

ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA**Grado en Ingeniería Eléctrica****Grado en Ingeniería Electrónica Industrial y Automática****TRABAJO FIN DE GRADO****TFG. Nº: 770G01A48****TÍTULO: DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS DE
MATRICES BIOPOLIMÉRICAS PARA APLICACIONES EN LA
INDUSTRIA ELECTRÓNICA****AUTOR: MARIA ALMUDENA PITA COUSELO****TUTOR: REBECA BOUZA PADÍN****LUIS BARRAL LOSADA****FECHA: FEBRERO DE 2015****Fdo.: EL AUTOR****Fdo.: EL TUTOR**

**TÍTULO: DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS DE
MATRICES BIOPOLIMÉRICAS PARA APLICACIONES EN LA
INDUSTRIA ELECTRÓNICA**

ÍNDICE GENERAL

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

FECHA: FEBRERO DE 2015

AUTOR: EL ALUMNO

Fdo.: MARIA ALMUDENA PITA COUSELO

1 ÍNDICE

	Páginas
1	ÍNDICE 1
2	MEMORIA 10
2.1	Objeto..... 10
2.2	Alcance 11
2.3	Antecedentes 12
2.3.1	¿Qué es un polímero?. Tipos de polímeros 12
2.3.1.1	Polímeros biodegradables..... 13
2.3.1.2	PHBV 15
2.3.2	Extrusión 17
2.3.2.1	Introducción..... 17
2.3.2.2	Descripción del proceso 17
2.3.3	Análisis termogravimétrico (TGA)..... 18
2.3.3.1	Introducción..... 18
2.3.3.2	Descripción del proceso 18
2.3.4	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) 21
2.3.4.1	Introducción..... 21
2.3.4.2	Descripción del proceso 22
2.3.5	Analizador dinamomecánico Perkin Elmer 24
2.3.5.1	Introducción..... 24
2.3.5.2	Applications. 26
2.3.5.3	Descripción del proceso. 26
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..... 29
2.5	Definiciones y abreviaturas 30
2.6	Requisitos de diseño 30
2.7	Análisis de soluciones 31
2.8	Resultados finales 32

2.8.1	Resultados del análisis térmico (DSC)	32
2.8.1.1	Conclusiones ensayo DSC.....	37
2.8.2	Resultados del análisis termogravimétrico (TGA)	37
2.8.2.1	Conclusiones ensayo TGA.....	43
2.8.3	Resultados del análisis dinamo-mecánico (DMA)	43
2.9	Orden de prioridad entre los documentos básicos	46
3	ANEXOS	3
3.1	Documentación de partida.	3
3.2	Fichas técnicas de los materiales.....	6
3.2.1.1	PHBV.	7
3.2.1.2	Limoneno.	8
3.2.1.3	BPMS-260.....	9
3.2.1.4	ATBC.....	11
3.2.2	Descripción de las máquinas empleadas.....	12
3.2.2.1	Calorímetro diferencial de barrido	12
3.2.2.1.1	Caracterización del DSC Diamond de Perkin Elmer	15
3.2.2.1.2	Puesta en funcionamiento del DSC.....	19
3.2.2.1.3	Parámetros y modos de operación del DSC	20
3.2.2.1.4	Condiciones de medida.....	23
3.2.2.1.5	La curva del DSC	24
3.2.2.2	Termobalanza de Perkin Elmer, TGA-7	26
3.2.2.2.1	Controles e indicadores.....	27
3.2.2.2.2	Calibración	28
3.2.2.2.3	Parámetros operacionales	29
3.2.2.2.4	Especificaciones técnicas	32
3.2.2.2.5	La curva del TGA	33
3.2.2.3	Analizador dinamo-mecánico de Perkin Elmer DMA-7.....	34
3.2.2.3.1	Design of a DMA Instrument.	34
3.2.2.3.2	The measurement modes.	36
3.2.2.4	Mini-extrusora HAAKE MiniLab II.....	37
3.2.2.4.1	Caracterización de la HAAKE MiniLab II.....	37
3.2.2.4.2	Características técnicas	38
3.2.3	Estudio de seguridad y salud	39

3.2.3.1	Objeto.....	39
3.2.3.2	Seguridad en el laboratorio	39
3.2.3.2.1	Señalización.....	39
	Señalización óptica	40
	Señalización acústica.....	40
	Señalización olfativa.....	41
	Señalización táctil.....	41
	Señalización en máquinas	41
	Señalización del material	42
3.2.3.2.2	Seguridad contra incendios.....	42
	Control de llamas de temperaturas	43
	Control de humos y gases tóxicos.....	43
	Detección y alarma.....	45
	Extinción.....	46
	Evacuación.....	47
3.2.3.2.3	Control ambiental	47
	Ventilación por dilución	48
	Renovación del aire del laboratorio.....	48
3.2.3.2.4	Elementos de actuación y protección.....	48
	3.2.3.2.4.1 Extintores	48
	3.2.3.2.4.2 Mantas ignífugas	49
	3.2.3.2.4.3 Protecciones personales	49
3.2.3.3	Seguridad de la maquinaria	50
3.2.3.3.1	Medidas de seguridad de la Termobalanza, TGA-7	50
3.2.3.4	Primeros auxilios	51
3.2.3.4.1	Actuación frente a una emergencia (P.A.S.)	51
3.2.3.4.2	Respiración cardiopulmonar.....	52
3.2.3.4.3	Respiración boca a boca.....	52
3.2.3.4.4	Puntos de presión para detener una hemorragia	52
	3.2.3.4.4.1 Cómo colocar un torniquete	53
3.2.3.5	Impacto medioambiental del proyecto.....	53
3.2.3.6	Contrato	54
3.2.3.7	Normativa.....	54

3.2.4	Normas.....	55
4	PLIEGO DE CONDICIONES.....	1
4.1	Introducción.....	1
4.2	Organizaciones de homologación	1
4.3	Especificaciones técnicas	1
4.3.1	Especificaciones de los materiales.....	1
4.3.1.1	PHBV	2
4.3.1.1.1	Estructura.....	2
4.3.1.1.2	Propiedades generales	2
4.3.1.1.3	Transformación	3
4.3.1.1.4	PHBV neto	3
4.3.1.2	ATBC.....	3
4.3.1.2.1	Estructura.....	4
4.3.1.2.2	Propiedades generales	4
4.3.1.2.3	ATBC neto.....	4
4.3.2	Especificaciones de las formulaciones.....	4
4.3.2.1	Introducción.....	4
4.3.2.2	Caracterización de las formulaciones.....	4
4.3.3	Descripción del procesado	5
4.3.3.1	Preparación de los materiales primarios	5
4.3.3.2	Realización del proyecto	5
4.3.3.2.1	Preparación y procesado	6
4.3.4	Caracterización de los materiales	7
4.3.4.1	Determinación de las propiedades térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	7
4.3.4.1.1	Introducción.....	7
4.3.4.1.2	Ensayo	7
4.3.4.2	Termogravimetría	8
4.3.4.2.1	Introducción.....	8
4.3.4.2.2	Análisis de un termograma y su derivada	9
4.3.4.2.3	Ensayo	10
4.4	Especificaciones administrativas.....	11
4.4.1	Introducción.....	11
4.4.2	Ejecución y Seguimiento del Proyecto	11

5	ESTADO DE MEDICIONES	2
5.1	Listado de materiales	2
6	PRESUPUESTO	2
6.1	Precios unitarios.....	2
6.1.1	Materiales.....	2
6.1.1.1	PHBV	2
6.1.1.2	Limoneno	2
6.1.1.3	BPMS-260.....	2
6.1.1.4	ATBC.....	2
6.1.2	Procesado	2
6.1.2.1	Extrusora.....	2
6.1.3	Ensayos	2
6.1.3.1	Ensayo de análisis térmico por DSC	2
6.1.3.2	Ensayo de degradación térmica, TGA.....	2
6.1.3.3	Ensayo dinamo mecánico	2
6.1.4	Mano de obra	3
6.2	Precios descompuestos	3
6.2.1	Materiales.....	3
6.2.1.1	PHBV	3
6.2.1.2	Limoneno	3
6.2.1.3	BPMS-260.....	3
6.2.1.4	ATBC.....	3
6.2.2	Procesado	3
6.2.2.1	Extrusión	3
6.3	Presupuestos parciales	4
6.3.1	Material	4
6.3.2	Procesado	4
6.3.2.1	Extrusión	4
6.3.3	Ensayos	4
6.3.3.1	Ensayo de análisis térmico por DSC	4
6.3.3.2	Ensayo de degradación térmica, TGA.....	5
6.3.3.3	Ensayo dinamo-mecánico	5
6.3.4	Análisis de resultados	5
6.4	Presupuestos totales.....	5

**TÍTULO: DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS DE
MATRICES BIOPOLIMÉRICAS PARA APLICACIONES EN LA
INDUSTRIA ELECTRÓNICA**

MEMORIA

PETICIONARIO: ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA

AVDA. 19 DE FEBRERO, S/N

15405 - FERROL

FECHA: FEBRERO DE 2015

AUTOR: EL ALUMNO

Fdo.: MARIA ALMUDENA PITA COUSELO

INDICE.

2	MEMORIA	10
2.1	Objeto.....	10
2.2	Alcance	11
2.3	Antecedentes	12
2.3.1	¿Qué es un polímero?. Tipos de polímeros	12
2.3.1.1	Polímeros biodegradables.....	13
2.3.1.2	PHBV	15
2.3.2	Extrusión	17
2.3.2.1	Introducción.....	17
2.3.2.2	Descripción del proceso	17
2.3.3	Análisis termogravimétrico (TGA).....	18
2.3.3.1	Introducción.....	18
2.3.3.2	Descripción del proceso	18
2.3.4	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	21
2.3.4.1	Introducción.....	21
2.3.4.2	Descripción del proceso	22
2.3.5	Analizador dinamomecánico Perkin Elmer.....	24
2.3.5.1	Introducción.....	24
2.3.5.2	Applications.....	26
2.3.5.3	Descripción del proceso.	26
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.....	29
2.5	Definiciones y abreviaturas	30
2.6	Requisitos de diseño	30
2.7	Análisis de soluciones	31
2.8	Resultados finales	32
2.8.1	Resultados del análisis térmico (DSC)	32
2.8.1.1	Conclusiones ensayo DSC.....	37
2.8.2	Resultados del análisis termogravimétrico (TGA)	37
2.8.2.1	Conclusiones ensayo TGA.....	43

2.8.3	Resultados del análisis dinamo-mecánico (DMA)	43
2.9	Orden de prioridad entre los documentos básicos	46

2 MEMORIA

En los puntos siguientes se indica el título y contenido de los capítulos y apartados en los que se descompondrá la Memoria del TFG.

2.1 Objeto

El objeto de este proyecto es el estudio y caracterización del plastificado de un polímero biodegradable, el PHBV, con diferentes plastificantes para su uso en aplicaciones electrónicas y embalaje.

Para este proyecto se seleccionó una matriz de un biopolímero, el poli 3-hidroxi-butirato-co- 3-hidroxi-valerato (PHBV), y para mejorar sus cualidades de procesado se estudia la incorporación de tres plastificantes diferentes: Limoneno (4-Isopropenyl-1-methyl-1-cyclohexene), Paraloid BPMS-260 (ayudante de procesado) y ATBC (Citrato de actil tri-n-butilo).

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: análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis dinamo-mecánico (DMA).

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, situado en el Campus de Ferrol.

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 reproductibilidad de los datos obtenidos así como las condiciones de ensayo.

Es peticionaria del presente proyecto 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) del Centro de Investigaciones Tecnológicas de Ferrol.

2.3 Antecedentes

2.3.1 ¿Qué es un polímero?. Tipos de polímeros

Un polímero es, según la definición de la IUPAC¹, de 1996, una molécula de una alta masa molecular, cuya estructura consiste principalmente en la múltiple repetición de unidades que derivan, real o conceptualmente de moléculas de baja masa molecular, y según la RAE, es 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.

¹ “A molecule of high relative molecular mass, the structure of which essentially comprises the multiple repetition of units derived, actually or conceptually, from molecules of low relative molecular mass.” tomado de “Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996)”, en *Pure Appl. Chem.*, Vol. 68, No.12, pp. 2287-2311, 1996

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 su estructura química:

- **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.

2.3.1.1 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 los polímeros, 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.

2.3.1.2 PHBV

Polihidroxicanoatos (PHA) es el término dado a la familia de poliésteres producida por microorganismos. El más conocido es el polihidroxibutirato (PHB), cuya fórmula se muestra en la figura 2.3.2.1.1. Se produce mediante fuentes renovables a través de procesos biotecnológicos clásicos.

