.3.3.1 - Tipos de dispersión de arcillas en las cadenas poliméricas

El principio utilizado en los nanocompuestos poliméricos de arcilla es no sólo separar los agregados de arcilla, sino también las capas de silicato individuales en un polímero. Como consecuencia de ello, se crea una superficie muy grande de interacción entre polímero y rellenos y una amplia gama de propiedades mejoran significativamente con cantidades bajas de relleno de arcilla, por debajo de un 5% en peso. En esas condiciones, polímeros tales como nylon-6 muestran un aumento en el módulo de Young de un 103%, de resistencia a la tracción de un 49%, y en la temperatura de deformación térmica de un 146%. Otras propiedades físicas mejoradas pueden ser la de mejorar la resistencia al fuego, resistencia de barrera, y la conductividad iónica.

Otro interés en el desarrollo de nanocompuestos poliméricos de arcilla es que la tecnología ya puede ser aplicada para aplicaciones comerciales.

*Tecnología de fabricación*



El objetivo final del procesado de los nanocompuestos poliméricos de arcilla es separar y dispersar las capas individuales de arcilla en un polímero.

La estrategia aplicada depende de la compatibilidad de la arcilla y el polímero empleado. Si la superficie de las capas de silicato en las arcillas es compatible con el polímero, se pueden intercalar estos dos directamente sin necesidad de un tratamiento previo. Este es el caso de polímeros solubles en agua tales como PEO (polióxido de etileno) y el PVP (polivinilpirrolidona). Estos polímeros y la superficie de capas de silicato son todos hidrófilos. Las fuerzas de Van der Waals entre las capas de silicato da como resultado una fácil absorción de moléculas hidrófilas. Esto conduce a la separación de las capas de arcilla individualmente en estos polímeros.

La mayoría de los polímeros, sin embargo, son hidrófobos y no son compatibles con arcillas hidrófilas. En este caso, es necesario realizar un tratamiento previo. Los métodos más populares para la modificación de la arcilla son el uso de aminoácidos, sales orgánicas de amonio, fosfonio o tetra orgánica para convertir la superficie de la arcilla de hidrófila a organófila. Las arcillas modificadas de esta manera son conocidas como arcillas orgánicas.

En este proyecto se va a utilizar en concreto montmorillonita modificada con una sal de amonio cuyo nombre comercial es Cloisite® 10A. En diversos estudios se ha llegado a la conclusión de que esta montmorillonita es capaz de reforzar termoplásticos mediante la mejora del módulo de flexión y la resistencia a la tracción. Este aditivo también se ha mostrado eficaz en la mejora de las propiedades de barrera en termoplásticos.

Se han desarrollado varios métodos para producir nanocompuestos poliméricos de arcilla. Fundamentalmente se han aplicado tres métodos: la polimerización in situ, la intercalación inducida por solución, y el procesado en fundido.

En la polimerización in situ implica la inserción de un precursor de polímero entre las capas de arcilla y luego expandir y dispersar las capas de arcilla en la matriz mediante polimerización.

El método de intercalación inducida de la solución aplica disolventes para hinchar y dispersar arcillas en una solución de polímero. Este enfoque plantea dificultades para la producción comercial de nanocompuestos para la mayoría de los polímeros de ingeniería debido a los altos costos de los disolventes requeridos.

El método de procesamiento en estado fundido induce la intercalación de las arcillas y los polímeros durante la fusión. La eficiencia de este método no es tan alta como en el de la polimerización in situ. Sin embargo, el enfoque puede ser aplicado por la industria de procesamiento de polímeros para producir nanocompuestos basados en técnicas tradicionales de procesamiento de polímeros, tales como la extrusión y moldeo por inyección.

### **2.3.4 Extrusión**

#### **2.3.4.1 Introducción**

La extrusión es un proceso por compresión en el cual se fuerza al material a fluir a través del orificio de un lado para generar un producto largo y continuo cuya forma de la sección transversal queda determinada por la forma de la boquilla.

El polímero es transportado desde la tolva, a través de la cámara de calentamiento, hasta la boca de descarga, en un proceso continuo. A partir de gránulos sólidos, el polímero emerge de la matriz de extrusión en un estado blando.

Dentro de la conformación de polímeros, la extrusión se usa ampliamente con termoplásticos y elastómeros, pero rara vez con termoestables, para producir masivamente artículos como tubos, láminas, películas, recubrimientos de alambres y cables eléctricos, perfiles estructurales como molduras de ventanas y

puertas. También se emplea esta técnica para el mezclado minucioso de todas las clases de plásticos y para la producción de gránulos.

#### **2.3.4.2 Descripción del proceso**

En este proyecto se empleó una mini-extrusora de laboratorio para realizar las mezclas de los polímeros.

La mini-extrusora utilizada posee dos tornillos sinfín que giran en sentidos opuestos, impulsados por un motor, que en este caso se configuraron para que giraran a 45 rpm.

La grana de los polímeros se introduce por el conducto superior de la mini-extrusora y se mantiene la mezcla resultante en circulación cerrada durante 5 minutos. La mezcla de polímeros fue calentada a 165 °C, temperatura suficiente para que se produjera correctamente la mezcla de los polímeros sin peligro de degradar los mismos en el proceso.

#### **2.3.5 Ensayos a tracción**

##### **2.3.5.1 Introducción**

Uno de los ensayos mecánicos más comunes es el realizado a tracción. El objetivo del ensayo de tracción es determinar aspectos importantes de la resistencia y alargamiento de materiales, que pueden servir para el control de calidad, las especificaciones de los materiales y el cálculo de piezas sometidas a esfuerzos.

Los ensayos de tracción son una medida de la respuesta de un material ante una fuerza que tiende a estirarlo. De este ensayo se obtiene importante información sobre la resistencia a la tracción, elongación y módulo.

Permite obtener, bajo un estado simple de tensión, el límite de elasticidad, la carga máxima y la consiguiente resistencia estática, en base a cuyos valores se

fijan los de las tensiones admisibles o de proyecto ( $\sigma_{adm}$ ) y mediante el empleo de medios empíricos se puede conocer, el comportamiento del material sometidos a otro tipo de solicitaciones (fatiga, dureza, etc.). El ensayo se realiza sobre una muestra de material llamada probeta.

### **2.3.5.2 Descripción del proceso**

#### *Probetas*

Las probetas utilizadas son de 8 centímetros de longitud y su ancho está comprendido entre 1.5-2.5 milímetros.

Para cada muestra se realizaron 5 ensayos, siguiendo las pautas marcadas por la norma UNE 527-1, con el fin de obtener un valor medio preciso.

#### *Máquina de ensayos empleada*

Se requiere una máquina, prensa hidráulica, capaz de:

- a) Controlar la velocidad de aumento de fuerzas.
- b) Registrar las fuerzas que se aplican y los alargamientos que se observan en la probeta.

La máquina de ensayo impone la deformación desplazando el cabezal móvil a una velocidad seleccionable. La celda de carga conectada a la mordaza fija entrega una señal que representa la carga aplicada, y la máquina está conectada a un pc que registra el desplazamiento y la carga leída.

En este caso se ha empleado una Instron 5566, con una capacidad de carga máxima de 10 kN.

#### *Procedimiento*

Antes de comenzar el ensayo, se debe calibrar la máquina, a fin de que mida la carga aplicada y la longitud de estiramiento correctamente.

Para cada tipo de probetas está estipulada por norma una velocidad de ensayo, en este caso es de 5 mm/min. El ensayo se realizó a temperatura ambiente.

Una vez hechos los ajustes previos de la máquina, se coloca la muestra en la mordaza. Primero se fija en la mordaza inferior, y posteriormente a la superior.

Por medio de la comunicación entre la célula de carga y el pc, se puede visualizar la gráfica carga-deformación en el monitor del pc conectado a la máquina. En la figura 2.3.5.2.1 se muestra un ejemplo.

*Gráfica obtenida*

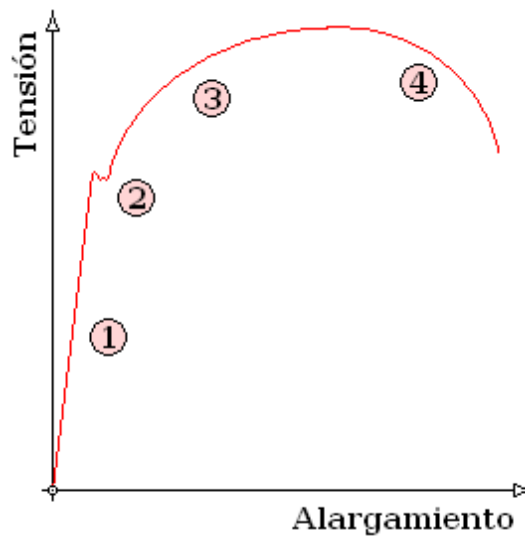


Figura 2.3.5.2.1– Curva típica tensión-alargamiento

En general, en una gráfica tensión-alargamiento (figura 2.3.5.2.1) presenta 4 zonas diferentes:

1. Deformaciones elásticas: Las deformaciones se reparten a lo largo de la probeta, son de pequeña magnitud y, si se retirara la carga aplicada, la probeta recuperaría su forma inicial. El coeficiente de proporcionalidad entre la tensión y la deformación se denomina módulo de elasticidad o de Young y es característico del material.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2.3.5.2.1)$$

La pendiente de este segmento lineal corresponde al módulo de elasticidad E. Este módulo puede ser interpretado como la rigidez; la resistencia de un material a la deformación elástica.

La tensión más elevada que se alcanza en esta región se denomina límite de fluencia y es el que marca la aparición de este fenómeno.

Pueden existir dos zonas de deformación elástica, la primera recta y la segunda curva, siendo el límite de proporcionalidad el valor de la tensión que marca la transición entre ambas. Generalmente, este último valor carece de interés práctico y se define entonces un límite elástico (convencional o práctico) como aquél para el que se produce un alargamiento prefijado de antemano (0,2%, 0,1%, etc.). Se obtiene trazando una recta paralela al tramo proporcional con una deformación inicial igual a la convencional.

2. Fluencia. Es la deformación brusca de la probeta sin incremento de la carga aplicada. El fenómeno de fluencia se da cuando las impurezas o los elementos de aleación bloquean las dislocaciones de la red cristalina impidiendo su deslizamiento, mecanismo mediante el cual el material se deforma plásticamente. Alcanzado el límite de fluencia se logra liberar las dislocaciones produciéndose la deformación brusca. La deformación en este caso también se distribuye uniformemente a lo largo de la probeta pero concentrándose en las zonas en las que se ha logrado liberar las dislocaciones (bandas de Luders). No todos los materiales presentan este fenómeno, en cuyo caso la transición entre la deformación elástica y plástica del material no se aprecia de forma clara.
3. Deformaciones plásticas: si se retira la carga aplicada en dicha zona, la probeta recupera sólo parcialmente su forma quedando deformada permanentemente. Las deformaciones en esta región son más acusadas que en la zona elástica.
4. Estricción. Llegado un punto del ensayo, las deformaciones se concentran en la parte central de la probeta apreciándose una acusada reducción de la sección de la probeta, momento a partir del cual las deformaciones continuarán acumulándose hasta la rotura de la probeta por esa zona. La estricción es la responsable del descenso de la curva tensión-deformación. Realmente las tensiones no disminuyen hasta la rotura, sucede que lo que se representa es el cociente de la fuerza aplicada (creciente hasta el comienzo de la estricción) entre la sección inicial: cuando se produce la estricción la sección disminuye (y por tanto también la fuerza necesaria), disminución de sección que no se tiene en cuenta en la representación gráfica. Los materiales frágiles no sufren estricción ni

deformaciones plásticas significativas, rompiéndose la probeta de forma brusca. Terminado el ensayo se determina la carga de rotura, carga última o resistencia a la tracción: la máxima resistida por la probeta dividida por su sección inicial, el alargamiento en (%) y la estricción en la zona de la rotura.

### **2.3.6 Análisis termogravimétrico (TGA)**

#### **2.3.6.1 Introducción**

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento.

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma respectivamente.

#### **2.3.6.2 Descripción del proceso**

##### *Muestras analizadas*

Se introducen muestras de una masa en torno a los 4 mg.

##### *Máquina de ensayos empleada*

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de:

- i. Balanza analítica sensible

- ii. Horno
- iii. Sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte
- iv. Microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos.

El equipo utilizado fue un equipo de análisis térmico de Perkin Elmer.

#### *Tipos de curvas obtenidas*

La figura 2.3.6.2.1 muestra los tipos de curvas masa-temperatura que se obtienen:

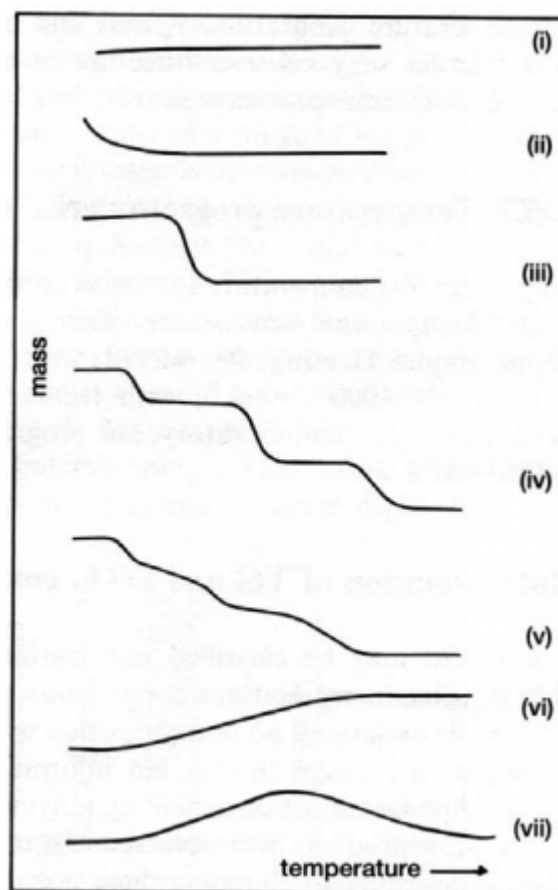


Figura 2.3.6.2.1 - Principales tipos de curvas termogravimétricas

Tipo (i). La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el rango de temperatura mostrado. Pudiera ocurrir reacciones tipo: transición de fase, fundido, polimerización.



Tipo (ii). Una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado.

Tipo (iii). Esta curva representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.

Tipo (iv). Se indica una descomposición multietapa con intermedios relativamente estables. Se puede definir los límites de estabilidad del reactante e intermedios, y de forma más compleja la estequiometría la reacción.

Tipo (v). También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.

Tipo (vi). Se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.

Tipo (vii). El producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas más elevadas.

### *Aplicaciones del ensayo*

Un ensayo TGA proporciona cierta información sobre el material estudiado:

a) Permite conocer el rango de estabilidad térmica de los materiales: problemas de los peligros de almacenamiento de explosivos, periodo de vigencia de los fármacos, condiciones de secado de tabaco y cultivos.

b) Conocer, mediante el uso de una atmósfera de aire u oxígeno, las condiciones en que se oxidan los metales o se degradan los polímeros.

c) Las curvas TG de materiales complejos, minerales y polímeros, no son fáciles de interpretar, pero sin embargo se utilizan como patrones de identificación que constituyen una base de datos.

d) Se puede determinar la cinética de una reacción a partir de la curva TG de un compuesto cuando esta describe un proceso bien definido. De este modo se calcula la energía de activación, y a partir de ella extrapolar las condiciones de reacción de un compuesto a baja o alta temperatura (estimar la vida media de un compuesto, resistencia a la humedad, comportamiento de los explosivos, etc.).

### **2.3.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

#### **2.3.7.1 Introducción**

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación de entalpía, por ejemplo determinación de calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden.

En general, el DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600 °C. Por esta razón esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas. La familia de materiales que precisamente presenta todas sus transiciones térmicas en ese intervalo es la de los polímeros. Por esta razón, el DSC se emplea fundamentalmente para la caracterización de estos materiales.

En el campo de polímeros pueden determinarse transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) o temperatura de fusión ( $T_m$ ) y se pueden hacer estudios de compatibilidad de polímeros, reacciones de polimerización y procesos de curado.

#### **2.3.7.2 Descripción del proceso**

### Termogramas obtenidos

A partir de un termograma de un ensayo con DSC se pueden determinar distintos puntos que caracterizan a un material.

A continuación vamos a ver cómo se manifiestan estos procesos en los termogramas que se obtienen por DSC. En la figura 2.3.7.2.1, se muestra la forma general de un termograma para un polímero semicristalino típico, que ha sido enfriado rápidamente hasta una temperatura inferior a su  $T_g$ , obteniéndose después el termograma a una cierta velocidad de calentamiento.

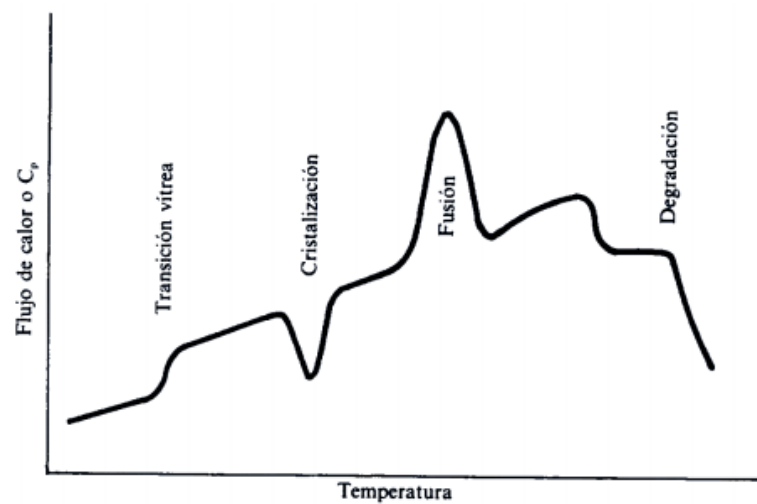


Figura 2.3.7.2.1 - Termograma típico de un polímero semicristalino. Figura tomada de: LLORENTE UCETA, M.A. y HORTA ZUBIAGA, A.: "Técnicas de caracterización depolímeros". UNED, 1991

i. Transición vítrea

La transición vítrea es una franja de temperaturas en las que se producen grandes cambios conformacionales o éstos dejan de producirse, dependiendo de si se está calentando o enfriando el material. La temperatura de transición vítrea es la temperatura por debajo de la cual la movilidad de los eslabones es tan pequeña que las cadenas quedan bloqueadas en conformaciones prácticamente fijas.

ii. Cristalización

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. El proceso de cristalización es un proceso exotérmico, manifestándose en el termograma mediante un pico.

### iii. Fusión

El proceso de fusión que ocurre al seguir aumentando la temperatura da lugar a un pico endotérmico a la temperatura  $T_m$ . La fusión es una transición termodinámica de primer orden, ya que es la primera derivada de la función característica termodinámica la que sufre un salto durante el proceso.

### iv. Degradación

Son los cambios significativos que experimenta en la estructura química de un polímero (pérdida de uno o más átomos de carbono en una cadena abierta o en un ciclo) bajo la acción de determinadas condiciones medioambientales, resultando en una pérdida de propiedades del material.

En el procesado de polímeros interviene de forma muy directa el calor, y por este motivo la degradación térmica es de gran importancia.

## **2.3.8 Microscopía óptica**

### **2.3.8.1 Introducción**

Es un microscopio de campo claro al cual se le adicionan filtros que modifican la luz. Su uso inicial se centró en el estudio de minerales, sin embargo su aplicación se ha extendido al campo de la biología, medicina, química y muchas otras disciplinas. Esta técnica microscópica puede emplear tanto la luz transmitida como la luz incidente.

Comparada con las otras técnicas de incremento de contraste, el uso de la luz polarizada es la más efectiva en el estudio de muestras ricas en materiales birrefringentes, puesto que mejora de manera incomparable la calidad de la

imagen. El polarizador es un dispositivo que solo deja pasar la luz que vibra en un plano determinado denominado eje de polarización.

Este microscopio facilita la investigación de las propiedades ópticas de los especímenes y es ideal para observar y fotografiar aquellos elementos que son visibles gracias a la anisotropía, de allí su uso en cristalografía. Sin embargo, también se emplea para estudiar el carácter birrefringente de muchas estructuras celulares anisótropas.

Este microscopio está equipado con:

- **Polarizadores:** Un primer filtro polarizador colocado entre la fuente de luz y el condensador que se puede rotar  $360^\circ$  y un analizador o segundo polarizador, colocado por encima del objetivo, entre su lente posterior y el tubo de observación o cámara fotográfica. También puede rotarse  $90^\circ$  o  $360^\circ$ . Los polarizadores antiguos conocido como nicoles estaban conformados por un sistema de prismas de calcita descrito por W. Nicol.

En los microscopios actuales, el polarizador está constituido por una lámina polaroid, que consiste en una película de un polímero transparente (revestida de cristales minúsculos de sulfato de iodoquinina orientados en la misma dirección) interpuesta entre dos placas de vidrio.

- **Condensador polarizador:** Debe estar libre de desperfectos en sus componentes ópticos.

- **Platina circular:** Con capacidad de rotar  $360^\circ$  para facilitar la orientación del eje óptico con el campo de visión. Puede contener un vernier para medir los ángulos de rotación. El espécimen debe rotarse y colocarse en una posición diagonal en la cual los elementos anisotrópicos se observarán más brillantes (birrefringentes).

- **Objetivos polarizadores:** Diferentes a los objetivos comunes, estos deben estar libres de desperfectos y tener capacidad polarizadora. Son ensamblados de manera que se evita en lo posible el daño de las lentes ya que cualquier daño por mínimo que sea compromete el rendimiento del objetivo. Poseen la inscripción P, PO, o Pol.

- Ocular con una cruz visible en el campo visual: Para marcar el centro del campo visual.
- Lente de Bertrand: Situada inmediatamente debajo del ocular, es removible y sirve para ver la interferencia con la finalidad de ajustar la iluminación de una manera precisa.

### **2.3.8.2 Descripción del proceso**

Se cortan porciones muy pequeñas del material, mediante un micrómetro. A continuación se colocan en un porta-muestras.

Las muestras se calientan por medio de una pletina calefactora desde temperatura ambiente hasta 200 °C, se mantienen dos minutos en esa temperatura y se comienza el enfriamiento a 30°C/minuto.

Se toman fotografías de la muestra (resolución 20µm) desde el momento en que se inicia el calentamiento hasta que llega a temperatura ambiente en el enfriamiento.

#### *Muestras analizadas*

Las muestras que se introducen en el microscopio han de ser de tan solo unos 20 micrómetros de espesor.

## 2.4 Normas y referencias

### 2.4.1 Disposiciones legales y normas aplicadas

- Normas ISO (International Standard Organization) específicas para materiales plásticos, tales como:
  - UNE-EN\_ISO\_291 Atmósfera normalizadas para acondicionamiento y ensayos.
  - UNE-EN ISO 11357-1 Calorimetría diferencial de barrido(DSC)
  - UNE-EN ISO 2818 Preparación de probetas por mecanizado.
  - UNE-EN ISO 11358 Termogravimetría (TG) de polímeros
  - UNE-EN ISO 527-1 Determinación de las propiedades en tracción.
  
- LOU: Ley Orgánica de Universidades, en lo que se refiere a la normativa aplicable a los contratos entre la Universidad y entidades privadas:
  - Art. 83. Contrato.
  
- Reales Decretos referentes a la Seguridad y salud en el trabajo:
  - RD 1435/1992, sobre seguridad en máquinas.
  - RD 485/1997, del 14 de abril, sobre disposiciones mínimas en materia de señalización de seguridad y salud en el trabajo.
  - RD 773/1997, del 30 de mayo, sobre disposiciones mínimas de seguridad y salud relativas a la utilización por los trabajadores de equipos de protección individual.
  - RD 1215/1997, por el que se establecen las disposiciones mínimas de seguridad y salud para la utilización por los trabajadores de equipos de trabajo.
  - RD 1254/1999, de 16-07-1999, aprueba las medidas de control de riesgos inherentes a los accidentes graves en que intervengan sustancias peligrosas.
  - RD 681/2003, 12 de julio, sobre la protección de la salud y de la seguridad de los trabajos expuestos a los riesgos derivados de atmósferas explosivas en el lugar de trabajo.

## 2.4.2 Bibliografía

### *Publicaciones:*

- Clay/polymer composites: the story; Feng Gao.

School of Biomedical and Natural Sciences, Nottingham Trent University, Clifton Campus, Nottingham, UK

- Bittmann, Birgit; Bouza, Rebeca; Barral, Luis; González-Rodríguez, M. Victoria; Abad María-José: Nanoclay-Reinforced Poly(butylene adipate-coterephthalate) Biocomposites for Packaging Applications; Polymer Composites; Vol. 33, No.11, 2012, p. 2022-2028.
- Bittmann, Birgit; Bouza, Rebeca; Barral, Luis; Díez, Javier; Ramírez, Carmen: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) / Clay Nanocomposites for Replacement of Mineral Oil Based Materials; Polymer Composites; Vol. 34, No. 7, 2013, p. 1033-1040.

### *Manuales:*

- Manual Instron 5566
- Manual de la termobalanza Perkin Elmer TGA-7
- Manual Leica DM 2500

### *Libros:*

- Ciencia de los polímeros; Fred W. Billmeyer.



### 2.4.3 Programas de cálculo

Para los cálculos necesarios en la elaboración de resultados del presente proyecto se han utilizado los programas de cálculo y tratamiento de datos citados a continuación:

- Microsoft Excel.
- Microcal Origin.
- Software DSC de Perkin - Elmer: para la realización de los cálculos.
- Software TG de Perkin – Elmer: para la obtención de los datos y cálculos.
- Software del microscopio óptico Leica DM 2500.
- Software Ensayo de tracción Instron: para la obtención de los datos y cálculos.

### 2.4.4 Otras referencias

Webs:

- Universidad de Granada. [www.ugr.es](http://www.ugr.es)
- Departamento de Ingeniería Química universidad de Alicante. [www.diq.ua.es](http://www.diq.ua.es)

## 2.5 Definiciones y abreviaturas

- PHBV: Poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato).
- PHB: Polihidroxi butirato.
- PBAT: Poli(adipato-co-tereftalato de butileno).
- PE-LD: Polietileno de baja densidad.
- MMT: Montmorillonita.
- DSC: Calorimetría diferencial de barrido, técnica de caracterización.
- TGA: Análisis termogravimétrico, técnica de caracterización.
- $T_g$ : Temperatura de cristalización.
- $T_m$ : Temperatura de fusión.
- $\rho$ : Densidad.
- W: Peso.
- E: Módulo de Young
- $\sigma$ : Tensión aplicada a tracción.
- $\varepsilon$ : Alargamiento sufrido a la tracción.

## 2.6 Requisitos de diseño

Las principales características que se buscarán en el material final serán su ligereza y su resistencia mecánica.

Los materiales utilizados en este estudio son: el Poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) –PHBV– y el Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) –PBAT–, además del uso de nanoarcillas de origen natural.

El objetivo será el diseño y caracterización de nuevos materiales compuestos que cumplan las características necesarias para la utilización en el área de la electrónica.

El PHBV es un polímero termoplástico biodegradable. Es frágil, tiene un bajo alargamiento a rotura y baja resistencia al impacto.

En intervalo de temperaturas en el cual funde está en torno a los 150 °C. En las condiciones adecuadas, el PHBV se degrada en agua y dióxido de carbono.

El PBAT es un polímero biodegradable con alto alargamiento a la rotura, pero de bajo módulo.

Funde en el rango de temperaturas entre 110-120 °C.

Para mejorar el módulo sin disminuir significativamente la resistencia a la tracción y la biodegradabilidad del PBAT y PHBV, se estudiará la adición de Cloisite 10A, una montmorillonita natural modificada con una sal de amonio cuaternaria.

## 2.7 Análisis de soluciones

En este proyecto se estudió la posible utilización de materiales compuestos poliméricos, basados en Ecoflex y PHBV y el uso de nanoarcillas.

El procedimiento general para el desarrollo de este proyecto se puede observar en el diagrama de flujo de la figura 2.7.1.

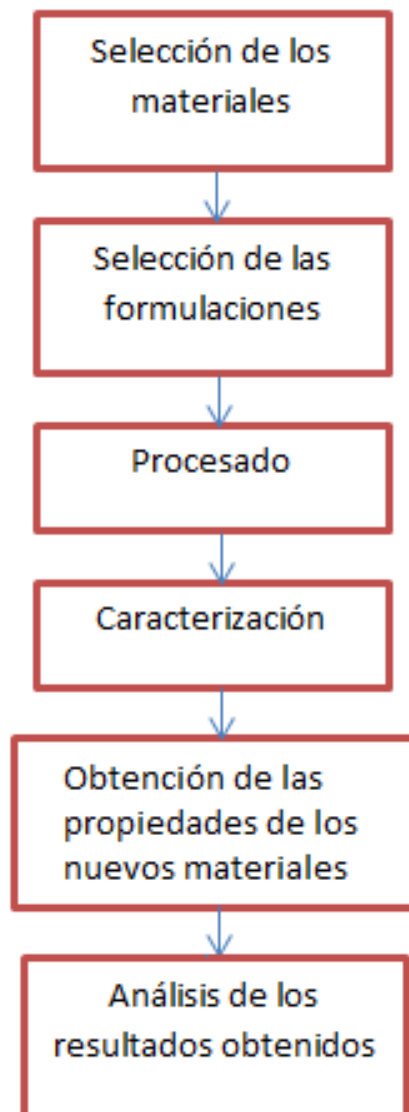


Figura 2.7.1 - Etapas del proyecto

Se estudiaron formulaciones con distintas proporciones de PBAT y PHBV. El resumen de las mezclas viene detallado en la tabla 2.7.1.

<b>PHBV (%)</b>	<b>PBAT (%)</b>	<b>CLOISITE 10A*</b>
100	0	0
70	30	0
50	50	0
50	50	3
30	70	0
0	100	0

Tabla 2.7.1- Composiciones de las formulaciones estudiadas (\*: % añadido sobre el total de PHBV y PBAT).

## 2.8 Resultados finales

### 2.8.1 Resultados del análisis térmico (DSC)

Se empleó un calorímetro diferencial de barrido para determinar la temperatura de fusión y de cristalización de las distintas mezclas elegidas.

Las muestras se sometieron a un programa térmico consistente en un primer calentamiento para borrar la historia térmica.

Posteriormente un enfriamiento a una velocidad de 30°C/min desde 200°C a -30°C, en el que obtenemos datos de la temperatura de cristalización del material.

Finalmente un segundo calentamiento desde -30°C a 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en el que obtenemos la temperatura de fusión.

A continuación se muestran los termogramas de los resultados. Se incluye la gráfica del enfriamiento (línea azul) y la del segundo calentamiento (línea roja).

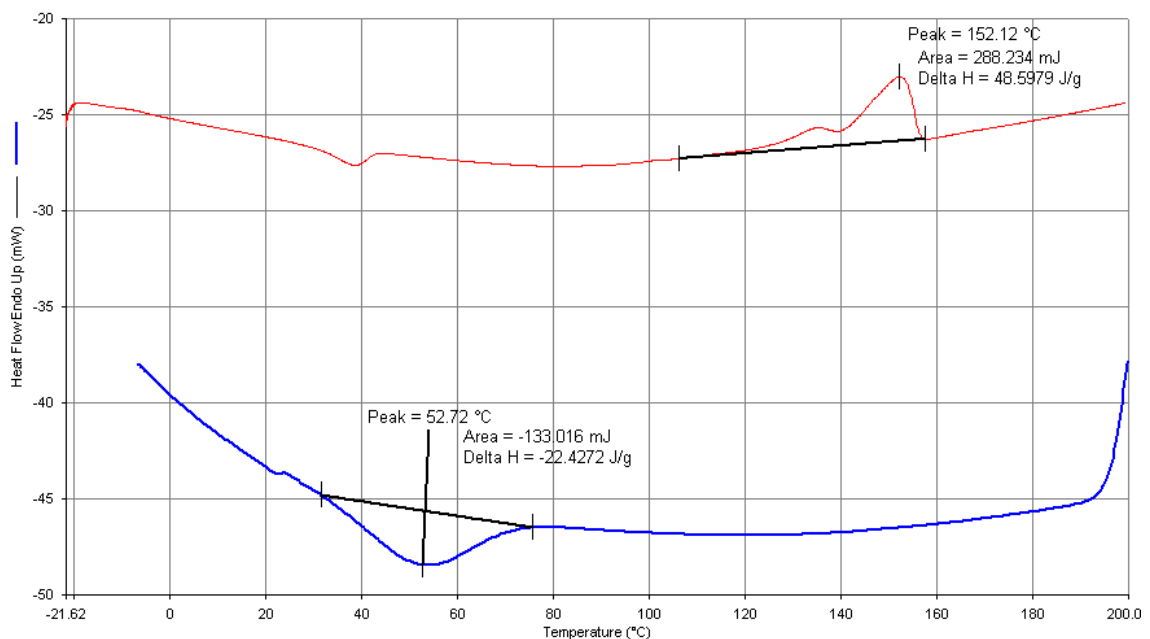


Figura 2.8.1.1 – Termograma DSC del PHBV neto.

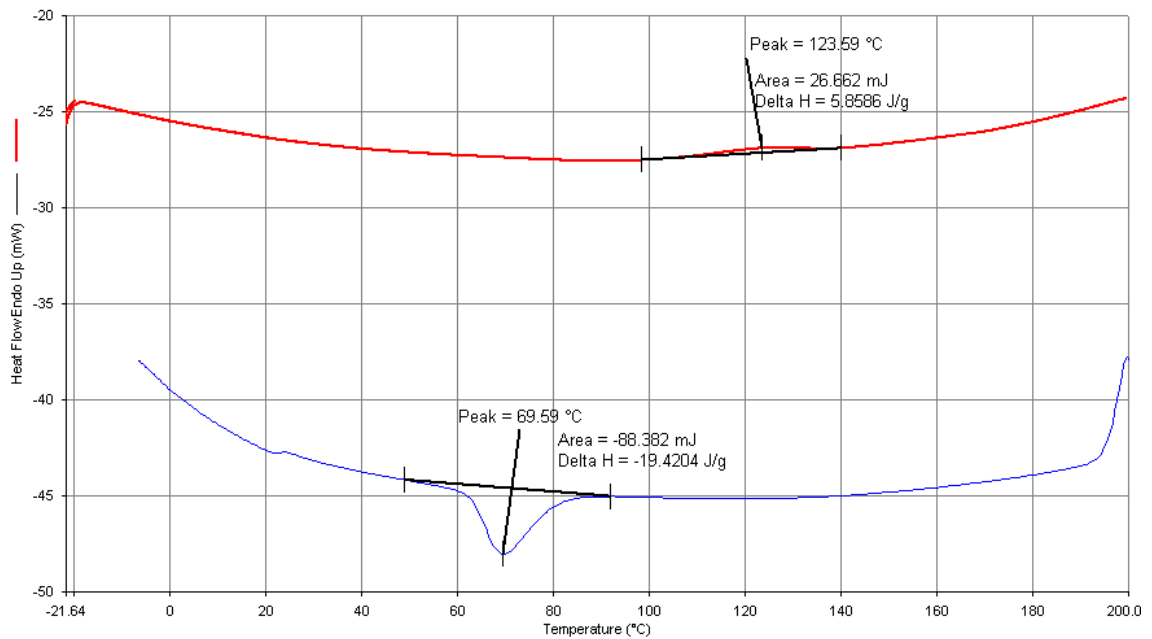


Figura 2.8.1.2 – Termograma DSC del PBAT neto (Ecoflex)

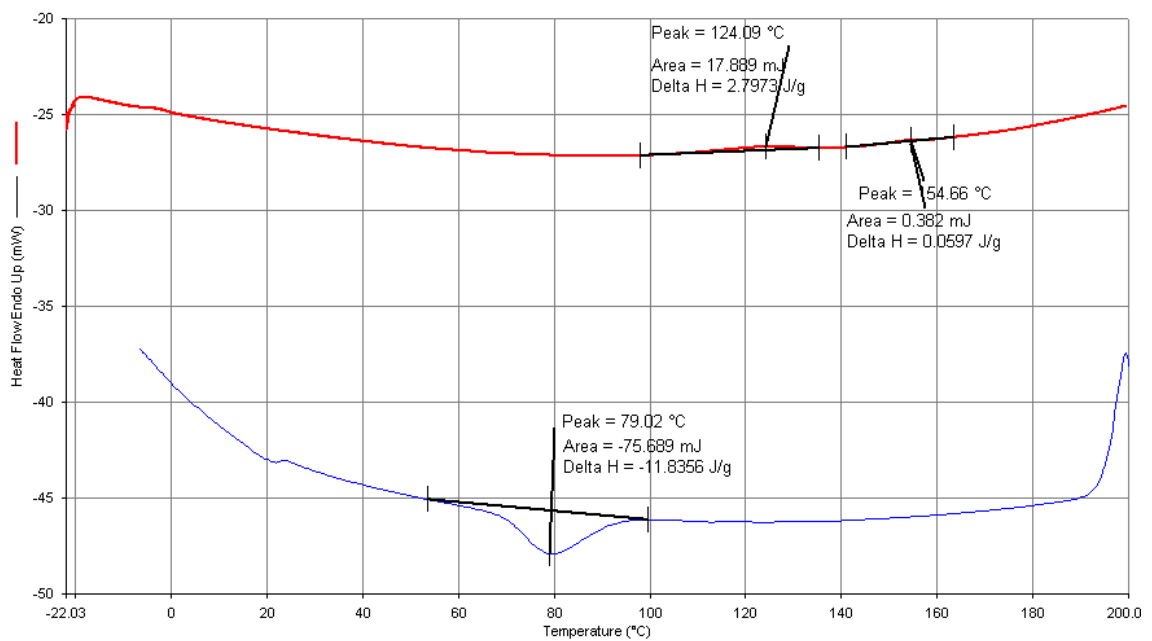


Figura 2.8.1.3 – Termograma DSC de la mezcla 30% PHBV – 70% PBAT

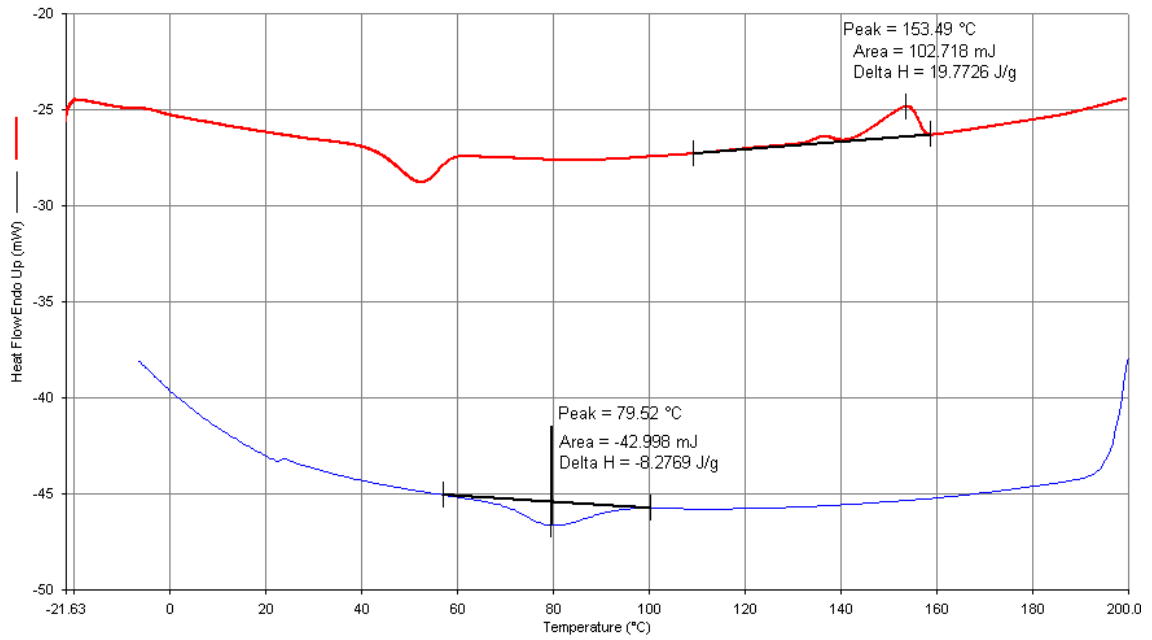


Figura 2.8.1.4 – Termograma DSC de la mezcla 50% PHBV – 50% PBAT

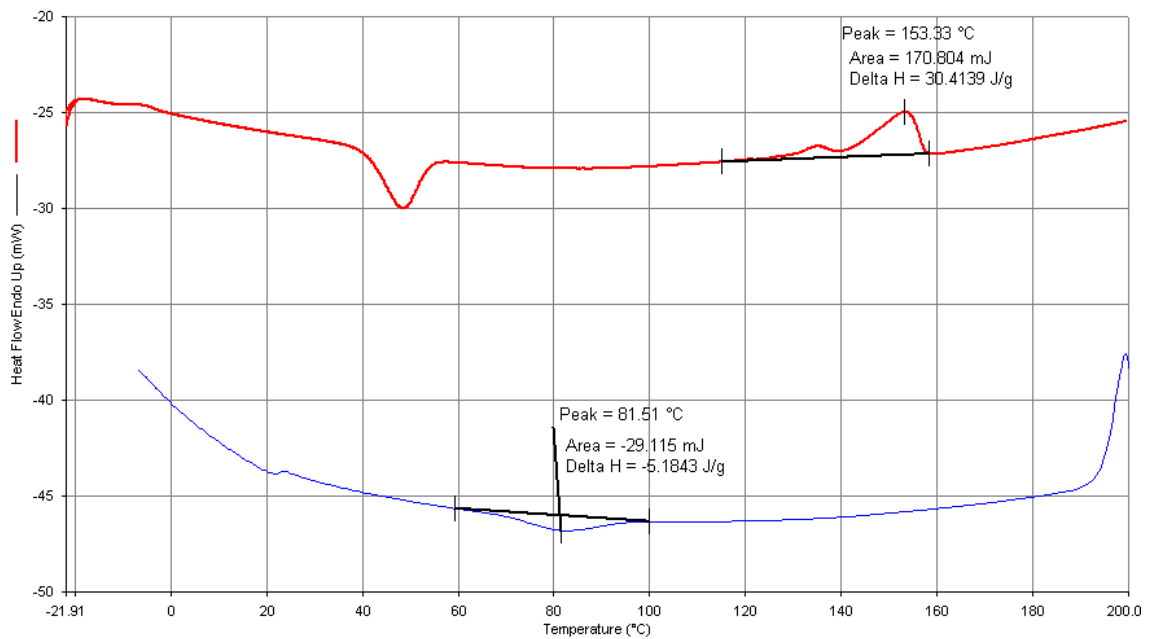


Figura 2.8.1.5 – Termograma DSC de la mezcla 70% PHBV – 30% PBAT



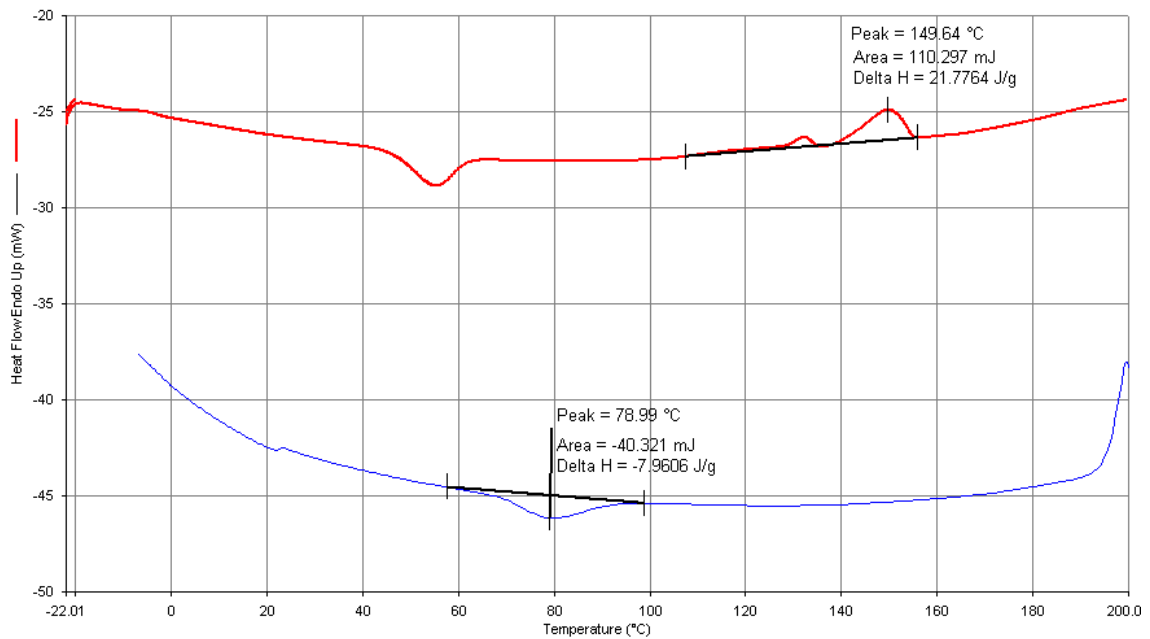


Figura 2.8.1.6 – Termograma DSC de la mezcla 50% PHBV – 50% PBAT con arcilla CI10

La temperatura de fusión media resultado de 3 ensayos DSC para cada material se resumen en la tabla 2.8.1.1.

Muestra	$T_m$ (°C)
PHBV	153 ± 1
PBAT	124 ± 1
30% PHBV – 70% PBAT	123 ± 1
50% PHBV – 50% PBAT	154 ± 0
70% PHBV – 30% PBAT	153 ± 0
50% PHBV – 50% PBAT + CI10	151 ± 2

Tabla 2.8.1.1 - Valores de las temperaturas de fusión

La temperatura de cristalización media resultado de los 3 ensayos DSC para cada material se resumen en la tabla 2.8.1.2.

Muestra	T <sub>c</sub> (°C)
PHBV	51 ± 2
PBAT	69 ± 1
30% PHBV – 70% PBAT	79 ± 0
50% PHBV – 50% PBAT	80 ± 0
70% PHBV – 30% PBAT	82 ± 0
50% PHBV – 50% PBAT + C110	79 ± 1

Tabla 2.8.1.2 - Valores de las temperaturas de cristalización

### 2.8.1.1 Conclusiones ensayo DSC

A la vista de los resultados se pueden extraer las siguientes valoraciones.

Como puede apreciarse en la figura 2.8.1.1.1, en el que se muestra el enfriamiento, el pico de cristalización para las mezclas se desplaza hacia temperaturas más altas en comparación con los polímeros puros PBAT y PHBV; se produce una aceleración de la cristalización.

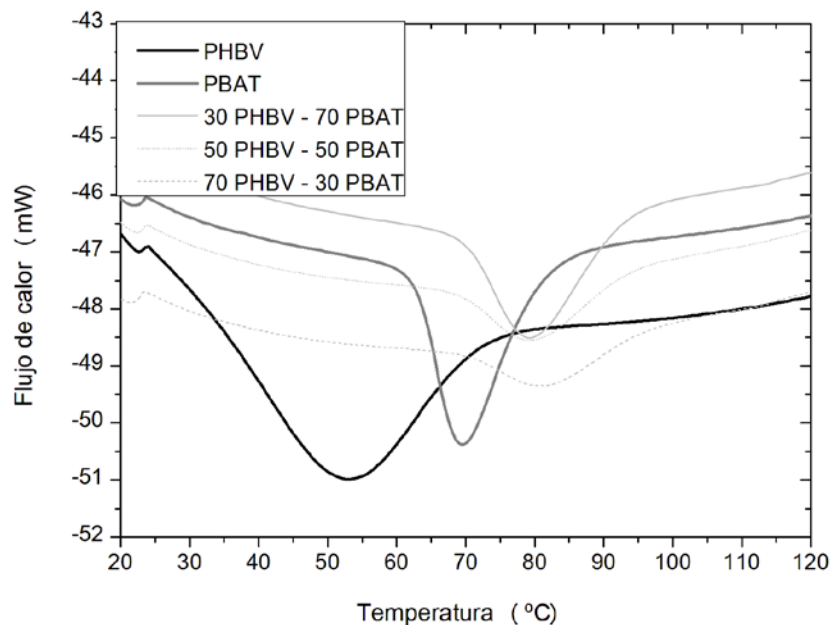


Figura 2.8.1.1.1 – Comparación temperatura de cristalización mezclas

En la figura 2.8.1.1.2, que corresponde al calentamiento de las muestras, se puede apreciar que las muestras con una cantidad de PHBV a partir del 50% tienen un pico de cristalización en frío y dos picos de fusión. Esto posiblemente es debido a una recristalización interna.

Por otra parte, los dos picos de fusión de PHBV se desplazan ligeramente a temperaturas más altas cuando se añade PBAT.

Se aprecia que el PHBV es un polímero más cristalino que el PBAT, al ser su área debajo de la curva mayor.