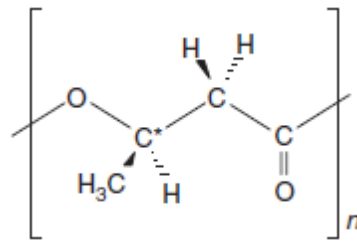


Figura 2.3.2.1.1 - Fórmula del Polihidroxibutirato (PHB)

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 2.3.2.1.2 muestra su estructura química

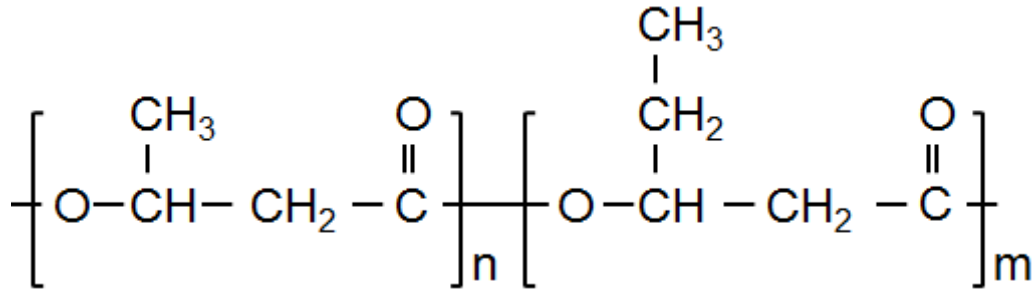


Figura 2.3.2.1.2 – Fórmula del PHBV

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.

2.3.2 Extrusión

2.3.2.1 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.

2.3.2.2 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 granza de los polímeros se introduce por el conducto superior de la miniextrusora y se mantiene la mezcla resultante en circulación cerrada durante 13 minutos a 45 rpm. 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.

2.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

2.3.3.1 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.

2.3.3.2 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 2.3.5.2.1 muestra los tipos de curvas masa-temperatura que se obtienen:

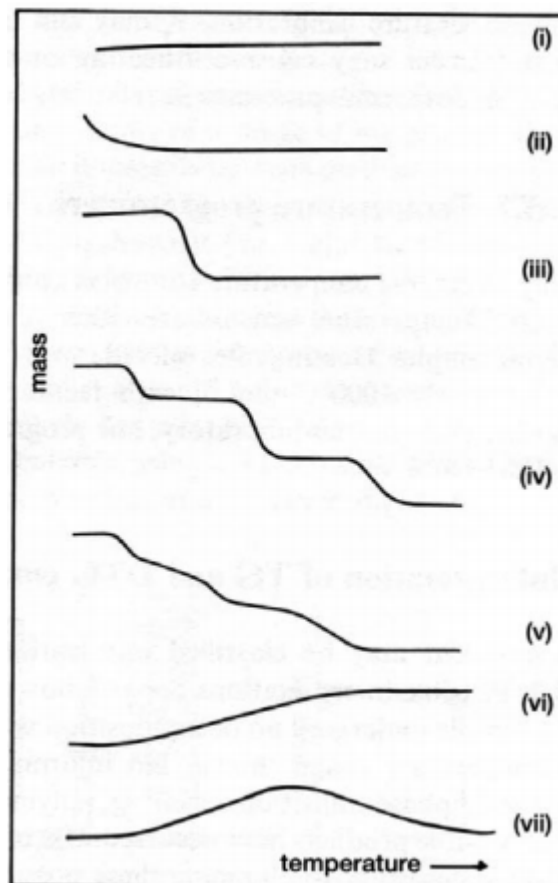


Figura 2.3.5.2.1 - Principales tipos de curvas termogravimétricas

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.).

2.3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

2.3.4.1 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.

2.3.4.2 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 2.3.6.2.1, 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.

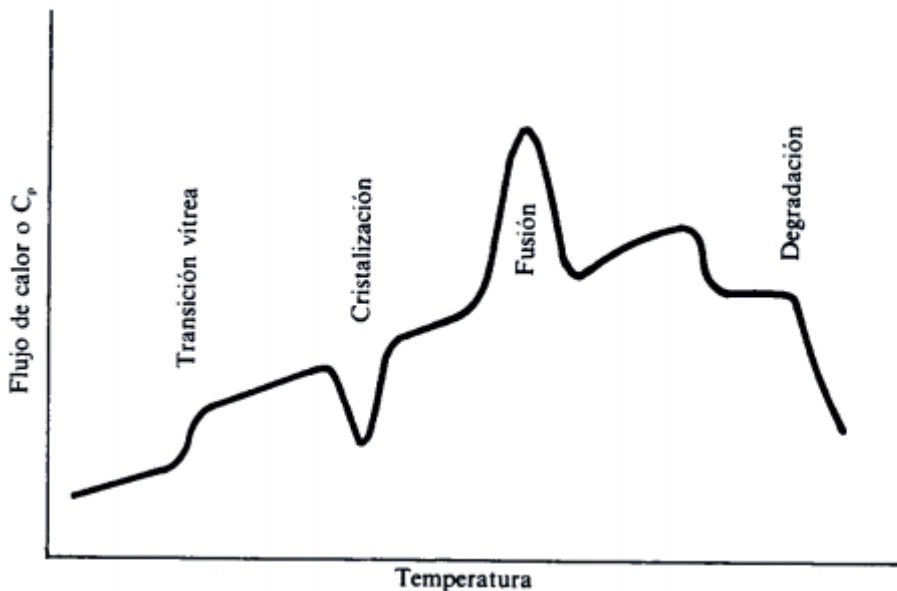


Figura 2.3.4.2.1 - Termograma típico de un polímero semicristalino. Figura tomada de: LLORENTE UCETA, M.A. y HORTA ZUBIAGA, A.: "Técnicas de caracterización de polímeros". UNED, 1991

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.

2.3.5 Analizador dinamomecánico Perkin Elmer

2.3.5.1 Introducción.

La técnica de análisis dinamo-mecánico (DMA), incluida en el grupo de las técnicas de análisis térmico, es una de la herramientas más potentes para el estudio de la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros, ya que tiene una gran sensibilidad para detectar cambios de movilidad interna de las moléculas. Una de las aplicaciones más extendidas es la determinación de la temperatura de transición vítrea de este grupo de materiales. Sus aplicaciones principales son el estudio de la anisotropía, la resistencia a la deformación, penetración y tensión en films poliméricos.



Figura 2.3.5.1.1 – Analizador dinamométrico Perkin Elmer DMA 7.

El analizador dinamo - mecánico de Perkin Elmer DMA 7/DMA 7e es una herramienta muy útil para caracterizar una amplia variedad de materiales. Pueden ensayarse desde materiales blandos, como pueden ser muestras de módulo bajo como los elastómeros, hasta rígidos, esto es, muestras de alto modulo como los materiales compuestos, cerámicos y metales.

Para poner analizar el amplio rango de muestras y de aplicaciones, Perkin Elmer ha desarrollado diversos sistemas de medida. El diseño vertical del DMA permite la corrección automática de la inercia de las muestras y permite experimentos por

debajo o por encima de la T_g . La representación del análisis proporciona una excepcional sensibilidad, repetitividad, precisión y resolución.

El ensayo de flexión 3 puntos se emplea generalmente con muestras de módulos altos como son los termoplásticos, resinas epoxi, materiales compuestos y termoplásticos. La geometría de las muestras deben ser en forma de placas, tubos o alambres.

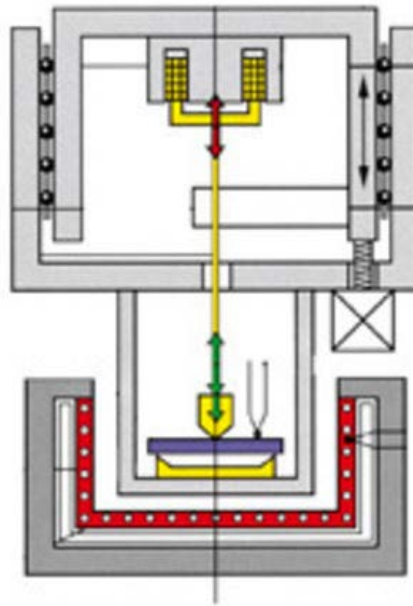


Figura 2.3.5.1.2 – Esquema interno DMA 7.

El analizador empleado tiene un sistema de flexión de tres puntos de acero inoxidable y cuarzo para usar con el horno estándar, así como un sistema de flexión en tres puntos de cuarzo para usar con el horno de alta temperatura.

Se presentan a continuación alguna de las características más relevantes:

- Los soportes de prueba y plataformas intercambiables permiten un amplio rango de muestras geométricas para ser analizadas y simplificar el montaje.
- El sistema de cuarzo proporciona un rápido calentamiento y enfriamiento.
- Tarado y puesta a cero automática.

2.3.5.2 Applications.

DMA can be used to:

- Detect thermal effects due to a change in the modulus or the damping behavior,
- Distinguish between frequency – dependent and frequency – independent effects.
- Measure temperatures that characterize a thermal effect,
- Measure the loss angles or the mechanical loss factor,
- Measure the modulus or its component storage and loss modulus, and
- Determine the frequency – and the temperature – dependence of these quantities.

2.3.5.3 Descripción del proceso.

The oscillating stress applied to the sample produces a corresponding strain. Unless the sample is perfectly elastic, the measured strain lags behind the applied stress. This is called the phase difference or the **phase angle**, δ . The ratio of peak stress (stress amplitude) to peak strain (strain amplitude) gives the complex modulus, which consists of an in-phase component (or **storage modulus**) and a 90° out-of-phase component (or **loss modulus**). The ratio of the loss and storage moduli is a useful quantity known as the loss factor (or **damping factor**), $\tan \delta$. A high $\tan \delta$ value indicates that a material has a high non-elastic strain component while a low value indicates that the material is more elastic. It is a measure of the energy dissipated as heat during each deformation cycle.

Thus, in general, one distinguishes between different types of sample behavior:

- Purely elastic: The applied stress (or force) and the strain (deformation) are in phase. The phase angle, δ , is 0. A purely elastic sample oscillates without loss of energy.
- Purely viscous: The phase angle, δ , is 90°, and the deformational energy is converted into heat.
- Viscoelastic: The deformation of the viscoelastic sample follows a certain delay with respect to the applied stress (or force). The phase angle δ is

therefore between 0 and 90° . The larger the phase angle, the stronger the oscillation is damped.

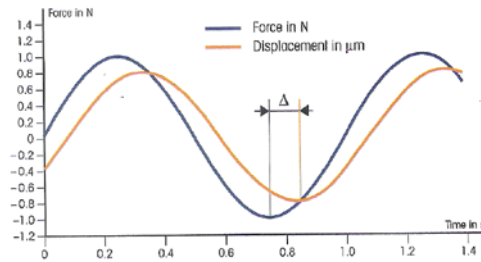


Figure 11.1. Force and displacement at a frequency, f , of 1 Hz for a viscoelastic sample. The sinusoidal deformation of the sample is the reaction to the sinusoidal stress. The deformation follows the force with a time delay of Δ , which can also be expressed as the angle δ , where $\delta = 2\pi f \Delta$.

Figura 2.3.5.3.1 DMA measurements allow many different mechanical sample properties to be determined. These include:

- Viscoelastic material properties, for example moduli and the loss factor, $\tan \delta$,
- Temperatures that characterize the viscoelastic behavior of the sample,
- Damping,
- The glass transition temperature (DMA is the most sensitive method),
- The curing behavior of resins, and
- The frequency – dependent mechanical behavior of materials.

The curves obtained are as figure 2.3.5.3.2:

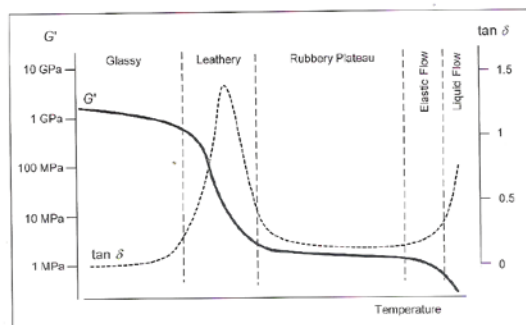


Figure 11.3. DMA curves of a typical thermoplastic. In the glassy state, the storage modulus is of the order of a several GPa. The loss factor is small. The mechanical properties of the material changed markedly in the region of the glass transition: the storage modulus decreases typically by several orders and the loss factor shows a distinct maximum. There then follows a region in which the material is rubbery soft. At higher temperatures, the thermoplastic becomes softer and begins to flow. This is apparent in a further decrease of the storage modulus, whereas $\tan \delta$ shows a marked increase.

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
 - . ASTM E 1640 – 99: Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis.

- 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

Manuales:

- Manual de la termobalanza Perkin Elmer TGA-7.
- Manual DMA 7 Perking Elmer.
- Manual DSC, Diamond de Perkin Elmer.
- Manual miniextrusora Haake Minilab II the Thermo Sicientific.

Libros:

- Ciencia de los polímeros; Fred W. Billmeyer. Ed. Reverte. 1975.
- Thermal Analysis in Practice. Collected Applications. Dr. Mathias Wagner. Mettler Toledo. 2009.

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 DMA de Perkin-Elmer. (Pyris.DMA 7 v8) para la obtención de los cálculos.

2.5 Definiciones y abreviaturas

- PHBV: Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato).
- PHB: Polihidroxibutirato.
- PE-LD: Polietileno de baja densidad.
- DSC: Calorimetría diferencial de barrido, técnica de caracterización.
- TGA: Análisis termogravimétrico, técnica de caracterización.
- DMA: análisis dinamo-mecánico.
- Tg: Temperatura de cristalización.
- Tm: Temperatura de fusión.
- ρ : Densidad.
- W: Peso.

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-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) –PHBV– y los plastificantes el LMN, BPMS-260 y ATBC.

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 intervalos 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.

Para mejorar la procesabilidad sin disminuir significativamente la resistencia a la tracción y la biodegradabilidad del PHBV, se estudiará la adición de diferentes plastificantes: Limoneno, BPMS-260 o ATBC.

2.7 Análisis de soluciones

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

El procedimiento general para el desarrollo de este proyecto se puede observar en el diagrama de flujo de la figura 2.7.

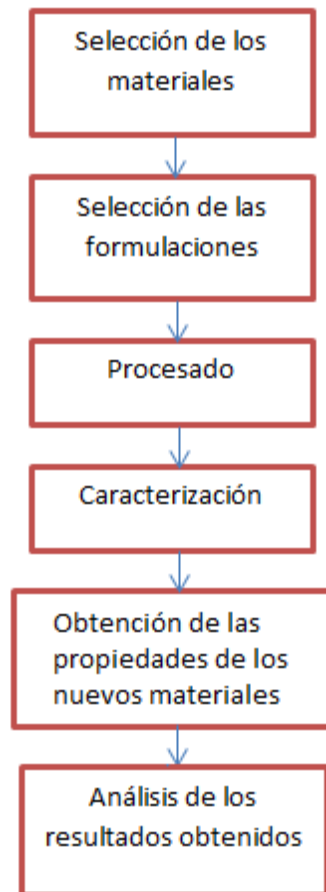


Figura 2.7.1 - Etapas del proyecto

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

PHBV (%)	Limoneno (%)	BPMS-260 (%)	ATBC (%)
100	0	0	0
90	10	0	0
85	15	0	0
80	20	0	0
97,5	0	2,5	0
95	0	5	0
90	0	10	0
90	0	0	10
85	0	0	15
80	0	0	20

Tabla 2.7.1- Composiciones de las formulaciones estudiadas.

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 y la del segundo calentamiento para las diferentes proporciones. La del primer enfriamiento no es relevante.

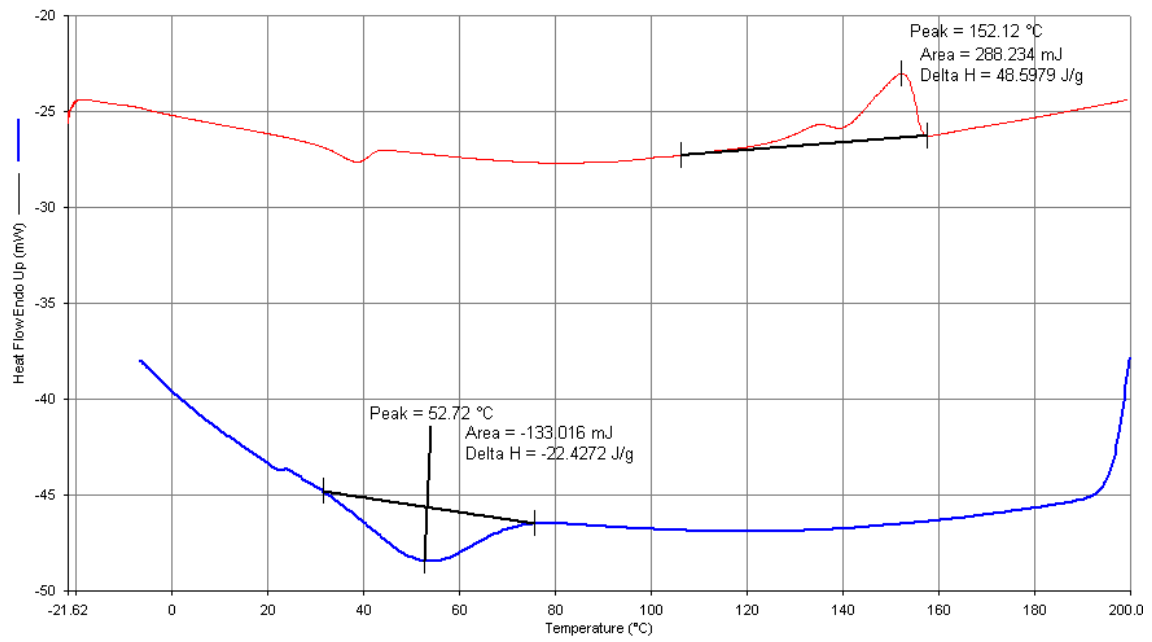


Figura 2.8.1.1 – Termograma DSC del PHBV neto.

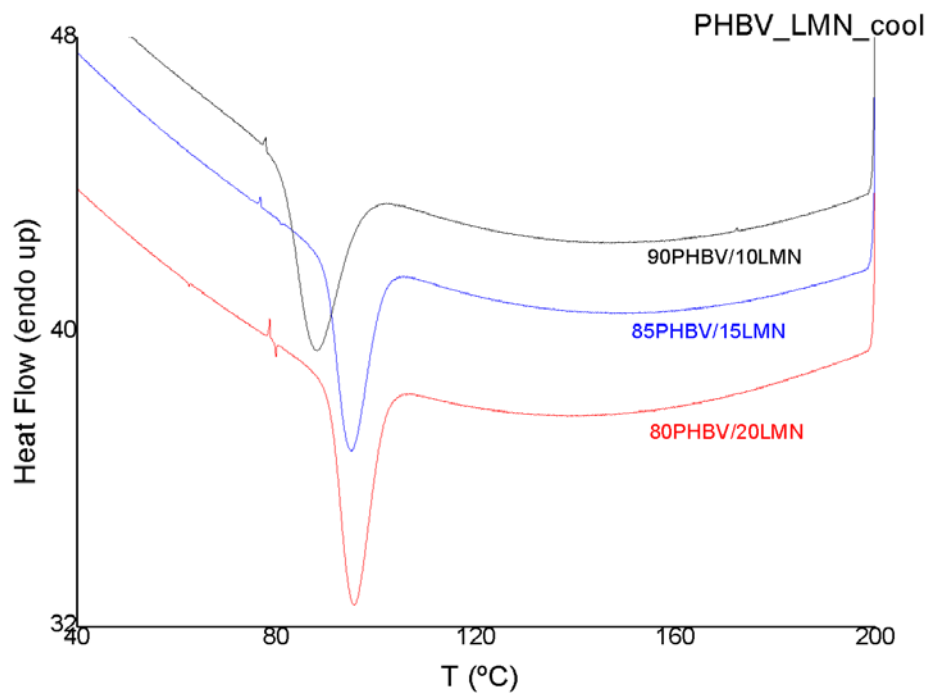


Figura 2.8.1.2 – Termograma DSC del enfriamiento de la mezcla PHBV – Limoneno

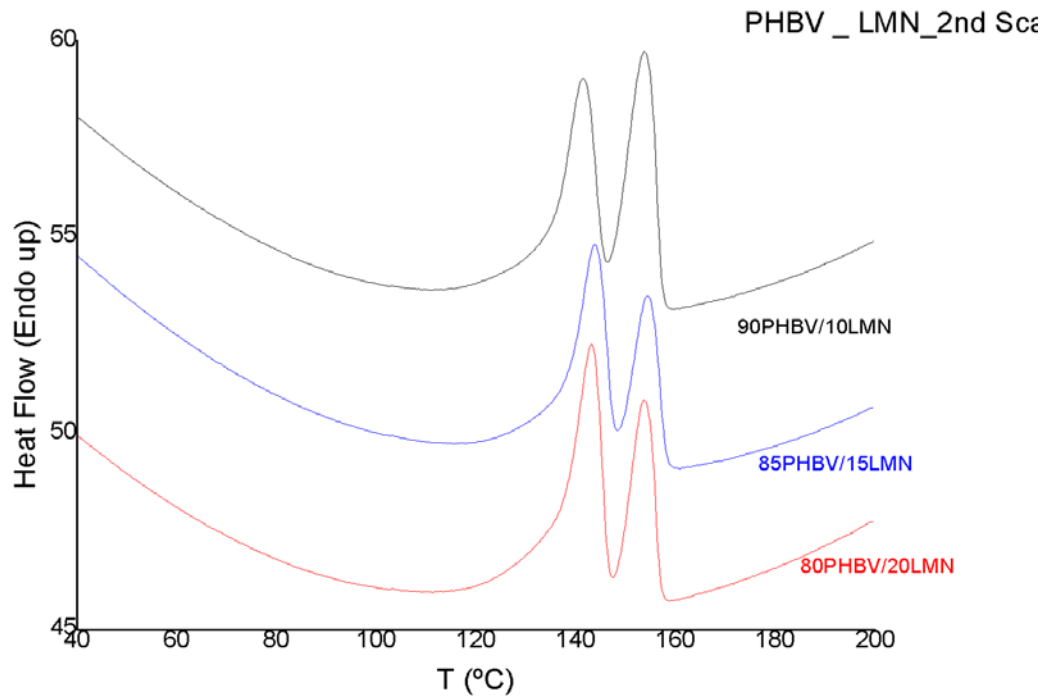


Figura 2.8.1.3 – Termograma DSC del segundo calentamiento de la mezcla PHBV – Limoneno

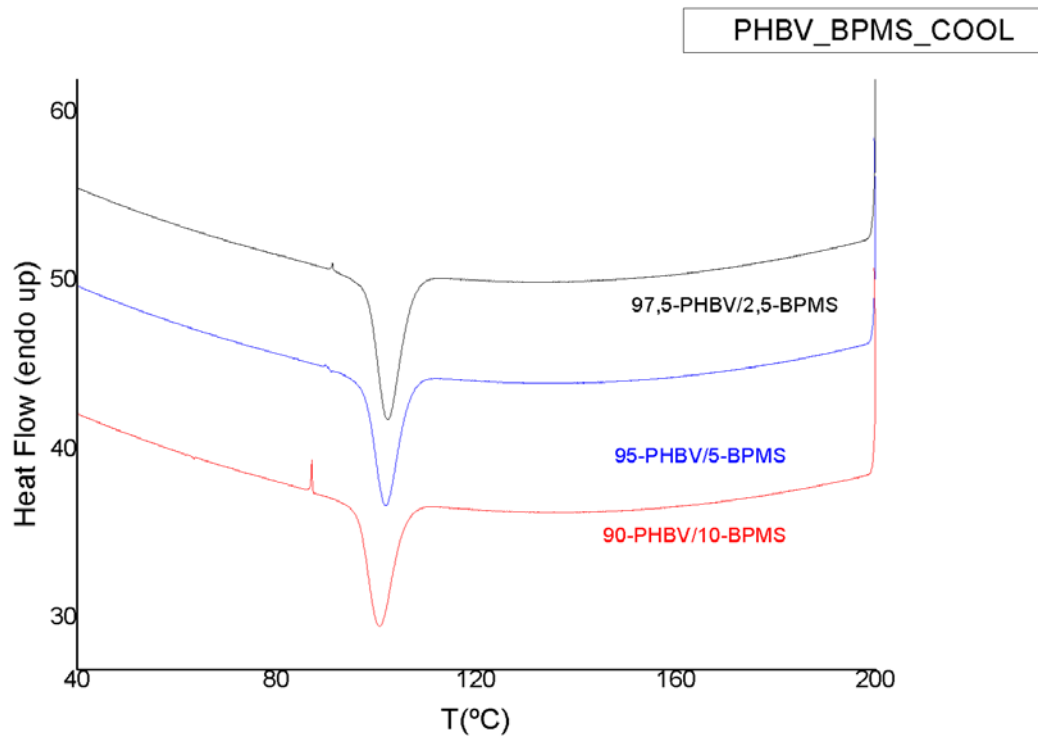


Figura 2.8.1.4 – Termograma DSC del enfriamiento de la mezcla PHBV – BPMS-260

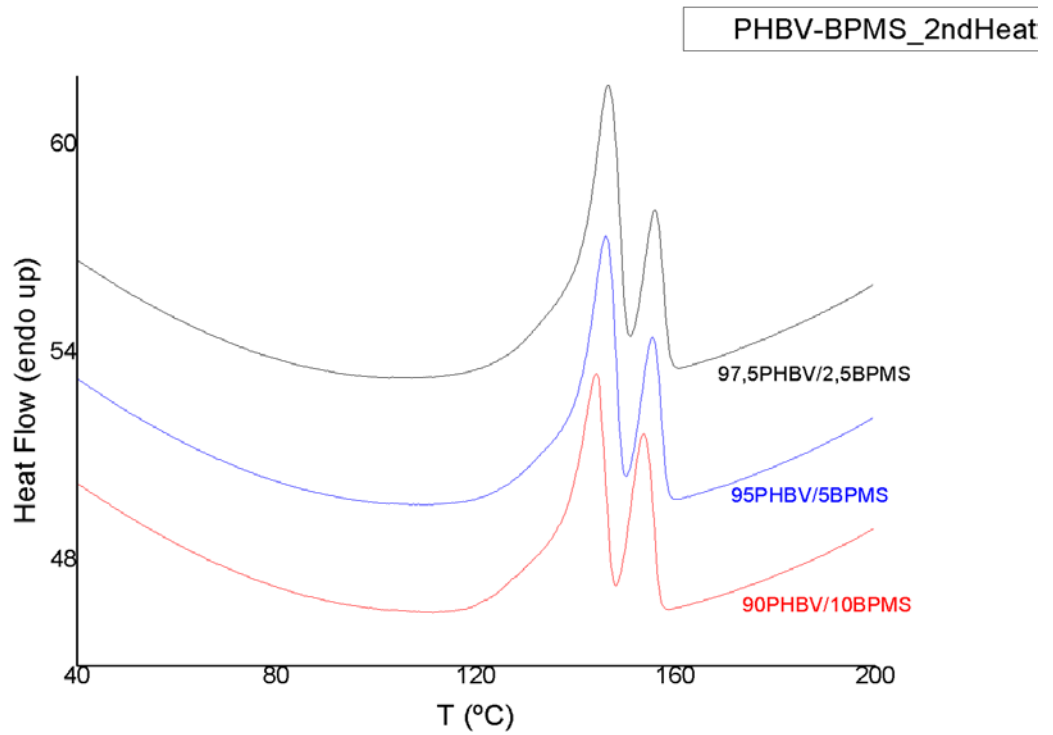


Figura 2.8.1.5 – Termograma DSC del segundo calentamiento de la mezcla PHBV – BPMS-260