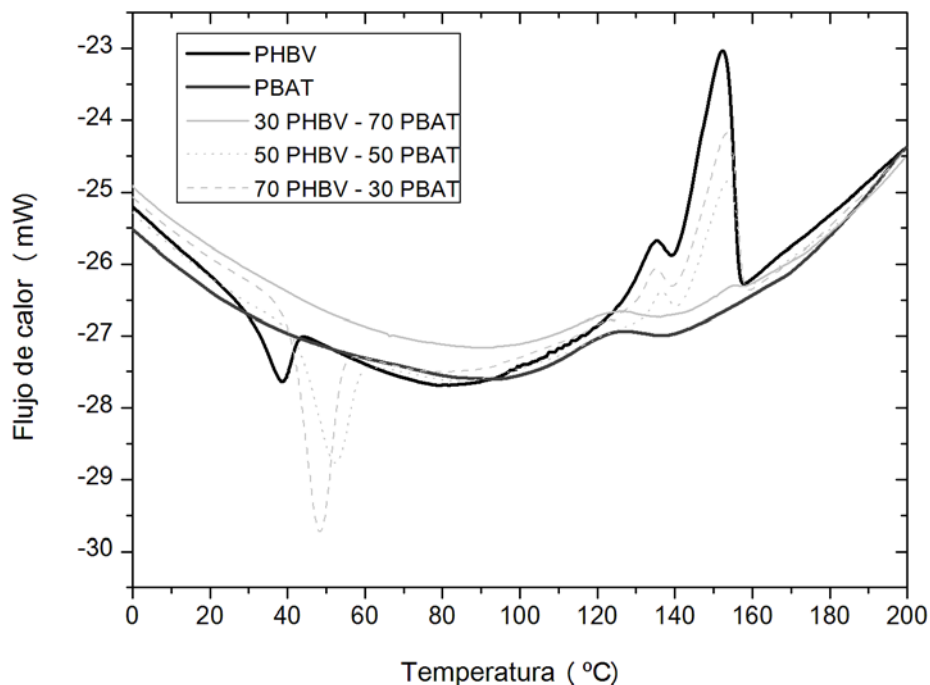


Figura 2.8.1.1.2 – Comparación temperaturas fusión mezclas

La figura 2.8.1.1.3 es una comparación entre la curva de enfriamiento de una mezcla de los dos polímeros al 50%, con y sin montmorillonita (MMT). Se puede ver que la mezcla sin montmorillonita cristaliza a una temperatura un poco superior a la mezcla con montmorillonita.

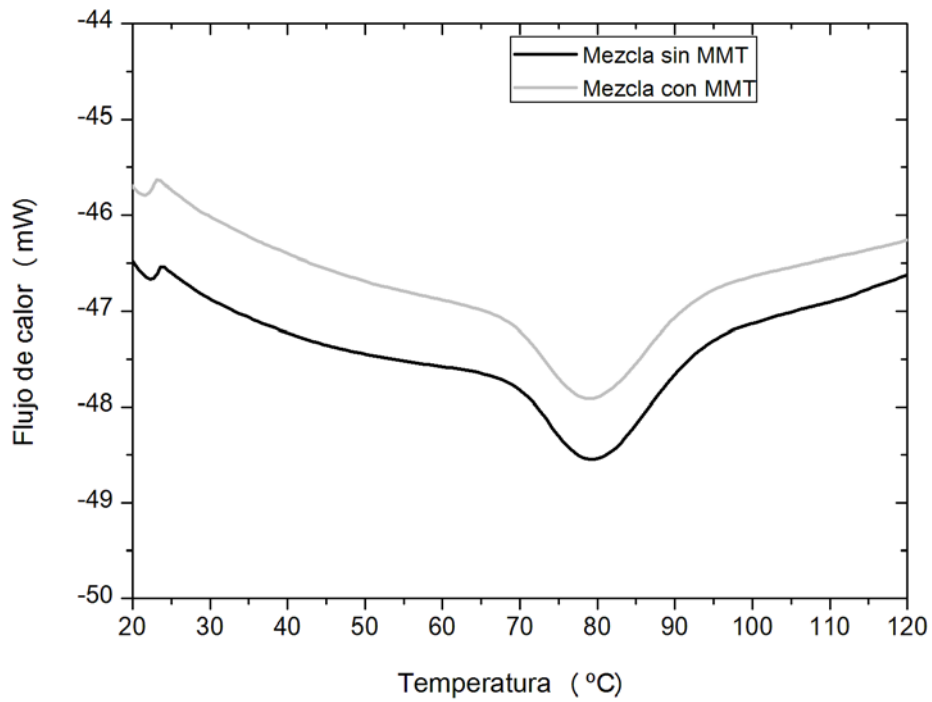


Figura 2.8.1.1.3 – Comparación temperatura cristalización muestras con y sin montmorillonita

En la figura 2.8.1.1.4 se pueden ver las curvas de calentamiento de una muestra 50% PHBV - 50%PBAT. Se puede apreciar que la temperatura de fusión se desplaza algunos grados a menor temperatura.

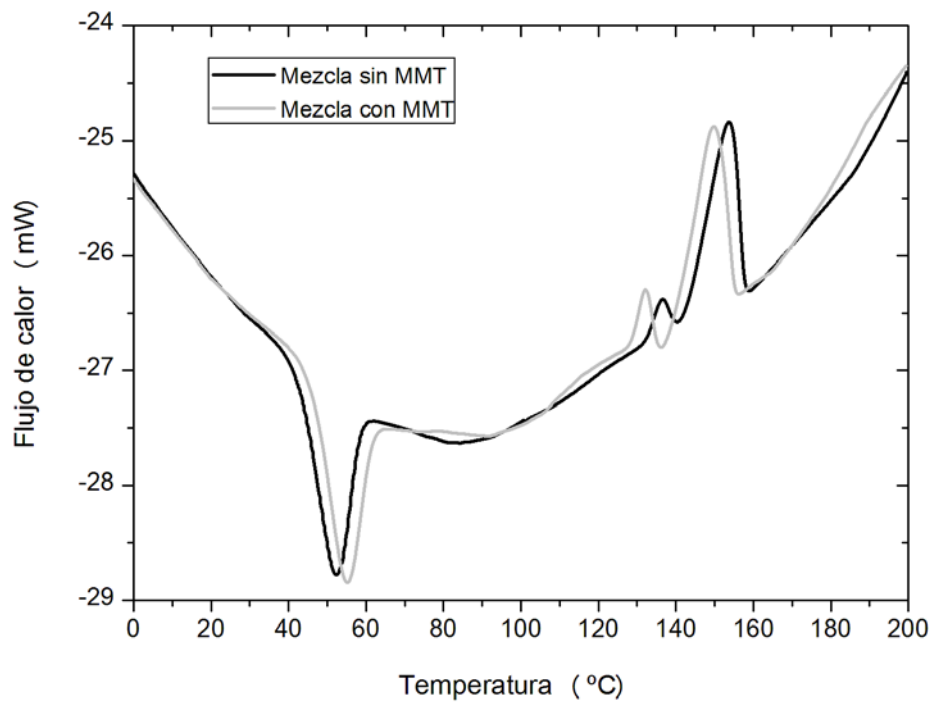


Figura 2.8.1.1.4 – Comparación temperatura cristalización muestras con y sin montmorillonita

## 2.8.2 Resultados del análisis termogravimétrico (TGA)

Se han realizado tres ensayos para cada mezcla distinta y para los polímeros puros, además de una mezcla con arcilla CI10. Se muestra una gráfica para cada mezcla.

Cada una de las muestras se ha llevado desde una temperatura inicial de 50°C hasta una temperatura de 600°C, a una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min.

A continuación se muestran las gráficas de pérdida de masa en función de la temperatura.

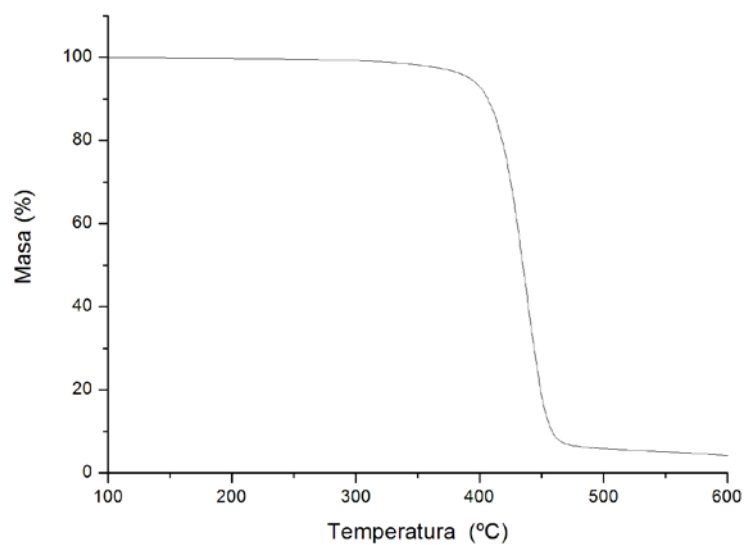


Figura 2.8.2.1 – Termogràma obtingut per a la mostra de PBAT neto

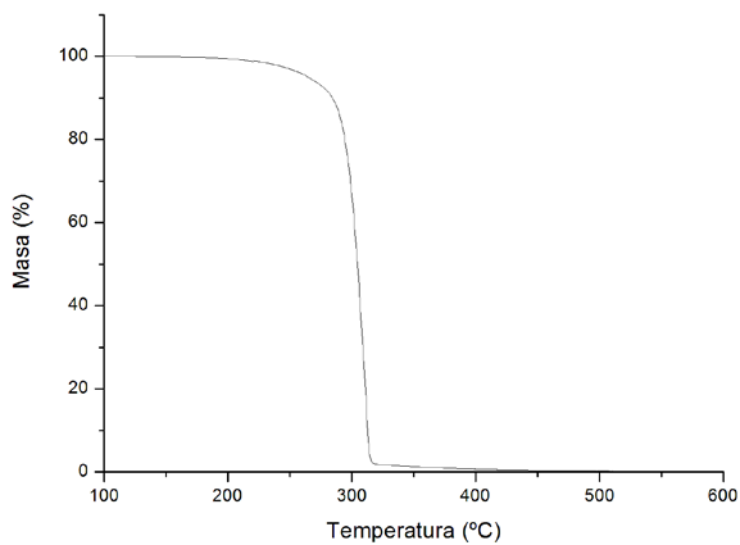


Figura 2.8.2.2 – Termogràma obtingut per a la mostra de PHBV neto

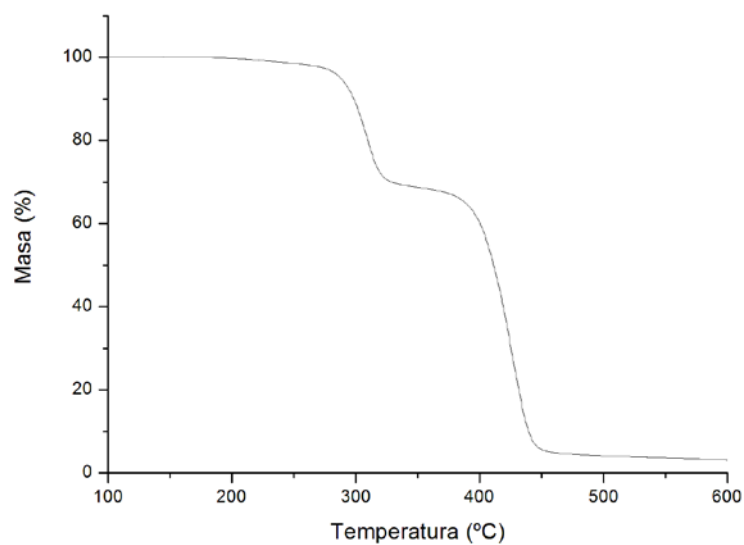


Figura 2.8.2.3 – Termograma obtenido para la muestra de PHBV 30% - PBAT 70%

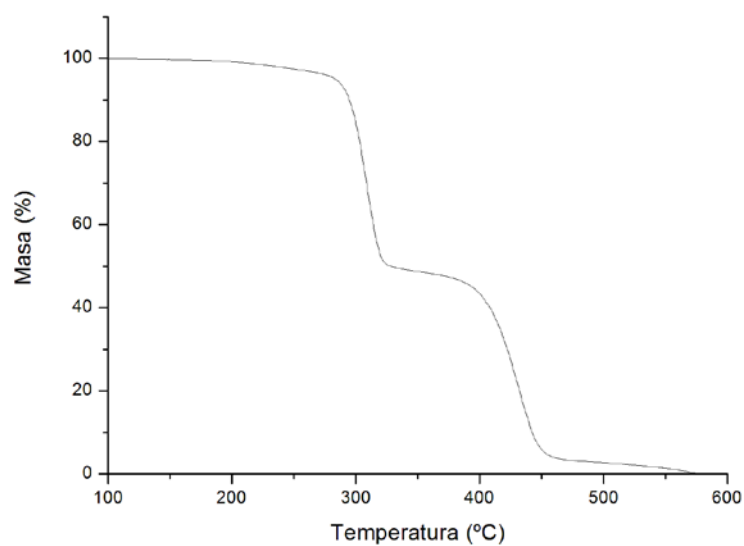


Figura 2.8.2.4 – Termograma obtenido para la muestra de PHBV - PBAT 50%

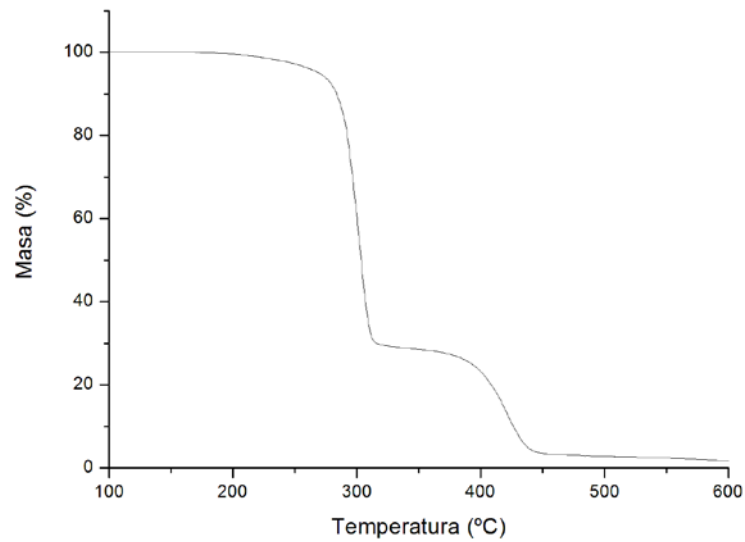


Figura 2.8.2.5 – Termograma obtenido para la muestra de PHBV 70% - PBAT 30%

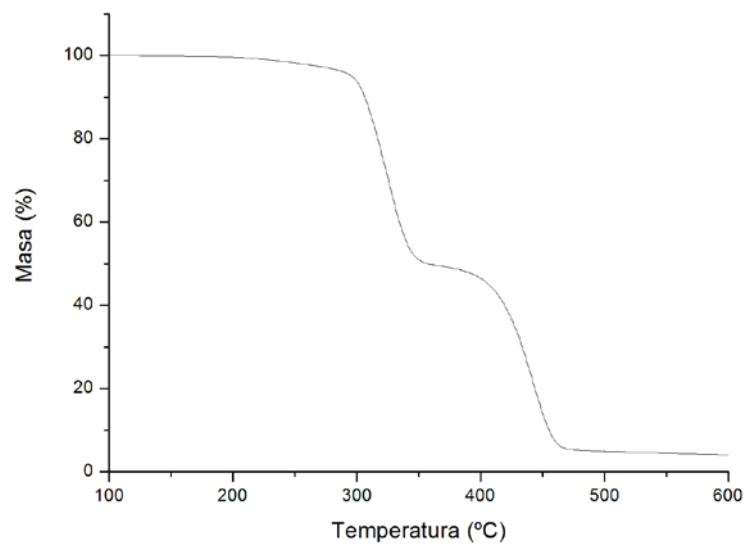


Figura 2.8.2.6 – Termogramas obtenidos para la muestra de PHBV - PBAT 50% con montmorillonita C110



### 2.8.2.1 Conclusiones ensayo TGA

En la figura 2.8.2.1.1 se muestran los termogramas de los polímeros netos PHBV y PBAT y de las tres mezclas.

Se puede ver que el PHBV es la muestra que se degrada antes, y que la estabilidad térmica va en incremento a medida que aumenta la cantidad de PBAT en la muestra.

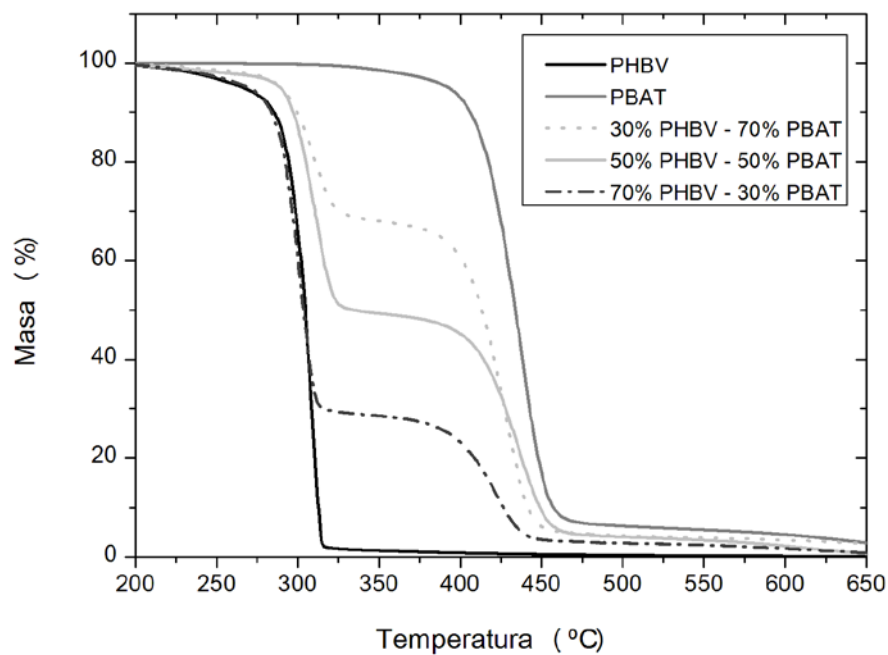


Figura 2.8.2.1.1 – Termogramas de los polímeros netos y mezclas

En la figura 2.8.2.1.2 vemos las curvas de los polímeros netos y de las muestras al 50% de cada uno, con y sin la montmorillonita.

Se puede observar que la montmorillonita aumenta un poco la estabilidad térmica de una muestra de PHBV y PBAT a partes iguales.

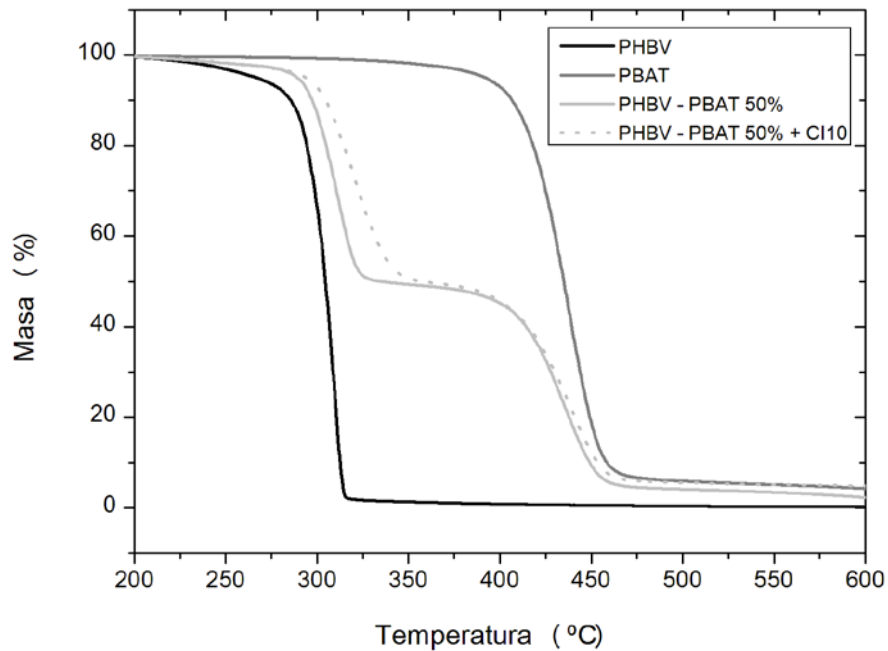


Figura 2.8.2.1.2 – Termogramas de los polímeros netos y de las mezclas al 50% de polímeros, con y sin montmorillonita

### 2.8.3 Resultados de los ensayos de tracción

Se realizaron 5 ensayos de cada muestra a analizar, con el fin de determinar el módulo y el alargamiento.

La velocidad de ensayo elegida fue de 5mm/min. Las probetas ensayadas siguieron la norma ISO 527, a excepción de las dimensiones de las probetas por disponer de material escaso. Las dimensiones de las probetas fueron en este caso de 8 cm de alto, y un ancho y largo variable según el material, en torno a 4 mm y 2 mm, respectivamente.

A continuación las gráficas obtenidas en los ensayos de tracción con la Instron 5566.

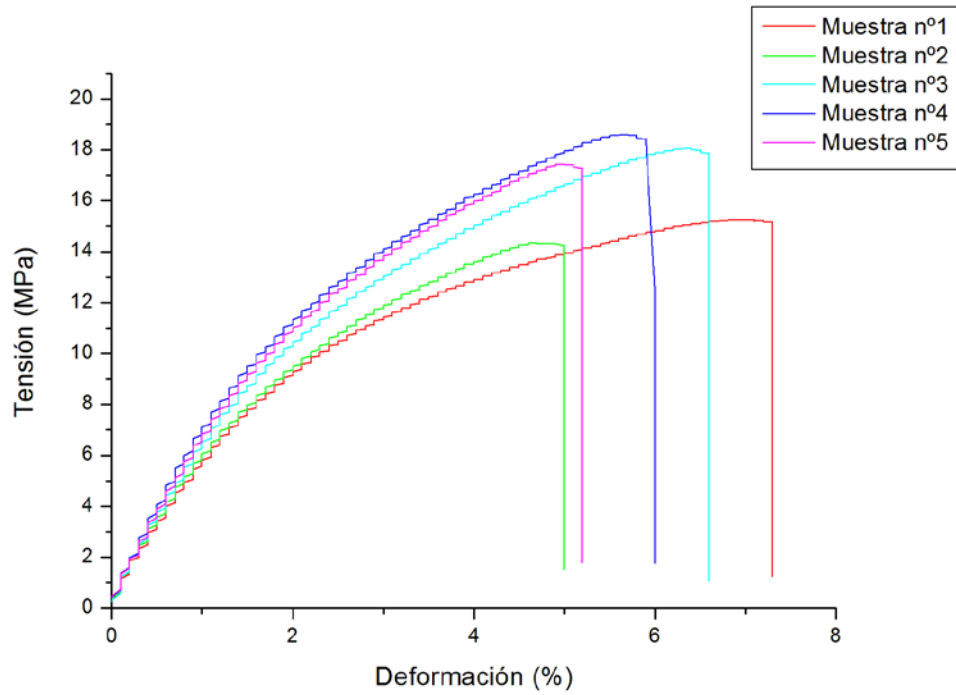


Figura 2.8.3.1 – Gráfica Tensión-Deformación PHBV neto

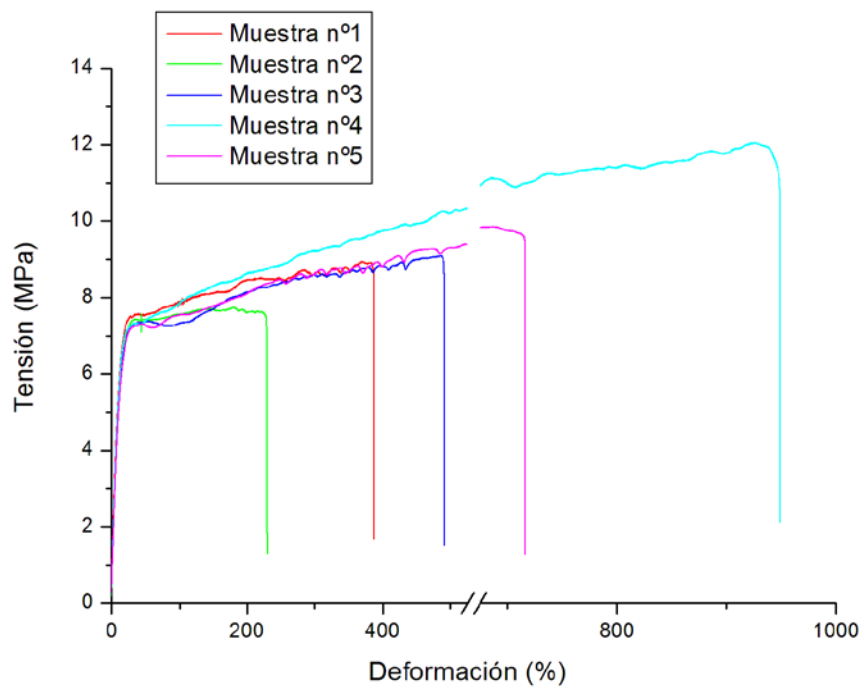


Figura 2.8.3.2 – Gráfica Tensión-Deformación PBAT neto

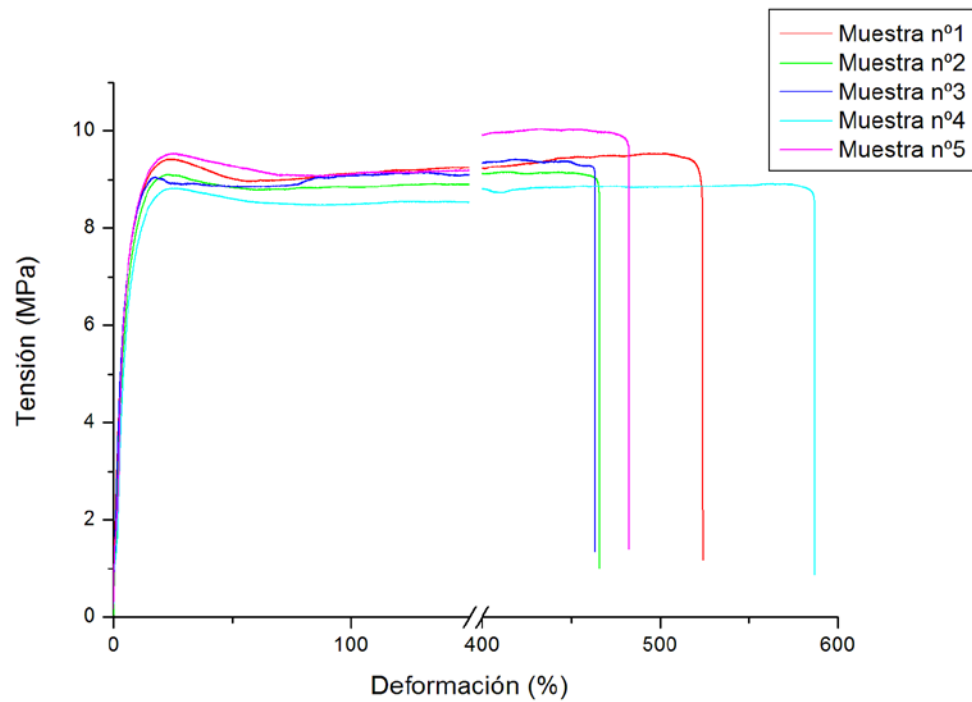


Figura 2.8.3.3 – Gráfica Tensión-Deformación 30% PHBV – 70% PBAT

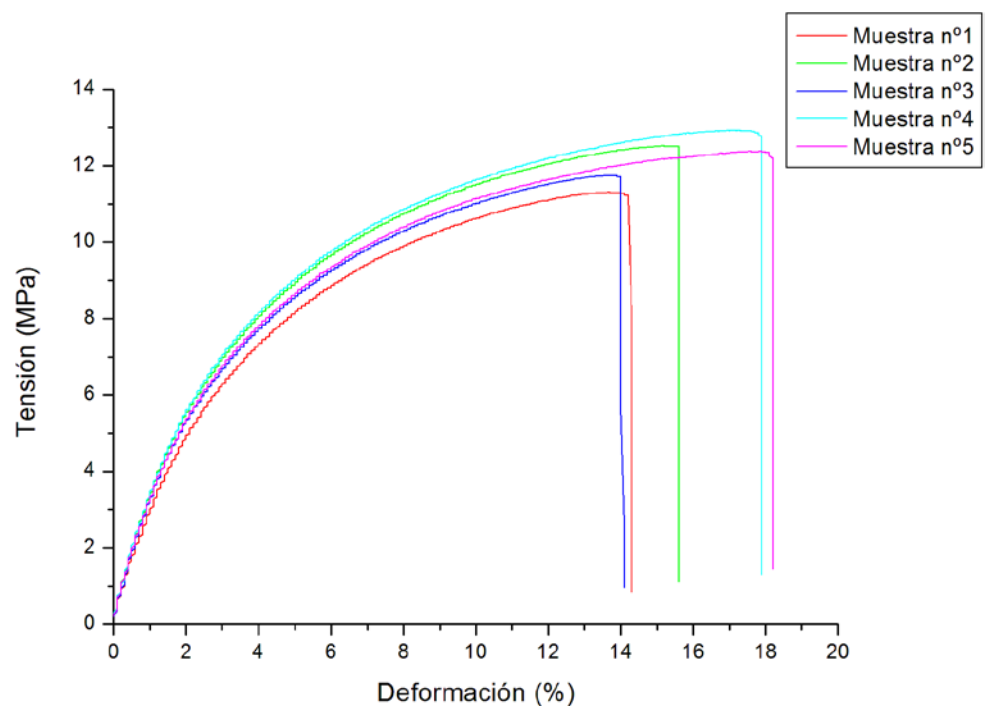


Figura 2.8.3.4 – Gráfica Tensión-Deformación 50% PHBV- 50% PBAT

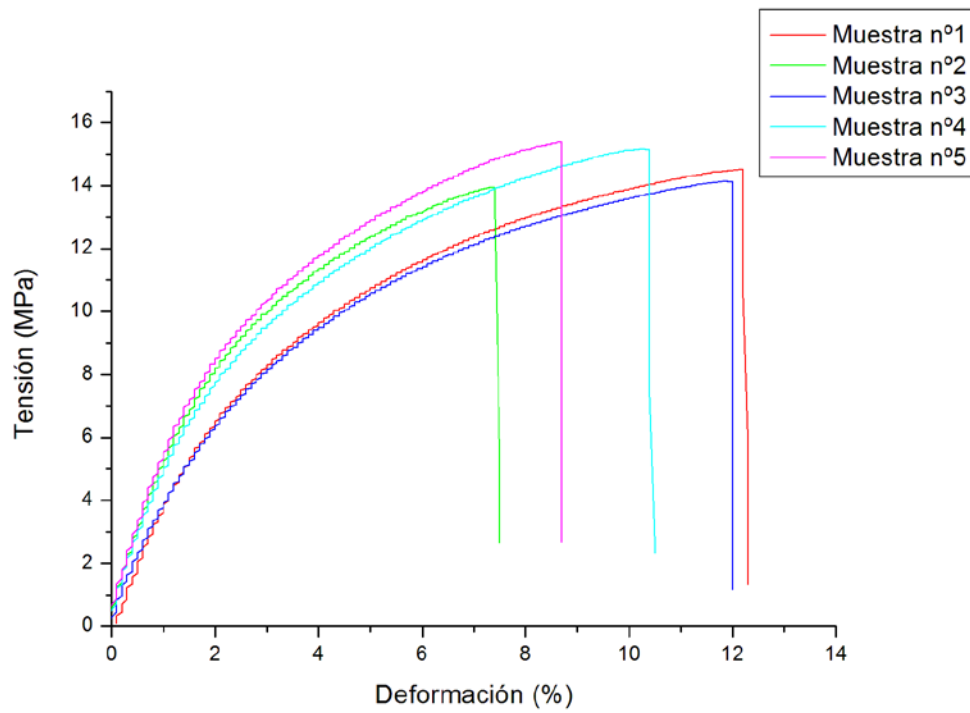


Figura 2.8.3.5 – Gráfica Tensión-Deformación 70% PHBV – 30% PBAT

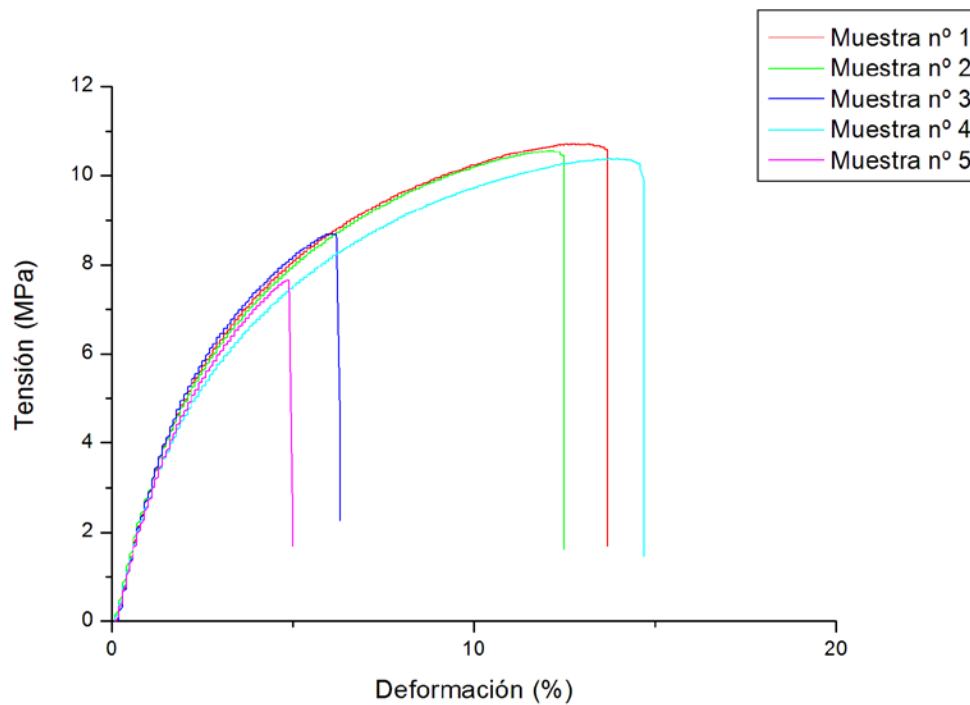


Figura 2.8.3.6 – Gráfica Tensión-Deformación 50% PHBV- 50% PBAT + CI10

### 2.8.3.1 Conclusiones de los ensayos de tracción

En la figura 2.8.3.1.1 tenemos las 5 curvas tensión-deformación para los materiales que se han estudiado.

Mientras el PHBV se caracteriza por un módulo relativamente alto, el PBAT lo hace por su flexibilidad.

Las mezclas se encuentran en un punto entre las dos características, más lejano o cerca de cada uno dependiendo del % de cada material.

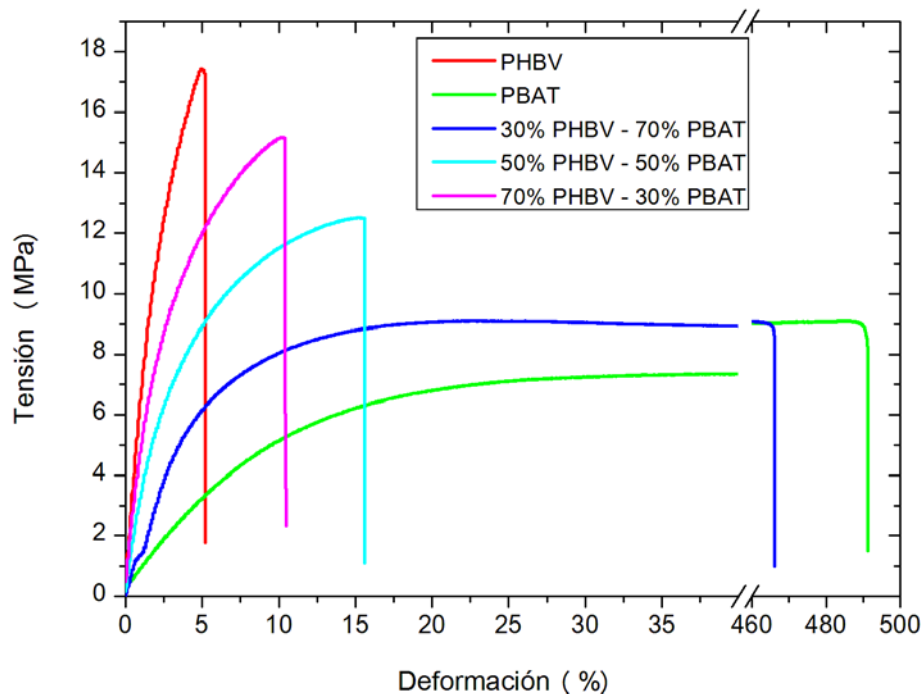


Figura 2.8.3.1.1 – Curva tensión deformación polímeros puros y mezclas

Analizando las gráficas de la figura 2.8.3.1.1 podemos sacar en conclusión que dependiendo de nuestras necesidades, podemos ajustar la relación en peso de PHBV y PBAT y obtendremos un material que satisfaga nuestras exigencias.

A continuación, en la figura 2.8.3.1.2 podemos ver las curvas tensión-deformación de los dos polímeros puros, y dos muestras del 50% de cada uno de ellos, una con la montmorillonita y otra sin ella.

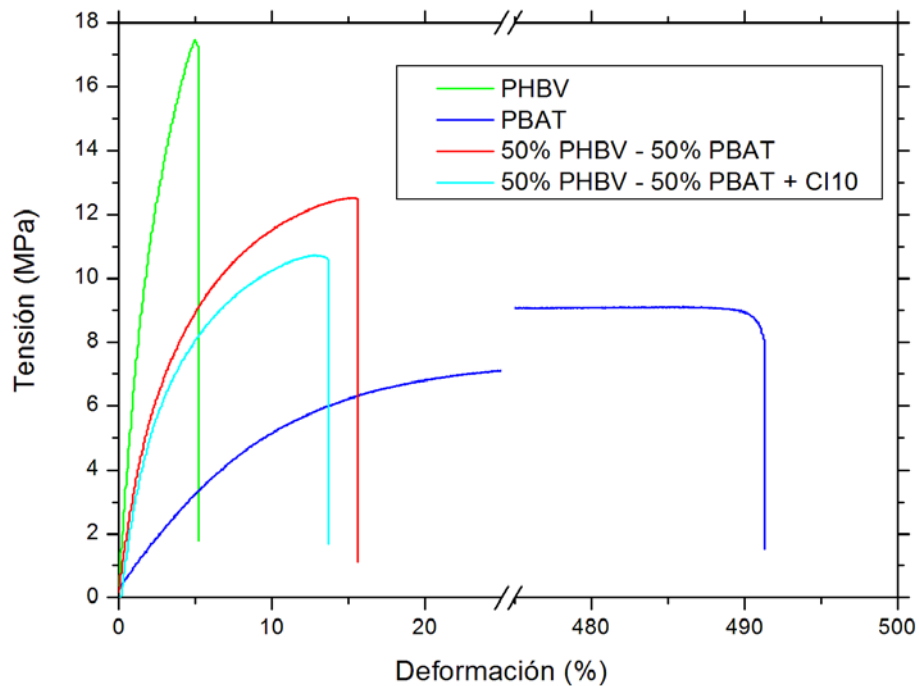


Figura 2.8.3.1.2 – Curva tensión deformación polímeros netos y mezcla 50 – 50 con y sin montmorillonita

Se puede comprobar que la montmorillonita disminuye la deformación a la rotura de la mezcla aunque de manera poco significativa. De la misma manera el esfuerzo de tracción a la rotura desciende alrededor de un 15% con el añadido de la montmorillonita.

La media de los módulos de las cinco muestras estudiadas por cada compuesto no varía apenas entre las dos mezclas (338 MPa sin MMT y 339 MPa con MMT).

#### 2.8.4 Resultados de la microscopía óptica

El crecimiento de cristales de las muestras de biopolímero se analizaron por microscopía óptica con luz polarizada, usando un microscopio Leica DM 2500.

Las muestras, de aproximadamente 20 micras de espesor, se cortaron con un micrótopo HM 350 S y se calentaron por medio de una pletina calefactora Linkam THMS 600 hasta la temperatura de 200 °C.

Las muestras se mantuvieron 2 min a 200 ° C y después se enfriaron a temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de 30 °C/min.

Durante el enfriamiento se tomaron las fotografías de la cristalización del polímero.

En la figura 2.8.4.1 se pueden ver las fotografías tomadas a 200 °C, a la temperatura de la cristalización y a temperatura ambiente (TR) de las mezclas. Se indica a qué muestra corresponde cada terna de fotos por medio de la nomenclatura %PHBV/%PBAT.



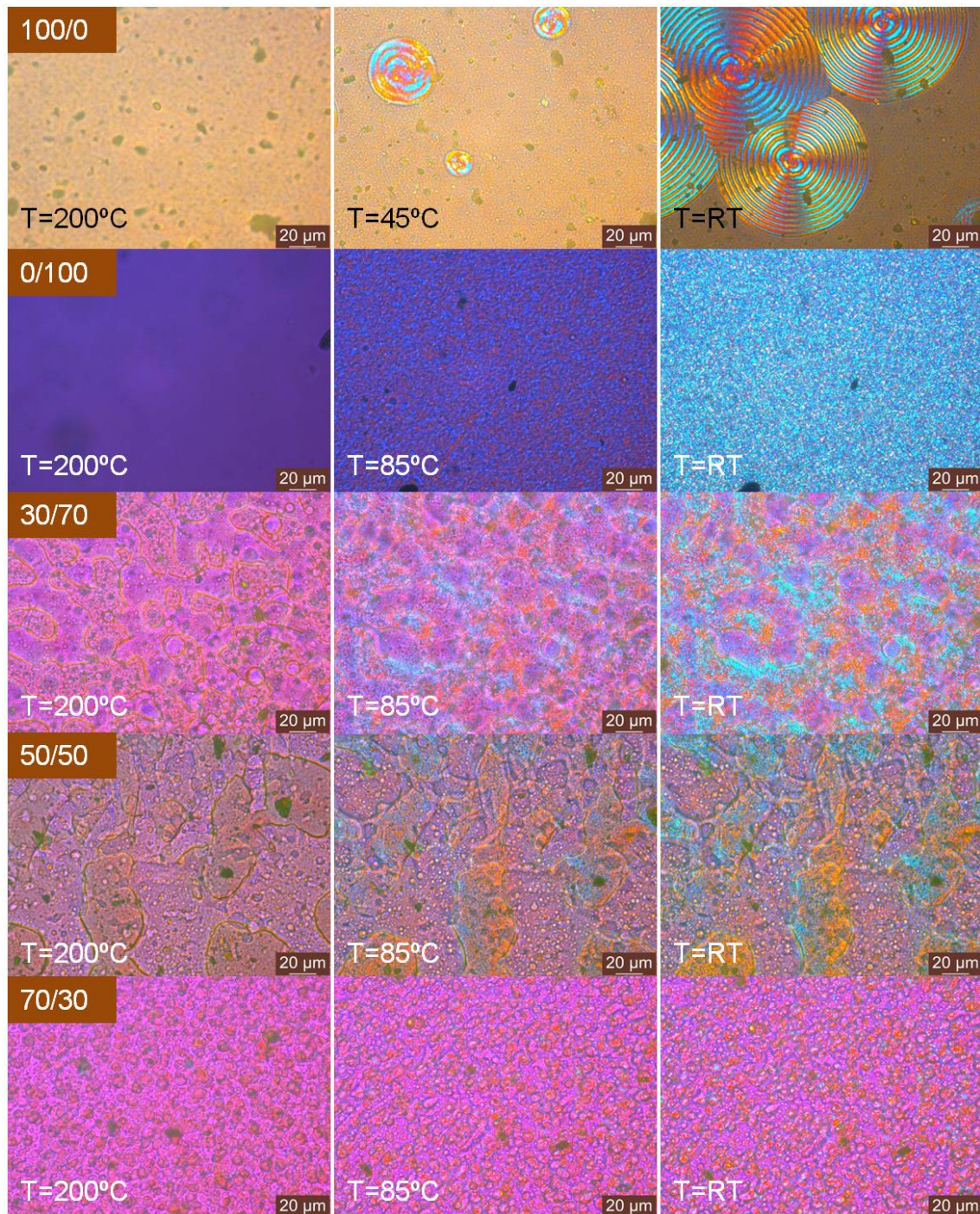


Figura 2.8.4.1 - Fotografías tomadas a las muestras de polímeros

En el caso de la muestra de PHBV se aprecia con facilidad la formación de cristales.

De las imágenes de las mezclas se puede extraer que el PBAT que se añade al PHBV retrasa la cristalización, y parte de la muestra cristaliza después de enfriar. Se llega a esta conclusión debido a que en las imágenes no se ve bien la

crystalización y por el aumento en la temperatura de crystalización que se aprecia en las curvas DSC al añadir PBAT al PHBV.

## **2.9 Orden de prioridad entre los documentos básicos**

El orden de prioridad de los documentos es el siguiente:

- 1 Pliego de Condiciones
- 2 Presupuesto
- 3 Memoria

**TÍTULO: DESARROLLO DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES  
COMPUESTOS PARA APLICACIONES EN LA INDUSTRIA  
ELECTRÓNICA**

---

## **ANEXOS**

---

**PETICIONARIO: ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA  
AVDA. 19 DE FEBRERO, S/N  
15405 - FERROL**

**FECHA: SEPTIEMBRE DE 2013**

**AUTOR: EL ALUMNO**

**Fdo.: ANTÓN CIUDAD CENDÁN**

## ÍNDICE

3. ANEXOS.....	4
3.1 Documentación de partida.....	4
3.2 Otros documentos .....	4
3.2.1 Fichas técnicas de los materiales.....	4
3.2.1.1 PBAT.....	5
3.2.1.2 PHBV.....	7
3.2.2 Descripción de las máquinas empleadas.....	10
3.2.2.1 Calorímetro diferencial de barrido.....	10
3.2.2.1.1 Caracterización del DSC Diamond de Perkin Elmer.....	12
3.2.2.1.2 Puesta en funcionamiento del DSC .....	16
3.2.2.1.3 Parámetros y modos de operación del DSC.....	17
3.2.2.1.4 Condiciones de medida .....	20
3.2.2.1.5 La curva del DSC.....	21
3.2.2.2 Termobalanza de Perkin Elmer, TGA-7.....	23
3.2.2.2.1 Controles e indicadores .....	24
3.2.2.2.2 Calibración.....	25
3.2.2.2.3 Parámetros operacionales .....	26
3.2.2.2.4 Especificaciones técnicas .....	29
3.2.2.2.5 La curva del TGA.....	30
3.2.2.3 Máquina de ensayos Instron 5566.....	32
3.2.2.3.1 Caracterización máquina .....	33
3.2.2.3.2 Calibración y puesta en marcha.....	35
3.2.2.3.3 Especificaciones técnicas .....	36
3.2.2.4 Microscopio óptico Leica DM2500.....	37

3.2.2.4.1 Caracterización Leica DM2500.....	38
3.2.2.5 Mini-extrusora HAAKE MiniLab II.....	43
3.2.2.5.1 Caracterización de la HAAKE MiniLab II.....	43
3.2.2.5.2 Características técnicas.....	44
3.2.3 Estudio de seguridad y salud.....	45
3.2.3.1 Objeto.....	45
3.2.3.2 Seguridad en el laboratorio.....	45
3.2.3.2.1 Señalización.....	45
3.2.3.2.1.1 Señalización óptica.....	46
3.2.3.2.1.2 Señalización acústica.....	46
3.2.3.2.1.3 Señalización olfativa.....	47
3.2.3.2.1.4 Señalización táctil.....	47
3.2.3.2.1.5 Señalización en máquinas.....	47
3.2.3.2.1.6 Señalización del material.....	48
3.2.3.2.2 Seguridad contra incendios.....	48
3.2.3.2.2.1 Control de llamas de temperaturas.....	49
3.2.3.2.2.2 Control de humos y gases tóxicos.....	49
3.2.3.2.2.3 Detección y alarma.....	51
3.2.3.2.2.4 Extinción.....	52
3.2.3.2.2.5 Evacuación.....	53
3.2.3.2.3 Control ambiental.....	54
3.2.3.2.3.1 Ventilación por dilución.....	54
3.2.3.2.3.2 Renovación del aire del laboratorio.....	54
3.2.3.2.4 Elementos de actuación y protección.....	55
3.2.3.2.4.1 Extintores.....	55
3.2.3.2.4.2 Mantas ignífugas.....	55

3.2.3.2.4.3 Protecciones personales.....	55
3.2.3.3 Seguridad de la maquinaria.....	57
3.2.3.3.1 Instrucciones de seguridad de la Instron 5566.....	57
3.2.3.3.2 Medidas de seguridad el microscopio óptico Leica DM 2500 ..	57
3.2.3.3.3 Medidas de seguridad de la Termobalanza de Perkin Elmer, TGA-7 .....	57
3.2.3.4 Primeros auxilios.....	58
3.2.3.4.1 Actuación frente a una emergencia (P.A.S.).....	58
3.2.3.4.2 Respiración cardiopulmonar .....	59
3.2.3.4.3 Respiración boca a boca .....	59
3.2.3.4.4 Puntos de presión para detener una hemorragia.....	60
3.2.3.4.4.1 Cómo colocar un torniquete.....	61
3.2.3.5 Impacto medioambiental del proyecto.....	61
3.2.3.6 Contrato.....	61
3.2.3.7 Normativa.....	62
3.2.4 Normas.....	63

### **3. ANEXOS**

#### **3.1 Documentación de partida**

Se realiza la solicitud de proyecto fin de carrera a la Escuela Universitaria Politécnica de la Universidad de A Coruña, cuyo documento se encuentra en dicha administración.