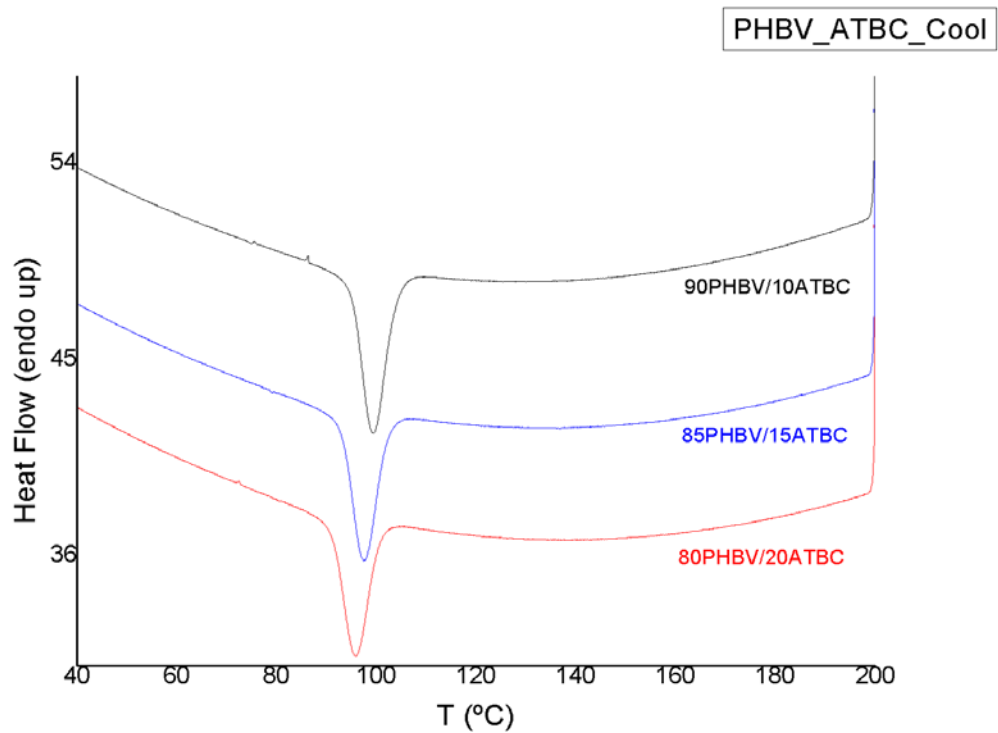


Figura 2.8.1.6 – Termograma DSC del enfriamiento de la mezcla PHBV –ATBC

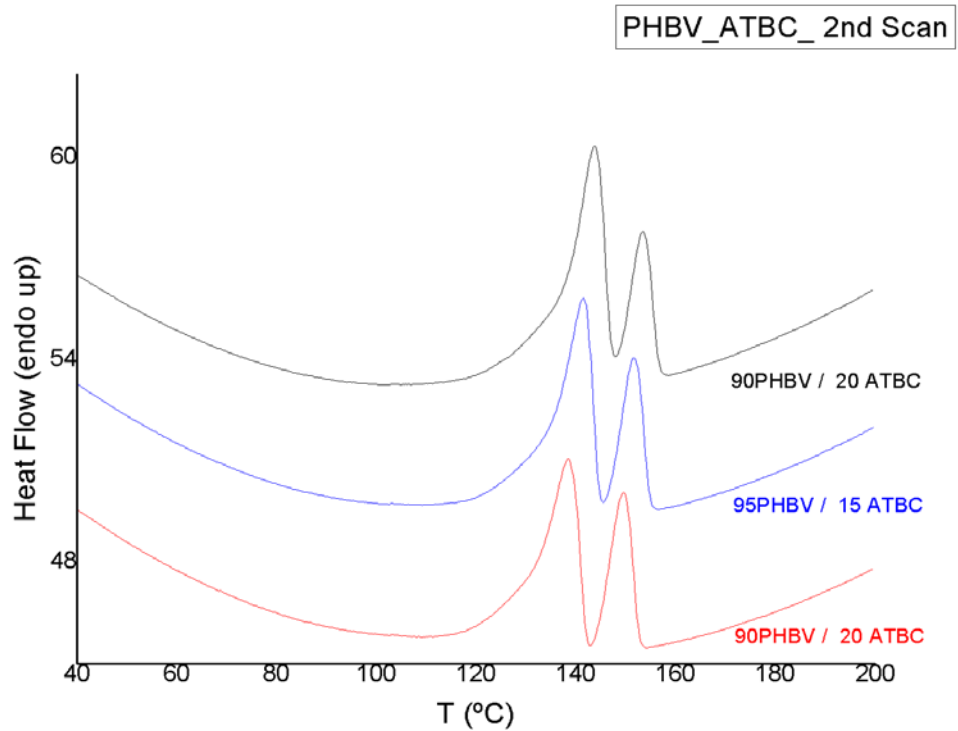


Figura 2.8.1.7 – Termograma DSC del segundo calentamiento de la mezcla PHBV –ATBC

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

Porcentajes	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _c (°C)
100	152		52,72
90 PHBV + 10 Limoneno	141,44	153,62	88,08
85 PHBV + 15 Limoneno	143,77	154,44	94,92
80 PHBV + 20 Limoneno	143,11	153,61	95,41
97,5 PHBV (%) + 2,5 BPMS-260 (%)	144,11	155,78	100,67
95 PHBV (%) + 5 BPMS-260 (%)	146,10	155,28	101,83
90 PHBV (%) + 10 BPMS-260 (%)	146,44	153,61	102,33
90 PHBV (%) + 10 ATBC (%)	143,77	153,44	99,38
85 PHBV (%) + 15 ATBC (%)	141,27	151,44	97,49
80 PHBV (%) + 20 ATBC (%)	138,43	149,44	95,91

Tabla 2.8.1.1 - Valores de las temperaturas de fusión y 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 tabla 2.8.1.1, en el que se muestran las temperaturas de cristalización, el pico de cristalización para las mezclas se desplaza hacia temperaturas más altas en comparación con el polímero puro PHBV; se produce una aceleración de la cristalización.

También se observa en la figura 2.8.1.1.2, que corresponde al calentamiento de las muestras, que las temperaturas de fusión no varían considerablemente, si no que se mantienen dentro del intervalo de incertidumbre calorimétrica del equipo.

Como observación general se puede afirmar que los dos picos de fusión de PHBV se desplazan ligeramente a temperaturas más altas cuando se añade el aditivo, pero siempre teniendo en cuenta que estamos dentro del intervalo de incertidumbre del equipo..

2.8.2 Resultados del análisis termogravimétrico (TGA)

Se han realizado un ensayo para cada mezcla y para el polímero puro. 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 en atmósfera inerte (Argón).

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

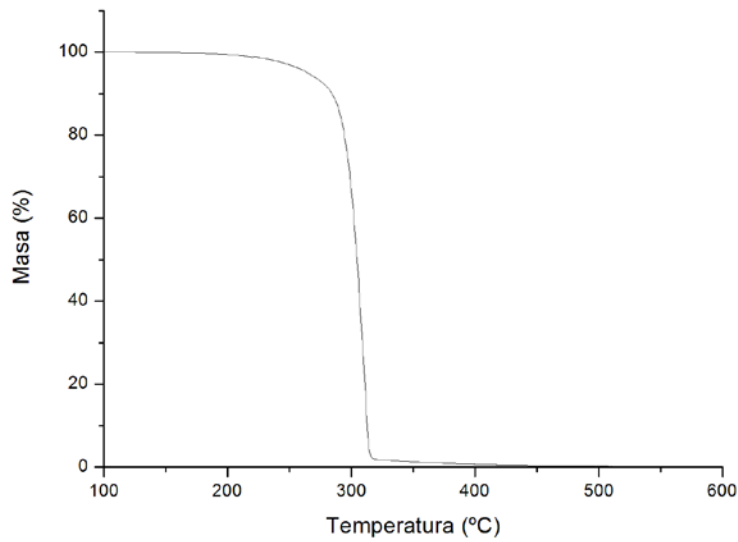


Figura 2.8.2.1 – Termogràfica obtenida per a la mostra de PHBV neto

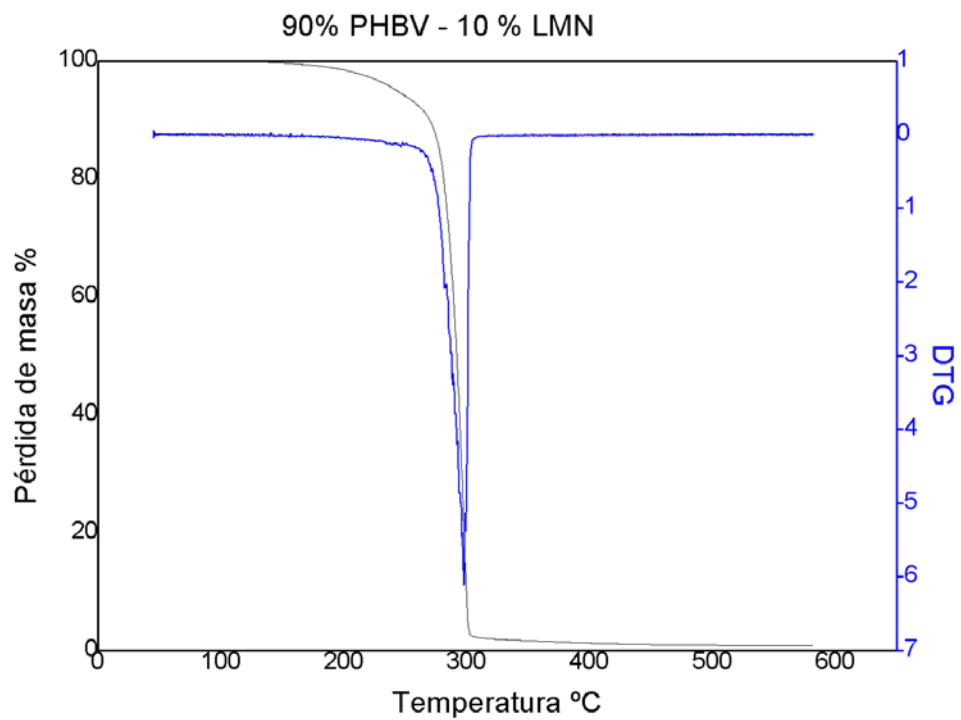


Figura 2.8.2.2 – Termogràfica obtenida per a la mostra de PHBV 90% - Limoneno 10%