#### **3.2 Otros documentos**

##### **3.2.1 Fichas técnicas de los materiales**

En este apartado aportarán las características técnicas de los distintos materiales empleados en el desarrollo del proyecto.

Se muestran las fichas técnicas del poliéster aromático basado en los monómeros 1,4-butanediol, ácido adípico y ácido tereftálico (PBAT), el Poli 3-hidroxi-butarato-co-3-hidroxi-valerato (PHBV) y la montmorillonita.



### 3.2.1.1 PBAT



## Product Information

### Ecoflex® F BX 7011 – Biodegradable polyester for compostable film

## Version 1.3

13.04.2006  
G-KSI/EB – E 100  
Gabriel Skupin  
T:+49-621-60-41912

## Product description

Ecoflex® F BX 7011 is our biodegradable, statistical, aliphatic-aromatic copolyester based on the monomers 1,4-butanediol, adipic acid and terephthalic acid for film extrusion. Ecoflex® F BX 7011 has properties similar to PE-LD because of its high molecular weight and its long chain branched molecular structure

- Transparent to translucent, semi-crystalline structure with DSC melting point in the range of PE-LD: 110 – 120 °C
- High ultimate elongation at break and high failure energy (dart drop)
- High, but controllable water vapour transmission rate (WVTR)
- MVR (190 °C, 2,16 kg): 2,5 – 4,5 ml/10 min.
- Good thermostability up to 230 °C
- No regular predrying of pellets
- Good processability on blown film lines
- Down gaging to 10 µm possible
- Weldable and printable

Ecoflex® F BX 7011 fulfils the requirements of the European standard DIN EN 13432, the US standard ASTM D 6400-04 and the Japanese GreenPla standard for compostable and biodegradable polymers, because it can be degraded by micro-organisms. The biodegradation process in soil depends on the specific environment (climate, soil quality, population of micro-organisms).

Ecoflex® F BX 7011 is one of the few biodegradable plastics, which complies in its composition with the European and American food stuff legislation for food contact (EU: Directive 2002/72/EC and US: Food Contact Notification FCN 372). Specific limitations and more details are given on request. The converter or packer has to check the suitability of the article for the application.

Product Information Ecoflex F BX 7011– Version 1.2

Ecoflex<sup>®</sup> F BX 7011 exhibits an excellent compatibility to other biodegradable polymers e.g. in dry blends with polylactic acid, biodegradable aliphatic polyesters or starch compounds (e.g. Ecoflex<sup>®</sup> S BX 7025, starch, additives). The processing of Ecoflex<sup>®</sup> F BX 7011 on extrusion lines depends on the formulation, the extrusion technology and processing conditions. Trials are always recommended to assess the quality of the final product.

According to our experience drying of Ecoflex<sup>®</sup> F BX 7011 prior to conversion is not required if more than 50 % of Ecoflex<sup>®</sup> F BX 7011 is used in the formulation keeping Ecoflex<sup>®</sup> F BX 7011 in the coherent phase. In this case Ecoflex<sup>®</sup> F BX 7011 contributes significantly to the performance of a formulation in processing and application.

### **Form supplied and storage**

Ecoflex<sup>®</sup> F BX 7011 is supplied as lensshaped pellets in 1 t big bags or bulk containers. Temperatures during transportation and storage may not exceed 70 °C at any time. Storage time may not surpass 12 month at room temperature (23 °C).

### **Quality Control**

Ecoflex<sup>®</sup> F BX 7011 is produced as a standard material in a continuous production process according to DIN EN ISO 9001: 2000. The melt volume rate, MVR, at 190 °C, 2.16 kg, according to ISO 1133 has been defined as specified parameter for quality control. A certificate can be provided with each lot number (10 t) upon request. In order to obtain a high accuracy for the MVR measurement the granules should be dried for 30 minutes at 70 °C using e.g. an electronic moisture analyser (e.g. Sartorius MA 40). Other data given in our literature are typical values, which are not part of our product specification for Ecoflex<sup>®</sup> F BX 7011.

### **Applications**

Ecoflex<sup>®</sup> F BX 7011 has been developed for the conversion to flexible films using a blown film or cast film process. Typical applications are packaging films, agricultural films and compost bags. In view of numerous factors influencing functionality and shelf life of Ecoflex<sup>®</sup> films and finished articles made thereof these parameters have to be tested by the converters before utilisation.

**Purchase of Ecoflex<sup>®</sup> F BX 7011 implies a non-exclusive license under our industrial property right EP-B 792309 and its equivalents.**

We supply technical service information concerning the blown or cast film process with Ecoflex<sup>®</sup> F BX 7011 on demand.

Product Information Ecoflex F BX 7011– Version 1.2

### 3.2.1.2 PHBV

## Goodfellow

### Technical Information - Polyhydroxybutyrate/Polyhydroxyvalerate 12% - Biopolymer

#### Polyhydroxybutyrate/Polyhydroxyvalerate 12% - Biopolymer

##### PHB88/PHV12

Standard products are available in these forms

**General Description:** **General Description:** See also PHB. PHB/PHV copolymers are used in preference to PHB homopolymer for general purposes (e.g. moulding containers) in order to obtain a better balance of stiffness and toughness. PHV contents of 5 - 20% give a useful range of properties broadly similar to those of the polyolefins (the polyethylenes and polypropylene). They melt at lower temperatures than the homopolymer, giving a useful improvement in melt-processability. Their other properties are similar to those of PHB.

They are being used for biodegradable containers (of which shampoo bottles are the most high-profile example) and other articles difficult to recycle e.g. disposable razors or medically contaminated articles.

#### Chemical Resistance

Acids - dilute	Fair
Alcohols	Fair
Alkalis	Poor
Greases and Oils	Good

#### Electrical Properties

Dielectric constant @1MHz	3.0
Volume resistivity ( Ohmcm )	$10^{16}$

#### Mechanical Properties

Elongation at break ( % )	35
Izod impact strength ( $J m^{-1}$ )	200
Tensile modulus ( GPa )	0.5
Tensile strength ( MPa )	23

#### Physical Properties

Density ( $g cm^{-3}$ )	1.25
Resistance to Ultra-violet	Fair

#### Thermal Properties

Specific heat ( $J K^{-1} kg^{-1}$ )	1400
Thermal conductivity @23C ( $W m^{-1} K^{-1}$ )	0.15

### 3.2.1.3 Cloisite 10A (Montmorillonita, Arcilla)

SOUTHERN CLAY PRODUCTS / A SUBSIDIARY OF ROCKWOOD SPECIALTIES, INC.

## PRODUCT BULLETIN/Cloisite®



Southern Clay Products, Inc.  
1212 Church Street  
Gonzales, TX 78629  
Phone: 800-324-2891  
Fax: 830-672-1903  
www.scprod.com

## Cloisite® 10A

### Typical Physical Properties Bulletin

#### Description:

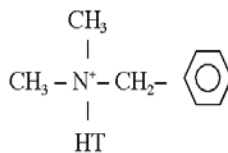
Cloisite® 10A is a natural montmorillonite modified with a quaternary ammonium salt.

#### Designed Used:

Cloisite® 10A is an additive for plastics to improve various plastic physical properties, such as reinforcement, HDT, CLTE and barrier.

#### Typical Properties:

Treatment/Properties:	Organic Modifier (1)	Modifier Concentration	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite® 10A	2MBHT	125 meq/100g clay	< 2%	39%



Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

**Anion: Chloride**

(1) 2MBHT: dimethyl, benzyl, hydrogenated tallow, quaternary ammonium



Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)

10% less than:	50% less than:	90% less than:
2 $\mu$ m	6 $\mu$ m	13 $\mu$ m

Color: Off White

Density:

Loose Bulk, lbs/ft <sup>3</sup>	Packed Bulk, lbs/ft <sup>3</sup>	Density, g/cc
10.21	16.52	1.90

X Ray Results:  $d_{001} = 19.2\text{\AA}$

For additional information or technical assistance contact Southern Clay Products, Inc. toll free at 800-324-2891.

Disclaimer of Warranty: The information presented herein is believed to be accurate but is not to be taken as a warranty, guarantee, or representation for which we assume legal responsibility. This information does not grant permission, license, or any rights or recommendations to practice any form of proprietary intellectual property without obtaining the appropriate license or grant from the property owner. The information is offered solely for your consideration, investigation and verification, but you must determine the suitability of the product for your specific application. The purchaser assumes all risk of use of handling the material, including but not limited to transferring the material within purchaser's facilities, using the material in applications specified by the purchaser and handling any product which includes the material, whether or not in accordance with any statements made herein.

## 3.2.2 Descripción de las máquinas empleadas

### 3.2.2.1 Calorímetro diferencial de barrido

El objetivo de la calorimetría es la medida del calor. Tanto reacciones químicas como muchas transiciones físicas consumen o generan calor y la calorimetría es el método general más utilizado para la investigación de estos procesos.

Según la ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se define como una técnica en la cual la velocidad del flujo de calor (o potencia) de la muestra es monitorizada frente a la temperatura o el tiempo, según un programa al que se somete la misma en una atmósfera específica y controlada. Los campos de aplicación de la calorimetría diferencial de barrido aumentan constantemente. En la industria se utiliza tanto en la inspección de las materias primas y el control de la fabricación de los productos, como en el control de calidad de los productos finales.

La calorimetría diferencial de barrido mide calores de reacción y de múltiples transiciones, utilizando masas muy pequeñas (del orden de miligramos), con alta precisión. Es una técnica muy utilizada, entre otros campos, para caracterización de materiales, grado de curado, comparación de medidas para la identificación de sustancias o mezclas, diagramas de fase, determinaciones de pureza, investigaciones cinéticas y otras.

Hay dos grandes tipos de calorímetros diferenciales de barrido:

- el DSC de flujo de calor
- el DSC de compensación de potencia

Ambos se basan en un método diferencial de medida, es decir, una medida es comparada con otra de la misma clase, de valor conocido, sólo ligeramente distinta, de tal forma que la diferencia entre ambas es registrada. Una característica común a todos los DSC es que contienen dos sistemas de medida gemelos, de la misma clase, uno servirá como referencia y el otro albergará la muestra a analizar.

Las posibilidades del DSC son variadas:

- Medida de temperaturas: Se pueden determinar la temperatura característica de un pico o de múltiples picos de fusión o cristalización, así como la temperatura de la transición vítrea de un polímero. La historia térmica de un polímero tiene una fuerte influencia en las características de los distintos picos.
- Medida de la entalpía: El área de un pico medido con el DSC puede utilizarse para la estimación de la entalpía de transición  $\Delta H$ . La historia térmica de la muestra tiene que considerarse cuando se mide  $\Delta H$ . Una gran variación en los valores obtenidos de  $\Delta H$  pueden deberse a la dificultad en la determinación de los puntos de la línea de base.
- Cinética de la reacción: Los instrumentos del análisis térmico pueden utilizarse para investigar las cinéticas de reacción de un amplio número de materiales, incluidos los polímeros.
- Medida de la capacidad calorífica: El calor diferencial suministrado por un DSC es proporcional a la capacidad calorífica de la muestra,  $C_p$ , pudiendo determinarse a través de la calorimetría diferencial de barrido.
- Determinación de la pureza: La pureza de una sustancia puede estimarse por DSC considerando que el efecto de pequeñas cantidades de impurezas hacen variar la forma y la localización de la temperatura del pico endotérmico de fusión.
- Determinación de la cristalinidad: Una estimación de la cristalinidad de un polímero puede hacerse desde los datos experimentales del DSC. Si el polímero es parcialmente cristalino, se compone de una parte amorfa no interactiva y de regiones cristalinas, es por lo que en la calorimetría diferencial de barrido podemos determinar la temperatura de la transición vítrea de la parte amorfa y la fusión de la parte cristalina, pudiéndose determinar el grado de cristalinidad a través del análisis de estos eventos térmicos.
- Límite del contenido en agua: Debido al efecto del agua en la producción de polímeros comerciales y al importante papel que juegan las interacciones agua-polímero en procesos biológicos, debe ser analizada la hidratación en sistemas

poliméricos. En la presencia de excesos de agua, un polímero puede hinchar, mostrando grandes cambios en las propiedades químicas y mecánicas. Los diferentes contenidos en agua se observan en las curvas del DSC.

- Diagrama de fase: Un diagrama de fase es una representación gráfica entre un conjunto de parámetros experimentales dados y los cambios de fase ocurridos en un material.
- Polimorfismo: Decimos que una sustancia sólida es polimórfica cuando presenta distintas formas cristalinas con la misma composición química.

### 3.2.2.1.1 Caracterización del DSC Diamond de Perkin Elmer



Figura 3.2.2.1.1.1 – DSC DIAMOND de Perkin - Elmer

La principal característica de este aparato es que se trata de un calorímetro de compensación de potencia basado en el principio de balance nulo de temperatura, en el cual se mide la energía absorbida o liberada por una muestra a partir del flujo calorífico diferencial requerido para mantener la muestra y una referencia inerte a la misma temperatura. Esta potencia se puede registrar como función del tiempo o como función de la temperatura.



El ajuste continuo y automático de la potencia necesaria del calentador, para mantener la temperatura del porta-muestras que contiene la muestra idéntica a la de referencia, proporciona una señal eléctrica variable que equivale al comportamiento térmico variable de la muestra. Esta medida se realiza directamente en unidades de energía, lo que proporciona una medida verdadera de la energía eléctrica que viene representada por las áreas de los picos. En los diseños convencionales de DSC, la magnitud de las áreas de los picos depende directamente de la magnitud de las constantes térmicas del sistema, las cuales varían en función de la temperatura. El diseño del DSC-DIAMOND mide directamente la energía de un proceso, proporcionando de este modo una información calorimétrica. El proceso de medida se controla por medio de un equipo informático (ordenador Perkin - Elmer de la serie 7000) que se encarga también de almacenar los datos procedentes del ensayo y calcular y representar gráficamente, en pantalla, los resultados en tiempo real.

El DSC consta de dos porta-muestras, en uno de los cuales se coloca la muestra objeto de estudio, mientras que el otro actúa de referencia. Los dos porta -muestras están fabricados de una aleación de platino-iridio. Cada uno de ellos es un calorímetro individual y ambos tienen su propio sensor de temperatura (termómetro de resistencia de platino) y su suministrador de calor (una resistencia también de hilos de platino). Los dos calorímetros tienen menos de un centímetro de diámetro y están montados sobre un bloque que actúa como termostato.

La figura 3.2.2.1.1.2 muestra un diagrama esquemático del calorímetro, en el que se aprecian los dos porta -muestras, uno de ellos conteniendo la cápsula con la muestra y el otro, la cápsula vacía. Por debajo de ellos se sitúan los termómetros y los calentadores.

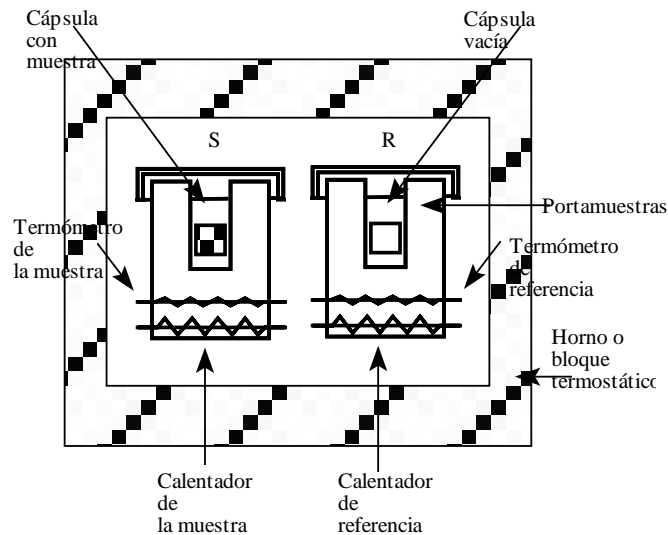


Figura 3.2.2.1.1.2 - Esquema de los componentes del DSC

La figura 3.2.2.1.1.3 muestra un esquema de la estructura del porta - muestras, en la que cápsula, termómetro y calentador se encuentran separados por finas capas de aislante eléctrico, de forma que el material que se encuentra entre la muestra y el termómetro ofrezca poca resistencia al flujo de calor, siendo la masa total del porta-muestras lo más pequeña posible.

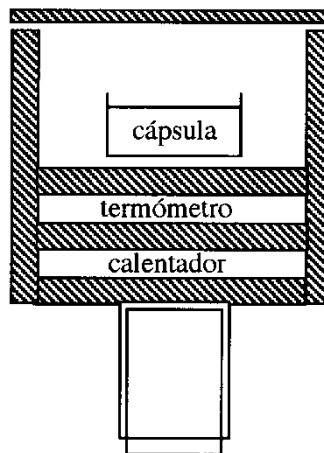


Figura 3.2.2.1.1.3 - Detalle del porta - muestras del DSC

El aparato mantiene la muestra y la referencia a la misma temperatura, suministrando cantidades de calor diferentes al calorímetro que contiene la muestra y al que contiene la referencia. La diferencia de potencias requeridas para mantener esta condición isoterma es lo que se registra como función de la

temperatura o del tiempo (de ahí viene el nombre de DSC, que son las siglas, en inglés, de calorimetría diferencial de barrido).

El programa de temperaturas que se lleva a cabo en el DSC-DIAMOND se define utilizando el software del ordenador. Seis indicadores de estado, situados en el panel frontal del DSC-DIAMOND, informan del estado del analizador en cada momento. Resumimos a continuación en la tabla 3.2.2.1.1.1 las funciones de dichos indicadores:

<b>Indicador</b>	<b>Parpadeando</b>	<b>Encendido</b>
<u>Control</u>	No parpadea	El analizador tiene el control de la temperatura
<u>Ready</u>	La temperatura del programa ha alcanzado la temperatura de carga	Se está suministrando energía al DSC
<u>Data</u>	No parpadea	Se están tomando datos del DSC o se están almacenando en el Tac-7
<u>Heating</u>	No parpadea	El analizador está calentando bajo el control del programa
<u>Cooling</u>	No parpadea	El analizador está enfriando bajo el control del programa
<u>Message</u>	No parpadea	Un mensaje espera en la pantalla del ordenador

Tabla 3.2.2.1.1.1 - Resumen de los indicadores de estado del DSC-DIAMOND.

### 3.2.2.1.2 Puesta en funcionamiento del DSC

- *Línea de base:* La desviación de la línea de base se debe principalmente a la asimetría del horno. Cuando iniciamos un calentamiento, el horno recibe unos impulsos eléctricos. Las células DSC están diseñadas para que este calentamiento sea igual para el crisol de referencia y el crisol de muestra, pero pueden existir pequeñas desviaciones de temperatura entre ambos que conllevan una desviación de la línea de base.
- *Optimización de la línea de base:* Antes de realizar cualquier medida se debe optimizar la línea de base, con el fin de cancelar las posibles imperfecciones en la construcción de las dos celdas (la de la muestra y la de la referencia). Esos posibles fallos podrían alterar la señal del DSC, al producir un flujo de calor asimétrico con el termostato.

El proceso de obtención de la línea de base es sencillo; se trata de realizar un ensayo dinámico con las dos celdas vacías, y registrar los valores de la potencia diferencial frente a la temperatura. Se elegirá el rango de temperaturas y la velocidad del ensayo en los que se vaya a trabajar.

Si las desviaciones de la línea de base son importantes, los calorímetros disponen de dos controles para corregirla, y que actúan sobre la curvatura y la pendiente de la misma.

La línea de base se ve afectada por multitud de factores, desde residuos que pueden quedar en la celda de la muestra de ensayos anteriores, variación en el flujo del gas de purga o poca estabilidad de la corriente. Por eso, la línea de base debe ser revisada periódicamente y optimizada en el caso de que presente ruido o curvatura antes de hacer cualquier ensayo o calibración del DSC.

- *Calibración:* En el DSC, tanto la temperatura como la potencia, se determinan a partir de señales eléctricas mediante unas constantes de proporcionalidad. Es esencial poner especial atención en la calibración de estos instrumentos. Se hacen grandes esfuerzos para la obtención de resultados exactos y comparables. Con esta finalidad se han desarrollado procedimientos para dar una guía de operación.

Una vez hecha, la calibración debe ser verificada para comprobar la precisión del DSC. Calibrando regularmente, se puede obtener información sobre la repetitividad de los experimentos y sobre qué desviaciones sistemáticas sufre el instrumento.

El calorímetro del Laboratorio de Polímeros en la Escuela Universitaria Politécnica de Ferrol, fue calibrado con indio. El software del instrumento dispone de una rutina de calibrado que facilita el proceso, a la vez que evita que las condiciones iniciales varíen de un calibrado a otro. Se coloca una muestra del material patrón (entre 5 y 10 mg) y se ensaya a la velocidad de 10°C/min de 120 a 170°C. Una vez finalizado el experimento se calcula la temperatura de fusión, en el punto de arranque de la transición ("onset"), determinado por el corte de dos rectas, la primera es la interpolación de la señal previa y posterior a la fusión y la segunda la correspondiente a la recta de subida al máximo de la curva.

### **3.2.2.1.3 Parámetros y modos de operación del DSC**

Hay un gran número de factores que afectan a los ensayos de análisis térmico diferencial pero pueden englobarse en dos grandes tipos:

- Factores instrumentales: material con el que están fabricados los hornos, tipo y diseño de los mismos, colocación de los termopares, atmósfera del horno (gas de purga) y velocidad de calentamiento, entre otros.
- Características de la muestra: masa de la muestra, tamaño de las partículas, capacidad calorífica, conductividad térmica, densidad de empaquetamiento y grado de cristalinidad.

De todos estos parámetros, algunos vienen determinados por el diseño y estructura del DSC que se utilice. Otros, sin embargo, se pueden elegir según convenga en el experimento a realizar.

Entre estos últimos los más importantes y los que se deben analizar son:

Velocidad de calentamiento:

Un cambio en la velocidad de calentamiento afecta a la altura de la línea de base, produce un desplazamiento en temperatura de los picos del ensayo y variaciones en el área de los mismos. Si la velocidad aumenta, la curva se desplaza a temperaturas mayores. El área de los picos también se incrementa, si bien, este incremento no es apreciable hasta velocidades muy altas. Comparando un rango pequeño de velocidades las variaciones no son sustanciales, y se deben más a un problema de transferencia de calor que al aumento de velocidad. Al aumentar la velocidad la altura de los picos aumenta y generalmente son más estrechos como si a mayor velocidad, los eventos térmicos ocurriesen en un intervalo más corto de temperaturas.

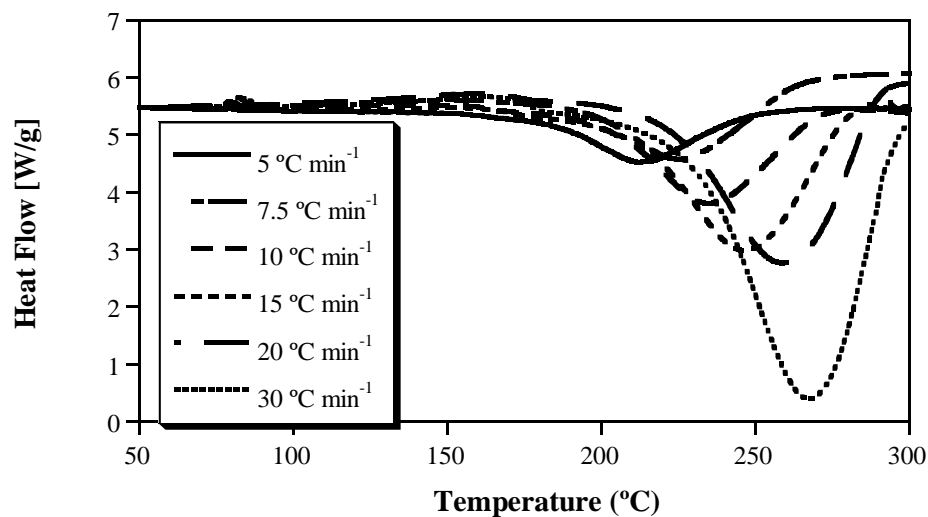


Figura 3.2.2.1.3.1 – Influencia de la velocidad de calentamiento en las curvas

Para medidas de entalpías de fusión se ha comprobado que al variar la velocidad de barrido las medidas varían porque la estructura altamente ordenada de la muestra cambia durante el experimento.

Si la velocidad es muy alta disminuye la resolución de los picos, y dos picos próximos (a velocidades bajas) podrían verse como uno solo. Por el contrario si la velocidad disminuye el área del pico también, a velocidades muy bajas los picos podrían desaparecer de las curvas medidas con algunos instrumentos. Trabajando a velocidades muy altas hay que tener en cuenta que los valores de temperatura que refleja el DSC no son reales, sino que debido al tamaño de los

hornos, el instrumento extrapola la temperatura a partir del programa previamente fijado.

#### Atmósfera del ensayo:

La naturaleza de la atmósfera en la que se desarrolla el ensayo (o gas de purga) tiene una influencia importante en la forma de los picos y en la temperatura del máximo de las curvas obtenidas con el DSC, sobre todo es más importante en reacciones con absorción de componentes gaseosos o reacciones de descomposición.

Es conveniente, en pro de la reproducibilidad de los ensayos, que sea una atmósfera dinámica, es decir, un gas inerte que fluye de forma regular por el horno. En una atmósfera estática se producen fenómenos como variaciones en la concentración del gas y corrientes de convección en el horno, que pueden alterar los resultados experimentales.

Si se trabaja por encima de la temperatura ambiente el nitrógeno puro es el más utilizado, para temperaturas inferiores a la ambiente se usan también el argón y helio. El aire no es buen gas de purga debido a su composición y su alto contenido en vapor de agua.

#### Masa de la muestra:

El área bajo la curva del DSC es proporcional al calor de reacción y por tanto a la masa de la muestra. Utilizando masas pequeñas (1-5 mg) los experimentos son más repetitivos, aún a diferentes velocidades. Sin embargo, las transiciones de baja energía no se detectan (disminuye la sensibilidad) y los picos son estrechos y bajos (aumenta la resolución). Por el contrario, si se utilizan masas grandes, las transiciones de poca energía son detectadas y los picos son más anchos (mayor sensibilidad pero menor resolución).

La muestra debe ser representativa del material, así que el tamaño de la misma debe estar limitado por su homogeneidad, sobre todo en mezclas de polímeros.

Por último señalar que la elección de las cápsulas que se van a utilizar, así como la preparación de las muestras también influye a la hora de realizar un ensayo.

En resumen la elección de estos parámetros influye directamente en los datos que se obtendrán en el ensayo, en la resolución y en la sensibilidad del instrumento, como se puede apreciar en la tabla 3.2.2.1.3.1.

Parámetro	Max. Resolución	Max. Sensibilidad
Tamaño muestra	pequeño	grande
Velocidad calentamiento	baja	rápida
Superficie de contacto muestra/volumen	grande	pequeña
Atmósfera horno	alta conductividad (He, N <sub>2</sub> )	baja conductividad (vacío)

Tabla 3.2.2.1.3.1 – Elección de parámetros

#### 3.2.2.1.4 Condiciones de medida

Se han de definir las características de los ensayos en función de las propiedades físicas y químicas de la muestra, no sólo las que queremos determinar, sino también las propiedades ya conocidas.

- Rango de temperatura en el que queremos determinar algún parámetro.
- Masa de la muestra.
- Velocidad de calentamiento
- Con frecuencia se pueden determinar algunos parámetros en las curvas de enfriamiento.

Es una buena idea, realizar un segundo barrido en las mismas condiciones que el primero para verificar la repetitividad o detectar alguna alteración.

#### Resultados:

- Si no tiene lugar ningún evento térmico:



En este caso puede ser que la muestra sea inerte en el rango de temperatura analizado. Para estar absolutamente seguro debe ampliarse el rango de estudio.

- Si es visible algún evento térmico

Los efectos térmicos se manifiestan con alguna desviación de la curva DSC respecto a un vacío. Puede tener lugar más de un evento que incluso puede estar solapado y no ser fácilmente identificable.

### 3.2.2.1.5 La curva del DSC

La curva del DSC ofrece información sobre el avance de la reacción así como la medida de distintos eventos (cambios  $C_p$ , transiciones, reacciones...).

La aparición de un pico en la señal nos indica la absorción o liberación de energía, tiene lugar una transición.

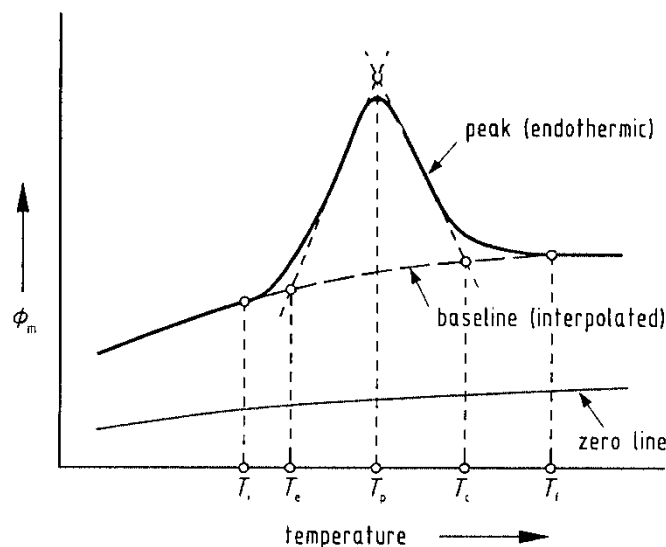


Figura 3.2.2.1.5.1 – Curva del DSC con temperaturas típicas

Se pueden determinar varias temperaturas características sobre la curva:

- $T_i$ : Temperatura inicial del pico. Aquí la curva comienza a desviarse de la línea de base. El pico comienza.
- $T_e$ : Temperatura del “onset”. Es la intersección de una línea auxiliar de la pendiente ascendente del pico y de la línea de base.

- $T_p$ : Temperatura máxima del pico. Esta temperatura designa el valor máximo medido a través de líneas auxiliares de las pendientes ascendentes y descendentes y no necesariamente coincide con el valor del pico propiamente dicho.
- $T_c$ : Temperatura del segundo “onset”. Es la intersección de una línea auxiliar de la pendiente descendente del pico y de la línea de base.
- $T_f$ : Temperatura final del pico. En este punto la curva alcanza de nuevo la línea de base. El pico se completó.
- $T_g$ : Por encima de esta temperatura la muestra reblandece y presenta las características de una goma. Para una sustancia polimérica termoestable, esta temperatura representa el límite superior de trabajo, para un elastómero esta temperatura representa el límite inferior de trabajo.

### 3.2.2.2 Termobalanza de Perkin Elmer, TGA-7

El sistema de análisis térmico de la TGA-7 está compuesto por un analizador termogravimétrico TGA-7 y un ordenador 1022, provisto del software correspondiente, tal como se muestra en la Figura 3.2.2.1, que se muestra a continuación.



Figura 3.2.2.1 - Sistema de Análisis Térmico TGA 7

El sistema TGA 7 permite cuantificar los cambios en la masa de una muestra como una función de la temperatura o del tiempo. La TGA 7 se programa para hacer un barrido de temperaturas a la muestra, desde una temperatura inicial hasta una temperatura final, midiendo los cambios de masa debidos a reacciones químicas, descomposición, evolución del contenido en agua, transiciones de punto de Curie y oxidación en la muestra. Generalmente la TGA 7 se programa para barrer en el rango de temperatura a una velocidad constante.

El software incluye un programa multi-rampa para determinar y analizar múltiples escalones con múltiples segmentos de enfriamiento, calentamiento o mantenimiento en una temperatura dada. Los ensayos de multi-rampa pueden programarse hasta 2000 minutos.

La TGA 7 está compuesta principalmente por dos elementos: una microbalanza y un horno. La microbalanza es extremadamente sensible, capaz de detectar cambios de masa tan pequeños como 0.1 microgramos, con una capacidad máxima de 1300 miligramos. El diseño de balance nulo de esta microbalanza usa un motor de torsión servo-controlado para compensar los cambios de masa de una muestra. La potencia eléctrica necesaria para mantener el sistema en el estado nulo es directamente proporcional al cambio de masa de la muestra.

El horno de la TGA 7 permite trabajar desde la temperatura ambiente hasta 900 °C y con velocidades de calentamiento entre 0.1 °C/min y 200°C/min, en incrementos de 0.1 °C/min.

Además de estos elementos, la TGA 7 está provista de un circuito de gas de purga (Argón) y de un gas neumático (Nitrógeno) para poder desplazar el horno.

### **3.2.2.2.1 Controles e indicadores**

#### *Indicadores de estado*

El programa de ensayos que se lleva a cabo en la TGA 7 se define utilizando el software del ordenador.

#### *Controles de funcionamiento*

El interruptor de corriente se encuentra en el panel frontal de la TGA 7. Cuando se conecta, empieza el suministro de energía eléctrica a la termobalanza. Todas las otras funciones se llevan a cabo automáticamente a través del software.

#### *Horno*

El horno de la TGA 7 es de pequeño tamaño y lleva un recubrimiento de platino que permite que los calentamientos y los enfriamientos sean rápidos (hasta 200°C/min) y que los espacios de tiempo entre ensayos sean muy cortos. Estas funciones son posibles gracias a un calentador y a un termostato, que detecta su propia temperatura y suministra energía para calentar la muestra con gran precisión y sensibilidad en el control de la temperatura. Un termopar de Cromo-

Alumel entra en la base del horno y se localiza cerca del material, proporcionando las temperaturas durante un ensayo.

El horno tiene tres posiciones: una alta, que es cuando se está realizando un ensayo, y dos bajas, una de ellas de enfriamiento.

#### *Microbalanza TGA 7*

La microbalanza TGA 7 opera como un sistema servo-eléctrico de alta ganancia electromecánica, que permite medidas de los cambios de masa tan pequeños como 0.1 microgramos.

Cuando una muestra se coloca en el porta-muestras, el soporte del porta-muestras se desvía y un detector de la desviación de dicho soporte mide la posición con un sensor óptico, utilizando corriente eléctrica para retornar el soporte a su posición original. La cantidad de corriente que se necesita para retornar el soporte proporciona una medida directa de la masa de la muestra.

#### **3.2.2.2 Calibración**

##### *Calibración del horno*

Éste permite llevar a cabo la calibración de una temperatura entre el límite de dos temperaturas seleccionadas. La temperatura del termopar quedará ligada a la temperatura del horno cuando la rutina está completa, es decir, esta calibración establece un procedimiento lineal de las temperaturas del horno y de las temperaturas del termopar en el rango seleccionado.

##### *Calibración de la temperatura*

Un método de calibración de la escala de temperatura para hornos pequeños consiste en utilizar las temperaturas de puntos de Curie de metales y aleaciones.

Al calentar un material ferromagnético, éste pierde su ferromagnetismo a una temperatura característica conocida como temperatura de Curie.

Si un imán se coloca debajo del material ferromagnético, la fuerza total hacia abajo en la muestra, a temperatura por debajo del punto de Curie, es la suma del

peso de la muestra y de la fuerza magnética. En el punto de Curie, la fuerza magnética se reduce a cero y se observa una pérdida de masa aparente.

Usando varios materiales ferromagnéticos se pueden determinar varias temperaturas de calibración.

#### *Calibración del peso*

Esta rutina permite calibrar el eje de las ordenadas de la TGA7 usando un patrón de peso de 100mg.

Para realizar todas estas operaciones de calibración se han utilizado los programas suministrados por PerkinElmer (Calibration Program) y con los patrones del mismo fabricante. Utilizando los programas de análisis de las temperaturas de arranque extrapoladas (onset) se obtienen los valores que se introducen en el programa de calibración que recalcula las constantes del sistema de acuerdo con ellos.

#### **3.2.2.3 Parámetros operacionales**

Como con cualquier técnica instrumental, en la termogravimetría existen un gran número de factores que afectan a la naturaleza, precisión y exactitud de los resultados experimentales.

La termogravimetría tiene, probablemente, un número grande de variables debido a la naturaleza dinámica del cambio de temperatura de la muestra. Básicamente, los factores que pueden influir en las curvas de pérdida de masa de una muestra se pueden clasificar en dos categorías:

1. Factores instrumentales
  - a. Velocidad de calentamiento del horno
  - b. Velocidad de recogida de datos
  - c. Atmósfera del horno
  - d. Geometría del crisol y del horno

- e. Sensibilidad del mecanismo de recogida de datos
- f. Composición del contenedor de la muestra

## 2. Características de la muestra

- a. Cantidad de la muestra
- b. Sensibilidad de los gases emitidos por la muestra
- c. Tamaño de la partícula
- d. Calor de reacción
- e. Embalaje de la muestra
- f. Naturaleza de la muestra
- g. Conductividad térmica

De todos estos parámetros que influyen en las curvas de pérdida de masa, se reseñan a continuación los que pueden afectar más en los sistemas estudiados en el presente trabajo.

### 1. Factores instrumentales

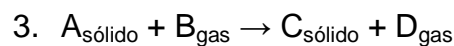
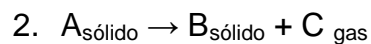
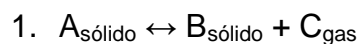
- Velocidad de calentamiento

La velocidad de calentamiento tiene una fuerte influencia en la forma del termograma. El efecto más visible tiene lugar en la determinación de las temperaturas inicial,  $T_i$ , y final,  $T_f$ , de la reacción. Una muestra empezará a descomponerse cuando la presión de vapor de los productos gaseosos exceda la presión ambiental. Cuando se alcanza la temperatura a la que se verifica esta condición, se iniciará la descomposición si los gases producto pueden difundirse libremente de la muestra. En el caso de empaquetamiento y/o alta velocidad de calentamiento, entonces la difusión libre se inhibe y la temperatura de descomposición se incrementa. A bajas temperaturas de calentamiento, la temperatura de la muestra es más uniforme y la difusión de los gases producto pueden, dentro de la muestra, bajar la temperatura de descomposición. Además,

como la muestra está descomponiéndose en una atmósfera que es más constante a más alta velocidad de calentamiento, la reacción de descomposición se completará dentro de un intervalo de temperatura más amplio, la disparidad entre la verdadera temperatura de la muestra y la temperatura programada se incrementa a altas velocidades de calentamiento. También la extensión de la descomposición de la muestra es mayor a más bajas velocidades de calentamiento.

- Atmosfera del horno

El efecto de la atmósfera del horno, en la curva TG de una muestra, es, probablemente, la variable más ampliamente estudiada. El efecto de la atmósfera sobre la curva del cambio además depende del tipo de reacción, de la naturaleza de los productos descompuestos y del tipo de atmósfera empleada. Los tres tipos de reacción que pueden estudiarse son:



Si se emplea un gas inerte, su función será eliminar la descomposición de productos gaseosos en las reacciones (1) y (2) y evitar que tenga lugar una reacción tipo (3). Si la atmósfera contiene el mismo gas de la reacción influye en que la reacción es reversible. En las reacciones tipo (3) el cambio del gas puede dar lugar a una reacción diferente.

Esta discusión concierne a atmósferas dinámicas, siendo diferente el comportamiento en el caso de una atmósfera estática, por lo que, y debido a las corrientes de convección en el horno, hace desaconsejable este tipo de atmósfera.

En el caso de la degradación de los sistemas poliméricos estudiados, las reacciones son del tipo (2) y la atmósfera inerte utilizada es Argón, en régimen dinámico.



## 2. Características de la muestra

- Tamaño de la muestra

La masa de la muestra puede afectar a la curva TG de tres modos:

1. En el alcance de las reacciones endotérmicas o exotérmicas de la muestra, que hará desviarse su temperatura del comportamiento lineal (cuando más grande sea la muestra, más grande será la desviación).
2. En el grado de difusión del gas producto a través de los huecos de las partículas sólidas.
3. En la existencia de grandes gradientes térmicos por todas partes de la muestra, particularmente se tiene una baja conductividad térmica.

Para determinar la masa óptima en ese tipo de ensayos se recomienda probar distintas masas.

### 3.2.2.2.4 Especificaciones técnicas

Parámetro	Valor
Sensibilidad	0.1mg
Precisión	Mayor que 0.1%
Precisión en peso	Hasta 10ppm
Capacidad de la muestra	Hasta 50mL
Rango de temperatura	0-1000 °C
Velocidad de enfriamiento/calentamiento	De 0.1 a 200 °C/min en incrementos de 0.1°C
Tiempo de enfriamiento	De 1000°C a 40°C en menos de 15 min
Tipo de muestra	Sólidos, líquidos, polvo, films o fibras
Atmósfera	Estática o dinámica

Tabla 3.2.2.2.4.1 – Especificaciones de la TGA de Perkin Elmer

### 3.2.2.2.5 La curva del TGA

La termogravimetría permite obtener información sobre el comportamiento térmico de una muestra: estudios de descomposición y estabilidad térmica, estudios composicionales, determinación de la pureza de un material o de su contenido en humedad, materia volátil, cenizas o carbono, etc...

Podemos ver en la figura 3.2.2.2.5.1 una gráfica TGA de una de las muestras de polímeros estudiada en el presente proyecto.

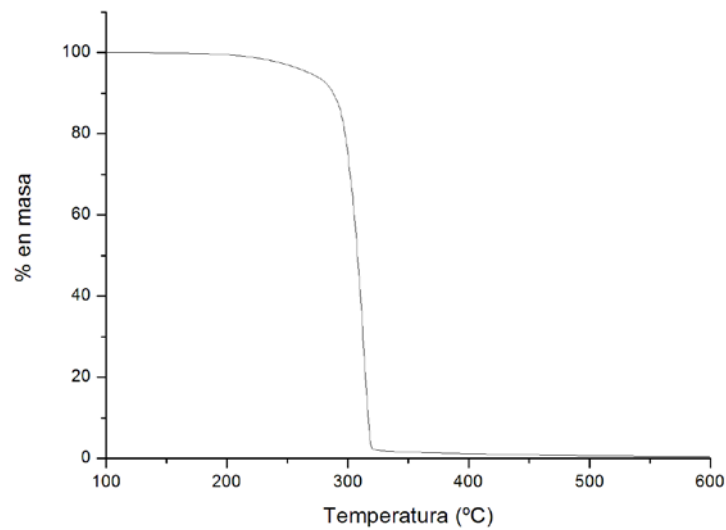


Figura 3.2.2.2.5.1 – Curva TGA del PHBV puro

- Cada material tiene un tramo de temperatura distinto a partir del cual la pérdida de masa se hace evidente. Es importante determinar esta temperatura para determinar las aplicaciones a las que podría ir dirigido el material a estudio.
- En el caso de que una muestra sea una mezcla de una proporción indeterminada de dos materiales distintos, por medio de la TGA podríamos obtener el porcentaje de cada elemento en el compuesto.
- Para la determinación de la pureza de un material, o lo que es lo mismo, el porcentaje de impurezas, se analiza el porcentaje restante que queda de muestra una vez que ésta alcanza una temperatura dada, en el caso de ensayo en polímeros en torno a los 600 °C.

### 3.2.2.3 Máquina de ensayos Instron 5566

La serie 5500 de sistemas INSTRON para ensayos de materiales, permite realizar una amplia gama de ensayos, entre otros, de tracción, compresión, flexión, cizalladura y desgarramiento.

La máquina universal de ensayos Instron 5566, es uno de los modelos de esta serie. Está conectada a un ordenador provisto del software Merlin para Windows, desarrollado por Instron que permite la configuración, el control, el análisis de resultados y la preparación del informe de los ensayos realizados.

La Instron 5566, figura 3.2.2.3.1, está diseñada para aplicar una carga a una muestra por medio del movimiento del cabezal superior.



Figura 3.2.2.3.1 – Máquina de ensayos a tracción Instron 5566

Una célula de carga, montada en serie con la muestra, mide la carga aplicada, y convierte la carga en una señal eléctrica que el sistema de control mide y muestra en pantalla.

La Instron 5566 está compuesta principalmente por los siguientes componentes:

- Estructura de carga
- Sistema de control compatible con software Instron o con programas de la aplicación Instron
- Controlador
- Célula de carga

El software incluido muestra en pantalla los datos obtenidos en los ensayos, numéricamente o mediante gráficas.

### **3.2.2.3.1 Caracterización máquina**

La principal característica de esta máquina de ensayos es que es capaz de aplicar una carga de hasta 10 KN a tracción a una muestra de material.

Cuenta con dos columnas por la que discurre el carril por el que se mueve la célula de carga. Ésta se emplea, como su propio nombre indica, para la medida de fuerza en la dirección de tracción de la célula. Estos sensores tienen diferentes formatos y son empleados en variadas aplicaciones o ensayos. La célula de carga tiene un límite superior e inferior de desplazamiento, marcado de manera clara en la máquina de ensayos. Las columnas cuentan con una escala de medida para comprobar el estiramiento del material.

En la figura 3.2.2.3.1.1 se pueden ver las distintas partes de la Instron.

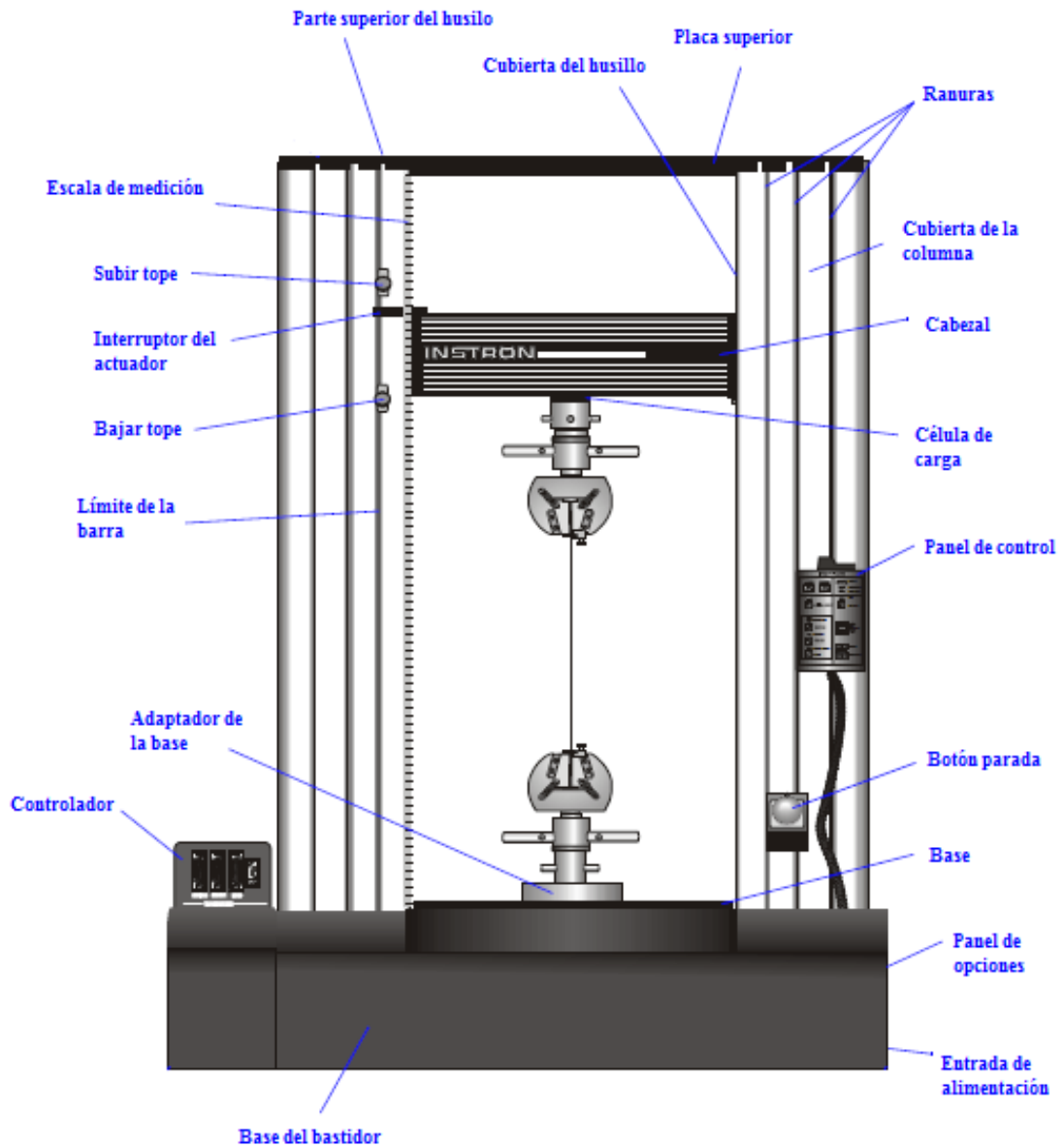


Figura 3.2.2.3.1.1 – Partes de la Instron 5566

La mordaza con la que se realizan los ensayos es de ajuste manual, de la serie 2716 de Instron – Figura 3.2.2.3.1.2 –, que permite un fácil posicionamiento y alineación de las muestras. Debido al diseño de las mordazas no se ven señales de precarga en las muestras durante la sujeción de la misma.