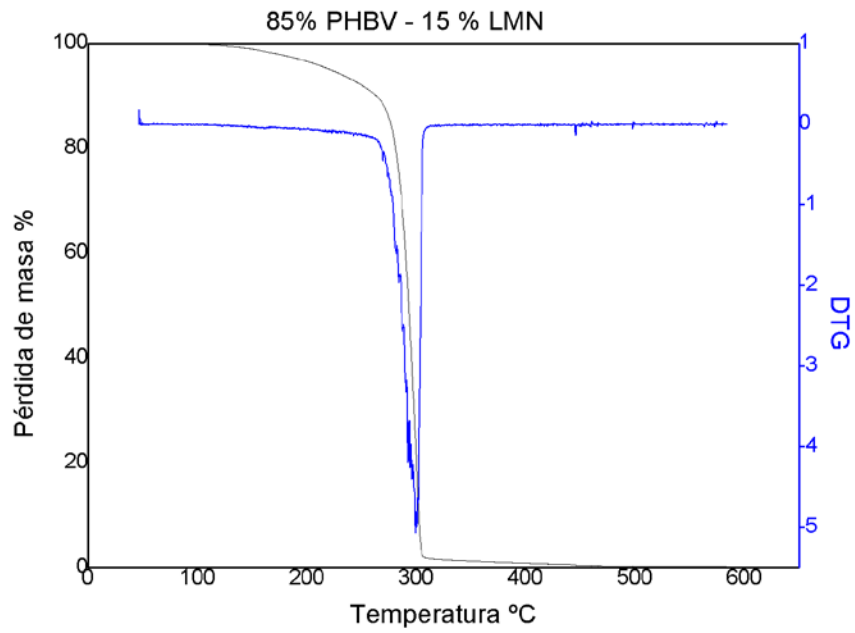


Figura 2.8.2.3 – Termograma obtenido para la muestra de PHBV 85%-Limoneno 15%

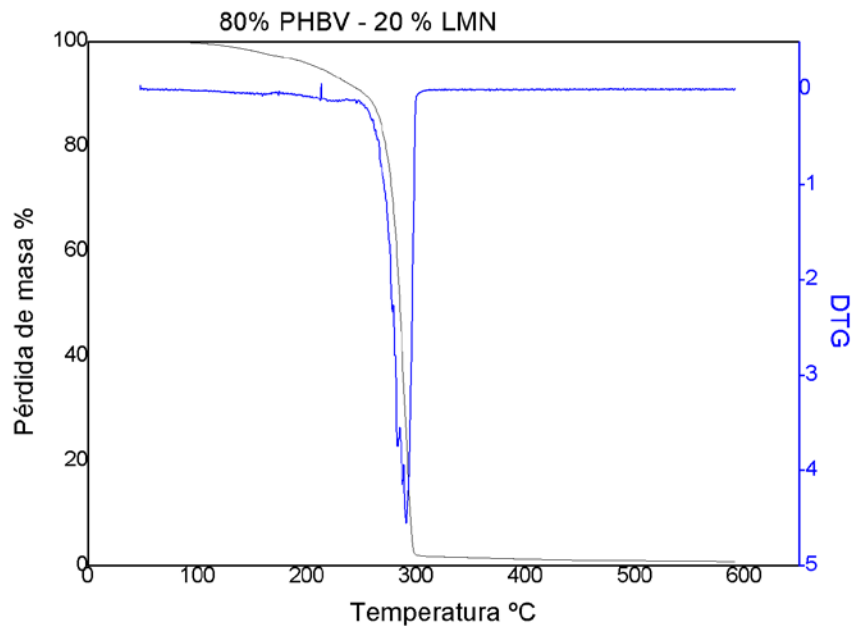


Figura 2.8.2.4 – Termograma obtenido para la muestra de PHBV 80% - Limoneno 20%

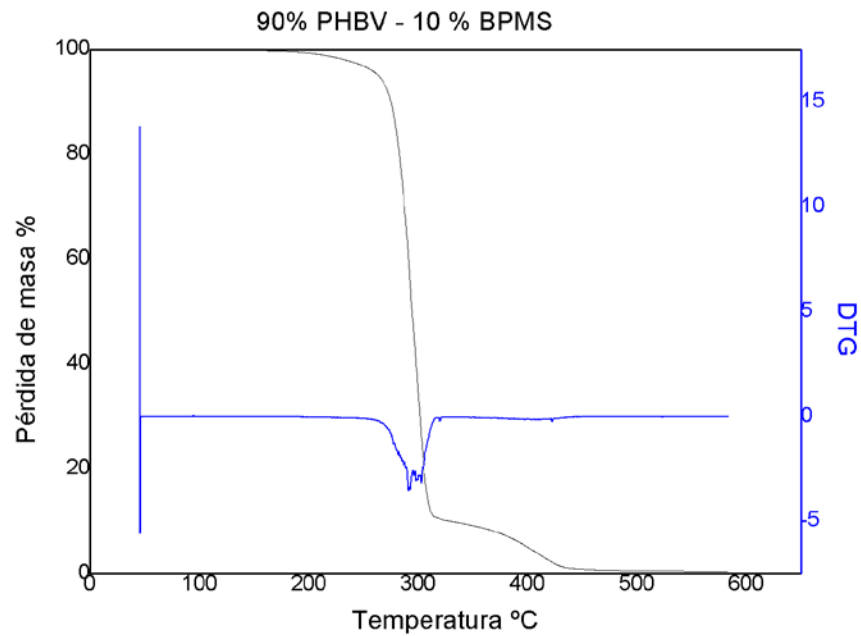


Figura 2.8.2.5 – Termogramas obtenidos para la muestra de PHBV 90% - BPMS-260 10%.

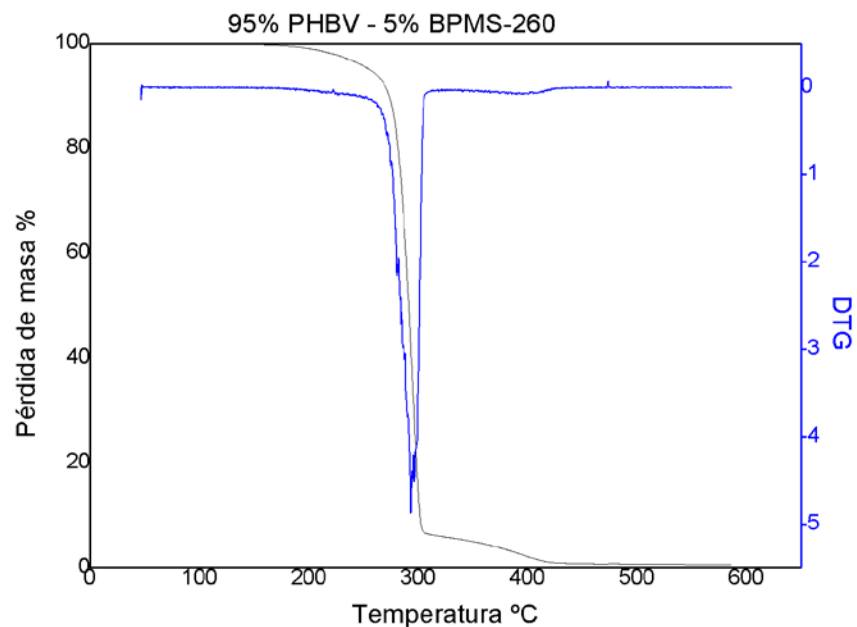


Figura 2.8.2.6 – Termogramas obtenidos para la muestra de PHBV 95% - BPMS-260 5%.

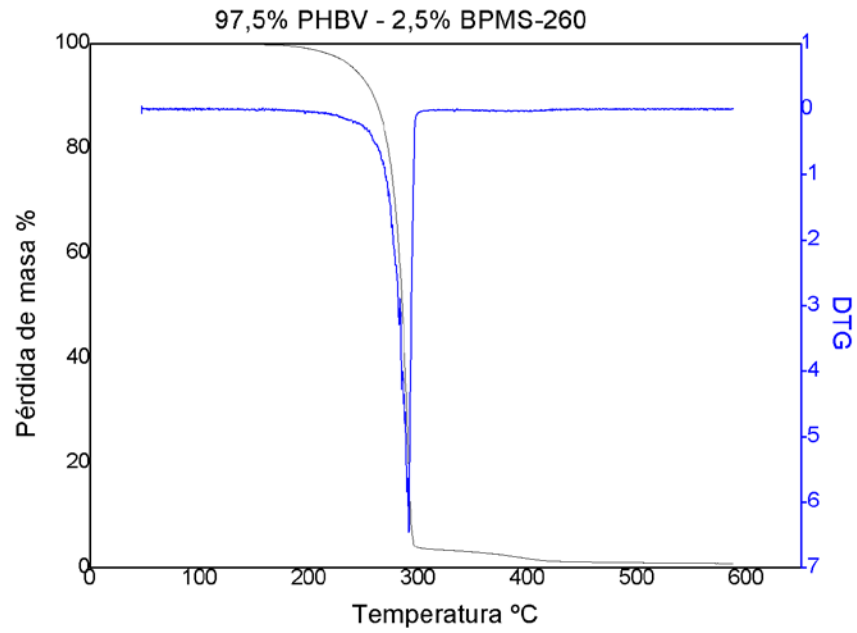


Figura 2.8.2.7 – Termogramas obtenidos para la muestra de PHBV 97,5 % - BPMS-260 2,5 %.

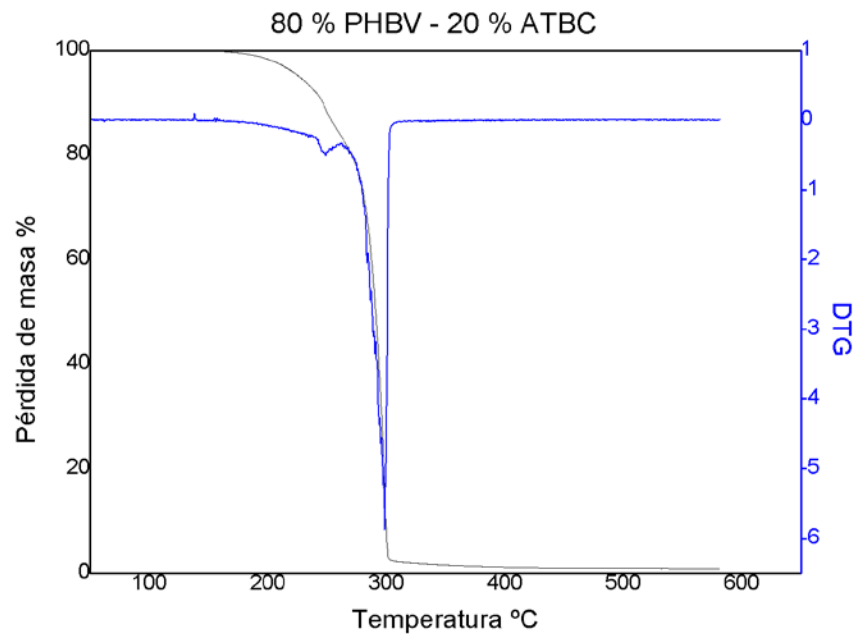


Figura 2.8.2.5 – Termogramas obtenidos para la muestra de PHBV 90% - ATBC 10%.

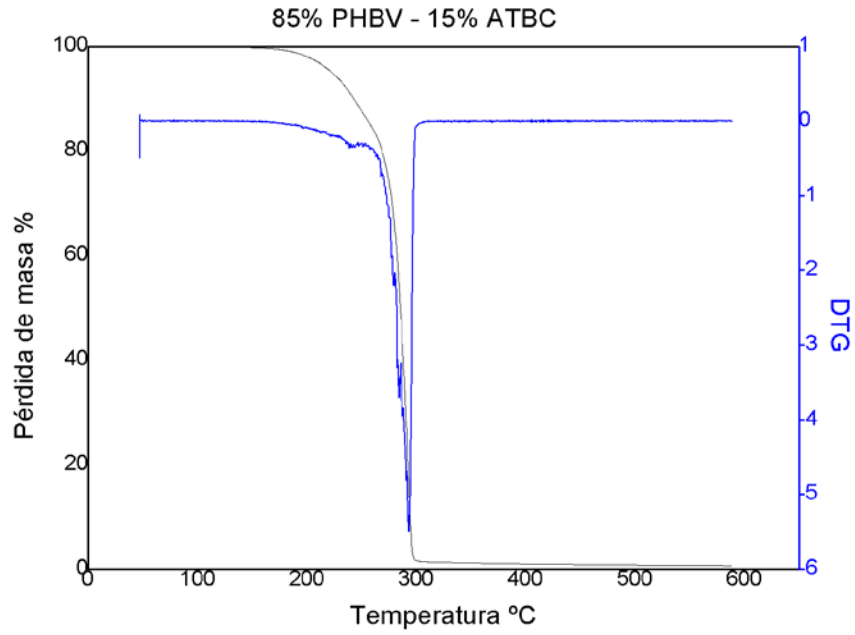


Figura 2.8.2.6 – Termogramas obtenidos para la muestra de PHBV 85% - ATBC-15%.