Por otra parte, permite aplicar una fuerza de sujeción considerablemente grande en materiales que tiendan a escurrirse en la mordaza.



Figura 3.2.2.3.1.2 – Mordaza S2716

### **3.2.2.3.2 Calibración y puesta en marcha**

Para que la Instron 5566 mida la carga aplicada correctamente es necesario calibrarla antes de iniciar los ensayos.

El calibrado se activa mediante el software que incluye el fabricante, y se centra en la célula de carga.

El panel de control – figura 3.2.2.3.2.1 – situado en una de las columnas, conjuntamente con el software, permite manejar la máquina durante el ensayo. La mayoría de las funciones se pueden activar con ambos procedimientos.

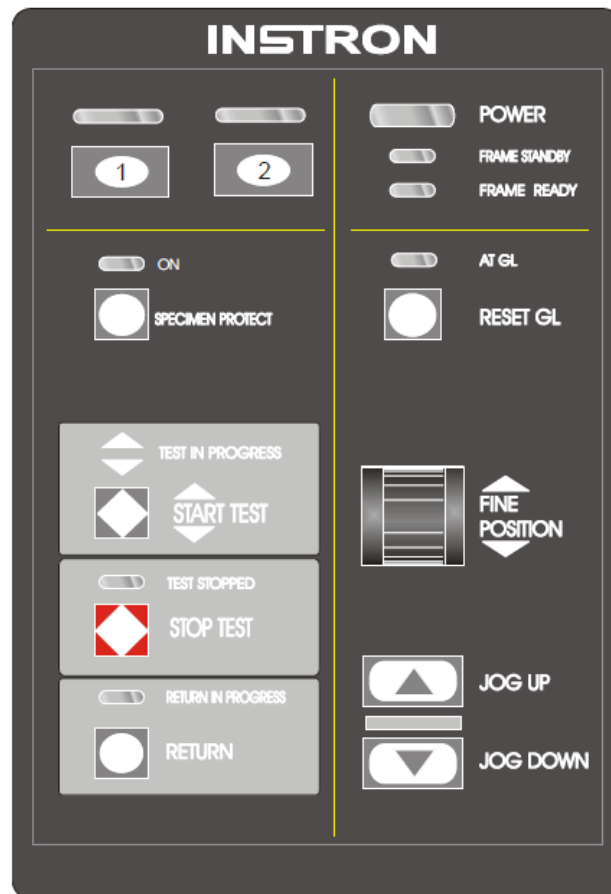


Figura 3.2.2.3.2.1 – Panel de control de la Instron 5566

### 3.2.2.3.3 Especificaciones técnicas

Parámetro	Valor
Capacidad de carga	10 kN
Velocidad máxima	500 mm/min
Velocidad mínima	0.005 mm/min
Fuerza máxima a velocidad tope	10 kN
Máxima velocidad con carga máxima	500 mm/min
Velocidad de retorno de célula	600 mm/min

Tabla 3.2.2.3.3.1 - Especificaciones técnicas



### 3.2.2.4 Microscopio óptico Leica DM2500

La microscopía de luz polarizada permite el estudio de los cristales al enfriar el material fundido de las distintas mezclas de polímeros.

Las interacciones entre las cadenas del polímero pueden dar lugar a una ordenación de las cadenas entre regiones de estructura supermolecular diferente denominada cristalina o amorfa en términos del grado de ordenación.

Pequeños cambios en el tamaño y distribución de estas regiones ordenadas pueden ser responsables de grandes cambios en las propiedades mecánicas de un polímero.

Las fuerzas que determinan el grado de ordenación y empaquetamiento dependen de la naturaleza química del polímero, del grado de flexibilidad de las cadenas del mismo y del peso molecular. Estas fuerzas son de tipo V. der Waals, dipolo-dipolo o iónicas y se denominan enlaces secundarios.

Generalmente las regiones cristalinas son de unos pocos cientos de nanómetros de tamaño y están rodeado por áreas de no orden, la fase amorfa.

Las dos regiones de temperatura que reflejan el grado de movimiento de la cadena y en alguna medida el grado de ordenación son el punto de fusión cristalino  $T_m$  y la temperatura de transición vítrea  $T_g$ .

La geometría, el tamaño y distribución de las regiones cristalinas afectan a las propiedades físicas del polímero.

Por otro lado, es básico determinar el estado de dispersión de las arcillas en la matriz de los polímeros, ya que este debe ser elevado a fin de que las nanoarcillas aporten sus propiedades - mecánicas, térmicas – a la mezcla final.

En este proyecto se ha empleado un microscopio óptico Leica DM2500, - Figura 3.2.2.4.1 -, el cual dispone además de una cámara digital Leica DFC295.



Figura 3.2.2.4.1 – Leica DM2500

#### **3.2.2.4.1 Caracterización Leica DM2500**

En la figura 3.2.2.4.1.1 tenemos el esquema de un microscopio tradicional. La función del objetivo es comparable a la de una pequeña lente de proyección. Sin embargo, en vez de proyectar la imagen en una pantalla, proyecta la imagen primaria aumentada del objeto hacia arriba, cerca del extremo superior del tubo del microscopio. Esta imagen primaria se forma en el aire y por lo tanto se denomina "imagen aérea." (La presencia de esta imagen podría visualizarse si se retirara el ocular y se instalara una pequeña pantalla translúcida en el plano de esta imagen aérea.). En la realidad, sin embargo, no utilizamos una pantalla sino que visualizamos esta imagen a través del ocular. El ocular funciona prácticamente como una lupa, con la diferencia principal de que aumenta una imagen aérea en vez de un objeto real.

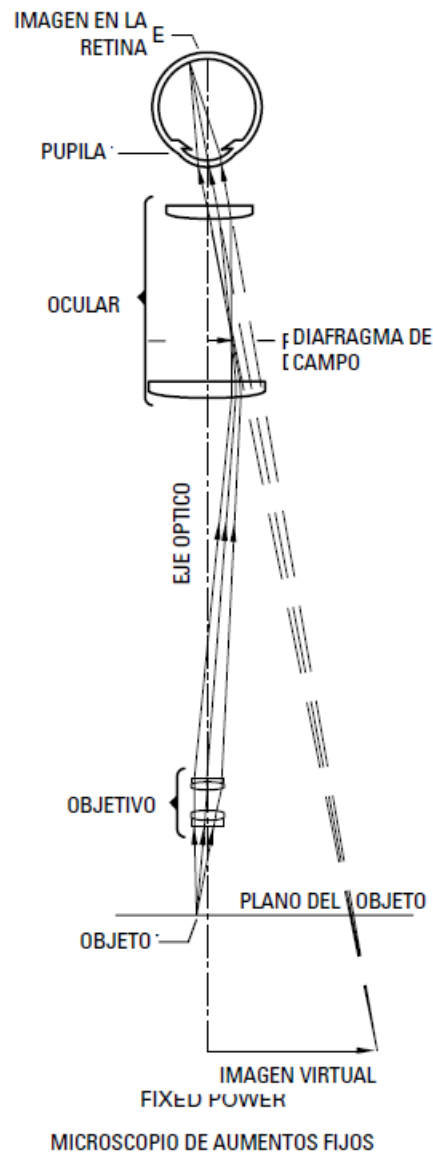


Figura 3.2.2.4.1.1 – Funcionamiento de un microscopio

La imagen final se forma en la retina del ojo, pero el ojo la percibe como si estuviera en el plano de la imagen virtual, situado cerca del pie del diagrama. Esta última imagen se llama "imagen virtual" ya que los rayos de luz no provienen en realidad de esta imagen, tan sólo parece que se originan allí. Las líneas trazadas hacia ambos extremos de la imagen virtual están punteadas para indicar que no se trata de verdaderos rayos de luz, sino sólo de extensiones de los rayos reales.

Los rayos verdaderos están dibujados con trazo continuo entre el ocular y el punto focal. El trazar líneas punteadas ayuda a clarificar el hecho de que éstas son extensiones de rayos reales.

El aumento total del microscopio se produce en dos pasos. El inicial por medio del objetivo y el secundario por el ocular. El aumento total es el producto matemático de ambos. Trabajando con un objetivo de 10x y un ocular de 10x, el aumento total es el producto de ambos, o sea 100x.

Además de las partes que permiten observar y aumentar las muestras a analizar, para el presente proyecto es necesario calentar la muestra desde una temperatura de 20 °C hasta una temperatura tal, que permita ver los cambios en la estructura del polímero durante el enfriamiento sin que éste se degrade. Para ello, se emplea una platina calefactora Linkam THMS 600.

Esta platina calefactora trabaja en un rango de entre -196 y 600 °C, con una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de hasta 150 °C/min y 100 °C/min, respectivamente. La refrigeración es líquida.

En el caso de este proyecto se calentó la muestra para fundir el material y borrar la historia térmica. En el proceso de enfriamiento se tomaron las imágenes correspondientes a la cristalización.

La Linkam THMS 600 permite un tamaño máximo para las muestras de 2.2 mm de diámetro, dato a tener en cuenta a la hora de seleccionarlas para su análisis.

Las muestras se colocan en un porta-muestras de 0.17 mm de espesor y el conjunto se sitúa sobre elemento de plata pura altamente pulido encargado de calentarla, con el fin de asegurar una correcta transferencia de calor y medición de temperatura.

Las muestras se cortan con un micrótopo, instrumento de corte que permite obtener rebanadas muy finas de material.

La medición de temperatura la realiza el sensor de platino, que proporciona una señal de temperatura con una precisión de 0.1 °C.

Las imágenes tomadas en la microscopía se toman con la cámara Leica DFC295, con la posibilidad de tomar una instantánea con una periodicidad regulable. Las imágenes tomadas durante el ensayo se pueden guardar en el pc conectado al microscopio.

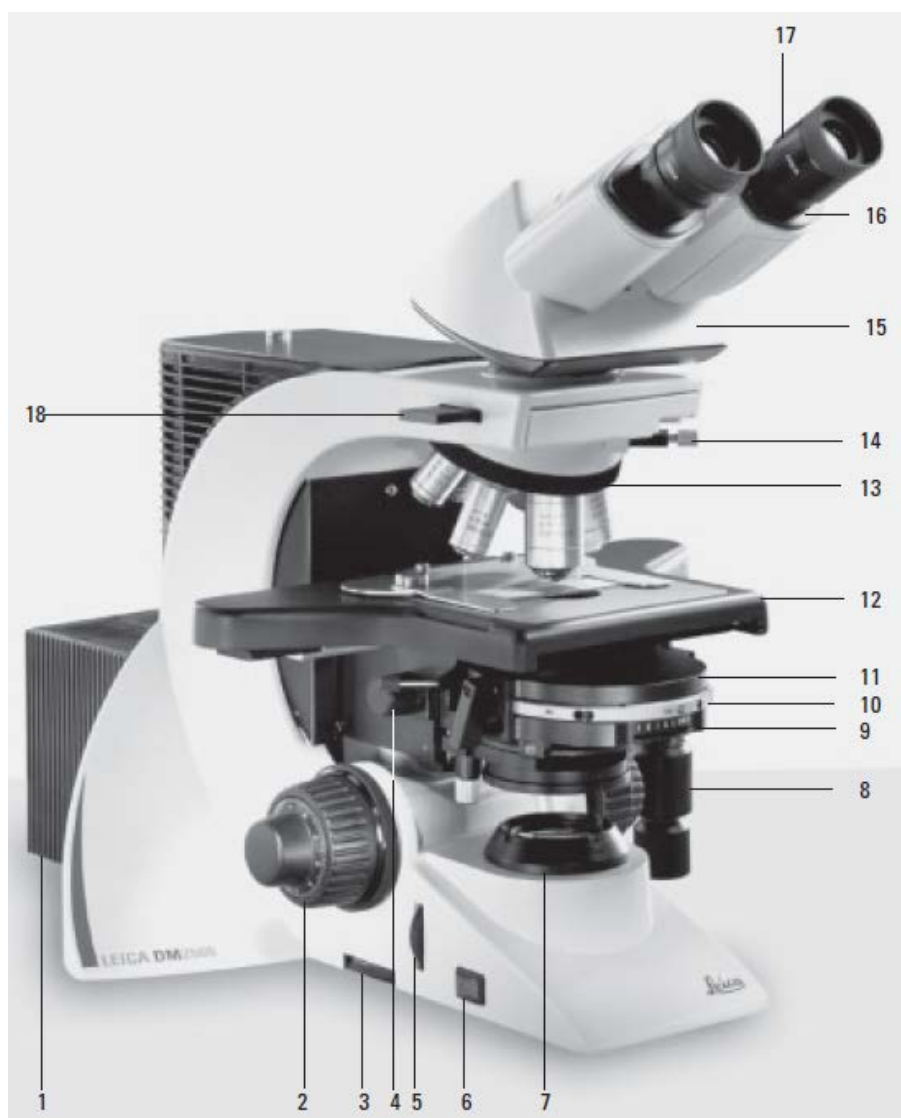
*Partes del microscopio Leica DM2500*

Figura 3.2.2.4.1.2 - Partes del microscopio Leica DM 2500

1 Caja de lámparas	10 Disco condensador
2 Enfoque aproximado y de precisión	11 Condensador
3 Ajuste del brillo	12 Platina portaobjetos con soporte para muestra
4 Ajuste de la altura del condensador	13 Revólver portaobjetivos con objetivos
5 Ajuste del diafragma	14 Corredera de prismas de objetivo
6 Interruptor de conexión/desconexión	15 Tubo
7 Diafragma de campo claro	16 Tubo portaocular
8 Mando desplazamiento de platina	17 Oculares
9 Diafragma de apertura	18 Analizador

Tabla 3.3.2.4.1.1 - Numeración de las distintas partes del microscopio Leica de la figura 3.2.2.4.1.2

### 3.2.2.5 Mini-extrusora HAAKE MiniLab II

La mini-extrusora Haake Minilab II, figura 3.2.2.5.1, permite la elaboración de las probetas con las que se realizarán los ensayos.



Figura 3.2.2.5.1 – Mini-extrusora Haake Minilab II

Se parte de la granza del material, o materiales, y por medio de su calentamiento y el trabajo realizado por los dos tornillos sinfín se obtiene el producto deseado.

Esta máquina es ideal para investigación por baja cantidad de producto final que se obtiene en cada extrusión.

#### 3.2.2.5.1 Caracterización de la HAAKE MiniLab II

El sistema de esta máquina se basa en un mezclador de doble tornillo cónico con un canal de retorno integrado. Incluye dos transductores de presión integrados en el canal de flujo de retorno para poder realizar la medición instantánea de la viscosidad relativa de la masa fundida hasta los 350 °C de temperatura.

En la figura 3.2.2.5.1.1 se pueden apreciar el canal de retorno y los transductores.

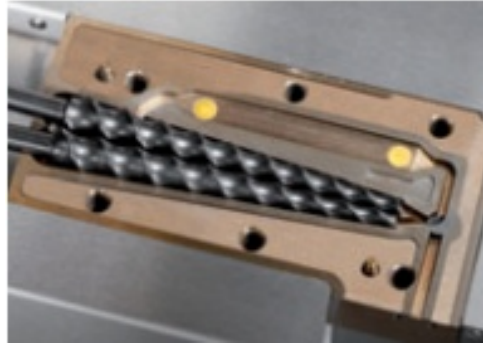


Figura 3.2.2.5.1.1 – Canal de realimentación y transductores

Los tornillos pueden girar de manera co-rotativa o contra-rotativa. El equipo está equipado con un sistema de inyección de gas inerte para la zona de alimentación.

La HAAKE MiniLab puede ser controlada por medio de un sistema de control aparte que incluye una LCD, o bien usando un software de la empresa Haake.

Existen 3 maneras de alimentar la extrusora, un sistema de alimentación neumática equipada de serie, un alimentador manual o un sistema de alimentación continua de muestras con una barra que permite la constante producción de material.

### 3.2.2.5.2 Características técnicas

Parámetro	Valor
Potencia del motor	400 W
Torque máximo	4 Nm
Velocidad máxima tornillos	30 min <sup>-1</sup>
Temperatura de extrusión máxima	350°C
Refrigeración	Aire/agua
Volumen de extrusión	7 cm <sup>3</sup> ; 5 g de PE
Alimentación	Neumática, manual o sistema de alimentación continua

Tabla 3.2.2.5.2.1 – Características técnicas HaakeMiniLab II



### **3.2.3 Estudio de seguridad y salud**

#### **3.2.3.1 Objeto**

El objetivo de este estudio de seguridad y salud es que no se produzca ningún accidente que conlleve riesgo para las personas que operan la maquinaria utilizada en el proyecto, buscando que la seguridad sea total. Para ello es necesario que todas ellas conozcan el procedimiento y las normas de seguridad necesarias para trabajar con cada máquina, lo sigan y tomen las medidas pertinentes.

#### **3.2.3.2 Seguridad en el laboratorio**

##### **3.2.3.2.1 Señalización**

Se define la señalización como el conjunto de estímulos que condicionan la actuación del individuo frente a la circunstancia que se pretende señalar. Es una técnica que completa a la prevención y debe utilizarse con moderación ya que con una utilización indiscriminada se puede convertir en un factor negativo.

La señalización se puede clasificar según su forma de manifestación y el sentido estimulado en:

- Señalización óptica.
- Señalización acústica.
- Señalización olfativa.
- Señalización táctil.
- Señalización en máquinas.
- Señalización del material.

### **3.2.3.2.1.1 Señalización óptica**

La señalización óptica es la más frecuente, dado que la vista es nuestro sentido más sensible. Este tipo de señalización abarca las modalidades siguientes:

- Señales.
- Avisos de seguridad.
- Balizamiento.
- Alumbrado de emergencia.

#### *Señales*

De ellas se debe conocer los colores, tanto de seguridad como de contraste, las formas geométricas, los símbolos y las dimensiones.

#### *Avisos de seguridad*

Son las superficies sobre las que se aplican marcas o letras como advertencias o recordatorios de seguridad. No existe una normalización específica, aunque se ha de tender a ella mediante la utilización de criterios homogéneos.

#### *Balizamiento*

Balizar es delimitar una zona de trabajo a fin de no rebasar los límites establecidos, para eliminar la materialización de riesgos.

#### *Alumbrado de emergencia*

En todo laboratorio es necesario disponer de un alumbrado que actúe cuando falle el alumbrado general o disminuya en un 70% la tensión de suministro.

### **3.2.3.2.1.2 Señalización acústica**

La gran ventaja frente a otras señales es un amplio radio de acción y está basada en la emisión de comunicaciones recibidas de forma instantánea. Para que sea eficaz debe permitir su identificación con facilidad, de ahí que lo más

trascendental es el código utilizado y la interpretación del usuario. No debe utilizarse el mismo código para identificar el riesgo de incendio, que el de evacuación, el de urgencias o el de la existencia de gases tóxicos o radiaciones ionizantes.

#### **3.2.3.2.1.3 Señalización olfativa.**

La señalización olfativa se emplea en casos muy concretos aprovechando odorantes que poseen algunos productos para estimular las neuronas olfativas.

Este tipo de señalización no está presente en el Laboratorio de Polímeros y Plásticos.

#### **3.2.3.2.1.4 Señalización táctil**

La señalización táctil se utiliza en casos muy particulares, se basa en la distinta sensación percibida en el tacto de una persona al pasar de una superficie a otra, de distinto material o forma, completada con diferente color.

Este tipo de señalización no está presente en el Laboratorio de Polímeros y Plásticos.

#### **3.2.3.2.1.5 Señalización en máquinas**

La señalización en la maquinaria es interesante aunque no es muy amplia la normalización en este campo; se puede resumir en:

- Color amarillo: Se utiliza en mandos de las máquinas tales como poleas, palanca, volantes, etc. Y también en los equipos móviles de transporte elevado.
- Color amarillo-negro: Se utiliza en costados de escaleras, frentes de peldaños, elementos sobresalientes, barandillas, barreras, cajas protectoras de poleas, en los ganchos de las grúas y los parachoques de los vehículos motorizados.
- Color naranja: Interior de las puertas y tapas que deben estar cerrada durante el trabajo, pulsadores de paro de las máquinas, etc.

- Color rojo: Equipos y materiales contra incendios.

#### **3.2.3.2.1.6 Señalización del material**

La señalización del material se realiza mediante el etiquetado de los recipientes que los contengan.

#### **3.2.3.2.2 Seguridad contra incendios**

La protección de la salud de las personas, que trabajan en el laboratorio, y los bienes frente al riesgo de incendio se pueden hacer actuando a dos niveles diferentes:

- A nivel de prevención
- A nivel de protección

##### *A nivel de prevención*

Evitando que se produzca el incendio. Para ello, los trabajos con riesgo de incendio se realizarán en áreas o locales específicos, controlando los posibles focos de ignición, utilizando los equipos, materiales e instalaciones adecuadas al tipo de trabajo que se va a realizar y estableciendo métodos de trabajo seguro.

##### *A nivel de protección*

Evitando que se propague el incendio y, por lo tanto, reduciendo las consecuencias y daños producidos por el mismo. En este caso se debe diferenciar entre:

- Protección pasiva: consiste en diseñar el laboratorio de modo que constituya un sector de incendios que garantice un confinamiento total respecto de dependencias de la planta. Para ello, durante el diseño y construcción del laboratorio, se elegirán los elementos constructivos y los materiales adecuados para que las llamas y las elevadas temperaturas no afecten a la integridad estructural del edificio y no se propague a otros locales o plantas, y para que los humos o gases tóxicos no pasen a escaleras o vías de evacuación a través de pasillos de instalaciones u otras

vías de propagación vertical u horizontal, que afectarían a otras zonas de la planta o del edificio alejadas del lugar donde se produce el incendio.

- Actuaciones a realizar en caso de incendio: Sólo la formación e información al personal del laboratorio sobre los riesgos de incendio y su participación en la elaboración y seguimiento de los programas de protección contra incendios y actuación en caso de emergencia, garantizan una rápida detención, una fiable transmisión de la alarma y una eficaz extinción por parte de los equipos de intervención designados, formados y entrenados.

#### **3.2.3.2.2.1 Control de llamas de temperaturas**

Tanto los cálculos teóricos como los estudios realizados mediante incendios provocados en edificios indican que un incendio tenderá a ser tanto más intenso y duradero cuanto mayor sea la cantidad de materiales combustibles o inflamables, y cuanto más inadecuadamente estén estos materiales distribuidos.

Es previsible que la temperatura aumente pero en los laboratorios aumenta de forma brusca en los primeros minutos y llega un momento en el que alcanza un valor máximo, próximo a los 1200°C, en el que se estabiliza.

De lo expuesto hasta aquí se desprende que en los laboratorios se deberán tener las mínimas cantidades de líquidos inflamables compatibles con el trabajo habitual y que es conveniente instalar sistemas de detección, alarma y extinción automáticos.

#### **3.2.3.2.2.2 Control de humos y gases tóxicos**

Se considera que el 75% de las muertes producidas en los incendios son debidas a la asfixia por monóxido de carbono y otros gases tóxicos liberados, mientras que el 25% restantes son debidas a las llamas y elevadas temperaturas.

El control de los humos originados en los incendios se consiguen mediante tres tipos de técnicas: *ventilación, instalación de barreras y utilizando vestíbulos previos*, que se comentan brevemente a continuación.

### ***Ventilación***

La eficacia de la ventilación natural está condicionada por factores como la dirección y la velocidad del viento, temperaturas en el interior y exterior del local, altura del puente de descarga, presencia de edificios en las proximidades, así como factores de diseño como son la estanqueidad del conducto y su sección.

La utilización de sistemas de aspiración mecánica ofrece apreciables ventajas sobre la ventilación natural, como son mejorar la eficacia de la extracción, mejorar la visibilidad, diluir los gases tóxicos e inflamables, o poder llevar los humos y gases en la dirección que se considere más conveniente.

En contraposición, presenta el inconveniente de que se airea el foco de incendio más que con la ventilación natural. La impulsión del aire en una determinada área, como por ejemplo, las vías de evacuación, determina que los humos no penetren en ellas, lo que representa una clara ventaja para proteger, por ejemplo, frente a la posibilidad de que se dejen abiertas las puertas que comunican con las áreas incendiadas. En este caso las entradas de aire deberán estar situadas en la pared opuesta al punto de entrada, y tan altas como sea posible.

### ***Barreras antihumos***

La máxima eficacia en el control de los humos se logra cuando a una adecuada ventilación se superpone la instalación de un sistema de barreras que impide que el humo vaya a zonas que se desean proteger.

Las barreras antihumos pueden ser tanto físicas, como no físicas, como la instalación de un sistema de impulsión de aire. En ambos casos el objetivo es conseguir que el humo no penetre en las zonas de evacuación o de riesgo.

Las puertas que se coloquen como barreras antihumos deberán disponer de un sistema que permita su cierre automático cuando se origine un incendio.

### ***Vestíbulo previo***

Uno de los factores que más contribuye a la propagación de las llamas y el humo durante los incendios es dejar abiertas las puertas de los locales incendiados.

Es por ello que, para asegurar la integridad de las vías, se suelen disponer sistemas de doble puerta, dando origen a los denominados vestíbulos previos.

Su instalación es recomendable porque puede quedar abierta una de las puertas sin que entre el humo en las áreas protegidas y porque en caso de incendio la temperatura en la cara no expuesta es muy inferior a la que tendría si existiese una sola puerta.

### **Resistencia al fuego**

El valor mínimo de la resistencia al fuego, RF, que debe tener un sector no dependerá solo del riesgo intrínseco existente en el mismo, sino también de la gravedad de las consecuencias que tendría el incendio si se propagase a otras áreas. Se establece una escala de tiempos de RF de 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 minutos.

El valor mínimo de la RF del edificio y de cada sector se consigue mediante:

La elección adecuada de los materiales y los elementos de construcción, como pueden ser las paredes, techos o suelos, para que el departamento tenga una estabilidad o capacidad portante adecuada en caso de incendio.

El diseño de los huecos de fachada de forma que no se transmitan por el exterior los incendios u otras plantas o sectores.

La utilización adecuada de los elementos de protección vidriados. La utilización de puertas con RF adecuadas en los sectores.

#### **3.2.3.2.3 Detección y alarma**

Se entiende por *detección* el hecho de descubrir y avisar de que hay fuego y donde se encuentra. La rapidez y la fiabilidad son las características más sobresalientes a considerar en esta etapa. En el mercado hay una gama amplia y diversa de detectores, que podemos agrupar de la siguiente forma:

- Detectores ópticos de humo
  - De oscurecimiento de la luz

- De difusión de la luz
- De ionización
- Detectores ópticos de llama
  - De radiaciones infrarrojas
  - De radiaciones ultravioleta
- Detectores térmicos
  - De temperatura predeterminada
    - De fusible
    - De bulbo o ampolla
    - De lámina bimetálica
    - De cable termoplástico
  - Termo - velocimétricos
    - De lámina bimetálica
    - De mercurio
    - Neumáticos
  - Mixtos

#### **3.2.3.2.2.4 Extinción**

La clasificación de los medios de extinción puede realizarse siguiendo diferentes criterios:

##### *Extintores portátiles*

- Según la forma auxiliar de expulsión
  - De presión auxiliar permanente
  - De presión propia



- De presión por reacción química
- De presión auxiliar por botellín
- Según la sustancia extintora
  - De agua
  - De polvo químico
  - De anhídrido carbónico
  - De espuma

### ***Instalaciones fijas***

- Columna hidratante exterior (CHE)
- Boca de incendio equipada (BIE)
- Sprinkler o rociadores
  - De agua pulverizada
  - De polvo
  - De espuma
  - De carbónico

### **3.2.3.2.2.5 Evacuación**

El último paso en la protección es el establecimiento de un plan de emergencia para actuar como último recurso. Un plan de emergencia es el conjunto de acciones programadas para la protección de las personas e instalaciones, ante situaciones desencadenantes de posibles accidentes, generalmente graves, y que trata de aminorar las consecuencias. Sirve para lograr la efectividad de los medios de seguridad, así como establecer la metodología de actuación.

### **3.2.3.2.3 Control ambiental**

El control ambiental en el laboratorio exige, en principio, dos actuaciones bien diferenciadas: la renovación del aire y la retirada de los contaminantes. El aire de la unidad debe ser renovado y acondicionado al igual que en cualquier local de trabajo, con el fin de alcanzar situaciones termo - higrométricas confortables. Por otra parte cualquier proceso o tarea susceptible de liberar contaminantes, debe ser tratado convenientemente con el fin de que aquellos no lleguen a afectar a la atmósfera de trabajo.

Ambos aspectos, renovación y control de contaminantes, llegan a relacionarse entre sí, puesto que la retirada de volúmenes de aire es un factor común para las dos actuaciones, pero conviene tener muy presente que sus objetivos son esencialmente diferentes: el confort, para la renovación y acondicionamiento del aire, y la ausencia de ambientes tóxicos para el control de contaminantes.

#### **3.2.3.2.3.1 Ventilación por dilución**

En el laboratorio se van a producir emisiones de contaminantes en la inyección del material. El contaminante se desprende en forma de gas y se distribuye regularmente en el local. La concentración media alcanzada por el contaminante que nos ocupa, vendrá determinada por la relación entre la cantidad emitida del mismo y el volumen del recinto.

Como criterios para limitar la presencia del contaminante, se pueden contemplar los valores límites ambientales, los límites de inflamabilidad e incluso el umbral de detección olfativo. Se puede disminuir la concentración ambiental del contaminante por debajo de los límites a considerar, sustituyendo el aire contaminado por aire limpio. Este es el principio de la ventilación por dilución.

#### **3.2.3.2.3.2 Renovación del aire del laboratorio**

El laboratorio sólo dispone del recurso de ventilación natural, aunque es un sistema bastante precario ya que todo laboratorio debería de disponer de un suministro de aire mediante un sistema mecánico, pudiendo acondicionar el aire

en la temperatura y humedad, con un sistema de extracción o retirada de contaminantes.

### **3.2.3.2.4 Elementos de actuación y protección**

#### **3.2.3.2.4.1 Extintores**

Los pequeños incendios que ocurren en los laboratorios suelen ser atacables con un extintor de mano, por lo que es necesario disponer de ellos en el laboratorio. Para que su acción sea rápida, el extintor deberá estar situado en la dirección de salida del laboratorio.

El tipo de extintor adecuado depende de la sustancia a inyectar pero los más prácticos y universales son los de CO<sub>2</sub> puesto que al haber instrumental eléctrico y electrónico, otros agentes extintores serían inadecuados ya que podrían producir contactos eléctricos y agresiones a los equipos.

#### **3.2.3.2.4.2 Mantas ignífugas**

Otro elemento para actuación en caso de incendio en el laboratorio es la manta ignífuga. Las mantas permiten una acción eficaz en el caso de fuegos pequeños y sobre todo cuando prenden llamas en las ropas.

La utilización de la manta puede en ciertos casos evitar el desplazamiento del sujeto en llamas, lo que ayuda a limitar el efecto y desarrollo de éstas. Una correcta señalización de la ubicación de la manta es imprescindible para garantizar su rápida utilización.

#### **3.2.3.2.4.3 Protecciones personales**

##### ***Protección de la cabeza***

La localización de lesiones en esta parte del cuerpo en un accidente de laboratorio es mínima por lo que no se toma ninguna medida de protección.

##### ***Protección facial y ocular***

Los medios de protección del rostro en general, presentan varias alternativas:

- Pantallas abatibles, con arneses propios o sujetos a un casco.
- Pantallas de protecciones de cabeza, fijas o abatibles.
- Pantallas sostenidas con la mano
- Gafas normales, de cazoleta, ajustables, etc.

Estos elementos de protección no son necesarios en este proyecto, pero las gafas de protección sí se utilizan en alguna otra área del laboratorio de polímeros.

### ***Protección auditiva***

Cuando el nivel de ruidos en el laboratorio sobrepasa el margen de seguridad establecido, será obligatorio el uso de elementos o aparatos de protección auditiva, sin perjuicio de las medidas generales de aislamiento o insonorización que proceda adoptar.

El ruido se puede definir como el sonido no deseado por el receptor que los percibe. Se conoce como sonido toda sensación percibida por el órgano auditivo.

Los elementos de protección de los que se disponen son:

- Tapón auditivo
- Orejeras
- Casco anti - ruido

### ***Protección de las extremidades***

- Extremidades superiores: Es la parte del cuerpo que entra en contacto con el material por lo que es una localización de riesgos de alergias. Para trabajar con la máquina inyectora es recomendable trabajar con unos guantes resistentes a altas temperaturas, evitando así entrar en contacto directamente con el material.
- Extremidades inferiores: En un laboratorio, la localización de lesiones en las extremidades inferiores es mínima por lo que no se toman medidas de

protección personales. A pesar de no tomar medidas personales sí se toman en ámbito general del laboratorio: normalmente el suelo debe ser de un material aislante para evitar posibles cortocircuitos, así como se recomienda la utilización de zapatos don suela de caucho.

### **3.2.3.3 Seguridad de la maquinaria**

#### **3.2.3.3.1 Instrucciones de seguridad de la Instron 5566**

- Asegúrese de que las muestras de prueba se han instalado correctamente por medio de las mordazas o fijaciones con el fin de eliminar tensiones que pueden provocar la rotura de mandíbulas de las mordazas o de componentes accesorio.
- Proteja los cables eléctricos de los daños y accidental desconexión.
- Use ropa protectora cuando maneje el equipo a temperaturas altas
- Tenga cuidado al instalar o retirar una probeta, montaje, estructura, o componente de cadena de carga.

#### **3.2.3.3.2 Medidas de seguridad el microscopio óptico Leica DM 2500**

- En general, las fuentes de luz suponen un riesgo por radiación (ceguera, radiación UV, radiación IR). Por eso es necesario utilizar las lámparas en monturas cerradas.
- Antes de cambiar las lámparas, éstas deben dejarse enfriar como mínimo durante 30 min.

#### **3.2.3.3.3 Medidas de seguridad de la Termobalanza de Perkin Elmer, TGA-7**

- No intente mover la TGA cuando la máquina esté encendida, espere hasta que se pare y esté fría, y que el ventilador del horno pare de girar.
- No toque el mecanismo de elevación mientras esté encendido.
- No retire la tapa del instrumento exterior o los paneles.

- Cuando el mecanismo de elevación esté caliente mantener bajada la tapa del instrumento exterior.

### **3.2.3.4 Primeros auxilios**

El objetivo principal en los primeros auxilios es conseguir que cualquier persona, sin conocimientos esenciales en medicina, sepa lo que debe hacer ante un accidente o una situación de emergencia médica, ya que de los primeros auxilios y del método de transporte puede depender la vida de un accidentado. Como emergencia médica se entiende aquella situación en la que la falta de asistencia sanitaria produciría la muerte en minutos.

Como norma general de actuación en caso de accidente se puede aconsejar:

- Conservar la calma y protegerse de los posibles peligros.
- Saberse imponer.
- Evitar aglomeraciones.
- No mover al accidentado a menos que sea estrictamente necesario.
- Examinar bien al accidentado: consciencia, respiración, heridas, etc.
- Tranquilizar al accidentado en caso de que esté consciente.
- Impedir que el accidentado pierda temperatura corporal.
- Avisar siempre al personal sanitario, por leve que sea la lesión.
- Traslado adecuado al centro sanitario más cercano.
- Nunca aplicar tratamientos medicamentosos.

#### **3.2.3.4.1 Actuación frente a una emergencia (P.A.S.)**

##### ***Proteger***

Antes de actuar ante cualquier accidente o emergencia se debe asegurar de que no existe peligro para el accidentado ni para el socorrista, como puede ocurrir en caso de una electrocución.

### ***Avisar***

Siempre se debe tener a mano una lista de teléfonos útiles para solicitar la ayuda necesaria, mientras el socorrista va actuando y dando tiempo a la llegada de los servicios de socorro.

### ***Socorrer***

Una vez se ha protegido y avisado, el socorrista procederá a efectuar el reconocimiento de signos vitales. En el caso de no mantener las constantes vitales (pulso y respiración), se empezará con la respiración cardiopulmonar. No siempre están todos los signos ausentes, por lo que se actuará en consecuencia del signo vital que esté ausente.

#### **3.2.3.4.2 Respiración cardiopulmonar**

- Acostar a la persona boca arriba, localizar el extremo inferior del esternón y colocar las manos sobrepuestas sobre él, haciendo presión con todo el peso del cuerpo.
- Mantener una compresión rítmica cada segundo oprimiendo y soltando. Detener la compresión cada 15 segundos para hacer la respiración boca a boca.
- Con el mentón levantado, ocluir la nariz con los dedos y soplar en la boca abierta hasta que el pecho del accidentado se expanda.
- Comprobar la exhalación y volver a la compresión rítmica del esternón hasta obtener una reacción positiva.

#### **3.2.3.4.3 Respiración boca a boca**

- Acostar de espaldas a la persona, levantarle el cuello e inclinarle parcialmente la cabeza hacia atrás.

- Levantar el mentón del accidentado.
- Oprimir la nariz y soplar en la boca abierta hasta que el pecho del accidentado se expanda.
- Comprobar la exhalación y repetir la operación cada cinco segundos.

#### **3.2.3.4.4 Puntos de presión para detener una hemorragia**

##### ***Cuero cabelludo***

Presionar con el pulgar contra el hueso que está enfrente al oído.

##### ***Cara***

Presionar con los dedos sobre la mandíbula.

##### ***Cuello***

Poner el pulgar atrás del cuello de la persona y los demás dedos sobre el cuello, exactamente antes de la tranquea y presionar contra el pulgar.

##### ***Pecho y axila***

Presionar con el pulgar atrás de la clavícula de la persona.

##### ***Brazo***

Poner los dedos en la parte interna y el pulgar en la externa del brazo y presionar.

##### ***Mano***

Poner el pulgar en la parte interior de la muñeca y presionar.

##### ***Pierna***

Colocar la palma de la mano en la parte posterior del muslo, en la doblez de la ingle. Presionar contra el hueso.



#### **3.2.3.4.1 Cómo colocar un torniquete**

- 1) Colocar la venda para el torniquete sobre la arteria que se necesita comprimir, un poco arriba de la herida.
- 2) Poner la venda muy apretada alrededor del miembro y hacer un medio nudo.
- 3) Colocar un palo resistente y completar el nudo, torcer el palo hasta que cese la hemorragia.
- 4) Asegurar el palo en su lugar.

#### **3.2.3.5 Impacto medioambiental del proyecto**

El objetivo del reciclado es impedir que los residuos producidos se desperdicien, por un lado, y por otro intentar emplearlos de nuevo en la producción de materia prima después de un proceso de preparación. Se observa que el reciclado es una manera de reducir los efectos nocivos que se producen sobre el medio ambiente. El aprovechamiento tanto del PP reciclado como del serrín tiene como objetivo reducir el impacto medioambiental de estos residuos industriales.

Además en este proyecto la técnica de reciclado empleada ha sido simplemente el mezclado de estos materiales en la proporción adecuada para obtener un material con altas prestaciones. El empleo de este tipo de técnica no genera ningún tipo de impacto medioambiental ya que no se emplea ningún producto químico ni ningún tratamiento agresivo que pudiese dañar el medioambiente.

#### **3.2.3.6 Contrato**

En este apartado se especifica que el contrato/convenio tipo de un proyecto de investigación está regulado por el Art.83 de la Ley Orgánica de Universidades (L.O.U.).

Este contrato sería el que nuestra empresa, el Laboratorio de Plásticos o el Laboratorio de Polímeros expide contra la el cliente que solicita de su trabajo o investigación.

### **3.2.3.7 Normativa**

En este apartado se incluyen las normas utilizadas durante el desarrollo del presente proyecto:

- UNE-EN\_ISO\_291 Atmósferas normalizadas para acondicionamiento y ensayos.
- UNE-EN ISO 11357-1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
- UNE-EN ISO 11358 Termogravimetría (TG) de polímeros
- UNE-EN ISO 527-1 Determinación de las propiedades en tracción.

### **3.2.4 Normas**

Julio 2010

### TÍTULO

**Plásticos**

**Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

**Parte 1: Principios generales**

(ISO 11357-1:2009)

*Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 1: General principles (ISO 11357-1:2009).*

*Plastiques. Analyse calorimétrique différentielle (DSC). Partie 1: Principes généraux (ISO 11357-1:2009).*

### CORRESPONDENCIA

Esta norma es la versión oficial, en español, de la Norma Europea EN ISO 11357-1:2009, que a su vez adopta la Norma Internacional ISO 11357-1:2009.

### OBSERVACIONES

Esta norma anula y sustituye a la Norma UNE-EN ISO 11357-1:1997.

### ANTECEDENTES

Esta norma ha sido elaborada por el comité técnico AEN/CTN 53 *Plásticos y caucho* cuya Secretaría desempeña ANAIP-COFACO.

Editada e impresa por AENOR  
Depósito legal: M 31965:2010

© AENOR 2010  
Reproducción prohibida

LAS OBSERVACIONES A ESTE DOCUMENTO HAN DE DIRIGIRSE A:

**AENOR** Asociación Española de  
Normalización y Certificación

Génova, 6  
28004 MADRID-España

info@aenor.es  
www.aenor.es

Tel.: 902 102 201  
Fax: 913 104 032

35 Páginas

**Grupo 22**



Versión en español

**Plásticos**  
**Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**  
**Parte 1: Principios generales**  
**(ISO 11357-1:2009)**

**Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 1: General principles (ISO 11357-1:2009).**

**Plastiques. Analyse calorimétrique différentielle (DSC). Partie 1: Principes généraux (ISO 11357-1:2009)**

**Kunststoffe. Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC). Teil 1: Allgemeine Grundlagen (ISO 11357-1:2009).**

Esta norma europea ha sido aprobada por CEN el 2009-09-17.

Los miembros de CEN están sometidos al Reglamento Interior de CEN/CENELEC que define las condiciones dentro de las cuales debe adoptarse, sin modificación, la norma europea como norma nacional. Las correspondientes listas actualizadas y las referencias bibliográficas relativas a estas normas nacionales pueden obtenerse en el Centro de Gestión de CEN, o a través de sus miembros.

Esta norma europea existe en tres versiones oficiales (alemán, francés e inglés). Una versión en otra lengua realizada bajo la responsabilidad de un miembro de CEN en su idioma nacional, y notificada al Centro de Gestión, tiene el mismo rango que aquéllas.

Los miembros de CEN son los organismos nacionales de normalización de los países siguientes: Alemania, Austria, Bélgica, Bulgaria, Chipre, Dinamarca, Eslovaquia, Eslovenia, España, Estonia, Finlandia, Francia, Grecia, Hungría, Irlanda, Islandia, Italia, Letonia, Lituania, Luxemburgo, Malta, Noruega, Países Bajos, Polonia, Portugal, Reino Unido, República Checa, Rumanía, Suecia y Suiza.

**CEN**  
**COMITÉ EUROPEO DE NORMALIZACIÓN**  
European Committee for Standardization  
Comité Européen de Normalisation  
Europäisches Komitee für Normung  
**CENTRO DE GESTIÓN: Avenue Marnix, 17-1000 Bruxelles**

## PRÓLOGO

El texto de la Norma EN ISO 11357-1:2009 ha sido elaborado por el Comité Técnico ISO/TC 61 *Plásticos*, en colaboración con el Comité Técnico CEN/TC 249 *Plásticos*, cuya Secretaría desempeña NBN.

Esta norma europea debe recibir el rango de norma nacional mediante la publicación de un texto idéntico a ella o mediante ratificación antes de finales de abril de 2010, y todas las normas nacionales técnicamente divergentes deben anularse antes de finales de abril de 2010.

Se llama la atención sobre la posibilidad de que algunos de los elementos de este documento estén sujetos a derechos de patente. CEN y/o CENELEC no es(son) responsable(s) de la identificación de dichos derechos de patente.

Esta norma anula y sustituye a la Norma EN ISO 11357-1:1997.

De acuerdo con el Reglamento Interior de CEN/CENELEC, están obligados a adoptar esta norma europea los organismos de normalización de los siguientes países: Alemania, Austria, Bélgica, Bulgaria, Chipre, Dinamarca, Eslovaquia, Eslovenia, España, Estonia, Finlandia, Francia, Grecia, Hungría, Irlanda, Islandia, Italia, Letonia, Lituania, Luxemburgo, Malta, Noruega, Países Bajos, Polonia, Portugal, Reino Unido, República Checa, Rumanía, Suecia y Suiza.

## DECLARACIÓN

El texto de la Norma ISO 11357-1:2009 ha sido aprobado por CEN como Norma EN ISO 11357-1:2009 sin ninguna modificación.

## ÍNDICE

	Página
PRÓLOGO .....	6
INTRODUCCIÓN.....	7
1 OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN.....	7
2 NORMAS PARA CONSULTA.....	7
3 TÉRMINOS Y DEFINICIONES .....	8
4 PRINCIPIOS BÁSICOS .....	13
4.1 Generalidades .....	13
4.2 DSC de flujo térmico.....	13
4.3 DSC de compensación de potencia.....	13
5 APARATOS Y MATERIALES .....	14
6 PROBETA .....	15
7 CONDICIONES DE ENSAYO Y ACONDICIONAMIENTO DE LA PROBETA .....	16
7.1 Condiciones de ensayo.....	16
7.2 Acondicionamiento de las probetas .....	16
8 CALIBRACIÓN .....	16
8.1 Generalidades .....	16
8.2 Materiales de calibración.....	17
8.3 Calibración de la temperatura .....	17
8.4 Calibración del calor.....	19
8.5 Calibración de la velocidad del flujo de calor.....	20
9 PROCEDIMIENTO .....	22
9.1 Puesta en marcha de los aparatos.....	22
9.2 Introducción de las muestras en los crisoles .....	22
9.3 Introducción de los crisoles en el instrumento.....	23
9.4 Realización de las mediciones.....	23
9.5 Comprobaciones posteriores .....	25
10 INFORME DEL ENSAYO.....	26
ANEXO A (Normativo) CALIBRACIÓN DE LA TEMPERATURA EXTENDIDO, ALTA PRECISIÓN <sup>[11]</sup> .....	27
ANEXO B (Normativo) CALIBRACIÓN DEL CALOR EXTENDIDA, ALTA PRECISIÓN..	29
ANEXO C (Informativo) MATERIALES DE CALIBRACIÓN RECOMENDADOS .....	30
ANEXO D (Informativo) INTERACCIÓN DE LOS MATERIALES DE CALIBRACIÓN CON DIFERENTES MATERIALES DEL CRISOL .....	33
ANEXO E (Informativo) RECOMENDACIONES GENERALES .....	34
BIBLIOGRAFÍA.....	35



## PRÓLOGO

ISO (Organización Internacional de Normalización) es una federación mundial de organismos nacionales de normalización (organismos miembros de ISO). El trabajo de preparación de las normas internacionales normalmente se realiza a través de los comités técnicos de ISO. Cada organismo miembro interesado en una materia para la cual se haya establecido un comité técnico, tiene el derecho de estar representado en dicho comité. Las organizaciones internacionales, públicas y privadas, en coordinación con ISO, también participan en el trabajo. ISO colabora estrechamente con la Comisión Electrotécnica Internacional (IEC) en todas las materias de normalización electrotécnica.

Las normas internacionales se redactan de acuerdo con las reglas establecidas en la Parte 2 de las Directivas ISO/IEC.

La tarea principal de los comités técnicos es preparar normas internacionales. Los proyectos de normas internacionales adoptados por los comités técnicos se envían a los organismos miembros para votación. La publicación como norma internacional requiere la aprobación por al menos el 75% de los organismos miembros que emiten voto.

Se llama la atención sobre la posibilidad de que algunos de los elementos de este documento puedan estar sujetos a derechos de patente. ISO no asume la responsabilidad por la identificación de cualquiera o todos los derechos de patente.

La Norma ISO 11357-1 fue preparada por el Comité Técnico ISO/TC 61, *Plásticos*, Subcomité SC 5, *Propiedades físico-químicas*.

Esta segunda edición anula y sustituye a la primera edición (Norma ISO 11357-1:1997) que ha sido revisada técnicamente. Los cambios más importantes son los siguientes:

- Se da una indicación de la presentación gráfica preferente de los diagramas de DSC según los requisitos termodinámicos.
- Se ha incluido un método para calibración de la temperatura, que proporciona una precisión de  $\pm 0,3$  K en un rango de temperaturas ampliado.
- Se ha incluido un procedimiento para la calibración de la entalpía más preciso, que proporciona una precisión de  $\pm 0,5\%$ .
- Se ha incluido un procedimiento para la calibración del flujo de calor.
- Se ha incluido información sobre las interacciones entre los materiales de calibración y los crisoles.