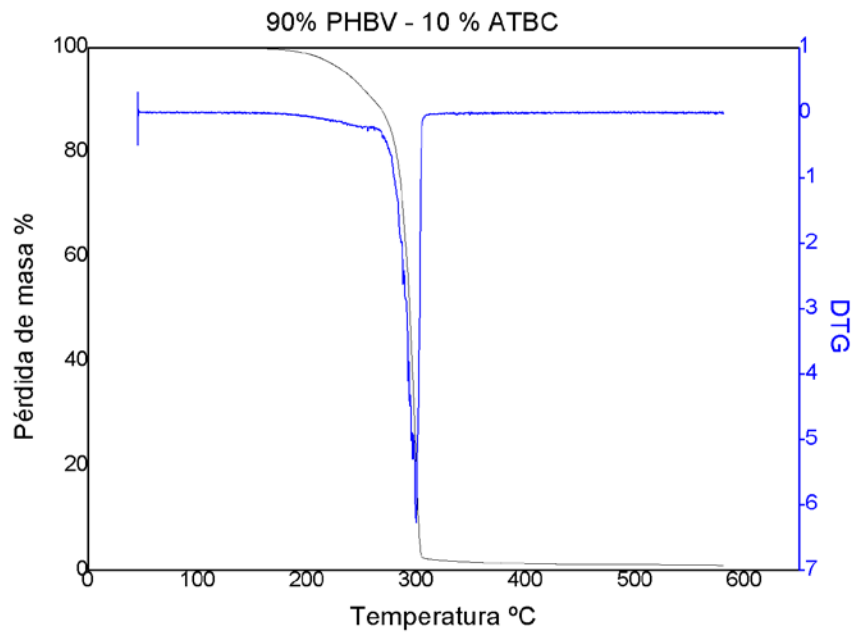


Figura 2.8.2.7 – Termogramas obtenidos para la muestra de PHBV 90 % -ATBC 10 %.

2.8.2.1 Conclusiones ensayo TGA

En la figura 2.8.2.1.1 se muestran los termogramas del polímero neto PHBV y de las nueve 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.

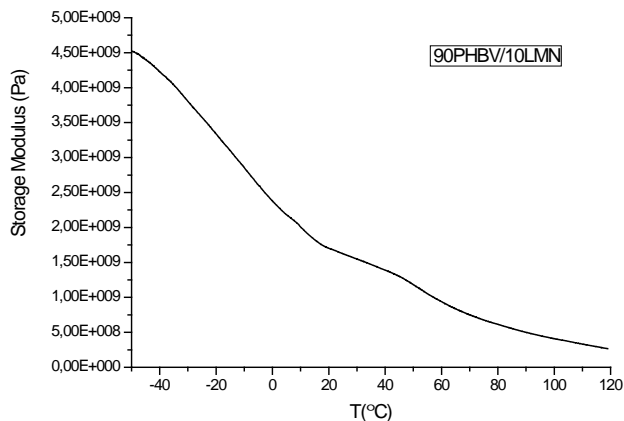
2.8.3 Resultados del análisis dinamo-mecánico (DMA)

Se han realizado un ensayo para cada mezcla y para el polímero puro. Se muestra una gráfica para cada mezcla.

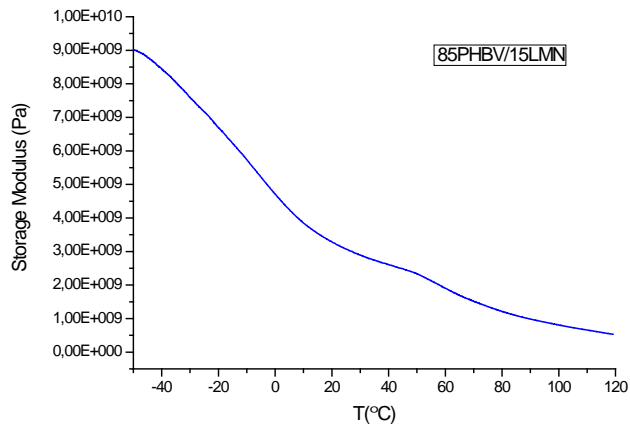
Cada una de las muestras se ha llevado desde una temperatura inicial de 50°C hasta una temperatura de 600°C, a una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min en atmósfera inerte (Argón).

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

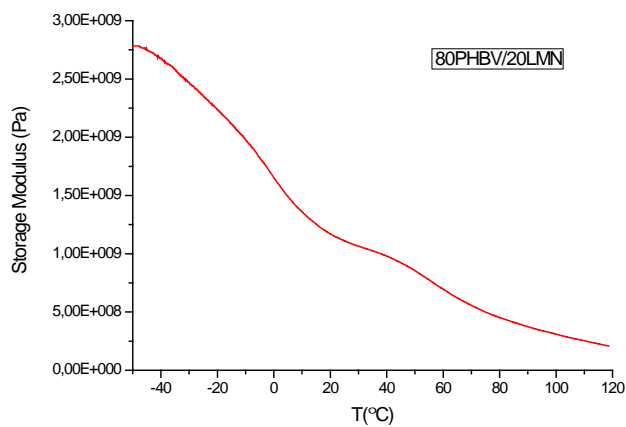
90 PHBV + 10 Limoneno



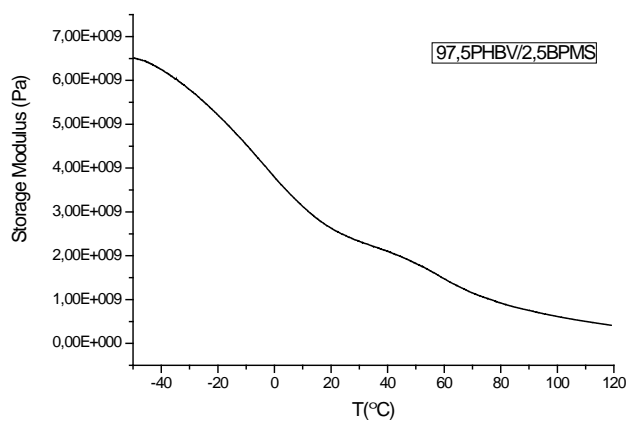
85 PHBV + 15 Limoneno



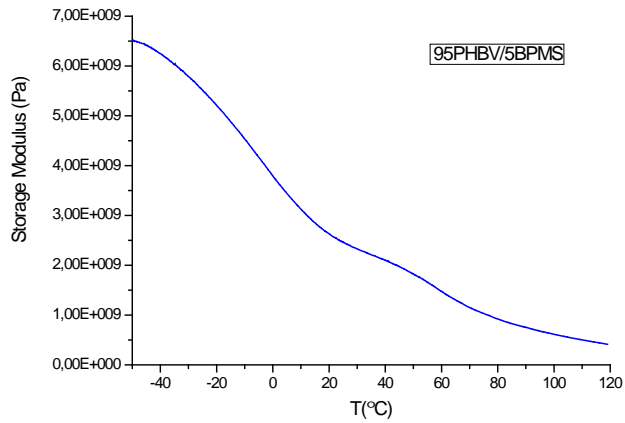
80 PHBV + 20 Limoneno



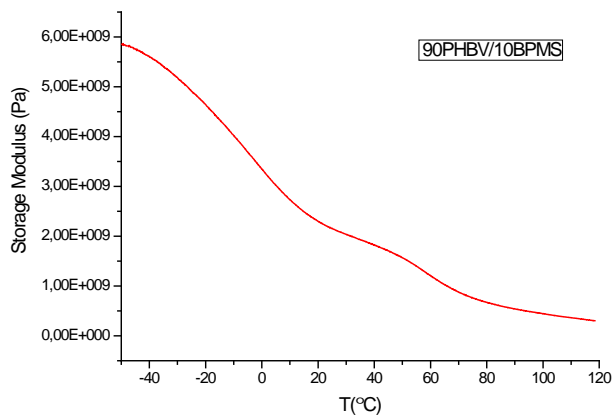
97,5 PHBV (%) + 2,5 BPMS-260 (%)



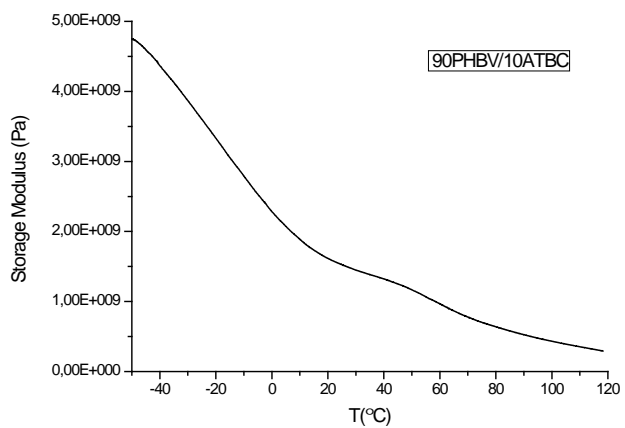
95 PHBV (%) + 5 BPMS-260 (%)

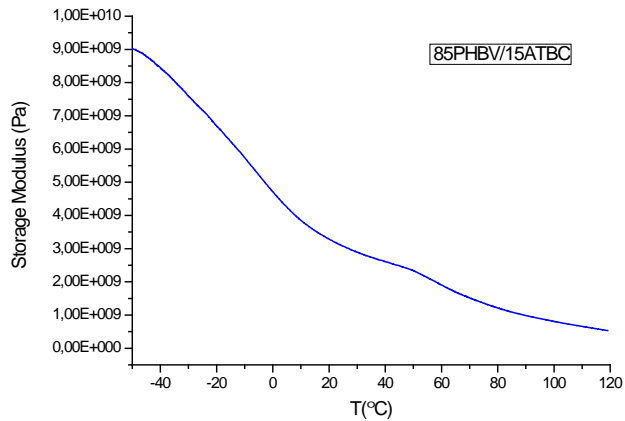
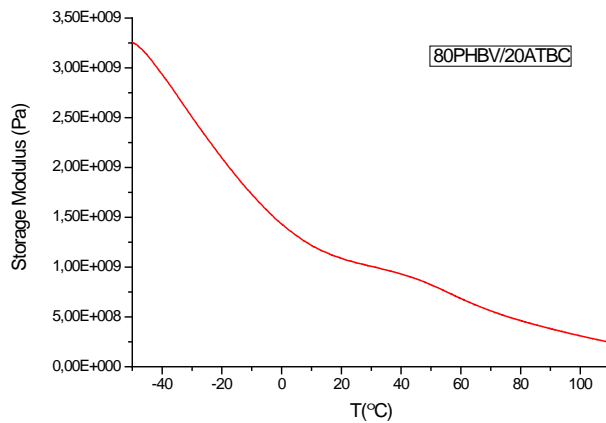


90 PHBV (%) + 10 BPMS-260 (%)



90 PHBV (%) + 10 ATBC (%)



85 PHBV (%) + 15 ATBC (%)**80 PHBV (%) + 20 ATBC (%)****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 MATERIALES COMPUESTOS DE
MATRICES BIOPOLIMÉRICAS PARA APLICACIONES EN LA
INDUSTRIA ELECTRÓNICA**

ANEXOS

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

FECHA: FEBRERO DE 2015

AUTOR: EL ALUMNO

Fdo.: MARIA ALMUDENA PITA COUSELO

3	ANEXOS	3
3.1	Documentación de partida.	3
3.2	Fichas técnicas de los materiales.....	6
3.2.1.1	PHBV.	7
3.2.1.2	Limoneno.	8
3.2.1.3	BPMS-260.....	9
3.2.1.4	ATBC.....	11
3.2.2	Descripción de las máquinas empleadas	12
3.2.2.1	Calorímetro diferencial de barrido	12
3.2.2.1.1	Caracterización del DSC Diamond de Perkin Elmer	15
3.2.2.1.2	Puesta en funcionamiento del DSC.....	19
3.2.2.1.3	Parámetros y modos de operación del DSC	20
3.2.2.1.4	Condiciones de medida.....	23
3.2.2.1.5	La curva del DSC	24
3.2.2.2	Termobalanza de Perkin Elmer, TGA-7	26
3.2.2.2.1	Controles e indicadores.....	27
3.2.2.2.2	Calibración	28
3.2.2.2.3	Parámetros operacionales	29
3.2.2.2.4	Especificaciones técnicas	32
3.2.2.2.5	La curva del TGA	33
3.2.2.3	Analizador dinamo-mecánico de Perkin Elmer DMA-7.....	34
3.2.2.3.1	Design of a DMA Instrument.	34
3.2.2.3.2	The measurement modes.	36
3.2.2.4	Mini-extrusora HAAKE MiniLab II	37
3.2.2.4.1	Caracterización de la HAAKE MiniLab II	37
3.2.2.4.2	Características técnicas	38
3.2.3	Estudio de seguridad y salud	39
3.2.3.1	Objeto.....	39
3.2.3.2	Seguridad en el laboratorio	39
3.2.3.2.1	Señalización.....	39
	Señalización óptica	40
	Señalización acústica.....	40
	Señalización olfativa.....	41

Señalización táctil.....	41
Señalización en máquinas	41
Señalización del material	42
3.2.3.2.2 Seguridad contra incendios.....	42
Control de llamas de temperaturas	43
Control de humos y gases tóxicos.....	43
Detección y alarma.....	45
Extinción.....	46
Evacuación.....	47
3.2.3.2.3 Control ambiental	47
Ventilación por dilución	48
Renovación del aire del laboratorio	48
3.2.3.2.4 Elementos de actuación y protección.....	48
3.2.3.2.4.1 Extintores	48
3.2.3.2.4.2 Mantas ignífugas	49
3.2.3.2.4.3 Protecciones personales	49
3.2.3.3 Seguridad de la maquinaria	50
3.2.3.3.1 Medidas de seguridad de la Termobalanza, TGA-7	50
3.2.3.4 Primeros auxilios	51
3.2.3.4.1 Actuación frente a una emergencia (P.A.S.)	51
3.2.3.4.2 Respiración cardiopulmonar.....	52
3.2.3.4.3 Respiración boca a boca.....	52
3.2.3.4.4 Puntos de presión para detener una hemorragia	52
3.2.3.4.4.1 Cómo colocar un torniquete	53
3.2.3.5 Impacto medioambiental del proyecto.....	53
3.2.3.6 Contrato	54
3.2.3.7 Normativa.....	54
3.2.4 Normas.....	55

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 adjunta a continuación.



ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA

ASIGNACIÓN DE TRABAJO FIN DE GRADO

En virtud de la solicitud efectuada por:
En virtud da solicitude efectuada por:

APELLIDOS, NOMBRE: Pita Couselo, María Almudena
APELIDOS E NOME:

DNI: ██████████ **Fecha de Solicitud:** FEB2014
DNI: ██████████ **Fecha de Solicitude:**

Alumno de esta escuela en la titulación de Grado en Ingeniería en Electrónica Industrial y Automática, se le comunica que la Comisión de Proyectos ha decidido asignarle el siguiente Trabajo Fin de Grado:

O alumno de esta escola na titulación de Grado en Enxeñaría en Electrónica Industrial e Automática, comunicaselle que a Comisión de Proxectos ha decidido asignarlle o seguinte Traballo Fin de Grado:

Título T.F.G.: Desarrollo de materiales compuestos de matrices biopoliméricas para aplicaciones en la industria electrónica

Número TFG: 770G01A48

TUTOR: (Titor) Bouza Padin, Rebeca

COTUTOR/CODIRECTOR: LUIS BARRAL LOSADA

La descripción y objetivos del Trabajo son los que figuran en el reverso de este documento:

A descripción e obxectivos do proxecto son os que figuran no reverso deste documento.

Ferrol a Lunes, 10 de Marzo del 2014

Retirei o meu Traballo Fin de Grado o día ____ de ____ do ano _____

Fdo: Pita Couselo, María Almudena

DESCRIPCIÓN Y OBJETIVO: El objetivo principal del proyecto fin de grado es el desarrollo de materiales compuestos biopoliméricos para aplicaciones específicas en la industria electrónica, como recubrimiento de equipos tales como cajas para autómatas, engranajes o brazos empleados en el ámbito de la robótica y en la automatización de equipos.

Para el diseño de estos materiales se emplearán polímeros biodegradables, a las que se les incorporarán aditivos y refuerzos con el objetivo de mejorar las propiedades finales del material. La fabricación de estos materiales compuestos se llevará a cabo, previsiblemente, en una extrusora de laboratorio, cuyo proceso es escalable a escala industrial. Se estudiarán diferentes formulaciones variando los porcentajes de biopolímeros y se caracterizarán por análisis mecánicos y térmicos con el objetivo de analizar la influencia del contenido de los biopolímeros y de los aditivos y/o refuerzos en las propiedades finales de los compuestos.

Se obtendrán materiales compuestos cuya aplicación final sea la industria electrónica, entre otros. Finalmente, se determinará el coste económico del objeto del proyecto.

3.2 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 el Poli 3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato (PHBV) y los plastificantes Limoneno, BPMS-260 y ATBC.

3.2.1.1 PHBV.

Goodfellow

27-February-2014 10:33:08 CET

Technical Information - Polyhydroxybutyrate/Polyhydroxyvalerate 12% - Biopolymer

Close

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.

Chemical Resistance

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

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.

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

3.2.1.2 Limoneno.

Spain Página Principal 62122 - (R)-(+)-Limonene

SIEMAVALOR

62122 FLUKA

(R)-(+)-Limonene

technical, ~90% (sum of enantiomers, GC)

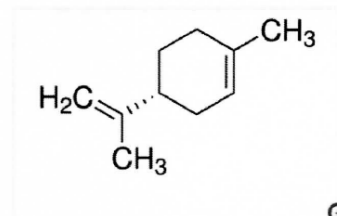
DESCARGAR MSDS (PDF)

Synonym: (+)-*p*-Mentha-1,8-diene, (+)-Carvene, (R)-4-Isopropenyl-1-methyl-1-cyclohexene

CAS Number 5989-27-5 Empirical Formula (Hill Notation) C₁₀H₁₆ Molecular Weight 138.23

Beilstein Registry Number 2204754 EC Number 227-813-5 MDL number MFCD00062991

POPULAR DOCUMENTS: FTNMR (PDF)



Propiedades

Related Categories	Alkenes, Asymmetric Synthesis, Chemical Synthesis, Chiral Building Blocks, Organic Building Blocks Más...
vapor density	4.7 (vs air)
vapor pressure	<3 mmHg (14.4 °C)
grade	technical
assay	~90% (sum of enantiomers, GC)
optical activity	[α] _D ²⁰ +112±5°, c = 10% in ethanol
expl. lim.	6.1 %
refractive index	n _D ²⁰ 1.473(lit.)
	Ver más (11)

Documentos

Presupuesto / pedido de producto a granel

Hojas de Datos de Seguridad

Certificado de Análisis

Indique el nº de Lote

FT-IR Raman

FT-NMR

Pressure-Temperature Nomograph

Similar Products

Structure Search

Información de seguridad

Symbol	GHS02, GHS07, GHS09
Signal word	Warning
Hazard statements	H226-H315-H317-H410
Precautionary statements	P273-P280-P501
Personal Protective Equipment	Eyeshields, Faceshields, full-face respirator (US), Gloves, multi-purpose combination respirator cartridge (US), type ABEK (EN14387) respirator filter
Hazard Codes (Europe)	Xi,N
Risk Statements (Europe)	10-38-43-50/53
Safety Statements (Europe)	24-37-60-61
RIDADR	UN 2052 3 / PGIII
WGK Germany	2
RTECS	GW6360000
Flash Point(F)	118.4 °F

27/02/2014 1

3.2.1.3 BPMS-260.

Technical Data Sheet



PARALOID™ BPMS-250 Melt Strength Enhancer **PARALOID™ BPMS-260 Melt Strength Enhancer**

For Polylactic Acid Resin (PLA)

Regional Product Availability

- North America
- Europe
- Asia-Pacific

Description

Combining its strong expertise in acrylic technology and polymer rheology and its commitment to sustainable developments, The Dow Chemical Company offers additive solutions to help enhance the performance of bio-plastic resins.

The low melt strength of PLA creates limitations during melt processing, such as sagging and necking, resulting in lower processing rates. PARALOID™ BPMS-2xx series Acrylic Melt Strength Enhancers for PLA are designed to help improve the processability of polylactic acid and its alloys.

PARALOID™ BPMS-250 Acrylic Melt Strength Enhancer increases the melt elasticity of the blend even at addition levels as low as 2 wt%. It is completely miscible in the PLA matrix with an optimal refractive index match and does not affect the clarity of the blend making it suitable for use in transparent packaging, paper coating and foam applications.

With its higher molecular weight, PARALOID™ BPMS-260 Melt Strength Enhancer can strengthen PLA melt properties even more.

Applications / Uses

These additives are useful in applications where additional melt strength is needed in the processing of polylactic acid, such as blown film extrusion, extrusion blow moulding, sheet and foam extrusion or calendaring.

PARALOID™ BPMS-260 Acrylic Melt Strength Enhancer is designed for PLA applications where a very demanding increase in melt-strength is needed.

Melt-Strength Enhancement

The entanglement of the chains of the high-molecular weight PARALOID™ BPMS Acrylic Melt Strength Enhancers with those of the PLA produces a physical network with a high resistance to break in the melt.

Use levels as low as 2 wt% are effective in increasing PLA melt strength. Loadings up to 5 wt% have been tested and indicate proportionally higher effect on the melt viscosity of the compound.

Physical Description

Appearance: Free-flowing white powders
Bulk density: 0.4–0.52 g/cm³

Process Information

PARALOID™ BPMS-200 series Acrylic Melt Strength Enhancers are supplied in a free-flowing powder form. They are easily dispersed into PLA by controlled addition of the additive during melt mixing in a single or twin screw extruder. It is recommended that both the melt strength enhancers and PLA resin be thoroughly dried to below 250 ppm moisture before processing.

Regulatory Compliance

PARALOID™ BPMS-260 Melt Strength Enhancer is compliant for use as an additive in rigid PVC at a maximum level of 1% according to Regulation (EU) 10/2011, which governs plastic food contact materials in the European Union. Activities are on-going to extend the scope to other products, such as PLA. We recommend that you verify the latest regulatory compliance with your local Dow Chemical representative.

PARALOID™ BPMS-250 and BPMS-260 Melt Strength Enhancers have limited clearance under FDA Food Additive Regulations 21CFR178.3790 and 21CFR177.1010 governing their use in semi-rigid and rigid vinyl plastics and semi-rigid and rigid acrylic and modified acrylic plastics for food packaging and food-contact applications. The maximum allowable amount of modifier depends on the number, quantity and type of modifiers in the formulation.

Storage, Handling and Safety

Refer to the MSDS for guidelines.

Handling Precautions

Before using this product, consult the Material Safety Data Sheet (MSDS)/Safety Data Sheet (SDS) for details on product hazards, recommended handling precautions and product storage.

CAUTION! Keep combustible and/or flammable products and their vapors away from heat, sparks, flames and other sources of ignition including static discharge. Processing or operating at temperatures near or above product flashpoint may pose a fire hazard. Use appropriate grounding and bonding techniques to manage static discharge hazards.

CAUTION! Failure to maintain proper volume level when using immersion heaters can expose tank and solution to excessive heat resulting in a possible combustion hazard, particularly when plastic tanks are used.

Storage

Store products in tightly closed original containers at temperatures recommended on the product label.

Disposal Considerations

Dispose in accordance with all local, state (provincial) and federal regulations. Empty containers may contain hazardous residues. This material and its container must be disposed in a safe and legal manner.



UNRESTRICTED – May be shared with anyone

®™ Trademark of The Dow Chemical Company ("Dow") or an affiliated company of Dow

PARALOID™ BPMS-250 Melt Strength Enhancer,

PARALOID™ BPMS-260 Melt Strength Enhancer / Plastics Additives

Form No. 874-03901-0411
PA11N012, Rev. 0

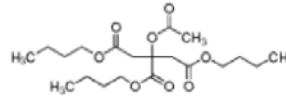
3.2.1.4 ATBC.

SIGMA-ALDRICH®sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com**Product Specification**Product Name:
Tributyl O-acetyl citrate 98%

Product Number:	388378
CAS Number:	77-90-7
MDL:	MFC000043554
Formula:	C ₂₀ H ₃₄ O ₈
Formula Weight:	402.48 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Color)	Colorless
Appearance (Form)	Liquid
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Purity (GC)	≥97.5 %

Remarks:

Specification Date : 11/23/2010

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

1 OF 1

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) 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 ΔH . La historia térmica de la muestra tiene que considerarse cuando se mide ΔH . Una gran variación en los valores obtenidos de ΔH 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

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.



Figura 3.2.2.1.1.1 – DSC DIAMOND de Perkin - Elmer

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.

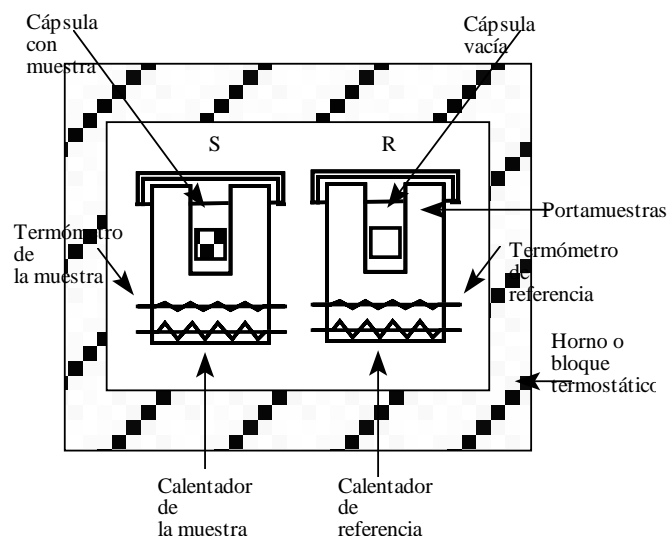


Figura 3.2.2.1.1.2 - Esquema de los componentes del DSC

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.

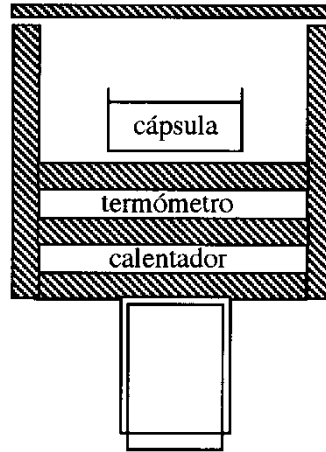


Figura 3.2.2.1.1.3 - Detalle del porta - muestras del DSC

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:

Indicador	Parpadeando	Encendido
<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.