La Norma ISO 11357 consiste en las siguientes partes, bajo el título general, *Plásticos. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*:

- *Parte 1: Principios generales.*
- *Parte 2: Determinación de la temperatura de transición vítrea.*
- *Parte 3: Determinación de la temperatura y la entalpía de fusión y cristalización.*
- *Parte 4: Determinación de la capacidad calorífica específica.*
- *Parte 5: Determinación de las temperaturas y tiempos característicos de la curva de reacción, de la entalpía de reacción y del grado de reacción.*
- *Parte 6: Determinación de los tiempos de inducción a la oxidación (OIT isotérmico) y de la temperatura de inducción a la oxidación (OIT dinámica).*
- *Parte 7: Determinación de la cinética de cristalización.*

## INTRODUCCIÓN

La Norma ISO 11357 describe métodos de ensayo DSC termoanalíticos, los cuales, se pueden emplear con el fin de asegurar la calidad, para comprobaciones de rutina de materias primas y productos acabados, o para la determinación de datos comparables necesarios para fichas o bases de datos. Se aplican los procedimientos dados en la Norma ISO 11357, siempre y cuando, las normas de producto o las normas que describen atmósferas especiales de acondicionamiento de probetas no especifiquen otra cosa.

**DECLARACIÓN DE SEGURIDAD – Las personas que utilicen este documento deberían estar familiarizadas con las prácticas normales de laboratorio, según se aplique. Este documento no pretende abordar todo lo concerniente a seguridad, ni lo asociado con su uso. Es responsabilidad del usuario de esta norma establecer las prácticas de seguridad y salud apropiadas, y de cumplir con cualquier requisito reglamentario.**

## 1 OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

La Norma ISO 11357 especifica varios métodos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para el análisis térmico de polímeros y mezclas de polímeros, tales como

- termoplásticos (polímeros, compuestos moldeados y otros materiales de moldeo, con o sin cargas, fibras o refuerzos);
- termoestables (materiales sin curar o curados, con o sin cargas, fibra o refuerzos);
- elastómeros (con o sin cargas, fibras o refuerzos).

La Norma ISO 11357 está destinada para la observación y medición de varias propiedades de, y fenómenos asociados con, los materiales arriba mencionados, tales como

- transiciones físicas (transición vítrea, fases de transición como fusión y cristalización, transiciones polimórficas, etc.);
- reacciones químicas (polimerización, agrietamiento y curado de elastómeros y termoestables, etc.);
- estabilidad a la oxidación;
- capacidad calorífica.

Esta parte de la Norma ISO 11357 especifica un número de aspectos generales de la calorimetría diferencial de barrido, tales como el principio del método y los aparatos, el muestreo, la calibración y los aspectos generales del procedimiento e informe de ensayo común para todas las partes siguientes.

En siguientes partes de la Norma ISO 11357 (véase el antecedente) se dan detalles sobre métodos específicos de funcionamiento.

## 2 NORMAS PARA CONSULTA

Las normas que a continuación se indican son indispensables para la aplicación de esta norma. Para las referencias con fecha, sólo se aplica la edición citada. Para las referencias sin fecha se aplica la última edición de la norma (incluyendo cualquier modificación de ésta).

ISO 291 *Plásticos. Atmósferas normalizadas para acondicionamiento y ensayos.*

ISO 472 *Plásticos. Vocabulario.*

ISO 80000-5 *Magnitudes y unidades. Parte 5: Termodinámicas.*

### 3 TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los fines de este documento, se aplican los términos y definiciones incluidos en las Normas ISO 472 e ISO 80000-5 además de los siguientes:

#### 3.1 calorimetría diferencia de barrido, DSC:

Técnica en la cual la diferencia entre la velocidad de flujo de calor entre un crisol que contiene la muestra y un crisol de referencia deriva en función de la temperatura y/o del tiempo, mientras que, la muestra y la referencia se someten al mismo programa de temperatura controlado en una atmósfera especificada empleando un sistema de medición simétrico.

NOTA 1 Es una práctica común registrar, para cada medición realizada, una curva en la cual, la temperatura o el tiempo se representa como el eje de abscisas y la velocidad de flujo de calor como el eje de ordenadas. La dirección endotérmica o exotérmica se indica sobre la curva DSC.

NOTA 2 De acuerdo con los principios de la termodinámica, la energía absorbida por un sistema se considera positiva, mientras que, la energía liberada es negativa. Este enfoque implica que la dirección endotérmica señale hacia arriba en el eje de ordenadas y la exotérmica hacia abajo (véanse las figuras 1 y 2). También tiene la ventaja de que la dirección de los efectos térmicos en las gráficas de la velocidad del flujo de calor y el calor específico, sean constantes.

#### 3.2 material de calibración:

Material para el que una o más de las propiedades térmicas son lo suficientemente homogéneas y bien establecidas, como para que sea utilizado en la calibración de un instrumento DSC o, para la evaluación de un método de medición.

#### 3.3 crisol de referencia:

Crisol empleado en el lado de referencia del conjunto simétrico del portaprobetas.

NOTA 1 Normalmente el crisol de referencia está vacío.

NOTA 2 En casos especiales, tales como la medición de polímeros altamente cargados o reforzados o, muestras que tengan una capacidad calorífica comparable al del crisol, se puede emplear un material apropiado en el crisol de referencia. Este material de referencia debería ser térmicamente inactivo por encima del intervalo de interés de temperatura y tiempo, y su capacidad calorífica debería ser similar al de la muestra. En el caso de productos cargados o reforzados, se pueden utilizar, por ejemplo, cargas o refuerzos puros.

#### 3.4 velocidad del flujo de calor:

Cantidad de calor transmitida por unidad de tiempo ( $dQ/dt$ ), expresado en vatios (W) o milivatios (mW).

NOTA La cantidad total de calor transferido,  $Q$ , corresponde a la integral del tiempo del flujo térmico:

$$Q = \int \frac{dQ}{dt} dt \quad (1)$$

#### 3.5 variación de calor, $\Delta Q$ :

Cantidad de calor absorbida (endotérmico,  $\Delta Q$  positivo) o liberada (exotérmica,  $\Delta Q$  negativa) en un tiempo especificado,  $t$ , o temperatura,  $T$ , intervalo en el que una muestra experimenta un cambio químico o físico y/o una variación de temperatura:

$$\Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dQ}{dt} dt \quad (2)$$

o

$$\Delta Q = \frac{60}{\beta} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{dt} dT \quad (3)$$

donde

$\Delta Q$  expresado en julios (J) o como una cantidad específica,  $\Delta q$ , expresado en julios por cantidad de material en gramos ( $J \cdot g^{-1}$ ) o julios por cantidad de material en moles ( $J \cdot mol^{-1}$ );

$\beta$  es la velocidad de calentamiento o enfriamiento constante,  $dT/dt$ , expresado en kelvin por minuto ( $K \cdot min^{-1}$ ).

NOTA Si las mediciones se hacen a presión constante,  $\Delta Q$  corresponde a la variación de entalpía,  $\Delta H$ .

### 3.6 capacidad calorífica específica a presión constante, $c_p$ :

Cantidad de calor necesaria para elevar 1 K la temperatura de la unidad de masa del material a presión constante:

$$c_p = \frac{1}{m} \times \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (4)$$

o

$$c_p = \frac{1}{m} \times \frac{60}{\beta} \times \left( \frac{dQ}{dt} \right)_p \quad (5)$$

donde

$dQ$  es la cantidad de calor, expresada en julios (J), necesaria para elevar la temperatura de una cantidad de material de masa  $m$ , expresado en gramos (g), por  $dT$  en kelvin a presión constante;

$\beta$  es la velocidad de calentamiento, expresado en kelvins por minuto ( $K \cdot \text{min}^{-1}$ );

$c_p$  es expresado en julios por gramo por kelvin ( $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ).

NOTA 1  $c_p$  también se puede expresar en julios por mol por kelvin ( $J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$ ) cuando la cantidad de material,  $m$ , está expresada en moles.

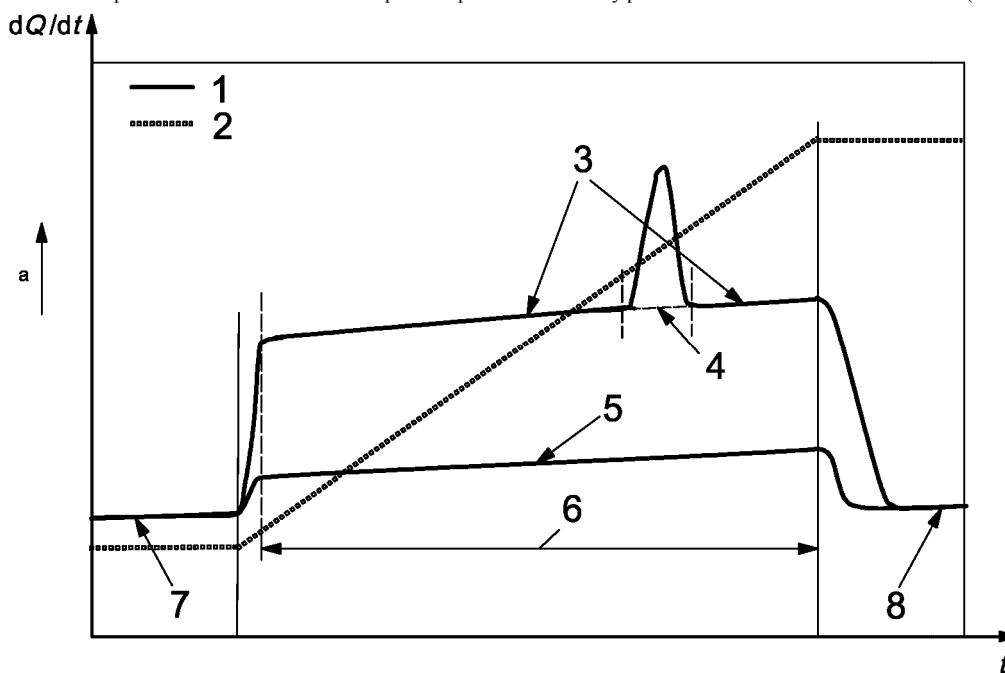
NOTA 2 Al analizar los polímeros, es necesario asegurar que la capacidad calorífica específica medida no incluya ninguna variación de calor debido a una reacción química o transición física.

### 3.7 línea de base:

Parte de la curva registrada en la que no tienen lugar reacciones o transiciones.

NOTA 1 Esta puede ser una línea de base isotérmica cuando la temperatura se mantiene constante o una línea de base dinámica cuando la temperatura ha cambiado de acuerdo con el programa de temperatura controlada.

NOTA 2 Las líneas de base definidas en los apartados 3.7.1 al 3.7.3 se refieren, únicamente, al intervalo cuasi estacionario, es decir, cuando el instrumento está operando en condiciones estables poco después de comenzar y poco antes de finalizar el recorrido DSC (véase la figura 1).



Leyenda

$dQ/dt$  Velocidad del flujo de calor

$T$  Temperatura

$t$  Tiempo

1  $dQ/dt$  frente a  $t$  (o  $T$ )

2  $T$  frente a  $t$

3 Líneas de base de la muestra

4 Línea de base virtual

5 Línea de base instrumental

6 Intervalo cuasi estacionario

7 Línea de base de comienzo de isoterma

8 Línea de base final de isoterma

<sup>a</sup> Dirección endotérmica.

Figura 1 – Dibujo esquemático que muestra las líneas de base

### 3.7.1 línea de base instrumental:

Curva obtenida empleando únicamente crisoles vacíos de idéntica masa y material que en las posiciones de la celda del DSC de la muestra y la referencia.

NOTA La línea de base instrumental se requiere para las mediciones de capacidad calorífica.

### 3.7.2 línea de base de la muestra:

Curva DSC obtenida fuera de cualquier zona de reacción o transición mientras que el instrumento está cargado con ambas muestras en el crisol de la muestra y en el crisol de referencia.

NOTA 1 En esta parte de la curva, la diferencia en la velocidad del flujo de calor entre el crisol de la muestra y el crisol de referencia depende solamente de la capacidad calorífica de la línea de base de la muestra y la instrumental.

NOTA 2 La línea de base de la muestra refleja que la temperatura relativamente baja depende de la capacidad calorífica de la muestra y es, además, aproximadamente constante, es decir, la base de la línea es aproximadamente plana.

NOTA 3 Para las determinaciones de la capacidad calorífica, se requiere una curva DSC dinámica y, además, la línea de base instrumental y las líneas de base inicial y final de la isoterma (véase figura 1).

### 3.7.3 línea de base virtual:

Línea imaginaria trazada a través de la zona de reacción y/o transición suponiendo que, el calor de reacción y/o transición es cero.

NOTA 1 Suponiendo que la variación en la capacidad calorífica con la temperatura sea lineal, la línea de base virtual se traza interpolando o extrapolando la línea de base de la muestra en una línea recta. Por conveniencia, normalmente, se indica sobre la curva DSC (véanse las figuras 1 y 2).

NOTA 2 La línea de base virtual trazada del pico inicial,  $T_i$ , al pico final,  $T_f$ , (la línea de base de pico) permite la determinación del área del pico en la cual se puede obtener el calor de transición. Si no hay variación significativa en la capacidad calorífica durante la transición o reacción, la línea de base se puede trazar simplemente por conexión del pico inicial y del pico final mediante una línea recta. Si sucede que las variaciones de la capacidad calorífica son significativas se puede trazar una línea de base sigmoide.

NOTA 3 Las líneas de base virtuales extrapoladas e interpoladas no coincidirán necesariamente con cada uno (véase la figura 2).

## 3.8 escalón:

Cambio brusco positivo o negativo en la altura de la curva DSC, que tiene lugar sobre un intervalo de temperatura limitada.

NOTA Un escalón en la curva DSC puede ser causado, por ejemplo, por una transición vítrea (véase la figura 2).

### 3.8.1 altura del escalón:

Diferencia entre las alturas de las líneas de base extrapoladas antes y después de un escalón, medido al tiempo o temperatura correspondiente al punto sobre la curva DSC en la que es equidistante entre las dos líneas de base.

## 3.9 pico:

Parte de la curva DSC que parte de la línea de base de la muestra, alcanza un máximo o un mínimo, y posteriormente, vuelve a la línea de base de la muestra.

NOTA un pico en la curva DSC puede indicar una reacción química o una primera transición. La salida inicial del pico de la línea de base virtual corresponde al inicio de la reacción o transición.

### 3.9.1 pico endotérmico

Pico en el que el intervalo del flujo de calor en el crisol de la muestra es mayor que el del crisol de referencia.

NOTA Esto corresponde a una transición en la cual se absorbe calor.

### 3.9.2 pico exotérmico:

Pico en el que el intervalo del flujo de calor en el crisol de la muestra es menor que el del crisol de referencia.

NOTA Esto corresponde a una transición en la cual se libera calor.

**3.9.3 área del pico:**

Área encerrada por un pico y la línea de base virtual interpolada.

**3.9.4 altura del pico:**

La mayor distancia en la dirección de las ordenadas entre la línea de base virtual interpolada y la curva DSC durante un pico.

NOTA La altura del pico, que se expresa en vatios (W) o vatios por gramo (W/g), no es, necesariamente, proporcional a la masa de la muestra.

**3.9.5 ancho del pico:**

Distancia entre las temperaturas o los tiempos inicial y final de un pico.

**3.10 temperaturas,  $T$ , y tiempos,  $t$ , característicos:**

Estos están definidos en la figura 2, la cual muestra una curva DSC típica.

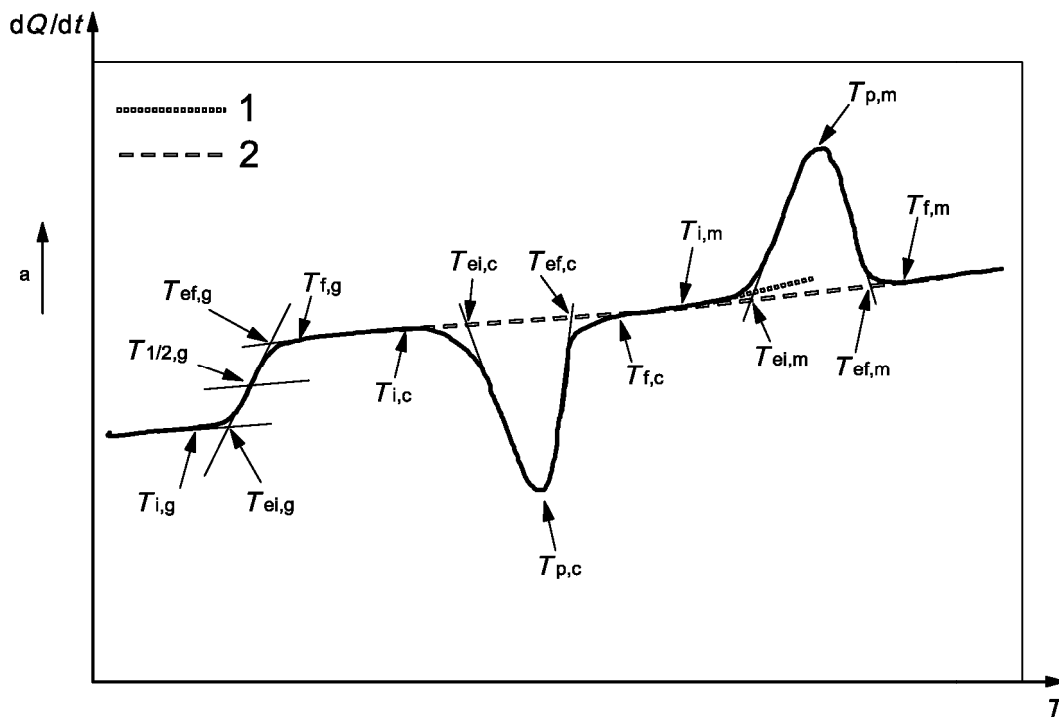
NOTA 1 Para todos los tipos de instrumento DSC, se hace una distinción necesaria entre dos categorías diferentes de temperatura:

- la temperatura en la posición de la referencia;
- la temperatura en la posición de la muestra.

La temperatura de la posición de la referencia es la recomendada para gráficas termogravimétricas. Si se utiliza la temperatura en la posición de la muestra, esta información necesitará incluirse en el informe de ensayo.

NOTA 2 Las temperaturas características se expresan en grados Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ), las temperaturas relativas y las diferencias de temperaturas en Kelvin (K) y los tiempos característicos en segundos (s) o minutos (min) (véase la figura 2).

NOTA 3 La curva DSC también puede ser representada empleando el tiempo,  $t$ , como el eje de abscisas en vez de la temperatura  $T$ .



Leyenda

$dQ/dt$  Velocidad del flujo de calor  
 $T$  Temperatura

1 Línea de base extrapolada  
 2 Línea de base interpolada

**Temperaturas características**

El primer subíndice, o par de subíndices, denota la posición sobre la curva DSC con respecto al escalón o pico:

- temperatura inicial  $T_i$  primera salida detectable de la curva de la línea de base inicial extrapolada;
- temperatura inicial interpolada o extrapolada  $T_{ei}$  (para un pico) punto de intersección de la línea de base virtual interpolada y la tangente trazada en el punto de inflexión del lado próximo al pico o (para un escalón) punto de intersección de la línea de base inicial extrapolada y la tangente trazada en el punto de inflexión del escalón;
- temperatura en el punto medio  $T_{1/2}$  altura media de un escalón;
- temperatura del pico  $T_p$  la mayor distancia entre la curva y la línea de base virtual durante un pico;
- temperatura final interpolada o extrapolada  $T_{ef}$  (para un pico) punto de intersección de la línea de base virtual interpolada y la tangente trazada en un punto de inflexión del lado más alejado del pico o (para un escalón) punto de intersección de la línea de base final extrapolada y la tangente trazada en el punto de inflexión del escalón;
- temperatura final  $T_f$  última desviación detectable de la curva en la línea de base final extrapolada.

El segundo subíndice indica el tipo de transición:

- g Transición vítrea;
- c Cristalización;
- m Fundido.

<sup>a</sup> Dirección endotérmica.

**Figura 2 – Curva DSC típica (esquemático)**

## 4 PRINCIPIOS BÁSICOS

### 4.1 Generalidades

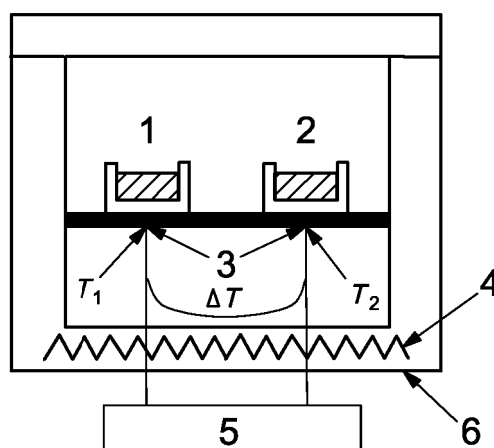
La diferencia entre el intervalo del flujo de calor en una muestra y la de un crisol de referencia se mide en función de la temperatura y/o tiempo siempre que la muestra y la referencia se sometan al mismo programa de temperatura controlada en la atmósfera especificada.

Se pueden realizar dos tipos de DSC: DSC de flujo térmico y DSC de compensación de potencia.

### 4.2 DSC de flujo térmico

Las posiciones de la muestra y la referencia están sometidas al mismo programa de temperatura controlada por una única fuente de calor. Una diferencia en temperatura,  $\Delta T$ , sucede entre la posición de la muestra y la posición de la referencia por la diferencia en la capacidad calorífica entre la muestra y la referencia. De esta diferencia de temperatura, se deriva la diferencia en las velocidades del flujo de calor en la posición de la muestra y la posición de la referencia y, normalmente, se registra la temperatura en función de la temperatura de referencia,  $T_{ref}$ , o en función del tiempo.

En la figura 3 se muestra un esquema de un instrumento DSC de flujo térmico.



Leyenda

- |   |                           |   |  |
|---|---------------------------|---|--|
| 1 | Posición de la muestra    | 4 | Calentador individual  |
| 2 | Posición de la referencia | 5 | Circuito de medición para $T_{muestra}$ , $T_{ref}$ y $\Delta T$ |
| 3 | Termopares                | 6 | Estufa circundante   |

$T_1$  Temperatura en la posición de la muestra ( $T_{muestra}$ )

$T_2$  Temperatura en la posición de la referencia ( $T_{ref}$ )

$\Delta T$  Diferencia de temperatura entre la posición de la muestra y la posición de la referencia

**Figura 3 – Diagrama esquemático que ilustra los principios básicos de un DSC de flujo térmico**

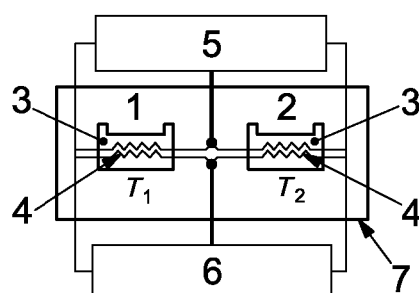
### 4.3 DSC de compensación de potencia

En el DSC de compensación de potencia se emplean calefactores individuales para las posiciones de la muestra y de la referencia. La diferencia en la potencia eléctrica requerida para mantener la posición de la muestra y la posición de la referencia a la misma temperatura, se registra en función de la temperatura o el tiempo, mientras que cada posición se somete al mismo programa de temperatura controlada.

Para la compensación de potencia los calorímetros isoperibólicos, la temperatura ambiente (es decir, la temperatura del radiador) se tienen que mantener constantes.



En la figura 4 se muestra un esquema del instrumento de DSC de compensación de potencia.



#### Leyenda

- 1 Posición de la muestra
- 2 Posición de la referencia
- 3 Termopares
- 4 Calefactores individuales
- 5 Circuito de medición para la  $T_{\text{muestra}}$  y  $T_{\text{ref}}$
- 6 Circuito de compensación de flujo térmico
- 7 Radiador a temperatura ambiente

- $T_1$  Temperatura en la posición de la muestra ( $T_{\text{muestra}}$ )
- $T_2$  Temperatura en la posición de la referencia ( $T_{\text{ref}}$ )

**Figura 4 – Diagrama esquemático que ilustra los principios básicos del DSC de compensación de potencia**

## 5 APARATOS Y MATERIALES

### 5.1 Calorímetro diferencial de barrido, con las siguientes características:

- a) Un conjunto de portabroquetas simétrico que tenga, portabroqueta para la muestra y para la referencia.
- b) Capacidad para generar velocidades constantes de calentamiento y de enfriamiento apropiadas para las mediciones a realizar.
- c) Capacidad para mantener la temperatura de ensayo constante en  $\pm 0,3$  K o durante al menos 60 min.
- d) Capacidad para calentar o enfriar escalonadamente.

NOTA Normalmente, esto se alcanza mediante una combinación apropiada de enfriamiento o calentamiento lineal y regímenes de temperatura constante.

- e) Capacidad para mantener un caudal de gas constante controlable en un  $\pm 10\%$  sobre un intervalo de flujos (por ejemplo,  $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a  $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

NOTA El caudal de flujo de gas real dependerá del diseño del instrumento usado.

- f) Un intervalo de temperatura en línea con los requisitos experimentales.
- g) Una velocidad del flujo de calor de  $\pm 100 \text{ mW}$  o mayor.
- h) Un dispositivo de registro capaz de registrar automáticamente la curva medida de la velocidad del flujo de calor en función de la temperatura y el tiempo.
- i) Capacidad para medir señales de temperatura con una resolución de  $\pm 0,1$  K y con una exactitud de  $\pm 0,5$  K o mejor.
- j) Capacidad para medir el tiempo con una resolución de  $\pm 0,5$  s y con una exactitud de  $\pm 1$  s o mejor.
- k) Capacidad para medir las velocidades del flujo de calor con una resolución de  $\pm 0,5 \mu\text{W}$  y con una exactitud de  $\pm 2 \mu\text{W}$  o mejor.

**5.2 Crisoles**, para las posiciones de la muestra y de la referencia. Deben ser del mismo tipo, hechos del mismo material y que tengan masas similares. Deben ser físicamente y químicamente inertes a la muestra, a los materiales de calibración y al caudal de gas en las condiciones de medición (véanse los anexos C y D).

NOTA 1 Si se requiere, se pueden corregir aritméticamente las pequeñas variaciones en la masa del crisol para dar la capacidad calorífica específica del material del crisol.

Los crisoles deberían, preferentemente, estar hechos de un material con una alta conductividad térmica, por ejemplo, aluminio. Los crisoles ventilados se deberían, preferentemente, emplear durante el recorrido de medición y permitir el intercambio de gas con la atmósfera ambiente. Sin embargo, para fines especiales, se pueden requerir crisoles cerrados con tapas o herméticamente de tal forma que resistirán la sobrepresión que surja durante la medición.

Cuando se utilizan crisoles especiales de alta presión o de vidrio, se debe tener en cuenta su masa relativamente alta y su mala conductividad térmica. Se puede requerir la recalibración del instrumento.

NOTA 2 Cuando se utilizan crisoles de alta presión o herméticamente cerrados, las mediciones realizadas a presión constante no son necesarias. Por lo tanto, no se pueden cumplir los requisitos de presión constante para medir las entalpías o  $c_p$ .

**5.3 Balanza**, capaz de medir la masa de la muestra con una resolución de  $\pm 0,01$  mg y con una exactitud de  $\pm 0,1$  mg o mejor.

**5.4 Materiales de calibración**, que cubren el intervalo de temperatura de interés y, preferentemente, elegidos de la lista de materiales de calibración recomendados en el anexo C.

**5.5 Gas**, preferentemente, se emplea un gas seco e inerte (por ejemplo, nitrógeno de pureza 99,99% o mejor), para evitar la degradación oxidativa o hidrolítica durante el ensayo.

Para la investigación de reacciones químicas, incluyendo la oxidación, se pueden requerir gases reactivos especiales.

Si se emplea un generador de gas para suministrar el gas para controlar durante el ensayo el purgador y el ambiente, incluso empleando una botella de gas presurizada, se recomienda que sean instalados los sistema de secado y filtrado apropiados.

## 6 PROBETA

La probeta debe estar en estado líquido o sólido. Las probetas en estado sólido pueden ser de cualquier forma que se ajuste en el crisol (por ejemplo, polvo, granulados, fibras) o se pueden cortar de piezas mayores al tamaño apropiado. La probeta debe ser representativa de la muestra a examinar y debe estar preparada y manipulada con cuidado. Se debe tener especial cuidado para evitar cualquier contaminación de la muestra. Si la muestra se toma de piezas más largas se cortan con cuidado, para prevenir el calor, la orientación del polímero o cualquier otro efecto que pueda alterar las propiedades de la muestra. Se deberían evitar operaciones tales como, el triturado que podría causar calor o reorientación y podría, por tanto, cambiar la historia térmica de la muestra. El procedimiento de muestreo y preparación de la probeta se debe indicar en el informe de ensayo.

Si el crisol de la muestra está cerrado o sellado con una tapa, esta no debe causar ninguna deformación de la parte superior del crisol. Se debe asegurar un buen contacto térmico entre la muestra y el crisol y entre, el crisol y el portaprobetas.

Las masas de muestra típicas son entre 2 mg y 40 mg.

NOTA La preparación incorrecta de la probeta puede cambiar las propiedades térmicas del polímero examinado. Para más información ir al anexo E.

## 7 CONDICIONES DE ENSAYO Y ACONDICIONAMIENTO DE LA PROBETA

### 7.1 Condiciones de ensayo

El instrumento se debe mantener y operar en una atmósfera apropiada para el ensayo.

A menos que se excluya por requisitos especiales para procedimientos de ensayo particulares, todas las calibraciones y mediciones de ensayo deben ser realizadas empleando crisoles cerrados, ventilados, preferentemente hechos de aluminio, para mejorar la reproducibilidad.

Se recomienda que el instrumento sea protegido de corrientes de aire, exposición directa a la luz y cambios bruscos de temperatura, presión o tensión eléctrica.

### 7.2 Acondicionamiento de las probetas

Las probetas se deben acondicionar antes de la medición como se especifica en la norma de material correspondiente o por medio de un método acordado entre las partes interesadas.

A menos que se especifique otra cosa, las probetas se deben secar a masa constante antes de realizar las mediciones. Se debe tener cuidado en elegir las condiciones de secado para prevenir cambios físicos, tales como envejecimiento o cambios en la cristalización, de las muestras.

NOTA Dependiendo del material y de su historia térmica, los métodos de preparación y acondicionamiento de la muestra y de las probetas pueden ser cruciales para la obtención de los valores, la consistencia de los resultados y su significado.

## 8 CALIBRACIÓN

### 8.1 Generalidades

Antes de la puesta en marcha de un nuevo instrumento o, después de sustitución o modificación de componentes importantes o, después de la limpieza de la celda mediante calor a temperaturas elevadas, el calorímetro debe ser calibrado al menos con respecto a la temperatura y el calor. Además, se puede requerir la calibración de la velocidad del flujo de calor para las mediciones de la capacidad calorífica. Se debe realizar regularmente la recalibración del instrumento entre las calibraciones requeridas, por ejemplo, cuando el instrumento está siendo empleado como parte de un sistema de aseguramiento de la calidad.

NOTA En muchos casos, los procedimientos de calibración se incorporará en el software de control del instrumento y así al menos en parte automatizado.

La recalibración del instrumento se debería realizar, preferentemente, cada vez que las condiciones de ensayo sean cambiadas significativamente. Cuando se requiera, se deben realizar revisiones con más frecuencia.

La calibración se puede ver afectada por lo siguiente:

- el tipo de calorímetro empleado y su estabilidad;
- la velocidad de calentamiento y enfriamiento;
- el tipo de sistema de enfriamiento empleado;
- el tipo de gas empleado y su caudal;
- el tipo de crisol empleado, el tamaño de los crisoles y las posiciones de los crisoles en el portaprobetas;
- la localización de la muestra en el crisol de la muestra;
- la masa y el tamaño de partícula de la muestra;
- el contacto térmico entre el crisol de la muestra y el portaprobetas.

Las condiciones de la determinación real deberían ser, por lo tanto, definidas lo más precisas posibles y la calibración realizada en estas condiciones lo más próximas posibles. Los instrumentos DSC controlados por ordenador pueden corregir automáticamente los efectos de algunas de estas fuentes de error.

La calibración se debe realizar empleando el mismo tipo de crisol, hecho del mismo material, y empleando el mismo gas al mismo caudal como será empleado en las siguientes mediciones.

Las muestras calibradas se deben calentar sólo ligeramente por encima de sus temperaturas de transición, para prevenir reacciones entre los materiales de calibración y los crisoles.

Inmediatamente después de la medición, las muestras deberían, preferentemente, ser enfriadas hasta la transición al estado inicial en el que ha tenido lugar.

Para mediciones más prácticas, será suficiente emplear los procedimientos de calibración especificados en el apartado 8.2 a 8.5. Para calibraciones más exactas, se pueden utilizar los procedimientos especificados en los anexos A y B.

## 8.2 Materiales de calibración

Se deberían utilizar, preferentemente, los materiales de referencia certificados. La temperatura real,  $T_{\text{cal}}$ , el calor real de transición,  $\Delta Q_{\text{cal}}$ , y el calor específico real,  $c_{p,\text{cal}}$ , los cuales se emplean para la calibración deben aparecer en el certificado que acompaña al material de referencia.

Si los valores del certificado no están disponibles, se pueden utilizar los valores dados en las tablas C.1, C.2 y C.3. Además, los materiales de calibración se pueden emplear proporcionando sus propiedades térmicas estando suficientemente bien definidas. Los materiales de calibración no deben interactuar con los crisoles o el gas utilizados (véase el anexo D).

Para cada calibración, se debe emplear una muestra de calibración nueva. Cualquier cubierta de óxido sobre la superficie de la muestra de calibración se debe eliminar, por ejemplo, en la muestra recientemente cortada. La posición de la muestra en el crisol se debería, preferentemente, mantener en el mismo para mejorar la repetibilidad de los resultados.

Para evitar resultados engañosos o daños del portaprobetas, se deberían emplear, preferentemente, combinaciones de materiales de calibración y crisol de los cuales no se esperen tener ninguna influencia en el punto de fusión (véase el anexo D). Se deberían evitar combinaciones en las que se prevea que el material de calibración se disuelva en el material del crisol.

## 8.3 Calibración de la temperatura

### 8.3.1 Generalidades

Este es el establecimiento de la relación entre la temperatura,  $T_{\text{medida}}$ , indicada por el instrumento y la temperatura real,  $T_{\text{cal}}$ , de la transición del material calibrado. La relación  $T_{\text{cal}} = T_{\text{medida}} + \Delta T_{\text{corr}}$  es válida, donde  $\Delta T_{\text{corr}}$  es una corrección de temperatura.

Cuando se emplean materiales de calibración diferentes a los listados en el anexo C, sólo las primeras transiciones, por ejemplo, la fusión de las sustancias puras, se deben emplear para fines de calibración.

NOTA Las temperaturas de transición reales se pueden obtener de los materiales de calibración certificados, otras fuentes cualificadas o de la bibliografía.

Con los materiales de calibración listados en el anexo C, la calibración de la temperatura se debe realizar sólo en el modo de calentamiento. Sin embargo, los instrumentos calibrados correctamente que dan resultados coherentes en el modo de calentamiento, no necesariamente darán resultados coherentes en el modo de enfriamiento, debido al sobreenfriamiento de la sustancia durante la transición en cuestión. La simetría de la escala de temperatura en el modo de calentamiento y de enfriamiento se pueden comprobar con sustancias que no sobreenfrien, por ejemplo cristales líquidos.

### 8.3.2 Procedimiento

El siguiente procedimiento describe los requisitos mínimos para realizar la calibración de la temperatura.

Se pesan al menos dos materiales de calibración, que cubran el intervalo de temperatura requerido, se introduce en los crisoles, preferentemente, de aluminio con una superficie oxidada.

Después de que cada muestra de calibración se haya fundido y recristalizado, se realiza un calentamiento durante el cual se registra el pico de fusión. Se realizan las rampas de enfriamiento y calentamiento a la misma velocidad como será empleado para siguientes mediciones.

Para cada pico de fusión medido, se determina el punto extrapolado de la temperatura inicial,  $T_{ei,m}$ , (véase la figura 2), empleando la línea de base virtual interpolada entre el pico inicial y el pico final.

Para cada material de calibración,  $i$ , se obtiene la corrección de la temperatura,  $\Delta T_{corr}$ , restando el pico extrapolado de la temperatura inicial,  $T_{ei,m}$ , menos la temperatura de transición real,  $T_{cal}^i$ :

$$\Delta T_{corr}^i = T_{cal}^i - T_{ei,m}^i \quad (6)$$

Después se corrige la escala de temperatura del instrumento, mediante la interpolación lineal de la corrección de temperatura en el intervalo de temperatura cubierto por los materiales de calibración empleados, de acuerdo con la ecuación (7):

$$\Delta T_{corr}(T) = \Delta T_{corr}^1 + \left( \Delta T_{corr}^2 - \Delta T_{corr}^1 \right) \times \frac{T - T_{cal}^1}{T_{cal}^2 - T_{cal}^1} \quad (7)$$

donde

$\Delta T_{corr}^1, \Delta T_{corr}^2$  son las correcciones de temperatura para los dos materiales de calibración;

$T_{cal}^1, T_{cal}^2$  son las temperaturas de transición reales de los dos materiales de calibración.

Para seguir los errores causados por la desviación de la linealidad de la corrección de temperatura frente a la pequeña relación de temperatura, se recomienda que el intervalo de temperatura cubierto por los dos materiales de calibración se mantenga lo más pequeño posible. Si se requieren intervalos de temperatura mayores, se deberían emplear más de dos materiales de calibración.

NOTA 1 Si se emplean más de dos materiales de calibración, es posible usar interpolación polinomial.

NOTA 2 La corrección de la temperatura se puede realizar automáticamente por algunos instrumentos.

Este procedimiento de calibración depende de la velocidad de calentamiento y se tiene que realizar para cada velocidad de calentamiento.

### 8.3.3 Exactitud de la calibración

Se prevé que la exactitud de este procedimiento de calibración de la temperatura sea mejor de  $\pm 0,8$  K, a condición de que, la diferencia de temperatura entre los materiales de calibración no excedan de 50 K y no haya desviación de la linealidad del  $\Delta T_{corr}$  frente a  $T$ . Mayores diferencias de temperatura y desviaciones significantes de la linealidad darán una exactitud menor <sup>[10][11]</sup>.

Para un método más preciso de calibración de la temperatura se tiene en cuenta el efecto de la velocidad de calentamiento, referido en el anexo A.

## 8.4 Calibración del calor

### 8.4.1 Generalidades

Este procedimiento establece la relación entre el calor,  $\Delta Q_m$ , medido por el instrumento  $\left( \Delta Q_m = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dQ}{dt} dt \right)$ , el cual es proporcional al área entre la curva DSC y la línea de base virtual, y el calor real,  $\Delta Q_{tr}$ , absorbido o liberado por la muestra como resultado de una transición. La relación  $\Delta Q_{tr} = K_Q(T) \times \Delta Q_m$  es válida, dónde  $K_Q(T)$  es el factor de calibración que depende de la temperatura.

Para materiales de calibración,  $\Delta Q_{tr}$ , es igual a  $\Delta Q_{cal}$ .

### 8.4.2 Procedimiento

El siguiente procedimiento describe los requisitos mínimos para realizar la calibración del calor.

Para la calibración del calor, se pueden hacer las mismas medidas que para la calibración de la temperatura.

Se realiza una rampa de calentamiento con un material, preferiblemente indio.

Se traza la línea de base virtual (véase la figura 1) y se obtiene el calor específico de fusión del área entre la curva DSC y la línea de base virtual, empleando la ecuación (8):

$$\Delta q_m = \frac{1}{m} \times \frac{60}{\beta} \int_{T_{i,m}}^{T_{f,m}} \frac{d(\Delta Q)}{dt} dT \quad (8)$$

donde

$\Delta q_m$  es la variación de calor específica,  $\Delta Q_m/m$ ;

$m$  es la masa de la muestra de calibración;

$\beta$  es la velocidad de calentamiento;

$\frac{d(\Delta Q)}{dt}$  es la diferencia en la velocidad del flujo de calor entre la curva DSC y la línea de base virtual;

$T$  es la temperatura de la muestra de calibración.

El factor de calibración del calor,  $K_Q$ , se obtiene dividiendo el calor específico real de la transición del material de calibración,  $\Delta q_{cal}$ , entre el calor de transición específico medido,  $\Delta q_m$ :

$$K_Q = \Delta q_{cal} / \Delta q_m \quad (9)$$

### 8.4.3 Exactitud de la calibración

No se prevé que la exactitud de este método sea mayor del  $\pm 2,5\%$  para el indio. Debido a la dependencia del factor de calibración sobre la masa y la conductividad térmica de la muestra y sobre la velocidad de calentamiento, la forma del pico y la temperatura, puede deteriorarse a  $\pm 10\%$  e incluso más<sup>[10][11]</sup>.

Para un método de calibración del calor extendido, más preciso, véase el anexo B.

## 8.5 Calibración de la velocidad del flujo de calor

### 8.5.1 Generalidades

Este procedimiento establece la relación entre la velocidad del flujo de calor,  $(dQ/dt)_m$  medido por el instrumento y la velocidad real del flujo,  $(dQ/dt)_r$ , del calor absorbido por la muestra debido a su capacidad calorífica,  $c_p$ , la velocidad de calentamiento,  $\beta$ , y la masa de la muestra,  $m$ :

$$(dQ/dt)_r = \frac{c_p \times \beta \times m}{60} \quad (10)$$

La relación  $(dQ/dt)_r = K_{(dQ/dt)}(T) \times (dQ/dt)_m$  es válida, donde  $K_{(dQ/dt)}(T)$  es un factor de calibración que depende de la temperatura.

La calibración del flujo de calor se debe realizar para las mediciones del calor específico y las variaciones en el calor específico en la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ .

Para materiales de calibración,  $(dQ/dt)_r$  es igual a  $(dQ/dt)_{cal}$ .

### 8.5.2 Procedimiento

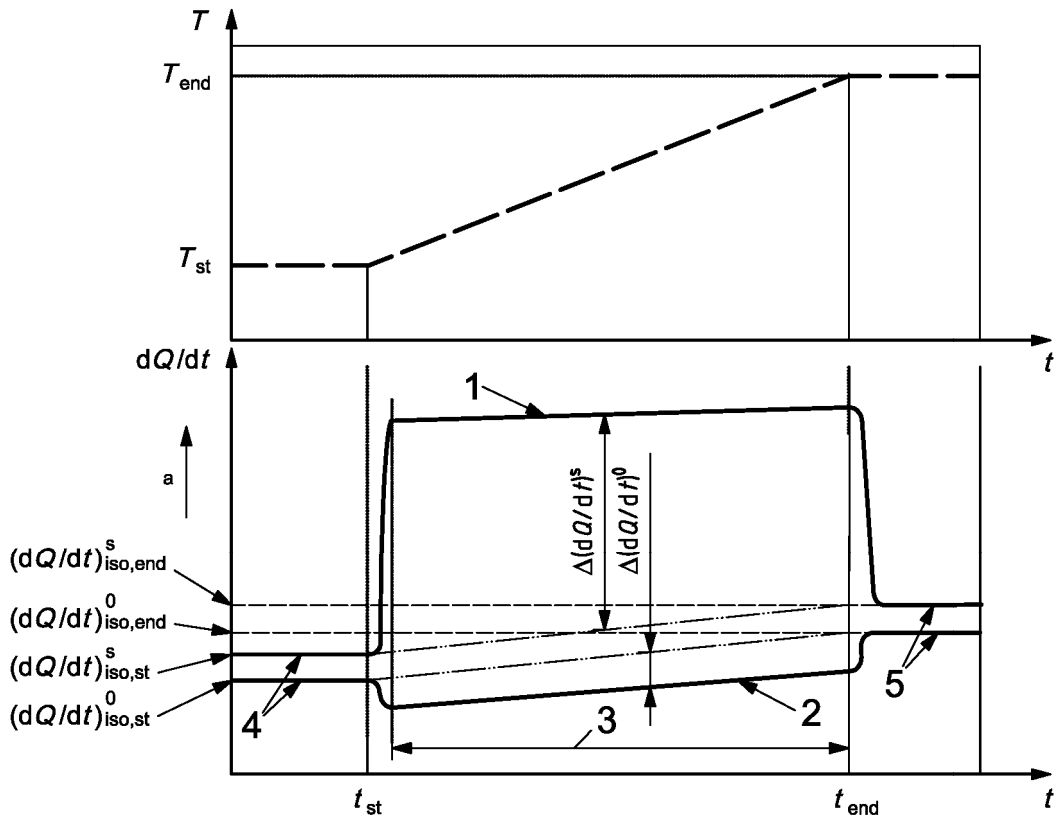
La calibración de la velocidad del flujo de calor se puede realizar con corindón (zafiro sintético) u otro material que tenga una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperatura de interés. La capacidad calorífica del zafiro se indica en el anexo C.

Se elige la masa de la muestra de calibración de tal forma que la capacidad calorífica de la muestra de calibración sea lo más igual posible a la muestra real. Se emplean los crisoles del mismo tipo y de masas lo más similares posibles a los vacíos (se realiza con un crisol vacío) y a las mediciones de la muestra de calibración.

Se somete a la muestra de calibración y al crisol vacío al mismo programa de temperatura, el cual se divide en tres segmentos (véase la figura 5):

- líneas isotérmicas de inicio para la medida de la muestra de calibración,  $(dQ/dt)_{iso,st}^s$  y del vacío,  $(dQ/dt)_{iso,st}^0$ ;
- un segmento dinámico (velocidad de calentamiento, preferentemente, de 10 K/min, duración, preferentemente, entre 10 min y 30 min) para la medición de la muestra de calibración  $(dQ/dt)^s$  y del vacío  $(dQ/dt)^0$ ;
- líneas isotérmicas de finalización para la medición de la muestra de calibración,  $(dQ/dt)_{iso,end}^s$  y del vacío,  $(dQ/dt)_{iso,end}^0$ .

Los segmentos isotérmicos deben ser de longitud suficiente para que se alcancen las condiciones de la fase estacionaria (generalmente después de los 2 min hasta 5 min).



Leyenda

- 1 Recorrido de la muestra de calibración
- 2 Recorrido del vacío
- 3 Estado cuasi estacionario
- 4 Líneas iniciales isotérmicas
- 5 Líneas finales isotérmicas

- $T$  Temperatura
- $dQ/dt$  Velocidad del flujo de calor
- $t$  Tiempo

<sup>a</sup> Dirección endotérmica.

**Figura 5 – Curvas DSC para la calibración de la velocidad del flujo de calor**

En el estado cuasi estacionario del segmento dinámico, los valores correspondientes a la velocidad del flujo de calor, medidos para la muestra de calibración y el vacío son, evaluados de acuerdo con la ecuación (11) y son monitorizados en función de la temperatura para obtener la función de calibración,  $K_{(dQ/dt)}(T)$ :

$$K_{(dQ/dt)}(T) = \frac{c_p^{cal}(T) \times \beta \times m_{cal} + c_p^{cr}(T) \times \beta \times (m_s - m_r)}{60 \times \left\{ \left[ \left( \frac{dQ}{dt} \right)^s - \left( \frac{dQ}{dt} \right)_{iso,st}^s + \frac{\left( \frac{dQ}{dt} \right)_{iso,end}^s - \left( \frac{dQ}{dt} \right)_{iso,st}^s}{t_{end} - t_{st}} \times (t - t_{st}) \right] - \left[ \left( \frac{dQ}{dt} \right)^0 - \left( \frac{dQ}{dt} \right)_{iso,st}^0 + \frac{\left( \frac{dQ}{dt} \right)_{iso,end}^0 - \left( \frac{dQ}{dt} \right)_{iso,st}^0}{t_{end} - t_{st}} \times (t - t_{st}) \right] \right\}} \quad (11)$$

donde

$c_p^{cal}, c_p^{cr}$  son las capacidades de calor específico de los materiales de calibración y de los materiales del crisol, respectivamente;



$\beta$  es la velocidad de calentamiento;

$m_{\text{cal}}$ ,  $m_{\text{s}}$ ,  $m_{\text{r}}$  son las masas de la muestra de calibración, del crisol de la muestra y del crisol de la referencia, respectivamente.

De la figura 5, se puede ver que la ecuación (11) se puede reescribir como:

$$K_{(dQ/dt)}(T) = \frac{c_p^{\text{cal}}(T) \times \beta \times m_{\text{cal}} + c_p^{\text{cr}}(T) \times \beta \times (m_{\text{s}} - m_{\text{r}})}{60 \times [\Delta(dQ/dt)^{\text{s}} - \Delta(dQ/dt)^{\text{o}}]} \quad (12)$$

## 9 PROCEDIMIENTO

### 9.1 Puesta en marcha de los aparatos

#### 9.1.1 Conexión

Se conecta el instrumento al menos una hora antes de cualquier calibración o ensayo para permitir alcanzar las condiciones de la fase estacionaria.

#### 9.1.2 Gas

A menos que sea excluido por requisitos especiales, se realizan mediciones mientras se purga el instrumento con gas inerte (por ejemplo, N<sub>2</sub>, He o Ar). El instrumento se debe calibrar con el mismo gas que el empleado para las medidas reales.

#### 9.1.3 Condiciones experimentales

Las condiciones experimentales (por ejemplo, velocidad de calentamiento, masa de la muestra) empleadas dependerán del efecto térmico a ser investigado y que se describen en las partes correspondientes de la Norma ISO 11357. Se pueden emplear otros parámetros experimentales si se prescribe en el material correspondiente, normas de producto o especificaciones o, por acuerdo entre las partes interesadas.

#### 9.1.4 Determinación de la línea de base

Se colocan los crisoles vacíos de la misma masa nominal en el protaprobetas en las posiciones de la muestra y de la referencia. Se ajustan las condiciones experimentales en las cuales será utilizado para la medición real. La curva DSC registrada (es decir, la línea de base del instrumento) debería ser próxima a una línea recta sobre el intervalo de temperatura requerido. Si se observa una curvatura significativa en la línea de base, se revisa el portaprobetas por si hubiera contaminación.

NOTA Con los instrumentos controlados por ordenador, cualquier curvatura se puede corregir restando la línea de base del instrumento de la curva DSC

Cuando no se pueda obtener una línea razonablemente recta, se registra la curva DSC después de confirmar su repetibilidad.

### 9.2 Introducción de las muestras en los crisoles

#### 9.2.1 Generalidades

Los materiales y crisoles no se manejan con las manos. Se emplean pinzas o guantes.

### 9.2.2 Selección de los crisoles

Sólo se emplean crisoles de volumen y material apropiado para las mediciones.

A menos que se excluya por el tipo especial de ensayo, se emplean crisoles cerrados o ventilados para obtener resultados cuantitativos y permitir un contacto suficiente con el gas. Los crisoles deben ser de tal forma que no se deformen durante la carga y cerrados del tal manera que se asegure el buen contacto térmico entre la muestra y el instrumento.

Se seleccionan dos crisoles idénticos, uno para la muestra y uno (normalmente vacío) como crisol de referencia.

### 9.2.3 Pesada de los crisoles de la muestra

Se pesan los crisoles de la muestra, junto con su tapa, con una aproximación de 0,01 mg.

### 9.2.4 Carga de la muestra

Se carga la muestra en los crisoles de la muestra. La masa de la muestra dependerá del efecto térmico que va a ser investigado y se especifica con más detalles en la parte correspondiente de la Norma ISO 11357.

NOTA En el caso de transiciones y reacciones de la carga o de los materiales de refuerzo, la masa de la muestra se considera que es la fracción de polímero del material, el cual, contribuye en tales efectos térmicos.

Si es necesario, se homogeniza la muestra a ser investigada para obtener una muestra representativa.

### 9.2.5 Determinación de la masa de la muestra

Se pesa el crisol que contiene la muestra, y se calcula la masa de la muestra restando la masa del crisol vacío determinado en el apartado 9.2.3.

La muestra en investigación debería, preferentemente, no contener sustancias volátiles, las cuales deberían ser eliminadas por un acondicionamiento apropiado. Sin embargo, debería tenerse en cuenta, que el acondicionamiento puede cambiar la muestra al inducir reacciones químicas, eliminación de sustancias volátiles, envejecimiento, cambio de la morfología o cristalización. Si las sustancias volátiles son una parte importante de la muestra en investigación, se debería emplear crisoles para gas y presión ajustada o un instrumento DSC de presión.

## 9.3 Introducción de los crisoles en el instrumento

La carga de los crisoles de la muestra y de referencia se debería, preferentemente, realizar a temperatura ambiente, o ligeramente por encima (máx. 50 °C), para prevenir condensación de la humedad en o dentro de los crisoles. A menos que los crisoles sean cargados por un cambiador automático de muestra, se emplean pinzas u otras herramientas apropiadas para insertar los crisoles en el portaprobetas, se revisa que haya un buen contacto térmico entre los crisoles y el portaprobetas. No se emplean las manos. Después de cargar los crisoles, se cierra la cubierta del portaprobetas, si tiene.

## 9.4 Realización de las mediciones

### 9.4.1 Generalidades

Debido a transitorios, los cuales, ocurren al comenzar, no se pueden obtener datos de confianza a temperaturas próximas a la temperatura o el tiempo de inicio. Tales efectos transitorios son más largos con velocidades de calentamiento y enfriamiento altas.

## **9.4.2 Modo de barrido**

### **9.4.2.1 Preparación del instrumento**

Se programa el instrumento y el conjunto de parámetros experimentales para realizar los ciclos térmicos. Se pueden emplear dos tipos de programas: continuo o, calentamiento o enfriamiento escalonado.

### **9.4.2.2 Comienzo de la medición**

Se comienza el programa de temperatura y se registra la velocidad del flujo de calor para la evaluación siguiente.

Puesto que las mediciones DSC sobre polímeros están afectadas mayormente por la historia térmica y la morfología de la muestra, se recomienda que la rampa de calentamiento o enfriamiento se realice en dos veces. El primer recorrido refleja como fase recibida y se realiza hasta la fusión o transición vítrea, donde el material alcanza equilibrio térmico. El segundo recorrido se realiza después del enfriamiento de la muestra a una velocidad definida para eliminar la historia térmica anterior, y así permitir la comparación de las propiedades del material. La rampa de enfriamiento intermedia revela información sobre nucleación y cristalización del material (véase el anexo E para más información).

Con sistemas reactivos, el primer recorrido proporciona información sobre el proceso de curado. Dependiendo del nivel de curado alcanzado, los siguientes recorridos revelan información sobre el material en su fase de curado o curado parcial.

### **9.4.2.3 Descarga de la muestra**

Después de finalizar la medición, se lleva al portaprobetas a la temperatura de carga, y se saca el crisol que contiene la muestra.

### **9.4.2.4 Procesamiento de los datos**

Se procesan los datos registrados de acuerdo con las instrucciones del fabricante del instrumento, y de acuerdo a los efectos térmicos en investigación.

## **9.4.3 Modo isotérmico**

### **9.4.3.1 Generalidades**

Dependiendo del tipo de instrumento empleado, se disponen de dos procedimientos isotérmicos diferentes, con la muestra que es introducida a temperatura ambiente o a alguna otra temperatura especificada.

### **9.4.3.2 Muestra introducida a temperatura ambiente**

#### **9.4.3.2.1 Carga del instrumento**

Se introduce el crisol que contiene la muestra y que sirve como referencia en el portaprobetas a temperatura ambiente, o ligeramente por encima, (máx. 50 °C) y se lleva al portaprobetas a la temperatura de inicio requerida lo más rápidamente posible.

#### **9.4.3.2.2 Inicio de la medición**

Se mantiene la temperatura en ese valor, se registra la curva DSC en función del tiempo. Se continua el recorrido, sin cambiar las condiciones, durante al menos 5 min después de la reacción endo o exotérmica o la transición haya terminado y se obtenga una línea de base estable. Se registra la velocidad del flujo de calor para la siguiente evaluación.

#### **9.4.3.2.3 Descarga del instrumento**

Se vuelve con el portaprobetas a la temperatura de carga y se quita el crisol de la muestra.

#### **9.4.3.2.4 Procesamiento de los datos**

Se procesan los datos registrados de acuerdo con las instrucciones del fabricante del instrumento, y de acuerdo con los efectos térmicos en investigación.

#### **9.4.3.3 Introducción de la muestra a otra temperatura diferente a la temperatura ambiente**

##### **9.4.3.3.1 Preparación del instrumento**

Se pone el instrumento a la temperatura de medición especificada y se deja hasta alcanzar las condiciones de la fase estacionaria.

##### **9.4.3.3.2 Carga de la muestra y realización de la medición**

Se introduce el crisol que contiene la muestra, y que sirve como referencia, dentro del portaprobetas, a esta temperatura, e inmediatamente se pone en marcha el instrumento para registrar la curva DSC en función del tiempo. Para reducir las variaciones transitorias incontroladas en la temperatura del portaprobetas, se mantiene el tiempo durante el cual el portaprobetas se abre lo menos posible. Se continua el recorrido, sin cambiar las condiciones de ensayo, durante al menos 5 min después de que la reacción endo o exotérmica o la transición haya terminado y se obtenga otra vez una línea de base estable. Se registra la velocidad del flujo de calor para la siguiente evaluación.

##### **9.4.3.3.3 Descarga de la muestra**

Se lleva el instrumento a la temperatura de carga y se quita el crisol de la muestra.

##### **9.4.3.3.4 Procesamiento de los datos**

Se procesan los datos de acuerdo con las instrucciones del fabricante del instrumento, y de acuerdo a los efectos térmicos en investigación.

### **9.5 Comprobaciones posteriores**

#### **9.5.1 Comprobación por pérdida de masa**

Se vuelve a pesar el crisol que contiene la muestra después del ensayo. Si se observa alguna pérdida de masa, esto podría haber creado un efecto térmico adicional o haber perturbado la línea de base del instrumento.

#### **9.5.2 Inspección de las muestras**

Si se sospecha cualquier cambio químico inesperado, se abre el crisol de la muestra y se inspecciona la muestra cuidadosamente. No se emplean crisoles dañados por cualquier otra medición.

No se recomienda la reutilización de crisoles. Sin embargo, en circunstancias excepcionales, cuando se ha demostrado inequívocamente que no hay interacción entre las muestras y los crisoles, que no hay contaminación residual al retirar la muestra y que los crisoles no están dañados, entonces estos se pueden reutilizar. Sin embargo, su reutilización debe registrarse en el informe de ensayo.

#### **9.5.3 Comprobación de los crisoles y portaprobetas**

Se examina el crisol de la muestra para comprobar cualquier daño de colocación en el portaprobetas, cualquier deformación del crisol o cualquier desbordamiento del material de la muestra. Si cualquiera de esto ocurre, se repite la medición.

Si el portaprobetas ha sido contaminado por el desbordamiento de la muestra o por la condensación de las sustancias volátiles, se limpia de acuerdo con las instrucciones del fabricante del instrumento y se recalibra.

**10 INFORME DEL ENSAYO**

El informe del ensayo debe incluir la siguiente información:

- a) referencia a la parte correspondiente de la Norma ISO 11357;
- b) toda la información necesaria para completar la identificación del material examinado;
- c) el tipo de instrumento DSC empleado (de flujo térmico o compensación de potencia), así como el modelo y el fabricante del instrumento;
- d) el tipo de crisol empleado, el material del crisol y, cuando sea necesario, la masa de cada crisol;
- e) el gas empleado, su pureza y la velocidad del flujo utilizada;
- f) el tipo de procedimiento de calibración empleado (simple o extendido) y los detalles de los materiales de calibración empleados, incluyendo la fuente, masa y otras propiedades importantes para la calibración;
- g) detalles del muestreo, preparación de la muestra y acondicionamiento, si procede;
- h) la forma y dimensiones de la muestra, si procede;
- i) la masa de la muestra;
- j) la historia térmica de la muestra y de la probeta;
- k) los parámetros del programa de temperatura, incluyendo el tiempo y la temperatura de los escalones isotérmicos y la velocidad de los escalones dinámicos;
- l) el cambio en masa, si hay, de la muestra durante el ensayo;
- m) los resultados, incluyendo las curvas DSC obtenidas;
- n) cualquier información adicional, incluyendo detalles de cualquier desviación del procedimiento y cualquier operación no especificada en la parte correspondiente de la Norma ISO 11357 que podría haber tenido influencia sobre los resultados;
- o) fecha del ensayo.

## ANEXO A (Normativo)

CALIBRACIÓN DE LA TEMPERATURA EXTENDIDO, ALTA PRECISIÓN<sup>[11]</sup>

La calibración de la temperatura extendida se debe emplear si se requiere uno o más de lo que se indica a continuación:

- una precisión más alta de  $\pm 0,8$  K por encima del rango de temperatura de 50 K;
- la inclusión del efecto de la velocidad de calentamiento en el procedimiento de calibración;
- la inclusión de la influencia de la masa de la muestra en el procedimiento de calibración.

Se deben pesar en los crisoles, preferentemente hechos de aluminio con una superficie oxidada, dos muestras de cada de, al menos, tres materiales de calibración diferentes que cubran el intervalo de temperatura requerido, con masas,  $m$ , de aproximadamente 3 mg y 10 mg.

Para cada velocidad de calentamiento y enfriamiento,  $\beta = 1$  K/min, 5 K/min, 10 K/min y 20 K/min, la muestra se debe fundir y recrystalizar, y después se somete a un calentamiento a la misma velocidad, durante el cual el pico de fusión se debe registrar.

Para cada pico, se determina el pico extrapolado de la temperatura inicial,  $T_{ei,m}$  (véase la figura 2), utilizando la línea de base interpolada entre el pico inicial y final.

Para cada material de calibración y cada masa, se traza el pico extrapolado de las temperaturas iniciales en función de la velocidad de calentamiento y se extrapola el trazado en una línea recta a la velocidad de calentamiento  $\beta = 0$  K/min (véase la figura A.1).

Se determina la corrección de la temperatura,  $\Delta T_{corr}(T_{cal}, m)$ , restando la temperatura inicial del pico extrapolado así determinado,  $T_{ei,m}(\beta = 0)$ , de la temperatura de transición real,  $T_{cal}$  (véase la figura A.1):

$$\Delta T_{corr}(T_{cal}, m) = T_{cal} - T_{ei,m}(\beta = 0) \quad (A.1)$$

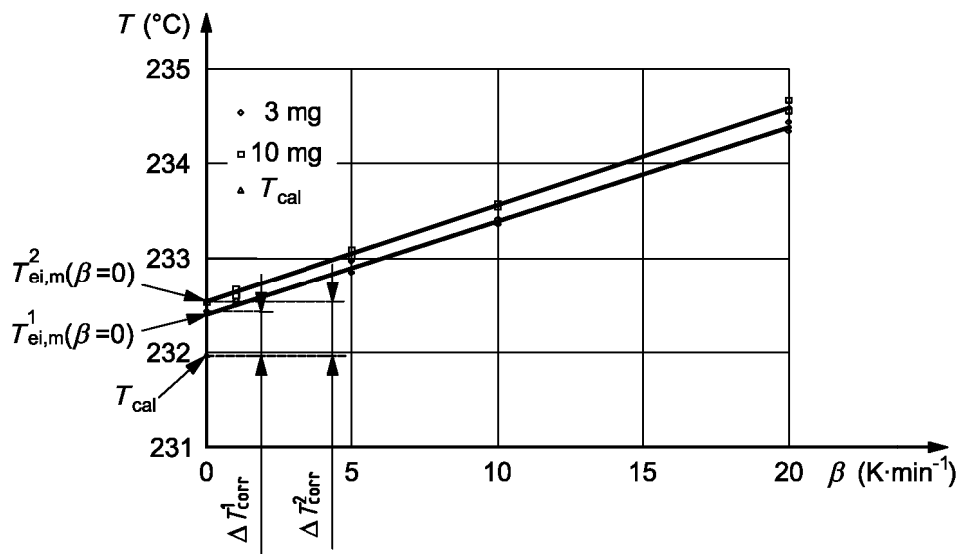
Se representan las condiciones de la corrección de la temperatura determinados por este procedimiento, en función del pico extrapolado de las temperaturas iniciales,  $T_{ei,m}(\beta = 0)$ , para dar la temperatura dependiendo de la calibración de la temperatura (véase la figura A.2):

$$\Delta T_{corr}(T, m) = f[T_{cal} - T_{ei,m}(T_{cal}, m, \beta = 0)] \quad (A.2)$$

NOTA La corrección de la temperatura con respecto a la velocidad de calentamiento y/o la temperatura se hace automáticamente por algunos instrumentos.

Si se requieren intervalos de temperatura amplios, es preferible usar más de tres materiales de calibración.

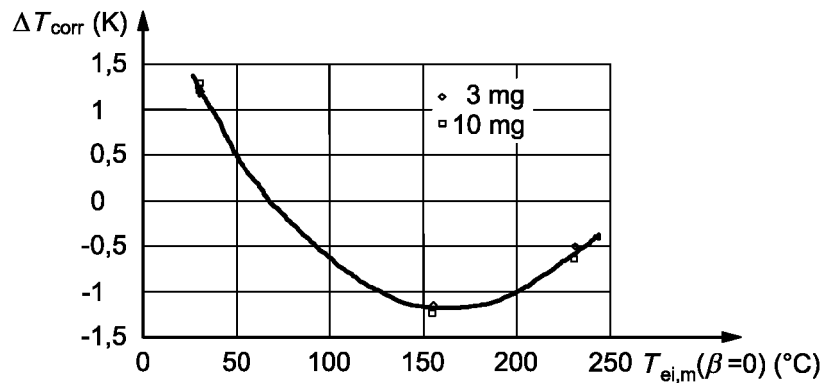
La exactitud de este procedimiento de calibración de la temperatura sería prevista de  $\pm 0,3$  K sobre un rango de temperatura de 25 °C a 330 °C<sup>[12]</sup>.



Leyenda

- $T$  Temperatura
- $\beta$  Rampa de calentamiento
- $T_{cal}$  Temperatura de transición real del material de calibración (estaño)
- $T_{ei,m}^1(\beta=0), T_{ei,m}^2(\beta=0)$  Pico de las temperaturas iniciales extrapolado a la rampa de calor cero para las masas muestra de 3 mg y 10 mg, respectivamente
- $\Delta T_{corr}^1, \Delta T_{corr}^2$  Correcciones de las temperaturas para las masas de las muestras de 3 mg y 10 mg, respectivamente

**Figura A.1 – Determinación de la corrección de la temperatura de las representaciones del pico extrapolado de la temperatura inicial frente a la velocidad de calentamiento empleando estaño como material de calibración**



Leyenda

- $\Delta T_{corr}$  Corrección de la temperatura
- $T_{ei,m}(\beta=0)$  Pico de la temperatura inicial para el material de calibración extrapolado a la velocidad de calentamiento cero

**Figura A.2 – Función de calibración de la temperatura obtenida con galio, indio y estaño**

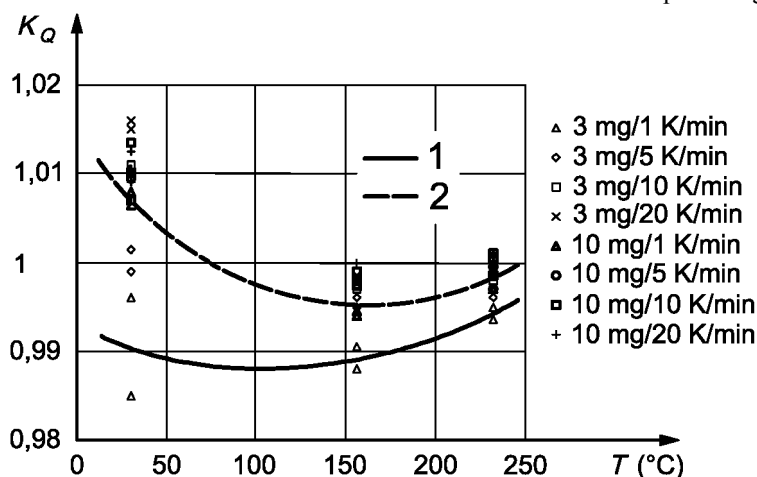
## ANEXO B (Normativo)

## CALIBRACIÓN DEL CALOR EXTENDIDA, ALTA PRECISIÓN

La calibración del calor extendida se debe emplear si se requieren uno o más de lo que se indica a continuación:

- una precisión mayor de  $\pm 2\%$ ;
- la inclusión del efecto de la velocidad de calentamiento en el procedimiento de calibración;
- la inclusión de la influencia de la masa de la muestra en el procedimiento de calibración.

Para cada uno de los picos obtenidos como se especifica en el anexo A, se dibuja una línea de base virtual lineal (véase la figura 1) y se determina el calor de fundición del área entre la curva DSC y la línea de base virtual, empleando la ecuación (8) (véase 8.4.2). La figura B.1 muestra una función de calibración del calor obtenida empleando galio, indio y estaño.



## Leyenda

$K_Q$  Factor de calibración del calor, depende del material de calibración, masa de la muestra y de la velocidad de calentamiento

$T$  Temperatura

1 Curva de calibración para la masa de muestra de 3 mg y velocidad de calentamiento de 1 K/min

2 Curva de calibración para la masa de muestra de 10 mg y velocidad de calentamiento de 1 K/min

**Figura B.1 – función de calibración del calor determinado con galio, indio y estaño**

Los factores de calibración del calor individuales,  $K_Q$ , se obtienen dividiendo el calor específico real,  $\Delta q_{cal}$ , entre el calor específico medido de transición,  $\Delta q_m$ , de los materiales de calibración respectivos:

$$K_Q(T_{cal}, m, \beta) = \Delta q_{cal} / \Delta q_m(T_{cal}, m, \beta) \quad (B.1)$$

donde  $T_{cal}$  es la temperatura de transición real del material de calibración.

Los factores de calibración del calor se representan en función de la temperatura para obtener la función de la calibración del calor (véase la figura B.1):

$$K_Q(T, m, \beta) = f[\Delta q_{cal} / \Delta q_m(T_{cal}, m, \beta)] \quad (B.2)$$

Si las dependencias en la velocidad de calentamiento y/o masa no son significantes, estos tendrán que ser determinados separadamente.

La exactitud de este procedimiento sería prevista mejor del  $\pm 0,5\%$ <sup>[5]</sup>.



## ANEXO C (Informativo)

## MATERIALES DE CALIBRACIÓN RECOMENDADOS

Tabla C.1 – Temperatura de transición, calor de transición y tipo de transición para varios materiales de calibración recomendados<sup>[3][5]</sup>

Material	Temperatura de transición °C	Calor de transición J·g <sup>-1</sup>	Tipo de transición	Observaciones
Ciclopentano	- 155,77	69,60	sólido-sólido	Se mide sólo en crisoles herméticamente cerrados. Se introduce como un líquido y se vuelve a pesar para determinar la masa
Ciclopentano	- 135,09	4,91	sólido-sólido	
Ciclopentano	- 93,43	8,63	sólido-líquido	
Agua	0,00	-	sólido-líquido	No es apropiado para la calibración del calor.
Galio	29,76	79,88	sólido-líquido	Fundido reacciona con el Al. Se permite para el superenfriamiento fuerte.
Indio	156,60	28,62	sólido-líquido	
Estaño	231,93	60,40	sólido-líquido	Fundido reacciona con el Al.
Bismuto	(271,40)	53,84	sólido-líquido	Fundido reacciona con el Al. No es apropiado para la calibración de la temperatura
Plomo	327,46	-	sólido-líquido	No es apropiado para la calibración del calor.
Cinc	419,53	-	sólido-líquido	No es apropiado para la calibración del calor.
Sulfato de litio	578,28	228,1	sólido-sólido	Compuesto anhidro es higroscópico: se pesa en forma de Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O. Comienza la deshidratación a 110 °C con un movimiento enérgico de las partículas en el crisol. Alta presión de vapor de agua (no se usan crisoles cerrados herméticamente). Se vuelve a pesar después de la medición para determinar la masa.
Aluminio	660,32	398,1	sólido-líquido	Fundido reacciona fuertemente con el Pt.

Para otros materiales de calibración apropiados, ir a las recomendaciones del ICTAC<sup>1)</sup>, GEFTA<sup>2)</sup> y NIST<sup>3)</sup>.

Se pueden obtener materiales de calibración certificados de los institutos de metrología nacionales (por ejemplo, LGC, PTB, NIST, LNE, NMIJ), fabricantes de instrumentos u otras fuentes cualificadas.

Los materiales de calibración que tienen, o pueden tener, reacciones con el material del crisol no se deben reutilizar.

1) Internacional Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)  
<http://www.ictac.org>

2) Gesellschaft für Thermische Analyse e.V. (GEFTA)  
<http://www.gefta.org>

3) National Institute of Standards and Technology (NIST)  
<http://www.nist.gov>

Tabla C.2 – Materiales recomendados para la calibración de la velocidad del flujo de calor<sup>[4][5]</sup>

Material	Intervalo de temperatura K	Capacidad calorífica, $c_p(T)$ $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	Incertidumbre <sup>[4]</sup> %	Observaciones
Corindón ( $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (zafiro sintético)	70 a 300	$\sum_{i=0}^7 a_i T^i$	0,4 a 0,1	Sin limitaciones en el material del crisol por debajo de su punto de fusión.
	290 a 2 250	$\sum_{i=0}^7 b_i T^i$	0,1 a 0,2	
Cobre (Cu)	20 a 97,5	$\sum_{i=0}^6 c_i T^i$	0,1	Oxígeno libre, alta calidad conductora. Sin limitaciones en el material del crisol por debajo de su punto de fusión.
	97,5 a 320	$\sum_{i=0}^4 d_i T^i$	0,1	

$T$  es la temperatura, en kelvin;  
 $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$  son los coeficientes de los polinomios mejor ajustados (véase la tabla C.3).

Tabla C.3 – Coeficientes de los polinomios mejor ajustados en la tabla C.2 para la capacidad calorífica de los materiales de calibración de la velocidad del flujo de calor<sup>[4][5]</sup>

$i$	$a$	$b$	$c$	$d$
0	$3,632\ 45 \times 10^{-2}$	$-5,811\ 26 \times 10^{-1}$	$1,437\ 45 \times 10^{-2}$	$-1,635\ 70 \times 10^{-1}$
1	$-1,114\ 72 \times 10^{-3}$	$8,259\ 81 \times 10^{-3}$	$-1,210\ 86 \times 10^{-3}$	$7,077\ 45 \times 10^{-3}$
2	$-5,386\ 83 \times 10^{-6}$	$-1,767\ 67 \times 10^{-5}$	$-1,233\ 05 \times 10^{-5}$	$-3,789\ 32 \times 10^{-5}$
3	$5,961\ 37 \times 10^{-7}$	$2,176\ 63 \times 10^{-8}$	$4,205\ 14 \times 10^{-6}$	$9,607\ 53 \times 10^{-8}$
4	$-4,929\ 23 \times 10^{-9}$	$-1,605\ 41 \times 10^{-11}$	$-8,497\ 38 \times 10^{-8}$	$-9,361\ 51 \times 10^{-11}$
5	$1,830\ 01 \times 10^{-11}$	$7,017\ 32 \times 10^{-15}$	$6,714\ 59 \times 10^{-10}$	
6	$-3,367\ 54 \times 10^{-14}$	$-1,676\ 21 \times 10^{-18}$	$-1,940\ 71 \times 10^{-12}$	
7	$2,502\ 51 \times 10^{-17}$	$1,684\ 86 \times 10^{-22}$		

**Tabla C.4 – Capacidad calorífica específica del corindón en la región de temperatura de 290 K a 550 K  
(calculado empleando datos de las tablas C.2 y C.3)**

Temperature K	Heat capacity, $c_p(T)$ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
290	0,758 3
300	0,779 4
310	0,799 5
320	0,818 6
330	0,836 8
340	0,854 1
350	0,870 6
360	0,886 3
370	0,901 2
380	0,915 4
390	0,929 0
400	0,941 9
410	0,954 1
420	0,965 8
430	0,976 9
440	0,987 5
450	0,997 6
460	1,007 2
470	1,016 4
480	1,025 1
490	1,033 5
500	1,041 4
510	1,049 0
520	1,056 3
530	1,063 2
540	1,069 9
550	1,076 2

## ANEXO D (Informativo)

## INTERACCIÓN DE LOS MATERIALES DE CALIBRACIÓN CON DIFERENTES MATERIALES DEL CRISOL

Los materiales de calibración recomendados en la tabla C.1 pueden formar fases mezcladas con algunos de los materiales del crisol normalmente empleados para DSC. En estos casos, hay riesgo de que en la muestra de calibración fundida se disuelvan algunos de los materiales del crisol, lo que puede ocasionar un cambio imprevisible en el punto de fusión y/o daño en el crisol. La tabla D.1 muestra combinaciones en las que pueden ocurrir interacciones, las cuales, se pueden deducir de los diagramas de la fase correspondiente.

Tabla D.1 – Interacción de los materiales de calibración y del crisol<sup>[3]</sup>

Material del crisol	Material de calibración								
	Ciclopentano	Agua	Galio	Indio	Estaño	Plomo	Cinc	Sulfato de litio	Aluminio
Corindón, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	o	o	+	+	+	+	+	+	+
Nitruro de boro, BN	o	o	+	+	+	+	+	+	+
Grafito, C	o	o	+	+	+	+	+	+	+
Cristal de silicato	+	+	+	+	+	+	?	+	-
Cristal de cuarzo, SiO <sub>2</sub>	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Aluminio, Al	+	•	-	+	-	+	-	+	x
Aluminio, oxidado	+	+	+	+	+	+	+	+	x
Plata, Ag	+	+	-	-	-	-	-	?	-
Oro, Au	+	+	•	•	-	-	-	+	-
Níquel, Ni	+	+	•	•	•	•	•	?	-
Hierro, Fe	+	•	•	+	•	+	-	?	-
Acero inoxidable	+	+	•	+	•	+	-	?	-
Platino, Pt	+	+	•	•	-	-	-	+	-
Molibdeno, Mo	+	+	•	?	•	?	•	?	?
Tántalo, Ta	+	+	?	+	?	?	?	+	-
Wolframio, W	o	o	•	?	?	•	+	?	•

Leyenda

- + se prevé que no sea soluble ni influya en el punto de fusión;
- se disuelve el material del crisol fundido, resultando un gran cambio en el punto de fusión;
- son posibles procesos de disolución parcial con insignificante cambio en el punto de fusión;
- x crisoles fundidos;
- ? interacción desconocida;
- o el cerrado hermético del crisol puede ser difícil.

Se recomienda encarecidamente que no se deberían utilizar las combinaciones que en la tabla D.1 están marcadas con un “-”, porque la disolución del crisol no sólo puede invalidar la calibración sino que también puede dañar el portaprobetas. Las combinaciones marcadas con “+” deberían, preferentemente, emplearse para calibración. Un “•” indica los sistemas en los cuales no se prevé que haya falsificación significativa de la temperatura, aunque, en estos casos, se recomienda una cierta precaución con respecto a las consecuencias de la disolución parcial del material del crisol.

Como se puede ver en la tabla D.1, hay al menos un material de crisol apropiado para cada uno de los materiales de calibración recomendados. Si es necesario, el crisol empleado puede ser revestido con una capa protectora para los fines de calibración. El óxido de aluminio se adapta idealmente para estos fines. En el caso de los crisoles de aluminio, normalmente empleados, se puede producir esta capa de óxido protectora en suficiente espesor calentando a 570 °C en aire.

## ANEXO E (Informativo)

### RECOMENDACIONES GENERALES

Este método de ensayo es apropiado para mediciones comparativas en materiales poliméricos. Sin embargo, los resultados obtenidos pueden estar influenciados por errores sistemáticos, tales como, calibración incorrecta, corrección de línea de base incorrecta, e incorrecta preparación y acondicionamiento de la muestra. Se recomienda encarecidamente analizar los materiales de referencia poliméricos (similar a estos materiales rutinarios analizados), para fines comparativos, en paralelo con los materiales que van a ser ensayados. Esto permite comparar los datos que se obtengan de diferentes laboratorios, de diferentes instrumentos, en diferentes fechas y empleando diferentes procedimientos de acondicionamiento y preparación de muestras, etc.

Excepto para casos especiales en los que la descomposición de los polímeros es el objeto de la investigación, no se recomienda que las mediciones se continúen más allá de la temperatura de descomposición de la muestra de polímero. Esta descomposición puede llevar a la contaminación del conjunto del portaprobetas por los materiales en crisoles abiertos o ventilados o, a la explosión de los crisoles cerrados herméticamente. En el peor de los casos, el conjunto del portaprobetas puede ser destruido. Además de esto, las temperaturas muy altas o intervalos de temperatura de barrido largos podrían causar alteración en la linealidad de los ajustes de calibración dando resultados erróneos.

La interpretación de una curva DSC que indica la ocurrencia de varios efectos térmicos, tales como, transición vítrea escalonada o primeros picos de transición, es bastante directo cuando estos efectos están claramente separados. A menudo, sin embargo, las curvas DSC mostrarán escalones y/o picos que no puedan ser fácilmente separados. Estos tipos de curva son resultado de varias reacciones y/o transiciones las cuales se solapan u ocurren simultáneamente. En estos casos, sólo se pueden determinar las propiedades térmicas, sin emplear sofisticados procedimientos de separación de curvas con el calor total de la reacción y/o transición, la temperatura inicial y la temperatura inicial extrapolada de la primera reacción o transición (considerar que, muy a menudo, estas temperaturas iniciales están mal definidas en el caso de polímeros que tienen un intervalo de fusión extremadamente amplio de hasta 150 K) y la temperatura final extrapolada y la temperatura final de la última reacción o transición, así como varios picos de temperatura. No siempre es posible identificar todas estas reacciones individuales y/o transiciones únicamente por el DSC. En algunos casos, puede ser provechoso para ajustar las velocidades de calentamiento y/o enfriamiento para realizar la separación de estos fenómenos. Sin embargo, se debería tener cuidado con las velocidades de calentamiento y enfriamiento que pueden tener un efecto importante sobre las temperaturas características observadas en la siguiente velocidad de calentamiento o enfriamiento.

Para algunos polímeros, la curva DSC puede tener varios picos durante el primer calentamiento mientras que hay sólo un pico durante el segundo calentamiento. Normalmente, un enfriamiento realizado a la misma velocidad (por ejemplo, 10 K/min o 20 K/min) que el empleado para el calentamiento, precede al segundo barrido de calentamiento. La información obtenida en el primer calentamiento puede ser indicativa de la historia térmica del polímero (tales como procesamiento, acondicionamiento y preparación de la muestra). Por lo tanto, se recomienda realizar tres determinaciones DSC cuando se analizan polímeros: primero calentamiento, después enfriamiento y finalmente segundo calentamiento, preferentemente a la misma velocidad. Empleando este procedimiento en conjunción con un registro de la masa inicial de la muestra en el crisol y las masas de la muestra en el crisol antes y después del segundo barrido de calentamiento puede ayudar a la identificación de los varios picos observados. Para obtener información sobre las propiedades térmicas del material de la muestra si está siendo influenciado por su historial térmico, deberían emplearse los resultados del enfriamiento y del segundo barrido de calentamiento. Respecto a la fase de transición sólido-líquido, esto significa que el enfriamiento indicará nucleación y la temperatura o la cinética de la cristalización, mientras el segundo calentamiento reflejará las propiedades de fundición específicas del material del polímero. Por supuesto, también se pueden estimar las características de la transición vítrea, sin ser perturbadas por el historial térmico.

En el momento de la evolución del gas (debido a la descomposición, evaporación de la solución, etc.) durante el calentamiento de una muestra, la presión generada en el interior de un crisol cerrado herméticamente puede deformarlo. Esto da lugar a distorsiones de la transferencia de calor entre la muestra y el sistema de medición. Para eliminar tales distorsiones, se puede utilizar una tapa agujereada (perforada) o un crisol especial de presión limitada.

Para investigar reacciones químicas inducidas por exposición a la luz visible o UV, son apropiados instrumentos foto-DSC especiales.

**BIBLIOGRAFÍA**

- [1] *For better thermal analysis and calorimetry*, Edition III, J.O. Hill, Ed., ICTA (1991)
- [2] PRESTON-THOMAS, H., The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), *Metrologia*, **27** (1990), p. 3
- [3] CAMMENGA, H.K., *et al.*, Temperature, heat and heat flow rate calibration of differential scanning calorimeters, *Thermochim. Acta*, **219** (1993), p. 333
- [4] SARGE, S.M., *et al.*, *Thermochim. Acta*, **247** (1994), p. 129
- [5] SARGE, S.M., *et al.*, *J. Therm. Anal.*, **49** (1997), p. 1125
- [6] WUNDERLICH, B., *Thermal analysis*, Academic Press, London (1990)
- [7] *Calorimetry and thermal analysis of polymers*, V.F.B. Mathot, Ed., Hanser/Gardner, Cincinnati, Ohio (1994)
- [8] HÖHNE, G.W.H., *et al.*, *Differential scanning calorimetry: An introduction for practitioners*, Springer, Berlin (1996)
- [9] *Thermal characterization of polymeric materials*, E.A. Turi, Ed., Academic Press, New York (1997)
- [10] CALLANAN, J.E., *et al.*, NBS Spec. Publ. 260-99 (1985)
- [11] SCHUBNELL, M., *T. Therm. Anal. Cal.*, **61** (2000), p. 91
- [12] HÖHNE, G.W.H., *et al.*, *Thermochim. Acta*, **160** (1990), p. 25

---

---

**AENOR** Asociación Española de  
Normalización y Certificación

Génova, 6  
28004 MADRID-España

[info@aenor.es](mailto:info@aenor.es)  
[www.aenor.es](http://www.aenor.es)

Tel.: 902 102 201  
Fax: 913 104 032

Diciembre 1997

### TÍTULO

Plásticos

Termogravimetría (TG) de polímeros

Principios generales

(ISO 11358:1997)

*Plastics. Thermogravimetry (TG) of polymers. General principles (ISO 11358:1997).*

*Plastiques. Thermogravimétrie (TG) des polymères. Principes généraux (ISO 11358:1997).*

### CORRESPONDENCIA

Esta norma es la versión oficial, en español, de la Norma Europea EN ISO 11358 de abril 1997, que a su vez adopta íntegramente la Norma Internacional ISO 11358:1997.

### OBSERVACIONES

### ANTECEDENTES

Esta norma ha sido elaborada por el comité técnico AEN/CTN 53 *Plásticos y Caucho* cuya Secretaría desempeña ANAIP-COFACO.

Editada e impresa por AENOR  
Depósito legal: M 44284:1997

©AENOR 1997  
Reproducción prohibida

LAS OBSERVACIONES A ESTE DOCUMENTO HAN DE DIRIGIRSE A:

**AENOR**

Asociación Española de  
Normalización y Certificación

C Génova, 6  
28004 MADRID-España

Teléfono (91) 432 60 00  
Fax (91) 310 40 32

15 Páginas

**Grupo 12**





ICS 83.080.01

**Descriptor:** Plástico, polímero, ensayo, método térmico, generalidades.

Versión en español

**Plásticos**  
**Termogravimetría (TG) de polímeros**  
**Principios generales**  
**(ISO 11358:1997)**

**Plastics. Thermogravimetry (TG) of  
polymers. General principles.**  
(ISO 11358:1997)

**Plastiques. Thermogravimétrie (TG) des  
polymères. Principes généraux.**  
(ISO 11358:1997)

**Kunststoffe. Thermogravimetrie  
(TG) von Polymeren. Allgemeine  
Grundlagen.**  
(ISO 11358:1997)

Esta Norma Europea ha sido aprobada por CEN el 1997-03-28. Los miembros de CEN están sometidos al Reglamento Interior de CEN/CENELEC que define las condiciones dentro de las cuales debe adoptarse, sin modificación, la Norma Europea como norma nacional.

Las correspondientes listas actualizadas y las referencias bibliográficas relativas a estas normas nacionales, pueden obtenerse en la Secretaría Central de CEN, o a través de sus miembros.

Esta Norma Europea existe en tres versiones oficiales (alemán, francés e inglés). Una versión en otra lengua realizada bajo la responsabilidad de un miembro de CEN en su idioma nacional, y notificada a la Secretaría Central, tiene el mismo rango que aquéllas.

Los miembros de CEN son los organismos nacionales de normalización de los países siguientes: Alemania, Austria, Bélgica, Dinamarca, España, Finlandia, Francia, Grecia, Irlanda, Islandia, Italia, Luxemburgo, Noruega, Países Bajos, Portugal, Reino Unido, República Checa, Suecia y Suiza.

**CEN**  
**COMITÉ EUROPEO DE NORMALIZACIÓN**  
European Committee for Standardization  
Comité Européen de Normalisation  
Europäisches Komitee für Normung  
**SECRETARÍA CENTRAL: Rue de Stassart, 36 B-1050 Bruxelles**

©1997 Derechos de reproducción reservados a los Miembros de CEN.

### ANTECEDENTES

El texto de la Norma Internacional ISO 11358:1997 ha sido elaborado por el Comité Técnico ISO/TC 61 *Plásticos*, en colaboración con el Comité Técnico CEN/TC 249 *Plásticos*, cuya Secretaría desempeña IBN.

Esta norma europea deberá recibir el carácter de norma nacional, bien por publicación de un texto idéntico, bien por ratificación lo más tarde en octubre de 1997 y las normas nacionales en contradicción deberán ser retiradas lo más tarde en octubre de 1997.

De acuerdo con las Reglas Internas de CEN/CENELEC, los siguientes países están obligados a adoptar esta norma europea: Alemania, Austria, Bélgica, Dinamarca, España, Finlandia, Francia, Grecia, Irlanda, Islandia, Italia, Luxemburgo, Noruega, Países Bajos, Portugal, Reino Unido, República Checa, Suecia y Suiza.

### DECLARACIÓN

El texto de la Norma Internacional ISO 11358:1997 ha sido aprobado por CEN como norma europea sin ninguna modificación.

## 1 OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

**1.1** Esta Norma Internacional especifica las condiciones generales para el análisis de polímeros usando técnicas termogravimétricas.

**1.2** Es aplicable a líquidos o sólidos. Los materiales sólidos pueden estar en forma de granza, gránulos o polvos. Por este método se pueden analizar también piezas acabadas, reducidas hasta un tamaño de probeta apropiado.

**1.3** La termogravimetría se puede utilizar para determinar la(s) temperatura(s) y velocidad(es) de descomposición de polímeros, y para medir, al mismo tiempo, las cantidades de materia volátil, aditivos y/o cargas que contengan.

**1.4** Las mediciones termogravimétricas se pueden realizar de una manera dinámica (cambio de masa respecto a la temperatura o al tiempo en condiciones programadas), o de una manera isotérmica (cambio de masa respecto al tiempo a temperatura constante).

## 2 NORMAS PARA CONSULTA

La(s) norma(s) que a continuación se relaciona(n) contiene(n) disposiciones válidas para esta norma internacional. En el momento de la publicación la(s) edición(es) indicada(s) estaba(n) en vigor. Toda norma está sujeta a revisión por lo que las partes que basen sus acuerdos en esta norma internacional deben estudiar la posibilidad de aplicar la edición más reciente de la(s) norma(s) indicada(s) a continuación. Los miembros de CEI y de ISO poseen el registro de las Normas Internacionales en vigor en cada momento.

ISO 291:—<sup>1)</sup> – *Plásticos. Atmósferas normalizadas para acondicionamiento y ensayos.*

## 3 DEFINICIONES

Para los fines de esta norma internacional, se aplican las definiciones siguientes:

**3.1 termogravimetría (TG):** Técnica en la que la masa de una probeta se mide en función de la temperatura o del tiempo, al tiempo que la probeta se somete a un programa de temperatura controlada.

**3.2 determinación de la variación de masa dinámica:** Técnica para obtener el registro de la variación de la masa de una probeta con la temperatura,  $T$ , la cual está cambiando a una velocidad programada.

**3.3 determinación de la variación de masa isotérmica:** Técnica para obtener el registro de la variación de la masa de una probeta con el tiempo,  $t$ , a la temperatura  $T$  constante.

**3.4 curva de TG:** Curva termogravimétrica obtenida representando gráficamente la masa de la probeta en el eje de ordenadas (eje  $y$ ), y la temperatura  $T$ , o el tiempo  $t$ , en el eje de abscisas (eje  $x$ ).

**3.5 calorimetría diferencial de barrido (DSC):** Técnica en la que la diferencia entre los flujos térmicos (potencia) a los que se encuentran sometidas una probeta de ensayo y una probeta de referencia se mide en función de la temperatura y/o del tiempo, mientras la probeta de ensayo y la probeta de referencia están sometidas a un programa de temperatura controlada.

---

1) Pendiente de publicación. (Revisión de ISO 291:1977).

**3.6 análisis térmico diferencial (DTA):** Técnica en la que la diferencia de temperatura entre una probeta de ensayo y una probeta de referencia se mide en función de la temperatura y/o del tiempo, mientras la probeta de ensayo y la probeta de referencia están sometidas a un programa de temperatura controlada.

**3.7 temperatura de Curie:** Temperatura a la que un material ferromagnético pasa desde el estado ferromagnético al estado paramagnético, o viceversa.

**3.8 muestra:** Pequeña parte o porción de un material a granel o de un lote de productos, destinadas a representar al total.

**3.9 probeta:** Producto completo o pieza única tomada de una muestra y utilizada para realizar un ensayo. En el caso de materiales a granel, tales como granzas, polvos o gránulos: porción tomada de una muestra y utilizada para realizar un ensayo.

## 4 PRINCIPIO DEL MÉTODO

**4.1** Se calienta una probeta a velocidad constante, con ayuda de un programa de temperatura controlada, y se mide la variación de masa en función de la temperatura. Alternativamente, la probeta se mantiene a una temperatura constante dada, y la variación de masa se mide en función del tiempo, a lo largo de un período de tiempo dado.

En general, las reacciones que provoca la variación de la masa de una probeta son la descomposición o las reacciones de oxidación o la volatilización de un componente. La variación de masa se registra en forma de una curva de TG.

**4.2** La variación de masa de un material en función de la temperatura, y la amplitud de esta variación, indican la estabilidad térmica del material. Por tanto, los datos de TG se pueden utilizar para evaluar la estabilidad térmica relativa de polímeros de la misma familia genérica, y las interacciones polímero-polímero o polímero-aditivo, usando mediciones realizadas en las mismas condiciones de ensayo.

**4.3** Los datos de TG se pueden usar para el control de procesos, el desarrollo de procesos y la evaluación de materiales. La estabilidad térmica a largo plazo es una función compleja de las condiciones de servicio y ambientales. Los datos de TG no describirán por sí solos la estabilidad térmica a largo plazo de un polímero.

## 5 APARATOS

Existen diversos instrumentos comerciales apropiados para mediciones termogravimétricas. Los componentes de aparatos básicos son los siguientes:

### 5.1 Termobalanza

Del tipo de balancín o compensación a cero. Si la masa de la probeta es inferior a 50 mg, la termobalanza debe ser capaz de medir la masa con una exactitud de  $\pm 0,020$  mg. La termobalanza debe estar construida de manera que el gas fluya alrededor de la probeta y permita la transferencia de calor hacia ella a velocidad constante.

### 5.2 Horno

Con un armazón de baja masa térmica, de manera que sea posible calentar o enfriar rápida o lentamente (generalmente, por lo menos  $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) en un intervalo de temperatura comprendido entre la temperatura ambiente y, aproximadamente,  $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 5.3 Detector de temperatura

Capaz de medir la temperatura de la probeta. Se debe colocar tan próximo a la misma como sea posible.

### 5.4 Programador de la temperatura

Capaz de proporcionar una velocidad lineal de barrido en un intervalo de temperatura predeterminado.

### 5.5 Dispositivo de registro

Capaz de registrar la masa de la probeta y la temperatura y/o el tiempo, de manera que se ilustre la relación entre la pérdida de masa y la temperatura o el tiempo. Un registrador de X-Y es apropiado para este propósito.

### 5.6 Portaprobetas

Con forma y dimensiones suficientes para una masa de, por lo menos, 5 mg, y fabricado con un material capaz de resistir la temperatura máxima a utilizar.

### 5.7 Gas de purga

Aire u oxígeno seco (condiciones de oxidación), o un gas inerte apropiado con un contenido en oxígeno del 0,001% (V/V) o menor (condiciones no oxidantes). En cualquier caso, el contenido en agua del gas de purga debe ser inferior al 0,001% (m/m).

### 5.8 Caudalímetro

Capaz de medir el caudal del gas entre 50 ml/min y 150 ml/min.

### 5.9 Balanza

Capaz de medir la masa inicial de la probeta con una exactitud de 0,01 mg.

## 6 PREPARACIÓN DE LA PROBETA

Las probetas pueden ser líquidas o sólidas. Estas últimas pueden estar en forma de polvos, granzas, gránulos o piezas cortadas. Para productos acabados, la probeta debe estar en la forma en la que se encuentre normalmente en uso.

### 6.1 Probetas a partir de productos acabados

Se cortan las probetas hasta un tamaño apropiado para el portaprobetas. Para estos fines, son apropiados, microtomos o cuchillas de afeitar.

NOTA – El tamaño y la forma de las probetas dependerán, generalmente, del portaprobetas. El área superficial afectará a los resultados globales. Por ejemplo, si se compara una probeta de gran área superficial con una probeta de área superficial más pequeña, teniendo ambas igual masa, la probeta de área superficial más pequeña, normalmente, varía a una velocidad menor.

### 6.2 Acondicionamiento de la probeta

A no ser que se especifique de otra manera, las probetas se deben acondicionar, antes de la medición, a  $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  y al  $(50 \pm 5)\%$  de humedad relativa, de acuerdo con la Norma ISO 291, o por cualquier otro método especificado por acuerdo entre las partes interesadas.

### 6.3 Masa de la probeta

La masa de la probeta debe ser mayor de 10 mg, a no ser que sólo se disponga de cantidades de material más pequeñas.

## 7 CALIBRACIÓN

### 7.1 Calibración de la masa

Sin pasar gas por la termobalanza (para evitar cualquier perturbación por efecto de impulsión y/o de convección), se calibra la termobalanza como sigue, utilizando pesos calibrados en el intervalo de 10 mg a 100 mg:

Se ajusta la termobalanza a cero. Se coloca el peso de calibración sobre la termobalanza y se mide la variación de masa correspondiente. Si es necesario, se regula la termobalanza de manera que la masa medida sea igual a la masa del peso de calibración.

### 7.2 Calibración de la temperatura

Se sitúa el detector de temperatura, usualmente un termopar, para proporcionar la lectura más exacta de la temperatura de la probeta. Esta posición puede variar para cada instrumento.

Se efectúa la calibración de la temperatura usando la misma atmósfera, caudal de gas y velocidad de calentamiento que se usarán en la determinación real (véase capítulo 8).

Si la termobalanza se utiliza sola, se usa el procedimiento siguiente:

- a) Se eligen dos o más materiales patrón de referencia, de entre la serie de cinco materiales patrón GM761 que figuran en la tabla A.1, eligiendo materiales de referencia con una temperatura de Curie próxima al intervalo de temperatura a examinar. En lo posible, se eligen materiales de referencia de manera tal que el intervalo de temperatura a examinar se sitúe entre las temperaturas de Curie de dos de ellos.
- b) Se inicia el calentamiento a la misma velocidad de calentamiento que se utilizará en la determinación real, y se efectúa una calibración basada en la temperatura inicial  $T_A$ , en la temperatura en el punto medio  $T_C$  y en la temperatura final  $T_B$ , para la transición a la temperatura de Curie.

NOTA – La International Confederation for Thermal Analysis (ICTA) y el National Institute of Standards and Technology (NIST) especifican que GM761 es un intervalo de temperaturas normales de Curie (transición magnética) (véase anexo A).

Para la calibración, se puede usar también níquel con una pureza del 99,99%, o mayor.

Si la termobalanza está combinada con un detector de DSC o de DTA, se recomienda calibrar la temperatura de la termobalanza utilizando materiales patrón de referencia (NIST o ICTA) desarrollados para la calibración de DSC o DTA. Véase en el anexo A una lista de algunos de los materiales patrón de calibración.

#### NOTAS

- 1 El punto de fusión de un material patrón de referencia está definido por la intersección de la línea de base extrapolada, con la tangente a la pendiente de la curva endotérmica en el punto de inflexión (es decir, la temperatura inicial).
- 2 La calibración es la etapa más crítica para obtener datos fiables en análisis termogravimétrico; la relación existente entre el detector de temperatura, la geometría de la probeta y el tipo de atmósfera, que incluye el caudal del gas, influirá en la calibración del sistema de medición.
- 3 La velocidad en la pérdida de masa depende de la velocidad de oxidación de la probeta y, por tanto, depende, en parte, de la atmósfera y del caudal del gas al cual está expuesta. Por tanto, es importante usar la misma atmósfera y el mismo caudal de gas en la calibración que en la determinación real.

## 8 PROCEDIMIENTO OPERATORIO

El procedimiento se debe adaptar al instrumento que se use y a las condiciones de ensayo. Se pueden usar dos métodos: barrido en temperatura (véase 8.1) y método isotérmico (véase 8.2).

NOTA – Cuando el caudal de gas está funcionando, en la termobalanza se produce un cambio por impulsión y por convección. Incluso aunque no se produzca ninguna variación real de masa, se observa una variación aparente de masa y se reduce la exactitud de la medición de masa. Se recomienda efectuar un ensayo preliminar sin la probeta, a la misma velocidad de calentamiento y con el mismo caudal de gas que en el ensayo real, con el fin de observar la variación aparente de masa. La precisión en la medición de la masa no puede ser mejor que la obtenida en el ensayo preliminar.

### 8.1 Método por barrido en temperatura

8.1.1 Se pesa la probeta.

8.1.2 Se ajusta el punto cero de la termobalanza.

8.1.3 Se coloca en la termobalanza el portaprobetas que contiene la probeta. Se elige el caudal de gas, se comienza el paso de gas y se registra la masa inicial, a no ser que se aplique el párrafo siguiente:

En el caso de investigaciones en atmósfera rigurosamente inerte, se desgasifica la termobalanza mediante una bomba de vacío, y se llena luego con el gas inerte, o bien se hace pasar una corriente de gas inerte con un caudal elevado, durante un largo período de tiempo, antes de registrar la masa.

8.1.4 Se establece el programa de temperaturas a seguir, que debe ser el especificado por la norma correspondiente, si procede.

El programa debe incluir las temperaturas inicial y final, los niveles isotérmicos a estas temperaturas, y las velocidades de calentamiento entre las temperaturas programadas.

8.1.5 Se inicia el programa de temperatura y se registra la curva termogravimétrica.

NOTA – Durante la determinación es posible cambiar de gas. En este caso, será necesario usar el mismo caudal. Además, se recomienda usar gases de densidades similares, con el fin de obtener efecto de impulsión similar. Si no se pueden usar gases de densidad similar, puede ser necesario realizar una corrección de impulsión.

### 8.2 Método isotérmico

Se realizan las operaciones especificadas en 8.1.1, 8.1.2 y 8.1.3. A continuación, se pone en marcha el instrumento, y se regula a su máxima velocidad de calentamiento (por ejemplo, 100 °C/min o mayor), con el fin de alcanzar la temperatura especificada tan rápidamente como sea posible.

NOTA – Durante la determinación, es posible un cambio de gas. En este caso, será necesario usar el mismo caudal. Además, se recomienda usar gases con densidades similares, con el fin de obtener un efecto de impulsión similar. Si no se pueden usar gases de densidad similar, puede ser necesario realizar una corrección de impulsión.

## 9 EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

### 9.1 Representación gráfica

Se presentan los datos obtenidos en la termogravimetría en forma de una curva de variación de masa, o variación de masa en porcentaje, respecto al tiempo o la temperatura. Se determinan las temperaturas y las masas específicas a partir de la curva de TG, usando los procedimientos siguientes:



## 9.2 Determinación del incremento de masa

A partir de la curva (en la fig. 1 se muestra una curva típica), se determina la masa máxima  $m_{\text{máx}}$ .

Se calcula la ganancia de masa  $M_G$ , expresada en porcentaje, usando la ecuación:

$$M_G = \frac{m_{\text{máx}} - m_s}{m_s} \times 100$$

donde

$m_{\text{máx}}$  es la masa máxima, en miligramos;

$m_s$  es la masa, en miligramos, antes del calentamiento.

## 9.3 Determinación de la pérdida de masa en el caso de una disminución de masa en una sola etapa (véase fig 2)

A partir de la curva de TG, se determinan los puntos A, B y C, donde:

- A es el punto inicial – punto de intersección de la línea de masa inicial y la tangente a la curva de TG, en el punto de máxima pendiente;
- B es el punto final – punto de intersección de la línea de masa final y la tangente a la curva de TG, en el punto de máxima pendiente;
- C es el punto medio – punto de intersección de la curva de TG y la línea trazada paralelamente al eje x, en el punto medio entre A y B.

Se determinan las masas  $m_s$  y  $m_f$  y las temperaturas  $T_A$ ,  $T_B$  y  $T_C$ , que corresponden a los puntos A, B y C.

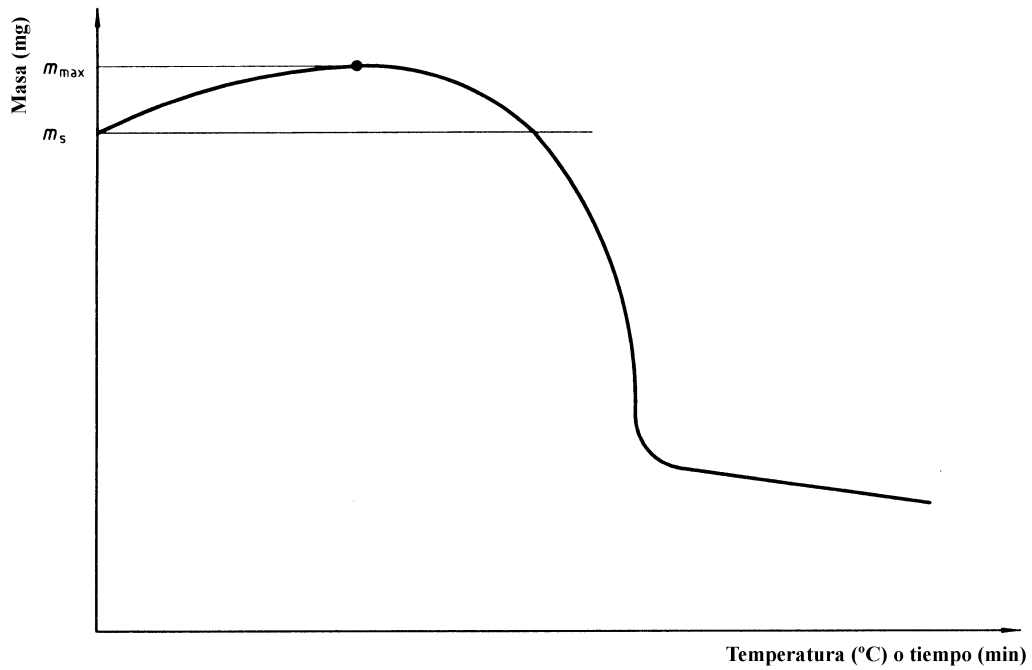


Fig. 1 – Ejemplo de una curva de TG que muestra un incremento de masa

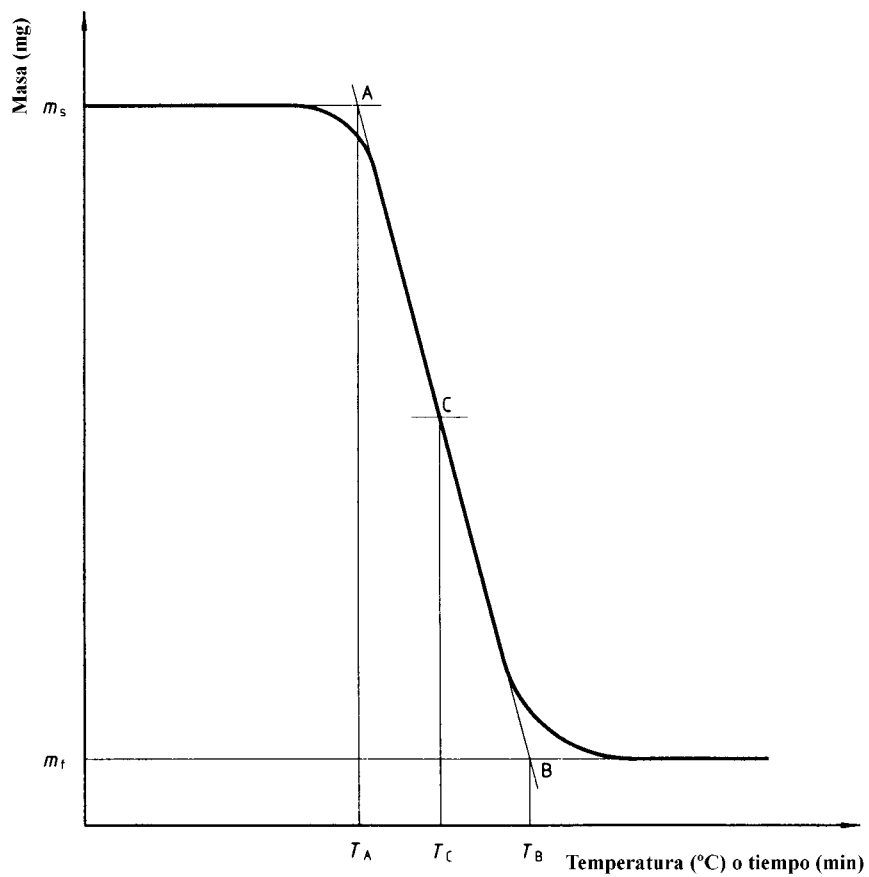


Fig. 2 – Ejemplo de una curva de TG que muestra una disminución de masa en una sola etapa

Se calcula la pérdida de masa  $M_L$ , expresada en porcentaje, usando la ecuación:

$$M_L = \frac{m_s - m_f}{m_s} \times 100$$

donde

$m_f$  es la masa, en miligramos, a la temperatura final;

$m_s$  es la masa, en miligramos, antes del calentamiento.

#### 9.4 Determinación de la pérdida de masa en el caso de disminución de masa en varias etapas

Se determinan los puntos  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $C_1$ ,  $A_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$ , etc., (si hay más de dos etapas) según se describe en 9.3.

Se determinan las masas  $m_s$ ,  $m_i$  y  $m_f$  y las temperaturas  $T_{A1}$ ,  $T_{B1}$ ,  $T_{C1}$ ,  $T_{A2}$ ,  $T_{B2}$ ,  $T_{C2}$ , etc., que corresponden a estos puntos.

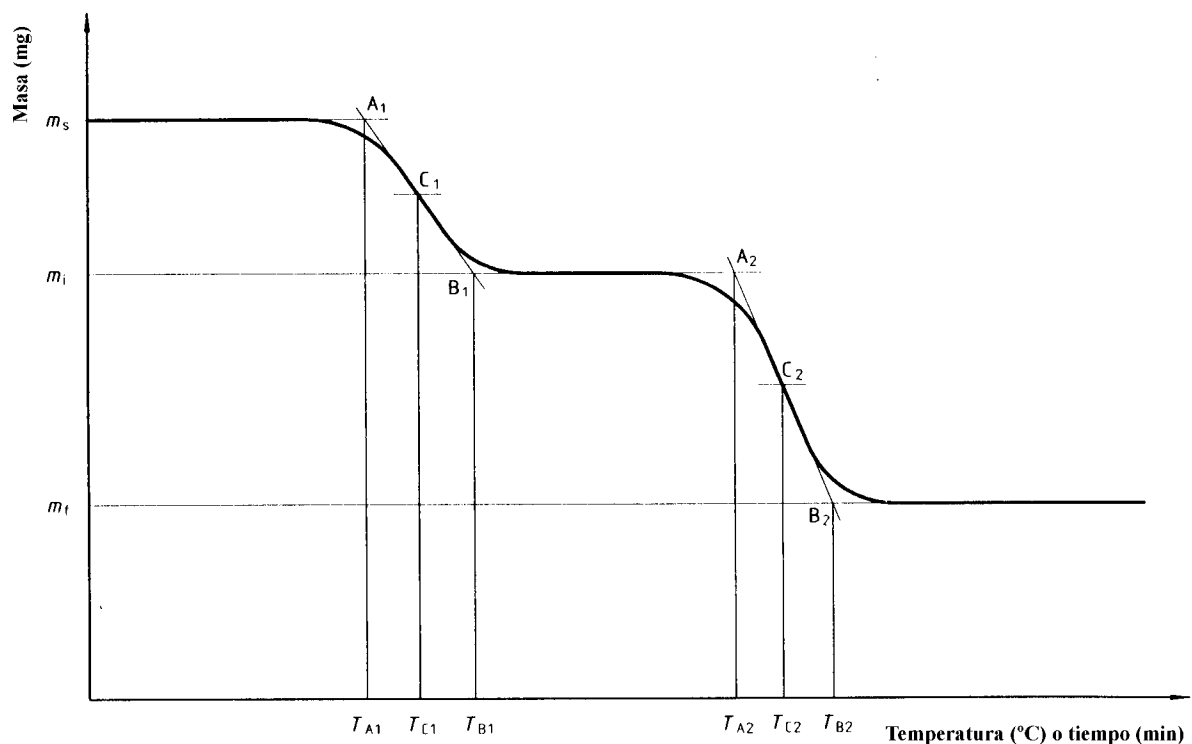
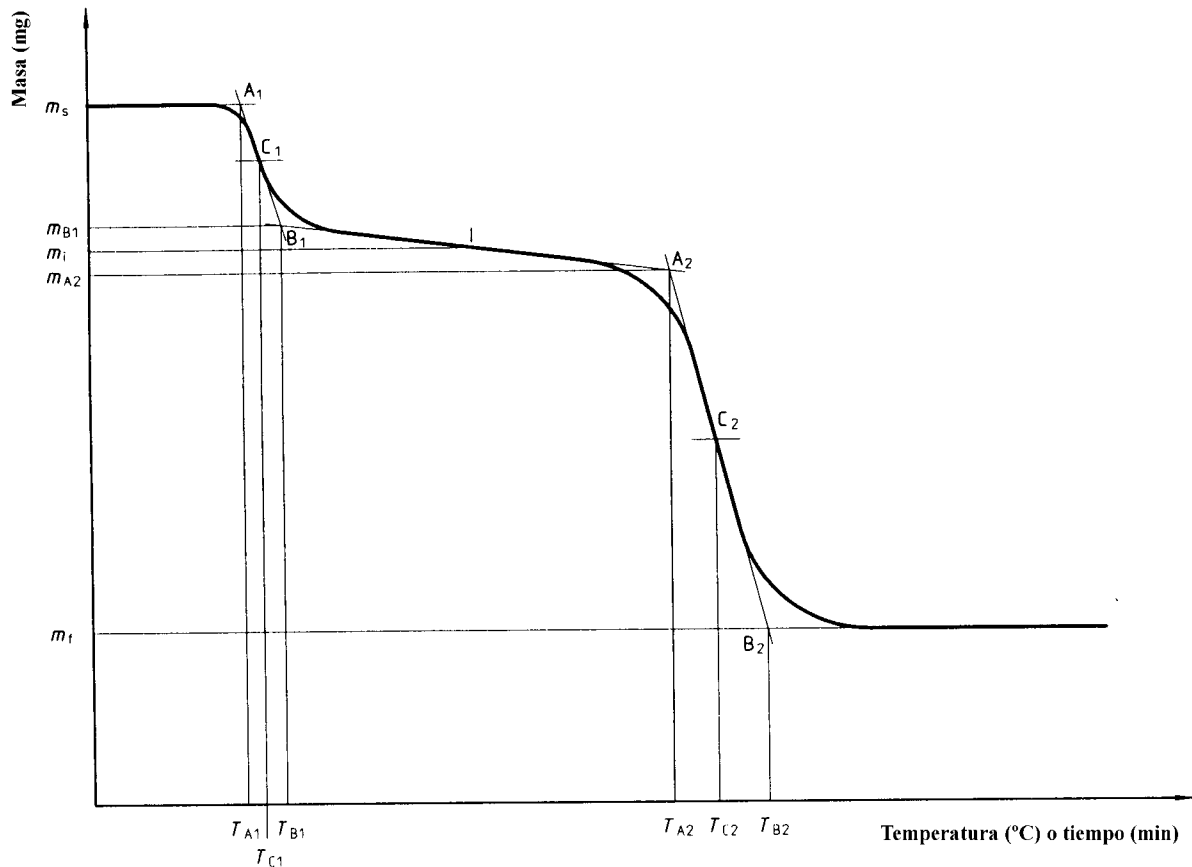


Fig. 3 – Ejemplo de una curva de TG que muestra la disminución de masa en varias etapas

Si la curva de TG no indica masa constante en la parte de la curva comprendida entre la primera y la segunda etapas (véase fig. 4), el punto de intersección de la tangente a esta parte de la curva, en el punto de pendiente mínima, y la tangente a la parte de la primera etapa de la curva, en el punto de pendiente máxima, se debe tomar como punto final  $B_1$ , y el punto de intersección de esta tangente de pendiente mínima y la tangente a la parte de la segunda etapa de la curva, en el punto de pendiente máxima, se debe tomar como punto inicial  $A_2$ . La masa  $m_i$  se debe tomar como punto medio entre  $m_{B1}$  y  $m_{A2}$ .



**Fig. 4 – Ejemplo de una curva de TG que muestra la disminución de masa en varias etapas, en la que no se alcanza masa constante entre reacciones**

Se calcula la primera pérdida de masa  $M_{L1}$ , expresada en porcentaje, usando la ecuación:

$$M_{L1} = \frac{m_s - m_i}{m_s} \times 100$$

donde

$m_i$  es la masa, en miligramos, a la primera temperatura final;

$m_s$  es la masa, en miligramos, antes del calentamiento.

Se calcula la segunda pérdida de masa  $M_{L2}$ , expresada en porcentaje, usando la ecuación:

$$M_{L2} = \frac{m_i - m_f}{m_s} \times 100$$

donde

$m_i$  es la masa, en miligramos, a la segunda temperatura inicial;

$m_f$  es la masa, en miligramos, a la segunda temperatura final;

$m_s$  es la masa, en miligramos, antes del calentamiento.

Se calcula cualquier pérdida de masa posterior de la misma manera.

### 9.5 Determinación del residuo

Se calcula la masa  $R$  del residuo, expresada en porcentaje, usando la ecuación:

$$R = \frac{m_f}{m_s} \times 100$$

donde

$m_f$  es la masa, en miligramos, a la última temperatura final;

$m_s$  es la masa, en miligramos, antes del calentamiento.

## 10 INFORME DEL ENSAYO

El informe del ensayo debe incluir la siguiente información:

- a) referencia a esta norma internacional;
- b) todos los detalles necesarios para la completa identificación del material ensayado;
- c) forma y dimensiones (si procede) de la probeta;
- d) la masa de la probeta;
- e) detalles del acondicionamiento de la probeta antes del ensayo;
- f) tipo de termobalanza usada;
- g) tamaño y material con que se ha fabricado el portaprobetas;
- h) tipo de detector de temperatura usado y su posición (dentro o fuera del portaprobetas);
- i) atmósfera y caudal del gas usado;
- j) la velocidad de aumento de la temperatura (calentamiento programado) o temperatura isotérmica usada;
- k) material patrón de referencia usado para la calibración de la temperatura;
- l) la ganancia de masa y/o la(s) pérdida(s) de masa calculadas en 9.2, 9.3 y 9.4;
- m) el residuo calculado en 9.5;
- n) las temperaturas de variaciones de masa determinadas en 9.3 y 9.4;
- o) cualquier observación en relación con el equipo, las condiciones del ensayo o comportamiento de la probeta;
- p) la fecha del ensayo.

ANEXO A (Informativo)

MATERIALES PATRÓN DE REFERENCIA CON FINES DE CALIBRACIÓN

**Tabla A.1**  
Materiales de referencia NIST GM761 de transición magnética, usados con los instrumentos de análisis termogravimétrico simples o combinados

Valores en grados centígrados

Material de referencia	$T_A$	$T_C$	$T_B$
Permanorm 3	253	259	267
Níquel	351	353	355
Mumetal	378	382	386
Permanorm 5	451	455	458
Trafoperm	749	750	751

NOTA – NIST es el National Institute of Standards and Technology de Estados Unidos.

**Tabla A.2**  
Temperaturas de transición o de fusión y entalpías de fusión de diversos materiales de referencia usados con los aparatos combinados con DSC y ATD

Material de referencia	Punto de transición o de fusión (temp. de equilibrio) °C	Entalpía de fusión J·g <sup>-1</sup>	Número de referencia NIST
Ciclohexano (transición)	-83 <sup>1)</sup>		NIST GM757
Mercurio (fusión)	-38,9	11,47	NIST SRM2225
1,2-Dicloroetano (fusión)	-32 <sup>1)</sup>		NIST GM757
Ciclohexano (fusión)	7 <sup>1)</sup>		NIST GM757
Feniléter (fusión)	30 <sup>1)</sup>		NIST GM757
o-Terfenilo (fusión)	58 <sup>1)</sup>		NIST GM757
Bifenilo (fusión)	69,2	120,2	NIST SRM2222
Nitrato potásico (transición)	127,7		NIST GM758
Indio (fusión)	157	28,42	NIST GM758
Perclorato potásico (transición)	299,5		NIST GM758, GM759
Estaño (fusión)	231,9	60,22	NIST SRM2220, GM758
Plomo (fusión)	327,5	23,16	
Zinc (fusión)	419,6	107,38	NIST SRM2221a
Sulfato de plata (transición)	430		NIST GM758, GM759
Cuarzo (transición)	573		NIST GM759, GM760
Sulfato potásico (transición)	583		NIST GM759, GM760
Cromato potásico (transición)	665		NIST GM759, GM760
Carbonato bórico (transición)	810		NIST GM760
Carbonato de estroncio (transición)	925		NIST GM760

1) Temperatura del pico.

NOTA – NIST es el National Institute of Standards and Technology de Estados Unidos.

---

---

**AENOR** Asociación Española de  
Normalización y Certificación

Dirección C Génova, 6  
28004 MADRID-España

Teléfono (91) 432 60 00

Fax (91) 310 40 32

AENOR AUTORIZA EL USO DE ESTE DOCUMENTO A UNIVERSIDAD DA CORUÑA  
Licencia para un usuario - Copia y uso en red prohibidos

ICS 83.080

Octubre 1996

### TÍTULO

Plásticos

**Determinación de las propiedades en tracción**

**Parte 1: Principios Generales**

(ISO 527-1:1993 y Corrigendum 1:1994)

*Plastics. Determination of tensile properties. Part 1: General principles. (ISO 527-1:1993 including Corr 1:1994).*

*Plastiques. Détermination des propriétés en traction. Partie 1: Principes généraux. (ISO 527-1:1993 inclut Corr 1:1994).*

### CORRESPONDENCIA

Esta norma UNE es la versión oficial, en español, de la Norma Europea EN ISO 527-1 de fecha febrero de 1996, que a su vez adopta íntegramente la Norma Internacional ISO 527-1:1993 y su Corrigendum 1:1994.

### OBSERVACIONES

Esta norma anula y sustituye a la Norma UNE 53-023/1 de fecha octubre de 1994.

### ANTECEDENTES

Esta Norma Española ha sido elaborada por el comité técnico AEN/CTN 53 *Plásticos y Caucho* cuya Secretaría desempeña ANAIP-COFACO.

Editada e impresa por AENOR  
Depósito legal: M 34506:1996

©AENOR 1996  
Reproducción prohibida

LAS OBSERVACIONES A ESTE DOCUMENTO HAN DE DIRIGIRSE A:

**AENOR**

Asociación Española de  
Normalización y Certificación

Fernández de la Hoz, 52  
28010 MADRID-España

Teléfono (91) 432 60 00  
Telefax (91) 310 36 95

17 Páginas

**Grupo 13**





ICS 83.080

**Descriptor:** Véase documento ISO.

Versión en español

**Plásticos**  
**Determinación de las propiedades en tracción**  
**Parte 1: Principios Generales**  
(ISO 527-1:1993 incluye Corr 1:1994)

Plastics. Determination of tensile properties. Part 1: General principles. (ISO 527-1:1993 including Corr 1:1994).

Plastiques. Détermination des propriétés en traction. Partie 1: Principes généraux. (ISO 527-1:1993 inclut Corr 1:1994).

Kunststoffe. Bestimmung der Zugeigenschaften. Teil 1: Allgemeine Grundsätze. (ISO 527-1:1993 einschließlich Corr 1:1994).

Esta Norma Europea ha sido aprobada por CEN el 1994-12-14. Los miembros de CEN están sometidos al Reglamento Interior de CEN/CENELEC que define las condiciones dentro de las cuales debe adoptarse, sin modificación, la Norma Europea como norma nacional.

Las correspondientes listas actualizadas y las referencias bibliográficas relativas a estas normas nacionales, pueden obtenerse en la Secretaría Central de CEN, o a través de sus miembros.

Esta Norma Europea existe en tres versiones oficiales (alemán, francés e inglés). Una versión en otra lengua realizada bajo la responsabilidad de un miembro de CEN en su idioma nacional, y notificada a la Secretaría Central, tiene el mismo rango que aquéllas.

Los miembros de CEN son los organismos nacionales de normalización de los países siguientes: Alemania, Austria, Bélgica, Dinamarca, España, Finlandia, Francia, Grecia, Irlanda, Islandia, Italia, Luxemburgo, Noruega, Países Bajos, Portugal, Reino Unido, Suecia y Suiza.

**CEN**  
**COMITÉ EUROPEO DE NORMALIZACIÓN**  
European Committee for Standardization  
Comité Européen de Normalisation  
Europäisches Komitee für Normung  
**SECRETARÍA CENTRAL: Rue de Stassart, 36 B-1050 Bruxelles**

©1996 Derechos de reproducción reservados a los Miembros de CEN.

#### ANTECEDENTES

El texto de la Norma Internacional del Comité Técnico ISO/TC 61, *Plásticos* de la Organización Internacional de Normalización (ISO), ha sido adoptado como Norma Europea por el Comité Técnico CEN/TC 249, *Plásticos*, cuya Secretaría desempeña IBN.

Esta Norma Europea deberá tener el rango de norma nacional, bien por publicación de un texto idéntico, bien por ratificación, lo más tarde en agosto de 1996, y las normas nacionales técnicamente divergentes con esta, deberán ser anuladas igualmente lo más tarde en agosto de 1996.

De acuerdo con el Reglamento Interior de CEN/CENELEC, están obligados a adoptar esta Norma Europea los siguientes países: Alemania, Austria, Bélgica, Dinamarca, España, Finlandia, Francia, Grecia, Irlanda, Islandia, Italia, Luxemburgo, Noruega, Países Bajos, Portugal, Reino Unido, Suecia y Suiza.

#### DECLARACIÓN

El texto de la Norma Internacional ISO 527-1:1993 ha sido aprobado por CEN como Norma Europea sin ninguna modificación.

## 1 OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

**1.1** Esta parte de la Norma ISO 527 establece principios generales para la determinación de las propiedades en tracción de los plásticos y materiales compuestos de plástico en condiciones definidas.

Se definen diversos tipos de probetas, en función de los diferentes tipos de materiales que se enumeran en las partes siguientes de la Norma ISO 527.

**1.2** Los métodos se utilizan para estudiar el comportamiento en tracción de las probetas y para la determinación de la resistencia a la tracción, del módulo en tracción y de otros aspectos de las relaciones esfuerzo/deformación en tracción en condiciones definidas.

**1.3** Los métodos se han de seleccionar convenientemente para su uso, teniendo en cuenta el siguiente rango de materiales:

- Materiales termoplásticos rígidos y semirígidos para moldeo y extrusión, incluidas las composiciones cargadas y reforzadas, además de los tipos no cargados; hojas y películas de termoplásticos rígidos y semirígidos;
- Materiales termoendurecibles rígidos y semirígidos para moldeo, incluidas las composiciones cargadas y reforzadas; hojas termoendurecibles rígidas y semirígidas, incluidos los estratificados;
- Materiales compuestos termoplásticos y termoendurecibles reforzados con fibras, que llevan refuerzos unidireccionales y multidireccionales, tales como fieltros, tejidos, tejidos bobinados, hilos de base cortados, combinación de refuerzos e híbridos, bobinados y fibras molidas; hojas fabricadas a partir de materiales preimpregnados ("prepregs");
- Polímeros de cristales líquidos termótrpos.

Los métodos que se describen en esta norma no son, normalmente, recomendables para ser usados con materiales celulares rígidos o con estructuras tipo sandwich que contengan materiales celulares.

**1.4** Los métodos están adaptados a la utilización de probetas que se moldean con las dimensiones elegidas, o que se mecanizan, se cortan o troquelan a partir de productos elaborados o semielaborados, tales como piezas moldeadas, estratificados, películas y hojas extruidas o coladas. En ciertos casos, se puede utilizar una probeta para usos múltiples (véase Norma ISO 3167:1993, *Plásticos. Probetas para usos múltiples*).

**1.5** Los métodos especifican las dimensiones recomendadas para las probetas. Ensayos realizados con probetas de dimensiones diferentes o con probetas preparadas en condiciones diferentes, pueden dar resultados que no sean comparables. Igualmente, en los resultados pueden influir otros factores, tales como la velocidad de ensayo y el acondicionamiento de las probetas. En consecuencia, cuando se necesitan resultados comparativos, estos factores se deben controlar y registrar cuidadosamente.

## 2 NORMAS PARA CONSULTA

La(s) norma(s) que a continuación se relaciona(n) contiene(n) disposiciones válidas para esta Norma Internacional. En el momento de la publicación la(s) edición(es) indicada(s) estaba(n) en vigor. Toda norma está sujeta a revisión por lo que las partes que basen sus acuerdos en esta Norma Internacional deben estudiar la posibilidad de aplicar la edición más reciente de la(s) norma(s) indicada(s) a continuación. Los miembros de CEI e ISO poseen el registro de Normas Internacionales en vigor en cada momento.

ISO 291:1977 – *Plásticos. Atmósferas normales para acondicionamiento y ensayos.*

ISO 2602:1980 – *Interpretación estadística de los resultados de ensayo. Estimación de la media. Intervalo de confianza.*

ISO 5893:1985 – *Aparatos de ensayo de caucho y plásticos. Tipos para tracción, flexión y compresión (velocidad de desplazamiento constante). Descripción.*

### 3 PRINCIPIO DEL MÉTODO

La probeta se alarga a lo largo de su eje principal, a velocidad constante, hasta rotura o hasta que el esfuerzo (carga) o la deformación (alargamiento) hayan alcanzado un valor determinado previamente. En el ensayo se miden la carga soportada por la probeta y el alargamiento de ésta.

### 4 DEFINICIONES

Para las necesidades de la Norma ISO 527, se aplican las definiciones siguientes.

**4.1 longitud de referencia,  $L_0$ :** Distancia inicial entre las marcas en la parte central de la probeta; véanse figuras de las probetas en la parte correspondiente de la Norma ISO 527.

Dicha distancia se expresa en milímetros (mm).

**4.2 velocidad de ensayo,  $v$ :** Velocidad de separación de las mordazas de la máquina de ensayo, durante el ensayo.

Se expresa en milímetros por minuto (mm/min).

**4.3 esfuerzo en tracción,  $\sigma$ :** Fuerza de tracción por unidad de superficie de la sección transversal inicial de la longitud de referencia, soportada por la probeta en cada instante del ensayo.

Se expresa en megapascales (MPa) [véase 10.1, ecuación (3)].

**4.3.1 esfuerzo en el punto de fluencia; esfuerzo de fluencia,  $\sigma_y$ :** Primer esfuerzo para el cual tiene lugar un aumento de la deformación sin aumentar el esfuerzo.

Se expresa en megapascales (MPa).

Puede ser inferior al valor máximo del esfuerzo alcanzado (véase figura 1, curvas b y c).

**4.3.2 resistencia a la tracción en el punto de rotura,  $\sigma_B$ :** Esfuerzo en tracción soportado en el momento de la rotura de la probeta (véase figura 1).

Se expresa en megapascales (MPa).

**4.3.3 resistencia a la tracción,  $\sigma_M$ :** Esfuerzo máximo en tracción soportado por la probeta durante el ensayo de tracción (véase figura 1).

Se expresa en megapascales (MPa).

**4.3.4 esfuerzo de tracción a  $x$  % de deformación** (véase 4.4),  $\sigma_x$ : Esfuerzo para el que la deformación alcanza el valor especificado  $x$  expresado en porcentaje.

Se expresa en megapascales (MPa).

Se puede medir, por ejemplo, si la curva esfuerzo/deformación no presenta punto de fluencia (véase figura 1, curva d). En este caso, el valor de  $x$  debe ser el indicado por la norma de producto correspondiente o el acordado por las partes interesadas. Sin embargo, el valor de  $x$  debe ser, en todos los casos, inferior a la deformación correspondiente a la resistencia a la tracción.

**4.4 deformación,  $\epsilon$ :** Incremento de la longitud por unidad de longitud inicial de la longitud de referencia.

Se expresa como una relación sin dimensiones, o en porcentaje (%) [véase 10.2, ecuaciones (4) y (5)].

Se utiliza para deformaciones hasta el punto de fluencia (véase 4.3.1); para deformaciones más allá del punto de fluencia, véase 4.5.

**4.4.1 deformación por tracción en el punto de fluencia,  $\epsilon_y$ :** Deformación por tracción que corresponde al esfuerzo de fluencia (véanse 4.3.1 y figura 1, curvas b y c).

Se expresa como una relación sin dimensiones, o como porcentaje (%).

**4.4.2 deformación en el punto de rotura por tracción,  $\epsilon_B$ :** Deformación por tracción que corresponde al valor del esfuerzo de tracción en el punto de rotura (véase 4.3.2), cuando hay rotura sin alcanzar el punto de fluencia (véase figura 1, curvas a y d).

Se expresa como una relación sin dimensiones o como porcentaje (%).

Para la rotura después del punto de fluencia, véase 4.5.1.

**4.4.3 deformación en la resistencia a la tracción,  $\epsilon_M$ :** Deformación por tracción que corresponde al valor de la resistencia a la tracción (véase 4.3.3) si esto se produce sin alcanzar el punto de fluencia o en el punto de fluencia (véase figura 1, curvas a y d).

Se expresa como una relación sin dimensiones, o como porcentaje (%).

Para valores de esfuerzo superiores al esfuerzo en el punto de fluencia, véase 4.5.2.

**4.5 deformación nominal en tracción,  $\epsilon_t$ :** Incremento de la longitud inicial, por unidad de longitud, de la distancia entre las mordazas (separación de las mordazas).

Se expresa como una relación sin dimensiones o como porcentaje (%) [véase 10.2, ecuaciones (6) y (7)].

Se utiliza para deformaciones más allá del punto de fluencia (véase 4.3.1). Para deformaciones hasta el punto de fluencia, véase 4.4. Representa el alargamiento relativo total que se produce en la longitud libre de la probeta.

**4.5.1 deformación nominal en el punto de rotura por tracción,  $\epsilon_{tB}$ :** Deformación nominal por tracción que corresponde al esfuerzo de tracción en el punto de rotura (véase 4.3.2), cuando la rotura de la probeta se produce después del punto de fluencia (véase figura 1, curvas b y c).

Se expresa como una relación sin dimensiones, o como porcentaje (%).

Para la rotura sin alcanzar el punto de fluencia, véase 4.2.2.

**4.5.2 deformación nominal en la resistencia a la tracción,  $\epsilon_{tM}$ :** Deformación nominal por tracción que corresponde a la resistencia a la tracción (véase 4.3.3), si esto se produce después del punto de fluencia (véase figura 1, curva b).

Se expresa como una relación sin dimensiones, o como porcentaje (%).

Para valores de resistencia sin alcanzar, o en, el punto de fluencia, véase 4.4.3.

**4.6 módulo de elasticidad en tracción;  $E_t$ :** Relación entre la diferencia de esfuerzos,  $\sigma_2$  menos  $\sigma_1$ , y la diferencia de los valores de deformación correspondientes,  $\epsilon_2 = 0,0025$  menos  $\epsilon_1 = 0,0005$  [véanse figura 1, curva d, y 10.3, ecuación (8)].

Se expresa en megapascales (MPa).

Esta definición no se aplica ni a películas ni a cauchos.

NOTA 1 – Con un equipo asistido por ordenador, la determinación del módulo  $E_r$ , utilizando dos puntos de esfuerzo/deformación distintos, se puede sustituir por un método de regresión lineal aplicada a la parte de la curva situada entre estos puntos mencionados.

**4.7 coeficiente de Poisson,  $\mu$ :** Relación negativa de la deformación  $\epsilon_n$  según uno de los dos ejes perpendiculares a la dirección del esfuerzo, en la parte lineal de la curva de deformación longitudinal.

Se expresa como una relación sin dimensiones.

El coeficiente de Poisson se indica con la designación  $\mu_b$  (dirección de la anchura) o  $\mu_n$  (dirección del espesor) de acuerdo con el eje correspondiente. El coeficiente de Poisson se utiliza, preferentemente, para materiales reforzados con fibras largas.

## 5 APARATOS

### 5.1 Máquina de ensayo

**5.1.1 Generalidades.** La máquina debe estar conforme con la Norma ISO 5893 y responder a las especificaciones de 5.1.2 a 5.1.5, como sigue.

**5.1.2 Velocidad de ensayo.** La máquina de ensayo de tracción debe ser capaz de mantener las velocidades de ensayo (véase 4.2) como se especifica en la tabla 1.

**Tabla 1**  
**Valores recomendados para las velocidades de ensayo**

<b>Velocidad mm/min</b>	<b>Tolerancia %</b>
1	$\pm 20^{1)}$
2	$\pm 20^{1)}$
5	$\pm 20$
10	$\pm 20$
20	$\pm 10$
50	$\pm 10$
100	$\pm 10$
200	$\pm 10$
500	$\pm 10$

1) Estas tolerancias son más bajas que las indicadas en la ISO 5893.

**5.1.3 Mordazas.** Las mordazas que sujetan las probetas deben fijarse en la máquina de manera que el eje principal de la probeta coincida con la dirección de la línea central de tracción del conjunto del sistema de sujeción. Esto se puede lograr, por ejemplo, utilizando pernos de centrado en las mordazas. La probeta debe mantenerse de manera que se evite, tanto como sea posible, su deslizamiento con respecto a las mordazas. Esto se debe lograr, preferentemente, con el tipo de mordazas en que la presión sobre la probeta aumenta cuando aumenta la fuerza aplicada a la probeta. El sistema de sujeción no debe ocasionar la rotura prematura de la probeta en las mordazas.

**5.1.4 Indicador de fuerza.** El indicador de fuerza debe poseer un mecanismo capaz de indicar la fuerza de tracción total soportada por la probeta cuando está sujeta por las mordazas. Particularmente, este mecanismo debe estar exento de cualquier efecto debido a la inercia a la velocidad de ensayo especificada, y debe indicar la fuerza con una exactitud de, por lo menos, el 1% del valor medido. Se debe tener en cuenta la Norma ISO 5893.

**5.1.5 Extensómetro.** El extensómetro debe estar conforme con la Norma ISO 5893. Debe ser capaz de determinar la variación relativa de la longitud de referencia de la probeta en cada instante del ensayo. Es deseable, pero no esencial, que este instrumento pueda registrar automáticamente esta variación. Particularmente, el instrumento debe estar exento de retardo debido a la inercia a la velocidad de ensayo especificada y debe ser capaz de medir la variación de la longitud de referencia, con una exactitud del 1%, o superior, del valor medido. Esto corresponde a  $\pm 1 \mu\text{m}$  para la medición del módulo, sobre la base de una longitud de referencia de 50 mm.

Cuando se fija el extensómetro a la probeta, se debe evitar al máximo cualquier alteración o daño causados a la probeta. Es esencial que no se produzca ningún deslizamiento entre el extensómetro y la probeta.

Las probetas pueden también estar instrumentadas con galgas extensiométricas de deformación longitudinal cuya exactitud debe ser, por lo menos, el 1% para el valor medido. Esto corresponde a una exactitud para la deformación de  $20 \times 10^{-6}$  (20 microdeformaciones) para la medición del módulo. Las galgas extensiométricas, la superficie de preparación y los adhesivos se deberían elegir de manera que se logre un comportamiento adecuado del material sometido al ensayo.

## 5.2 Dispositivos para la medición de la anchura y del espesor de las probetas

**5.2.1 Materiales rígidos.** Se debe utilizar un micrómetro, o su equivalente, que permita una lectura de 0,02 mm o menor, y provisto de medios capaces de medir el espesor y la anchura de las probetas. Los palpadores deben tener dimensiones y formas adaptadas a las probetas que se han de medir, y no deben ejercer sobre la probeta una fuerza que pueda variar las dimensiones que se han de medir.

**5.2.2 Materiales flexibles.** Se debe utilizar un comparador de esfera que permita una lectura de 0,02 mm o menor, y que esté provisto de un palpador plano circular que aplique una presión de  $20 \text{ kPa} \pm 3 \text{ kPa}$  para la medición del espesor.

## 6 PROBETAS

### 6.1 Forma y dimensiones

Véase la parte correspondiente de la Norma ISO 527.

### 6.2 Preparación de las probetas

Véase la parte correspondiente de la Norma ISO 527.

### 6.3 Señales

Cuando se utilizan extensómetros ópticos, especialmente para hojas delgadas y películas, es necesario fijar las marcas sobre la probeta, con objeto de definir la longitud de referencia. Estas marcas deben estar aproximadamente equidistantes del centro, y la distancia entre ellas se debe medir con una exactitud de, por lo menos, el 1%.

Las marcas se deben señalar, estampar o imprimir sobre la probeta de manera que no se dañe al material sometido al ensayo. Se debe comprobar que el medio empleado para marcar no provoca detrimento alguno en el material a ensayar, y en el caso de líneas paralelas, éstas deben ser tan estrechas como sea posible.



#### **6.4 Control de las probetas**

Las probetas deben estar exentas de torsión y deben tener superficies paralelas recíprocamente perpendiculares. Las superficies y los bordes deben estar exentos de rayas, oquedades, rechupados y rebabas. Las probetas se deben controlar en cuanto al cumplimiento de estos requisitos, mediante observación visual de la rectitud de los bordes, de la perpendicularidad y de la lisura y por la medida con calibres micrométricos. Las probetas que presenten cualquier falta, observable o medible, de uno o varios de estos requisitos, se deben eliminar o mecanizar a las dimensiones y a la forma correctas antes del ensayo.

#### **6.5 Anisotropía**

Véase la parte correspondiente de la Norma ISO 527.

### **7 NÚMERO DE PROBETAS**

**7.1** Debe someterse al ensayo un número mínimo de cinco probetas, para cada una de las direcciones requeridas, así como para las propiedades consideradas (módulo de elasticidad, resistencia a la tracción, etc.). El número de mediciones puede ser superior a cinco si se requiere una precisión mayor sobre el valor medio. Es posible evaluar esto por medio del intervalo de confianza (probabilidad a 95%, véase Norma ISO 2602).

**7.2** Las probetas en forma de haltera que no se rompan en la zona de caras paralelas se deben eliminar y se deben ensayar probetas suplementarias.

**7.3** En el análisis, no se deben incluir los resultados de los ensayos de las probetas de caras paralelas y para las cuales se produce deslizamiento en las mordazas o rotura a 10 mm en su interior, ni tampoco los resultados de ensayos de probetas que presenten un defecto apreciable y fallen prematuramente. Se deberán realizar ensayos repetidos con nuevas probetas.

Por cualquier otra razón, los resultados, incluso dispersos, no se deben excluir del análisis, ya que esta dispersión puede ser función de la naturaleza del material sometido al ensayo.

NOTA 2 – Cuando la mayoría de los fallos se producen fuera de los criterios de fallos aceptables, los resultados de los ensayos se pueden analizar estadísticamente, si bien conviene admitir que hay que ser cauteloso con el resultado final. En este caso, es preferible repetir los ensayos con las probetas en forma de haltera, con objeto de reducir las posibilidades de resultados inaceptables.

### **8 ACONDICIONAMIENTO**

La probeta se debe acondicionar según se especifica en la norma del material correspondiente. Cuando no se dispone de esta información, se debe elegir la condición más apropiada de la Norma ISO 291, salvo indicación contraria acordada entre las partes interesadas.

### **9 PROCEDIMIENTO OPERATORIO**

#### **9.1 Atmósfera de ensayo**

Se efectúa el ensayo en la misma atmósfera que la utilizada para el acondicionamiento, salvo indicación contraria acordada por las partes interesadas, por ejemplo, para ensayos a alta o baja temperatura.

## 9.2 Dimensiones de las probetas

Se miden la anchura  $b$ , con una aproximación de 0,1 mm, y el espesor  $h$ , con una aproximación de 0,02 mm, en el centro de cada probeta y a 5 mm por debajo de cada extremidad de la longitud de referencia.

Se registran los valores mínimos y máximos para la anchura y el espesor de cada probeta, y se asegura que caen dentro de las tolerancias indicadas por la norma del material correspondiente.

Se calculan las medias aritméticas para la anchura y el espesor de cada probeta, que se deben utilizar en los cálculos.

### NOTAS

- 3 En el caso de probetas moldeadas por inyección, no es necesario medir las dimensiones de cada probeta. Basta con medir una probeta de un lote para asegurarse de que las dimensiones corresponden al tipo de probeta elegido (véase la parte correspondiente de la Norma ISO 527). En el caso de moldes de cavidades múltiples, conviene asegurarse de que las dimensiones de las probetas son las mismas para cada cavidad.
- 4 En el caso de probetas troqueladas a partir de materiales en forma de hoja o de película, se permite admitir que la anchura media de la parte central paralela del material es equivalente a la anchura de la probeta. La adopción de tal procedimiento debería basarse en medidas comparativas, efectuadas periódicamente.

## 9.3 Fijación

Se coloca la probeta en las mordazas, teniendo cuidado de alinear el eje longitudinal de la probeta con el eje de la máquina de ensayo. Para obtener una alineación correcta, si se utilizan pernos de centrado en las mordazas, sólo es necesario atirantar ligeramente la probeta antes de apretar las mordazas (véase 9.4). Se aprietan las mordazas uniforme y firmemente, para evitar el menor deslizamiento de la probeta.

## 9.4 Preesfuerzos

La probeta no se debe someter a grandes esfuerzos antes del ensayo. Tales esfuerzos previos se generan durante el centrado de una probeta en forma de película, o son provocados por la presión de apriete de las mordazas, particularmente con los materiales poco rígidos.

El esfuerzo residual,  $\sigma_0$ , que permanece al comienzo del rango no debe ser superior, en la medida del módulo, a los valores siguientes:

$$|\sigma_0| \leq 5 \times 10^{-4} E_t \quad \dots (1)$$

que corresponde a una predeformación de  $\epsilon_0 \leq 0,05\%$ , y para la medición de los esfuerzos  $\sigma$  correspondientes, por ejemplo,  $\sigma = \sigma_y, \sigma_M$  o  $\sigma_B$ :

$$\sigma_0 \leq 10^{-2} \sigma \quad \dots (2)$$

## 9.5 Regulación de los extensómetros

Después de la compensación de los preesfuerzos, se monta y regula un extensómetro calibrado, sobre la longitud de referencia de la probeta, o se utilizan galgas extensiométricas de esfuerzos longitudinales, de acuerdo con 5.1.5. Se mide la distancia inicial (longitud de referencia) si es necesario. Para la medición del coeficiente de Poisson, se deben aplicar dos dispositivos de medida simultáneos para las direcciones longitudinal y perpendicular.

Para mediciones ópticas del alargamiento, se sitúan marcas sobre la probeta, de acuerdo con 6.3.

La medición del alargamiento de la longitud libre de la probeta, a partir del movimiento de las mordazas, se utiliza para la determinación del valor de la deformación nominal en tracción  $\epsilon_t$  (véase 4.5).

### 9.6 Velocidad de ensayo

Se regula la velocidad de ensayo conforme a la norma del material correspondiente. Cuando no se dispone de esta información, la velocidad se debería acordar entre las partes interesadas, de acuerdo con 5.1.2, tabla 1.

Puede ser necesario o deseable adoptar diferentes velocidades para la determinación del módulo de elasticidad, de las propiedades esfuerzo/deformación hasta el punto de fluencia y para la medición de la resistencia a la tracción y del alargamiento máximo. Para cada velocidad de ensayo, se deben utilizar probetas diferentes.

Para la medición del módulo de elasticidad, la velocidad de ensayo elegida debe dar lugar a una velocidad de deformación lo más próxima posible al 1% de la longitud de referencia por minuto. Las velocidades de ensayo que resultan para los diferentes tipos de probetas se dan en las partes correspondientes de la Norma ISO 527.

### 9.7 Registro de los resultados

Se registran la fuerza y los valores correspondientes del incremento de la longitud de referencia y de la distancia entre las mordazas durante el ensayo. Es preferible utilizar un sistema de registro automático que dé lugar a curvas de esfuerzo/deformación completas para esta operación [véase capítulo 10, ecuaciones (3), (4) y (5)].

Se determinan todos los esfuerzos y deformaciones necesarios y definidos en el capítulo 4, a partir de la curva de esfuerzo/deformación (véase figura 1) o con ayuda de otros medios convenientes.

Para los fallos no conformes con el criterio de fallo aceptable, véanse 7.2 y 7.3.

## 10 CÁLCULO Y EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

### 10.1 Cálculo de esfuerzos

Se calculan todos los valores de esfuerzos definidos en 4.3, sobre la base del área de la sección transversal inicial de la probeta:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \dots (3)$$

donde

$\sigma$  es el valor del esfuerzo en tracción correspondiente, expresado en megapascales;

$F$  es la fuerza medida correspondiente, en newton;

$A$  es el área de la sección transversal inicial de la probeta, en milímetros cuadrados.

## 10.2 Cálculo de las deformaciones

Se calculan todos los valores de deformaciones definidas en 4.4, sobre la base de la longitud de referencia de la probeta:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad \dots (4)$$

$$\varepsilon (\%) = 100 \times \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad \dots (5)$$

donde

$\varepsilon$  es el valor de deformación correspondiente, expresado como una relación sin dimensiones, o en porcentaje;

$L_0$  es la longitud de referencia de la probeta, en milímetros;

$\Delta L_0$  es el incremento de la longitud de la probeta entre las marcas de referencia, en milímetros.

Los valores de la deformación nominal en tracción, definidos en 4.5, se deben calcular sobre la base de la distancia inicial entre mordazas:

$$\varepsilon_t = \frac{\Delta L}{L} \quad \dots (6)$$

$$\varepsilon_t (\%) = 100 \times \frac{\Delta L}{L} \quad \dots (7)$$

donde

$\varepsilon_t$  es la deformación nominal en tracción, expresada como una relación sin dimensiones, o en porcentaje;

$L$  es la distancia inicial entre mordazas, en milímetros;

$\Delta L$  es el incremento de la distancia entre mordazas, en milímetros.

## 10.3 Cálculo del módulo

Se calcula el módulo de elasticidad en tracción definido en 4.6, sobre la base de dos valores de deformación especificados:

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad \dots (8)$$

donde

$E_t$  es el módulo de elasticidad en tracción, expresado en megapascales;

$\sigma_1$  es el esfuerzo, en megapascales, medido al valor de deformación  $\varepsilon_1 = 0,0005$ ;

$\sigma_2$  es el esfuerzo, en megapascales, medido al valor de deformación  $\varepsilon_2 = 0,0025$ .

Para el equipo informático de apoyo, véase 4.6, nota 1.

#### 10.4 Coeficiente de Poisson

Se calcula, si se requiere, el coeficiente de Poisson definido en 4.7, sobre la base de dos valores de deformación correspondientes y perpendiculares entre sí:

$$\mu_n = - \frac{\varepsilon_n}{\varepsilon} \quad \dots(9)$$

donde

$\mu_n$  es el coeficiente de Poisson, expresado como una relación sin dimensiones, con  $n = b$  (anchura) o  $h$  (espesor) indicando la dirección normal elegida;

$\varepsilon$  es la deformación en la dirección longitudinal;

$\varepsilon_n$  es la deformación en la dirección normal, con  $n = b$  (anchura) o  $h$  (espesor).

#### 10.5 Parámetros estadísticos

Se calculan las medias aritméticas de los resultados de ensayo y, si se requiere, las desviaciones típicas y los intervalos de confianza al 95% de los valores medios, según el procedimiento operatorio dado en la Norma ISO 2602.

#### 10.6 Cifras significativas

Se calculan los esfuerzos y los módulos con tres cifras significativas. Se calculan las deformaciones y el coeficiente de Poisson con dos cifras significativas.

### 11 PRECISIÓN

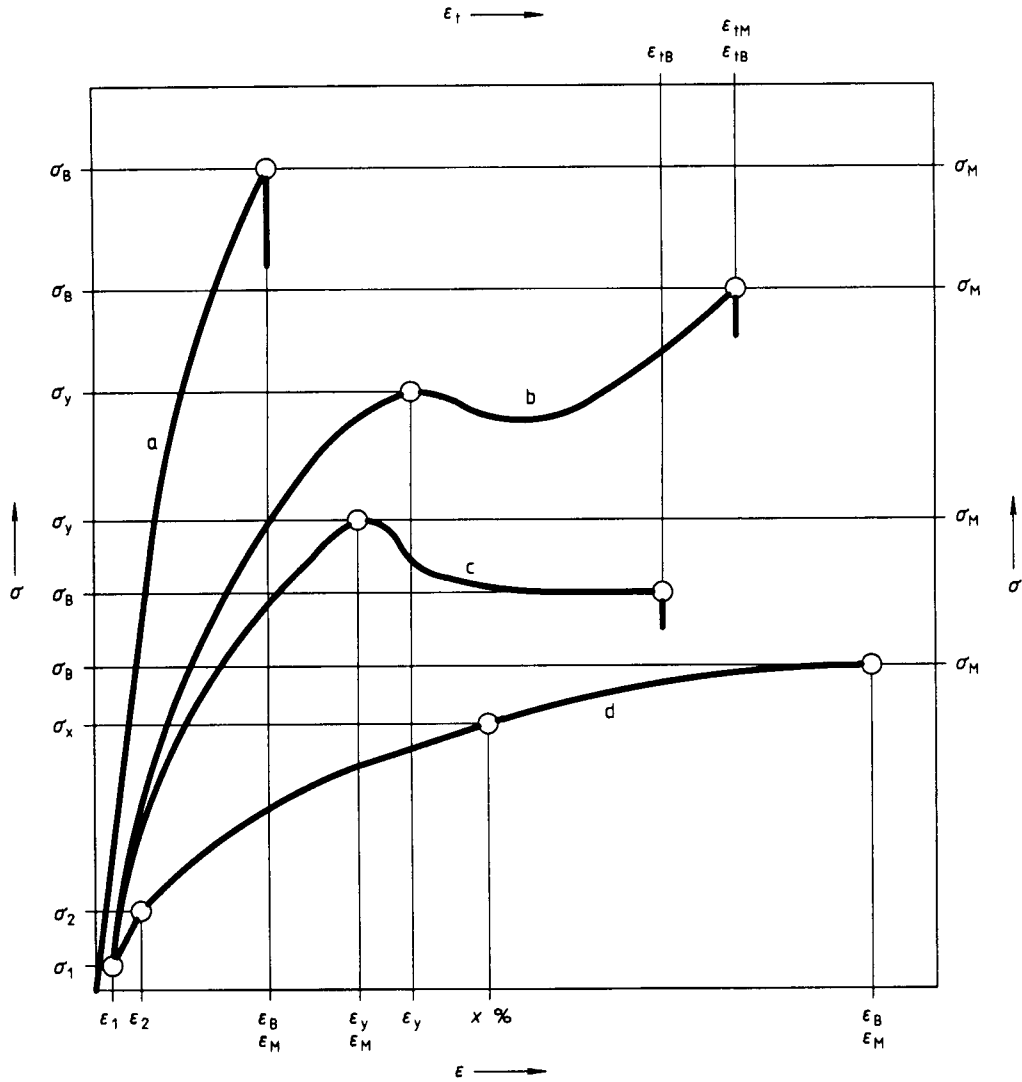
Véase la parte correspondiente de la Norma ISO 527.

### 12 INFORME DEL ENSAYO

El informe del ensayo debe contener la información siguiente:

- a) referencia a la parte correspondiente de la Norma ISO 527;
- b) todas las informaciones necesarias para la identificación del material sometido al ensayo, incluidos el tipo, su origen, su referencia comercial, sus antecedentes, siempre que sean conocidos;
- c) descripción de la naturaleza y de la forma del material, si se trata de un producto, de un producto semielaborado, de una plancha o de una probeta. Deberían incluirse las dimensiones principales, la forma, el método de fabricación, la distribución de capas y los tratamientos preliminares;
- d) tipo de probeta, la anchura y el espesor de la sección paralela; la media, los valores mínimos y máximos;
- e) método de preparación de la probeta y los detalles del método de fabricación utilizado;
- f) si el material está en forma de producto o de producto semielaborado, la orientación de la probeta, respecto al producto o al producto semielaborado del que se ha tomado;
- g) número de probetas ensayadas;

- h) atmósfera normal para el acondicionamiento y el ensayo, o cualquier tratamiento especial de acondicionamiento particular, si se requiere en la norma del material o del producto correspondiente;
- i) grado de exactitud de la máquina de ensayo (véase Norma ISO 5893);
- j) tipo de indicador de alargamiento o de deformación;
- k) tipo de dispositivo de sujeción y la presión de la sujeción, siempre que sean conocidos;
- l) velocidad del ensayo;
- m) resultados de ensayo individuales;
- n) valor(es) medio(s) de la(s) propiedad(es) medida(s), citado(s) como valor(es) indicativo(s) para el material sometido al ensayo;
- o) desviación típica y/o coeficiente de variación y/o límites de confianza de la media, si esto es requerido;
- p) si se han eliminado probetas y se han sustituido, y si es así, las razones de ello;
- q) la fecha de la medición.



- Curva a        Materiales frágiles;
- Curvas b y c    Materiales dúctiles con punto de fluencia;
- Curva d        Materiales dúctiles sin punto de fluencia;

Los puntos para el cálculo de los módulos en tracción  $E_t$  según 10.3 están indicados por  $(\sigma_1, \epsilon_1)$  y  $(\sigma_2, \epsilon_2)$ , indicados solamente sobre la curva d ( $\epsilon_1 = 0,0005$ ;  $\epsilon_2 = 0,0025$ ).

**Fig. 1 – Curvas típicas de esfuerzo/deformación**

## ANEXO A (Informativo)

### MÓDULO DE ELASTICIDAD EN TRACCIÓN Y VALORES ASOCIADOS

Como consecuencia del comportamiento viscoelástico de los polímeros, muchas de sus propiedades no sólo dependen de la temperatura sino también del tiempo. En el ensayo de tracción, esto se traduce en curvas de esfuerzo/deformación no lineales (curvadas hacia el eje de la deformación), incluso en el caso de la viscoelasticidad lineal. Este efecto es pronunciado en el caso de los polímeros resilientes. Así, el método convencional (tangente en el punto inicial de la curva esfuerzo/deformación) no da el valor fiable del módulo para estos materiales.

El método para la medición del módulo de elasticidad en tracción descrito en esta parte de la Norma ISO 527 se basa en dos valores de deformación especificados, es decir, el 0,25% y el 0,05%. (El valor más pequeño de la deformación no se ha llevado a cero, para evitar los posibles errores al principio de la curva esfuerzo/deformación).

Para los polímeros frágiles, el nuevo método y el método convencional dan los mismos valores para el módulo. El método nuevo, sin embargo, permite medidas exactas y reproducibles del módulo de los plásticos resilientes. No obstante, la definición del módulo tangente inicial se ha suprimido en esta parte de la Norma ISO 527.

Las consideraciones expuestas más arriba para el módulo son válidas igualmente para el punto de fluencia convencional que, en la ISO/R 527, estaba definida por la desviación de la curva esfuerzo/deformación a partir de la parte lineal. El punto de fluencia convencional se sustituye, por tanto, por un punto que corresponde a una deformación especificada (esfuerzo a  $x\%$  de deformación,  $\sigma_x$ , véase 4.3.4). Puesto que la definición de este nuevo punto de fluencia no es significativa más que para materiales resilientes, la deformación especificada se debe elegir próxima al punto de fluencia habitual.



---

---

**AENOR** Asociación Española de  
Normalización y Certificación

Dirección Fernández de la Hoz, 52  
28010 Madrid-España

Teléfono (91) 432 60 00

Telefax (91) 310 36 95

Telegrama AENOR

**TÍTULO: DESARROLLO DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES  
COMPUESTOS PARA APLICACIONES EN LA INDUSTRIA  
ELECTRÓNICA**

---

## **PLIEGO DE CONDICIONES**

---

**PETICIONARIO: ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA  
AVDA. 19 DE FEBRERO, S/N  
15405 - FERROL**

**FECHA: SEPTIEMBRE DE 2013**

**AUTOR: EL ALUMNO**

**Fdo.: ANTÓN CIUDAD CENDÁN**

**ÍNDICE**

4 PLIEGO DE CONDICIONES.....	3
4.1 Introducción.....	3
4.2 Organizaciones de homologación.....	3
4.3 Especificaciones técnicas.....	3
4.3.1 Especificaciones de los materiales.....	3
4.3.1.1 PBAT.....	4
4.3.1.1.1 Estructura.....	4
4.3.1.1.2 Propiedades generales.....	4
4.3.1.1.3 Transformación.....	6
4.3.1.1.3.1 Extrusión.....	6
4.3.1.1.4 PBAT neto.....	6
4.3.1.2 PHBV.....	6
4.3.1.2.1 Estructura.....	6
4.3.1.2.2 Propiedades generales.....	7
4.3.1.2.3 Transformación.....	7
4.3.1.2.4 PHBV neto.....	8
4.3.1.3 Cloisite 10A.....	8
4.3.1.3.1 Estructura del modificante.....	8
4.3.1.3.2 Propiedades generales.....	9
4.3.2 Especificaciones de las formulaciones.....	9
4.3.2.1 Introducción.....	9
4.3.2.2 Caracterización de las formulaciones.....	9
4.3.3 Descripción del procesado.....	10
4.3.3.1 Preparación de los materiales primarios.....	10
4.3.3.2 Realización del proyecto.....	10
4.3.3.2.1 Preparación y procesado.....	11
4.3.4 Caracterización de los materiales.....	12
4.3.4.1 Determinación de las propiedades térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	12

---

4.3.4.1.1	Introducción.....	12
4.3.4.1.2	Ensayo .....	13
4.3.4.2	Termogravimetría .....	14
4.3.4.2.1	Introducción.....	14
4.3.4.2.2	Análisis de un termograma y su derivada.....	15
4.3.4.2.3	Ensayo .....	16
4.3.4.3	Ensayo de tracción .....	17
4.3.4.3.1	Introducción.....	17
4.3.4.3.2	Procedimiento del ensayo .....	17
4.3.4.4	Microscopía óptica.....	18
4.3.4.4.1	Introducción.....	18
4.3.4.4.2	Procedimiento .....	18
4.4	Especificaciones administrativas.....	19
4.4.1	Introducción .....	19
4.4.2	Ejecución y Seguimiento del Proyecto.....	19

## **4 PLIEGO DE CONDICIONES**

### **4.1 Introducción**

En este apartado se establecen las condiciones técnicas para que el objetivo del proyecto pueda materializarse en las condiciones especificadas, evitando así, posibles interpretaciones diferentes a las deseadas.

### **4.2 Organizaciones de homologación**

Existen diversas agencias nacionales e internacionales que establecen y publican especificaciones sobre ensayos y homologación de materiales industriales.

La principal organización internacional en este campo es la Internacional Organization of Standardization, ISO (Organización Internacional de Normalización), que agrupa organismos nacionales de más de noventa países encargados de la definición de normas. El objetivo de ISO consiste en promover el desarrollo de normas a escala mundial, con vistas a facilitar el intercambio internacional de productos y servicios y desarrollar la cooperación en la esfera de la actividad intelectual, científica, tecnológica y económica.

### **4.3 Especificaciones técnicas**

#### **4.3.1 Especificaciones de los materiales**

Todos los materiales utilizados en este proyecto han sido suministrados por empresas con una importante relevancia en el sector y con un alto grado de fiabilidad en sus servicios.

Los fabricantes y suministradores de las distintas materias primas utilizadas en este proyecto se presentan en la tabla 4.3.1.1 que se muestra a continuación:

Material	Fabricante
PBAT	BASF
PHBV	Goodfellow
Cloisite 10A	Rockgood

Tabla 4.3.1.1 Fabricantes de las materias primas.

#### 4.3.1.1 PBAT

El PBAT es un copoliéster alifático-aromático formado por ácido tereftálico, ácido adípico, 1-4 butanodiol.

Las propiedades del PBAT cumplen los requisitos de un plástico biodegradable; una combinación de procesabilidad, amplio rango de utilización y biodegradabilidad. Se consigue por medio de la síntesis de estructuras moleculares a medida, obtenida a través de las unidades ligadas de copoliéster, ácido adípico y ácido tereftálico.

Este sistema modular implica la incorporación de componentes hidrófilos con monómeros de ramificación, que conducen a la mayor longitud de cadena y con ello un aumento del peso molecular con el objetivo de producir materiales con un rango variado de propiedades.

##### 4.3.1.1.1 Estructura

La estructura química del PBAT se muestra en la siguiente figura.

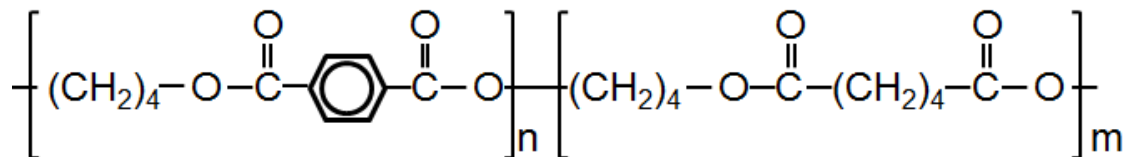


Figura 4.3.1.1.1.1 – Estructura química del PBAT

##### 4.3.1.1.2 Propiedades generales

**Densidad:** De 1.25 a 1.27 g/cm<sup>3</sup>.

**Estructura:** El polímero debe su biodegradabilidad al grupo butileno-adipato y su estabilidad y propiedades mecánicas al tereftalato. Debido a la estructura aleatoria del copolímero, el PBAT generalmente no puede cristalizar de manera significativa, por lo tanto, tiene un amplio pico de fusión a diferencia de cualquiera de sus homopolímeros poli(adipato de butileno) y poli(tereftalato de butileno). Debido a su baja cristalización, el PBAT tiene bajo módulo y rigidez. Se le puede aplicar cargas de relleno y materiales de refuerzo como: talco, fibras de vidrio, nanopartículas y arcillas.

**Color:** Su tonalidad natural es de transparente a translúcido.

**Propiedades mecánicas:** Tiene propiedades similares al Polietileno de baja densidad por su alto peso molecular y su estructura molecular ramificada de cadena larga; buena resistencia al impacto y excelente flexibilidad. Las películas de PBAT son transpirables debido a su moderada permeabilidad al vapor de agua.

**Propiedades térmicas:** Buena estabilidad térmica hasta los 230 °C. Su temperatura de uso máximo en el aire es de 110-120°C, si la estabilización es más fuerte y el material está reforzado, la temperatura de uso puede ser algo mayor.

**Resistencia química a:** No testada.

**No resiste a:** Oxidantes fuertes.

**Comportamiento fisiológico:** Tiene un ligero olor específico del producto. Producto no tóxico, no se encontraron reacciones anómalas en el cuerpo humano a su sobreexposición.

### 4.3.1.1.3 Transformación

#### 4.3.1.1.3.1 Extrusión

El procesamiento del PBAT en líneas de extrusión depende de la formulación, la tecnología de extrusión y las condiciones de procesamiento. Por ello son imprescindibles ensayos para evaluar la calidad obtenida en el producto final en la extrusora.

Puede realizarse en una extrusora de un husillo o de dos. Temperatura de la mezcla algo superior a los 120 °C.

#### 4.3.1.1.4 PBAT neto

El PBAT utilizado en este proyecto es el Ecoflex F BX 7011, suministrado por BASF, con unas características técnicas específicas, las cuales se muestran en el apartado 3.2.1.1 de los ANEXOS.

### 4.3.1.2 PHBV

El PHBV es un polímero termoplástico de la familia de los Poli(hidroxicanoatos).

Las principales aplicaciones del PHBV son principalmente el control de fármacos, implantes médicos y almacenamiento de diversos materiales.

#### 4.3.1.2.1 Estructura

La estructura química del PHBV se muestra en la figura 4.3.1.2.1.1.

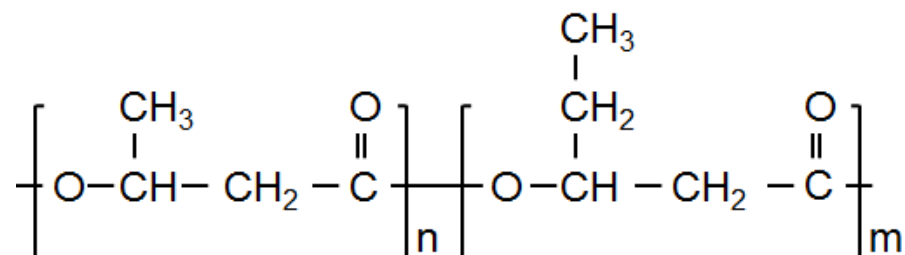


Figura 4.3.1.2.1.1 – Estructura química del PHBV



#### 4.3.1.2.2 Propiedades generales

**Densidad:** Aproximadamente 1.25 g/cm<sup>3</sup>.

**Estructura:** En el PHBV los monómeros ácido 3-hidroxi-butanoico y 3-hidroxi-pentanoico están unidos por enlaces éster, la columna vertebral se compone de carbono y átomos de carbono. Las propiedades del PHBV dependen de la relación entre los dos monómeros comentados; el ácido 3-hidroxi-butanoico proporciona rigidez mientras que el ácido 3-hidroxi-pentanoico se relaciona con la flexibilidad.

Por tanto, el PHBV se puede asemejar al polipropileno o polietileno cambiando la relación entre monómeros.

**Color:** No definido.

**Propiedades mecánicas:** PHBV es un polímero termoplástico. Es frágil, tiene un bajo alargamiento a la rotura y baja resistencia al impacto. Se caracteriza por una velocidad de cristalización baja, y muy alta cristalinidad, de ahí su carácter quebradizo.

**Propiedades térmicas:** El punto de fusión es 150°C.

**Resistencia química a:** El PHBV es estable químicamente ante grasas y aceites y tiene cierta resistencia a ácidos y alcohol.

**No resiste a:** Los hidróxidos (bases o alcalís).

**Comportamiento fisiológico:** Tiene un ligero olor específico del producto. No hay constancia de su toxicidad.

#### 4.3.1.2.3 Transformación

El PHBV es un termoplástico y puede ser procesado por moldeo por inyección, moldeo por inyección-soplado, por formación de una película de fibras y por una variedad de revestimientos y técnicas de laminación.

En el caso de la inyección, la masa fundida debe elevarse hasta unos 200°C y se trabaja con una temperatura del molde de unos 50-80 °C.

Para procesarlo con una extrusora, las temperaturas de la mezcla serán de 150 a 180 °C, ya que este material funde a partir de los 150 °C. La velocidad de cristalización se incrementa sustancialmente con la adición de productos de nucleación.

#### **4.3.1.2.4 PHBV neto**

El PHBV utilizado en este proyecto es el PHB88/PHV12, suministrado por Goodfellow, con unas características técnicas específicas, las cuales se muestran en el apartado 3.2.1.2 de los ANEXOS.

#### **4.3.1.3 Cloisite 10A**

La Cloisite10A es una montmorillonita natural modificada con una sal de amonio cuaternario.

La montmorillonita pura es un mineral del grupo de los silicatos, subgrupo filosilicatos y dentro de ellos pertenece a las llamadas arcillas.

El objetivo del uso de las nanoarcillas tipo montmorillonita como relleno de los polímero es la mejora las propiedades mecánicas, absorción de agua, y de barrera a los cloruros y vapor de agua.

##### **4.3.1.3.1 Estructura del modificante**

La estructura química del modificante de la montmorillonita natural se muestra en la siguiente figura.

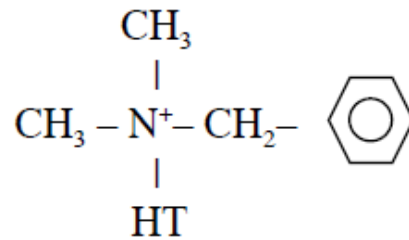


Figura 4.3.1.3.1.1 – Estructura química del modificante

#### 4.3.1.3.2 Propiedades generales

**Densidad:** 1.90 g/cm<sup>3</sup>.

**Color y olor:** Crema y sin un olor determinado, respectivamente.

#### 4.3.2 Especificaciones de las formulaciones

##### 4.3.2.1 Introducción

Las formulaciones diseñadas son materiales compuestos de los dos polímeros – PBAT y PHBV – en varias proporciones, además a una de las mezclas se le añade Cloisite 10A para el estudio de la influencia que tiene ésta en la mezcla.

##### 4.3.2.2 Caracterización de las formulaciones

La nomenclatura y composición de las distintas muestras estudiadas se refleja en la tabla 4.3.2.2.1.

MUESTRA	PHBV (%)	PBAT (%)	CLOISITE
1	100	0	-
2	70	30	-
3	50	50	-
4	50	50	SI (*3%)
5	30	70	-
6	0	100	-

Tabla 4.3.2.2.1 - Código de muestras y composiciones de las formulaciones estudiadas (\*% añadido sobre el total de PBAT y PHBV).

### 4.3.3 Descripción del procesado

#### 4.3.3.1 Preparación de los materiales primarios

Una de las ventajas que presentan estos tipos de materiales es la no necesaria preparación previa de los materiales antes de su procesado, lo que repercutirá de forma positiva en la economía final del proceso.

#### 4.3.3.2 Realización del proyecto

Este proyecto se divide en seis fases:

- La primera fase se corresponde con la selección de los materiales, que en este caso, son el PBAT, PHBV y la Closite 10A.
- La segunda fase es la de selección de las formulaciones, en la cual, se define la composición de las diferentes muestras.
- La tercera fase se corresponde con el procesado de las diferentes muestras. Para ello se han utilizado la mini-extrusora Haake Force Feeder Minilab II.

- La cuarta fase es la de caracterización de las muestras, en la que se han utilizado las siguientes máquinas atendiendo a cada ensayo:
  - El DSC Diamond de Perkin Elmer para la determinación de las propiedades térmicas.
  - La termobalanza de Perkin Elmer TGA-7 para la estabilidad térmica.
  - La máquina de ensayos Instron 5566, para el estudio de las propiedades mecánicas por medio de ensayos de tracción.
  - El microscopio óptico Leica DM 2500 para el estudio del crecimiento de los cristales de cada mezcla.
- La quinta fase es establecer las propiedades de los nuevos materiales compuestos por medio del análisis de los resultados obtenidos en el punto anterior.
- La sexta fase, y última, es el análisis de los resultados obtenidos.

#### **4.3.3.2.1 Preparación y procesado**

Para la preparación de las muestras todos los materiales se secaron durante 24 horas a 80 °C.

Posteriormente, la grana de los polímeros y las nanopartículas se mezclaron y se procesaron por extrusión en una mini-extrusora Haake Minilab II.

Una vez introducidos en la extrusora, los materiales se mezclan y se dispersan a una temperatura de 165 °C durante 5 min, los dos tornillos giran a una velocidad de rotación de 45 rpm. Una vez pasados esos 5 minutos, se abre el circuito de circulación cerrada y la mezcla comienza a salir.

Las mezclas estudiadas secan en pocos segundos y se puede proceder a su almacenamiento. Su tamaño es aproximadamente 1.5-2 mm de ancho y 4-4.5 mm de largo. Siguiendo las recomendaciones de la norma UNE 527-1, se procedió posteriormente a cortar las muestras, dejando su altura en 8 cm.

Todas las muestras de polímeros puros, y mezclas con PHBV / PBAT proporciones de 30/70, 50/50 y 70/30 se fabrican de la misma manera, así como las mezclas con 3% de montmorillonita modificada.

Dichos procesos fueron realizados en el mes de Marzo en el Laboratorio de Plásticos de la Universidad de A Coruña.

#### **4.3.4 Caracterización de los materiales**

##### **4.3.4.1 Determinación de las propiedades térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

###### **4.3.4.1.1 Introducción**

La calorimetría diferencial de barrido mide calores de reacción y de múltiples transiciones, utilizando masas muy pequeñas (del orden de miligramos), con alta precisión.

Es una técnica muy utilizada, entre otros campos, para: caracterización de materiales, comparación de medidas para la identificación de sustancias o mezclas, diagramas de fase, determinación de pureza, investigaciones cinéticas y otras.

Se basa en un método diferencial de medida, es decir, una medida es comparada con otra de la misma clase, de valor conocido, sólo ligeramente distinta, de tal forma que la diferencia entre ambas es registrada. La muestra y la referencia son mantenidas a la misma temperatura ( $\Delta T = T_S - T_R = 0$ ) a través de todo el programa de temperaturas. La diferencia de energía que se suministra a la muestra respecto a la referencia es registrada en función de la temperatura.

Así, cualquier evento térmico de la muestra aparece como una desviación de la línea de base del DSC en dirección endotérmica o exotérmica dependiendo de si hay que suministrar más o menos energía a la muestra respecto a la referencia.

#### **4.3.4.1.2 Ensayo**

Se ha realizado la prueba de calorimetría diferencial de barrido (DSC) a cada una de las mezclas caracterizadas en este proyecto, y a 3 muestras de cada mezcla.

Previo a la realización de cualquier medida se debe optimizar la línea base, con el fin de evitar posibles imperfecciones en la construcción de las dos celdas (la de la muestra y la de referencia). Esos posibles fallos podrían alterar la señal del DSC, al producir un flujo de calor asimétrico con el presostato.

Este proceso de obtención de la línea base consiste en la realización de un ensayo dinámico con las dos celdas vacías, y registrar los valores de la potencia diferencial frente a la temperatura.

Las características definatorias de este ensayo son las siguientes:

- El tipo de crisol utilizado ha sido de cápsula de Aluminio, con pequeños orificios para permitir la salida de volátiles al calentarse la muestra.
- Se ha elegido una atmosfera inerte formada por gas N<sub>2</sub> (20ml/min).
- El caudal de nitrógeno regulado.
- El material usado como patrón de referencia fue Indio.

Para cada muestra se ha preparado una cantidad de  $\pm 5$  mg de cada una, debido a que se trata la cantidad idónea para la DSC Diamond de Perkin Elmer empleada en este proyecto.

En el estudio de cada una de las muestras, se ha realizado un barrido de calentamiento, para determinar la temperatura de fusión de las mezclas.

Dichos ensayos han sido realizados en Junio de 2013, en el Laboratorio de Polímeros de la Universidad de A Coruña, a una temperatura y un grado de humedad de 23°C y 50%, respectivamente.

#### **4.3.4.2 Termogravimetría**

##### **4.3.4.2.1 Introducción**

Con la termogravimetría se estudian los cambios en la masa de una muestra como función de la temperatura, en este caso sería un método dinámico, o en función del tiempo, método isoterma.

No todos los acontecimientos térmicos conllevan un cambio en la masa de la muestra, como pueden ser, la cristalización, la fusión o la transición vítrea.

En cuanto a los procesos térmicos que implican cambios en la masa, están entre otros, la absorción, desorción, sublimación, vaporización, oxidación, reducción y descomposición.

La termogravimetría se utiliza para caracterizar la descomposición y la estabilidad térmica de materiales bajo diferentes condiciones y examinar las cinéticas de procesos físico-químicos ocurridos en la muestra.

Los cambios característicos de masa de un material dependen fuertemente de las condiciones experimentales empleadas. Factores tales como la masa, el volumen, y el estado físico de la muestra, la forma y naturaleza del horno, el tipo y presión de la atmósfera y la velocidad de calentamiento tienen una influencia importante en las características de la curva termogravimétrica.



Para un correcto estudio y para permitir la comparación entre las diferentes muestras, los parámetros anteriormente mencionados, han sido los mismos para los estudios de todas las muestras.

La aplicación de la termogravimetría a un problema particular es posible cuando se puede observar un cambio de masa al someterlo a un proceso de calentamiento.

#### 4.3.4.2.2 Análisis de un termograma y su derivada

Las curvas TG, o termogramas, representan normalmente, el cambio de masa ( $\Delta m$ ) expresado como un porcentaje en el eje vertical y la temperatura (T) o el tiempo (t) en el eje horizontal.

Uno de los cálculos básicos es la temperatura de onset extrapolada, que se trata de la temperatura a la que comienza la pérdida de peso de la muestra.

La reacción se caracteriza por dos temperaturas  $T_i$  y  $T_f$ , que son las temperaturas previas a la descomposición y la temperatura final respectivamente.

$T_i$  representa, simplemente, la temperatura más baja a la cual el *onset* de un cambio de masa puede ser detectado en unas condiciones experimentales dadas.

Similarmente,  $T_f$  representa la temperatura más baja en la cual el proceso responsable de la pérdida de masa ha terminado. Los valores de  $T_i$  y  $T_f$  no tienen en sí un valor absoluto significativo y el valor del intervalo de reacción ( $T_i - T_f$ ) depende de las condiciones experimentales.

Además,  $m_i$  y  $m_f$  definen las masas correspondientes a las temperaturas  $T_i$  y  $T_f$ . La variación de pérdida de masa,  $M_L$ , viene dada por la ecuación 4.3.4.2.2.1:

$$(4.3.4.2.2.1) \quad M_L = \frac{m_i - m_f}{m_i}$$

El residuo, una vez concluida la reacción, viene expresado como R en la ecuación 4.3.4.2.2.2:

$$(4.3.4.2.2.2) \quad R = \frac{m_f}{m_i} * 100$$

Otro cálculo importante cuando hablamos de TGA es la temperatura de máxima velocidad de degradación, que se hace por medio de la 1ª derivada de la curva de pérdida de peso.

La interpretación de los datos de un termograma a menudo se facilita por comparación con los obtenidos a través de otras técnicas experimentales.

Además los gases liberados durante el proceso en TG son una rica fuente de información.

#### **4.3.4.2.3 Ensayo**

Se le ha realizado este ensayo a 3 muestras de cada material.

Para ello se utilizó una TGA 7- de Perkin Elmer, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, comenzando el barrido a una temperatura inicial de 50°C, a la cual se tiene que calentar previamente el horno, y terminando en una temperatura final de 600°C.

Dicha temperatura final, de 600°C, es la que se ha tomado para la determinación de la masa de residuo.

Dichos ensayos se realizaron en el mes de Mayo del año 2013, en el Laboratorio de Polímeros de la Escuela Politécnica de Serantes.

### 4.3.4.3 Ensayo de tracción

#### 4.3.4.3.1 Introducción

Este ensayo consiste en someter al material (moldeado en una forma estandarizada llamada probeta) a una velocidad de deformación constante, y medir la fuerza necesaria para cada deformación, esto se realiza generalmente hasta que el material se fractura. Finalmente, se obtiene una curva donde en el eje de las abscisas se muestra la deformación del material y en el eje de las ordenadas la tensión requerida.

El módulo de elasticidad o de Young (E) es un coeficiente de proporcionalidad entre la tensión y la deformación, y es característico de cada material (ecuación 4.3.4.3.1.1).

$$(4.3.4.3.1.1) \quad E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

En este proyecto se empleó una máquina Instron 5566.

#### 4.3.4.3.2 Procedimiento del ensayo

Se realizaron 5 ensayos de tracción para cada material. Las probetas tenían las dimensiones comentadas en el punto 4.3.3.2.1.

El procedimiento para cada probeta es el siguiente: se fija la misma a la mordaza inferior, se inicializa la extensión recorrida por medio del panel de control de la Instron 5566, y a continuación se fija a la mordaza superior.

Hay que tener especial cuidado en la correcta alineación del eje longitudinal de la probeta con el eje de la máquina de ensayo. Se aprietan las mordazas uniformemente y firmemente, para evitar el menor deslizamiento de la probeta.

Una vez realizados estos pasos, se puede iniciar el ensayo propiamente dicho. La máquina se configuró para que la velocidad de ensayo fuese de 5 mm/minuto

(valor recomendado por la norma 527-1). Una vez comenzado el ensayo, el final del mismo lo marca la rotura de la probeta.

La Instron 5566, por medio del monitor conectado a la misma, muestra la gráfica tensión – deformación del material.

Las conclusiones relativas a las propiedades mecánicas de los materiales (ductilidad, resistencia o tenacidad, etc...) se extraen estudiando las gráficas obtenidas.

Dichos ensayos han sido realizados entre Marzo y Mayo de 2013, en el Laboratorio de Polímeros de la Universidad de A Coruña, a una temperatura y un grado de humedad de 23°C y 50%, respectivamente.

#### **4.3.4.4 Microscopía óptica**

##### **4.3.4.4.1 Introducción**

La microscopía óptica se sirve de la luz visible para crear una imagen aumentada del objeto. En este proyecto se empleó para el estudio del crecimiento de los cristales de las muestras, usando un microscopio Leica DM 2500.

##### **4.3.4.4.2 Procedimiento**

Para poder ser estudiadas en el microscopio, las muestras de polímeros necesitan una preparación, que principalmente se trata de cortar el material en láminas de apenas 20 micras de espesor. Este proceso se realiza con un microtomo, un instrumento de corte que permite obtener rebanadas muy finas de material, conocidas como secciones. En este caso el micrótopo empleado fue un Microm HM 350 S.

Las muestras se colocan en un porta-objetos, se aseguran con las pinzas y a continuación se calientan mediante una pletina calefactora THMS 600 desde los

20 °C hasta los 200 °C. Tras ser mantenidas a esa temperatura durante 2 minutos, a continuación se enfrían a una velocidad de enfriamiento de 30 °C/minuto.

Durante el enfriamiento se toman las fotografías de las muestras que permiten visualizar la formación de los cristales.

## **4.4 Especificaciones administrativas**

### **4.4.1 Introducción**

Un proyecto de investigación puede surgir de dos modos:

1. A través de una idea del propio laboratorio, basada en su experiencia y apoyada por referencias bibliográficas. Son proyectos de investigación básica, fundamentados en líneas de investigación que el laboratorio o unidad considera potenciales fuentes de desarrollo científico-tecnológico: obtención de nuevos materiales, optimización de procesos industriales, nuevos métodos de análisis, nuevas técnicas de reciclaje, etc.
2. Proyectos de investigación aplicada por petición de una empresa privada.

El laboratorio está certificado bajo la Norma 9001, así cada proyecto está sujeto a esta normativa. En la metodología empleada en sus trabajos, siempre que sea posible, se realizará bajo Norma UNE, ISO o ASTM.

### **4.4.2 Ejecución y Seguimiento del Proyecto**

En el primer caso expuesto en el apartado anterior se basaría en una ejecución interna.

En el caso de que el proyecto fuera por petición de una empresa privada, los pasos a seguir serían los siguientes:

- Se realizará el encargo por parte de la empresa contratista al responsable del grupo de investigación del Laboratorio.
- Se acuerda una reunión para definir y centrar cuál es el problema a solucionar.
- El Responsable del Laboratorio, diseña las líneas estratégicas de la idea o solicitud y realiza un análisis de la viabilidad de la ejecución y si el resultado es positivo, desde el grupo de investigación se elabora un presupuesto detallado donde se especifica la metodología a seguir, un cronograma de actividades y el propio presupuesto económico.

Si el resultado fuese negativo, se estudiarían con la empresa posibles alternativas y soluciones hasta llegar a un acuerdo.

- Una vez realizado el presupuesto se envía al responsable de la empresa.
- Una vez que las dos partes estén de acuerdo (grupo investigador y empresa), se firma con ella un contrato/convenio tipo.
- Después de solventar el aspecto económico del proyecto, el laboratorio comienza la labor técnica de investigación.

El personal investigador, bajo la supervisión del Director Técnico, realiza la planificación interna de realización necesaria.

- Periódicamente el investigador responsable informará del curso del proyecto al Director Técnico. Al mismo tiempo se fijarán con el cliente reuniones para discusión de los resultados parciales obtenidos hasta el momento. En estas reuniones se evaluará si es necesario un cambio en la estrategia propuesta para alcanzar los objetivos iniciales debido a parámetros que inicialmente no se tuvieron en cuenta.
- Periódicamente se entregarán al cliente informes parciales de los resultados.

- Una vez finalizado el proyecto, el investigador principal elabora una Memoria Final que recoge presentación de resultados, las conclusiones más relevantes y las dificultades surgidas.
- Se fija una última reunión con la empresa para exponerle los resultados finales.
- Se realiza la facturación de los trabajos realizados al cliente según las condiciones preestablecidas en el contrato/convenio suscrito con el cliente y lo estipulado en la Memoria del Proyecto.
- El Laboratorio está certificado bajo la Norma ISO 9001, por lo tanto, la última fase corresponderá al envío al cliente de una encuesta para conocer el grado de satisfacción con el trabajo y posibles sugerencias de mejora.

**TÍTULO: DESARROLLO DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES  
COMPUESTOS PARA APLICACIONES EN LA INDUSTRIA  
ELECTRÓNICA**

---

## **ESTADO DE MEDICIONES**

---

**PETICIONARIO: ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA  
AVDA. 19 DE FEBRERO, S/N  
15405 - FERROL**

**FECHA: SEPTIEMBRE DE 2013**

**AUTOR: EL ALUMNO**

**Fdo.: ANTÓN CIUDAD CENDÁN**



## ÍNDICE

5. ESTADO DE MEDICIONES.....	2
5.1 Listado de materiales .....	2

## 5. ESTADO DE MEDICIONES

### 5.1 Listado de materiales

En la tabla 5.1.1 se citan los materiales empleados en el presente proyecto.

<b>Componente</b>	<b>Referencia</b>	<b>Distribuidor</b>
<b>PBAT</b>	Ecoflex F BX 7011	BASF
<b>PHBV</b>	PHB88/PHV12	Goodfellow
<b>Montmorillonita modificada</b>	Cloisite 10A	Rockgood

Tabla 5.1.1 – Relación de materiales

**TÍTULO: DESARROLLO DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES  
COMPUESTOS PARA APLICACIONES EN LA INDUSTRIA  
ELECTRÓNICA**

---

## **PRESUPUESTO**

---

**PETICIONARIO: ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA**

**AVDA. 19 DE FEBRERO, S/N**

**15405 - FERROL**

**FECHA: SEPTIEMBRE DE 2013**

**AUTOR: EL ALUMNO**

**Fdo.: ANTÓN CIUDAD CENDÁN**

## ÍNDICE

6. PRESUPUESTO .....	3
6.1 Precios unitarios.....	3
6.1.1 Materiales.....	3
6.1.1.1 PHBV.....	3
6.1.1.2 PBAT .....	3
6.1.1.3 Nanoarcilla.....	3
6.1.2 Procesado .....	3
6.1.2.1 Extrusora .....	3
6.1.3 Ensayos .....	3
6.1.3.1 Ensayo de análisis térmico por DSC .....	3
6.1.3.2 Ensayo de degradación térmica, TGA.....	3
6.1.3.3 Ensayo de tracción .....	4
6.1.4 Mano de obra .....	4
6.2 Precios descompuestos .....	5
6.2.1 Materiales.....	5
6.2.1.1 PHBV.....	5
6.2.1.2 PBAT .....	5
6.2.1.3 Nanoarcilla.....	5
6.2.2 Procesado .....	5
6.2.2.1 Extrusión.....	5
6.3 Presupuestos parciales.....	6
6.3.1 Material .....	6
6.3.2 Procesado .....	6
6.3.2.1 Extrusión.....	6
6.3.3 Ensayos .....	7
6.3.3.1 Ensayo de análisis térmico por DSC .....	7
6.3.3.2 Ensayo de degradación térmica, TGA.....	7
6.3.3.3 Ensayo de tracción .....	7
6.3.4 Análisis de resultados .....	8
6.4 Presupuestos totales.....	9

## **6. PRESUPUESTO**

La evaluación económica del presente proyecto se divide en cuatro apartados, teniendo en cuenta los precios unitarios, los precios descompuestos, los presupuestos parciales y el presupuesto total del proyecto.

### **6.1 Precios unitarios**

#### **6.1.1 Materiales**

##### **6.1.1.1 PHBV**

1 kg de PHBV= 25.5 €

##### **6.1.1.2 PBAT**

1kg de PBAT = 3€

##### **6.1.1.3 Nanoarcilla**

1 g de Nanoarcilla = 5 €

#### **6.1.2 Procesado**

##### **6.1.2.1 Extrusora**

1 hora de funcionamiento de la extrusora Haake Minilab II = 47.25€

#### **6.1.3 Ensayos**

##### **6.1.3.1 Ensayo de análisis térmico por DSC**

1 ensayo de análisis térmico por DSC = 94.5€

##### **6.1.3.2 Ensayo de degradación térmica, TGA**

1 ensayo de degradación térmica, TGA =94.5€

### **6.1.3.3 Ensayo de tracción**

1 ensayo de tracción = 31.5€

### **6.1.4 Mano de obra**

1 hora de mano de obra cualificada = 40.5 €

El precio de la mano de obra sólo se aplica al proceso de los materiales. En los ensayos va incluida en el precio unitario.

## 6.2 Precios descompuestos

### 6.2.1 Materiales

#### 6.2.1.1 PHBV

Se utilizaron 200 g de PHBV.

#### 6.2.1.2 PBAT

Se utilizaron 200 g de PBAT.

#### 6.2.1.3 Nanoarcilla

Se utilizaron 5 g de nanoarcilla.

### 6.2.2 Procesado

#### 6.2.2.1 Extrusión

PHBV (%)	PBAT (%)	CLOISITE 10A*	Min./Extrusión	Nº Extrusión	Total min.
100	0	0	30	3	90
70	30	0	30	3	90
50	50	0	30	3	90
50	50	3	30	3	90
30	70	0	<b>30</b>	<b>3</b>	<b>90</b>
0	100	0	30	3	90
<b>TOTAL MANO DE OBRA</b>					<b>540</b>

Tabla 6.2.2.1.1 – Mano de obra procesado

## 6.3 Presupuestos parciales

### 6.3.1 Material

MATERIAL	CANTIDAD (g)	EUROS
PHBV	200	5.1
PBAT	200	0.6
Nanoarcilla	5	25

Tabla 6.3.1.1 – Presupuesto material

### 6.3.2 Procesado

#### 6.3.2.1 Extrusión

	Tiempo	€/hora	Total €
Extrusión	9h	47.25	425.25
Mano de obra	10h.	37.8	378
<b>TOTAL</b>			<b>803.25</b>

Tabla 6.3.2.1.1 – Presupuesto extrusión



### 6.3.3 Ensayos

#### 6.3.3.1 Ensayo de análisis térmico por DSC

	Unidades	Precio unitario	Total
Ensayos	4	94.5€	378€
<b>Total ensayo</b>			<b>378€</b>

Tabla 6.3.3.1.1 – presupuesto ensayo DSC

#### 6.3.3.2 Ensayo de degradación térmica, TGA

	Unidades	Precio unitario	Total
Ensayos	4	94.5€	378€
<b>Total ensayo</b>			<b>378€</b>

Tabla 6.3.3.2.1- Presupuesto ensayo TGA

#### 6.3.3.3 Ensayo de tracción

	Unidades	Precio unitario	Total
Ensayos	4	31.5€	126€
<b>Total ensayos</b>			<b>126€</b>

Tabla 6.3.3.3.1 – Presupuesto ensayo tracción

**6.3.4 Análisis de resultados**

<b>Tiempo</b>	<b>€/hora</b>	<b>Total</b>
60h.	36€	2160€
<b>Total mano de obra</b>		<b>2160€</b>

Tabla 6.3.4.1 – Presupuesto análisis de resultados

## 6.4 Presupuestos totales

Material	30.7€
Extrusión	803.25€
DSC	378€
TGA	378€
Tracción	126€
Análisis de resultados	2160€
<b>TOTAL PRESUPUESTO</b>	<b>3875.95€</b>
<b>21 % (I.V.A.)</b>	<b>4689.90€</b>

Tabla 6.4.1. Presupuesto total del proyecto.