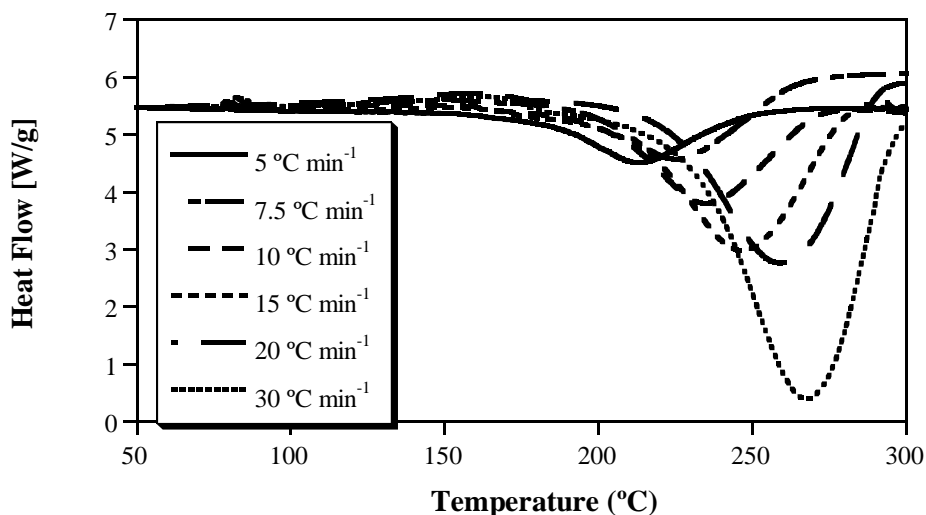


Figura 3.2.2.1.3.1 – Influencia de la velocidad de calentamiento en las curvas

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 ₂)	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.

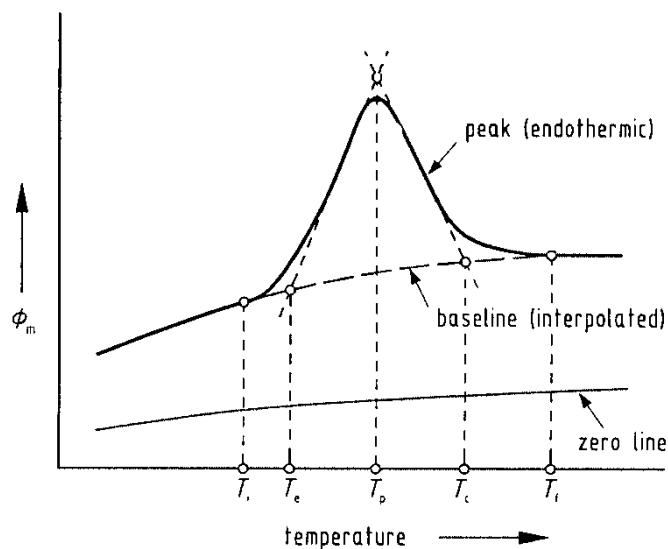


Figura 3.2.2.1.5.1 – Curva del DSC con temperaturas típicas

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 3.2.2.2.1, que se muestra a continuación.



Figura 3.2.2.2.1- 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 TGA7

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.

3.2.2.2.3 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:

- $A_{\text{sólido}} \leftrightarrow B_{\text{sólido}} + C_{\text{gas}}$
- $A_{\text{sólido}} \rightarrow B_{\text{sólido}} + C_{\text{gas}}$
- $A_{\text{sólido}} + B_{\text{gas}} \rightarrow C_{\text{sólido}} + D_{\text{gas}}$

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.

1. 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.

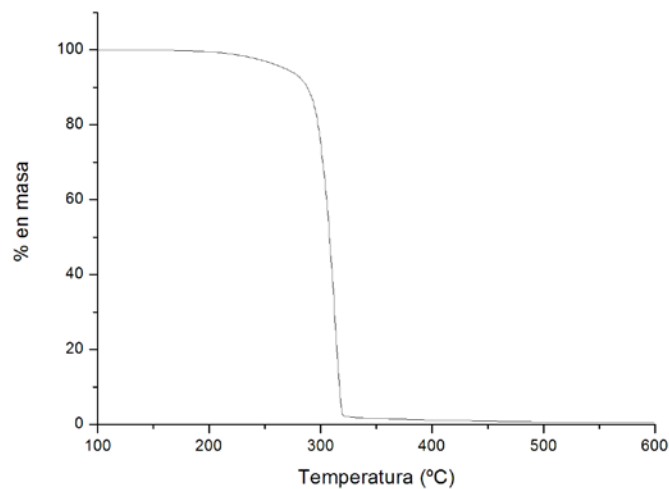


Figura3.2.2.2.5.1–Curva TGA del PHBV puro

- 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 Analizador dinamo-mecánico de Perkin Elmer DMA-7.

Dynamic mechanical analysis yields information about the mechanical properties of viscoelastic materials as a function of time, temperatura and frequency. The sample is subjected to a periodic (sinusoidal) mechanical stress. This causes it to undergo deformation with the same period. The instrument used to perform such measurements is called a dynamic mechanical analyzer, DMA. A DMA instrument measures:

- The force amplitude.
- The displacement amplitude, and
- The pahase difference between the force and displacement signal.

The result of a dynamic mechanical analysis is the complex modulus of the sample. The stress applied during the measurement must be within the liner range as defined by Hooke's Law.

3.2.2.3.1 Design of a DMA Instrument.

The main component of a Dynamic Mechanical Analyzer are shown schematically in figure 3.2.2.3.1.1.

1. The stand is very robust and stiff and exhibits negligible deformation under the action of the forces produced by the drive motor.
2. The device for setting the height is used to center the drive motor.
3. The drive motor moves the drive shaft at the desired frequency and force or displacement amplitude.
4. The drive shaft transmits the oscillation to the sample and the displacement sensor.
5. The sample is shown here mounted oon both sides of the shear clamp. The temperature is measured very close to the sample using a separate thermocouple.
6. The sample holder is the sandwich-like shear holder.
7. The furnace for subjecting samples to the desired temperature program.

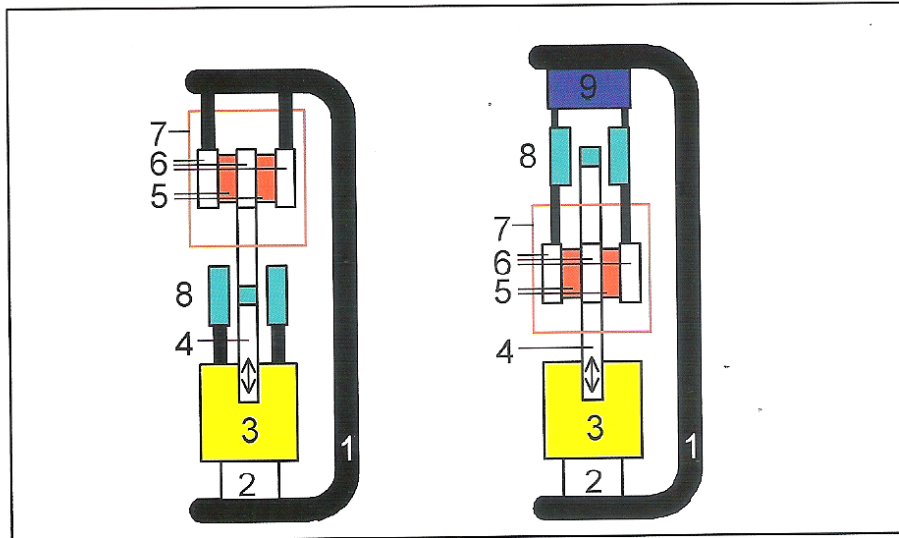


Figure 11.5. Left: A conventional DMA. Right: The operating principle of the METTLER TOLEDO DMA/SDTA861[®].

1: stand, 2: device for setting the height, 3: drive motor, 4: drive shaft, 5: shear samples, 6: shear sample holder, 7: furnace, 8: displacement sensor (LVDT), 9: force sensor (only in the DMA/SDTA861[®]).

Figura 3.2.2.3.1.1.: Esquema de un analizador dynamo-mecánico.

8. The displacement sensor measures the amplitude and the phase of the sinusoidal deformation. The amplitude is usually in the range 0.1 to 100 μm .
9. The force sensor measures the amplitude and the phase of the sinusoidal force.

In instruments that do not have a force sensor, an attempt is made to determine the force and phase position from the electrical alternating current transmitted to the drive motor.

In conventional DMA instruments, deformation of the drive shaft and the stand reduces the stiffness of the instrument. This makes it impossible to measure very stiff samples.

3.2.2.3.2 The measurement modes.

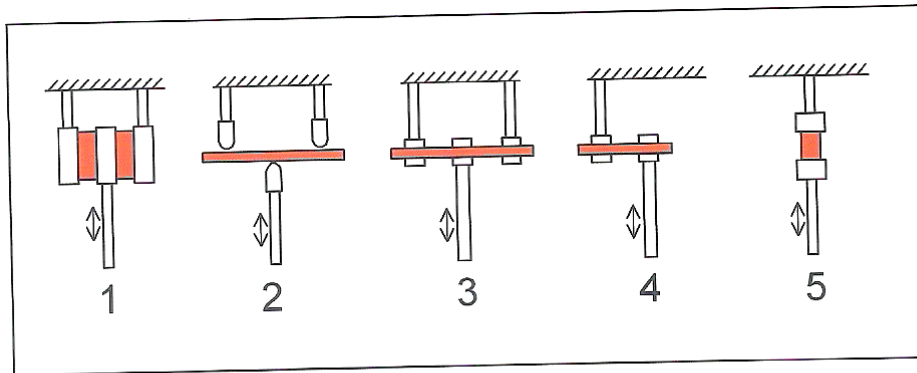


Figure 11.6. The most important DMA measurement modes. 1: shear, 2: three-point bending, 3: dual cantilever, 4: single cantilever, 5: tension or compression.

Figura 3.2.2.3.2.1: Modos de medida DMA.

Each measurement mode has its specific range of applications and its limitations:

1. The shear mode is the only mode that allows to determine the shear modulus, G . It is ideal for soft samples in the modulus range ,1 kPa to 5 GPa.
2. In the three-point bending mode, the sample has to be pre-stressed so that it remains in contact with the three supports during the measurement. A sample that becomes soft can undergo considerable deformation due to its prestressing. This mode is ideal for samples of high modulus, for example fiber-reinforced polymers, metals, and ceramic materials.
3. In the dual cantilever mode, the sample is clamped securely at three positions and is not free to expand on warming. The sample can buckle and suffer additional stress on cooling. Furthermore, due to clamping effects, it is nor easy to determine free sample length.
4. The single cantilever avoids the problem of restricted thermal expansion or contraction f the dual cantilever mode.
5. In the tension mode, the sample has to be pre-stressed to prevent it buckling. It's ideal for films, fibers and samples in the shape of thin rods.
6. In the compression mode, sample pre-stressing is also necessary to ensure that the sample is always in contact with the clamping plates.

3.2.2.4 Mini-extrusora HAAKE MiniLab II

La mini-extrusora HaakeMinilab II, figura 3.2.2.3.1, permite la elaboración de las probetas con las que se realizarán los ensayos.



Figura 3.2.2.3.1 – Mini-extrusora HaakeMinilab 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.

3.2.2.4.1 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 3.2.2.3.1.1 se pueden apreciar el canal de retorno y los transductores.

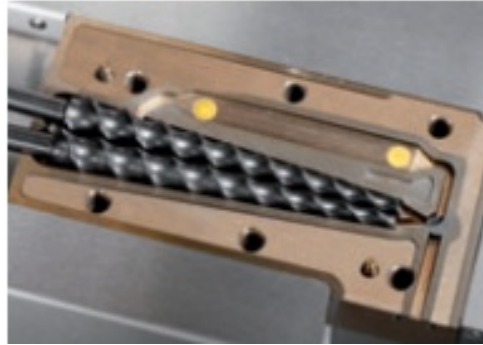


Figura 3.2.2.3.1.1 – Canal de realimentación y transductores

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.

3.2.2.4.2 Características técnicas

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

Tabla3.2.2.3.2.1 – 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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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 bimetal
 - De cable termoplástico
 - Termo - velocimétricos
 - De lámina bimetal
 - De mercurio
 - Neumáticos
 - Mixtos

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

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.

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.

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 CO₂ 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 con suela de caucho.

3.2.3.3 Seguridad de la maquinaria

3.2.3.3.1 Medidas de seguridad de la Termobalanza, 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.)

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 artería 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 2818 Preparación de probetas por mecanizado.
- UNE-EN ISO 11358 Termogravimetría (TG) de polímeros
- ASTM E 1640 – 99: Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis.

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 ^[11]	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, ΔQ :

Cantidad de calor absorbida (endotérmico, ΔQ positivo) o liberada (exotérmica, ΔQ 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

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

β 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, ΔQ corresponde a la variación de entalpía, ΔH .

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:

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

o

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

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;

β 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.

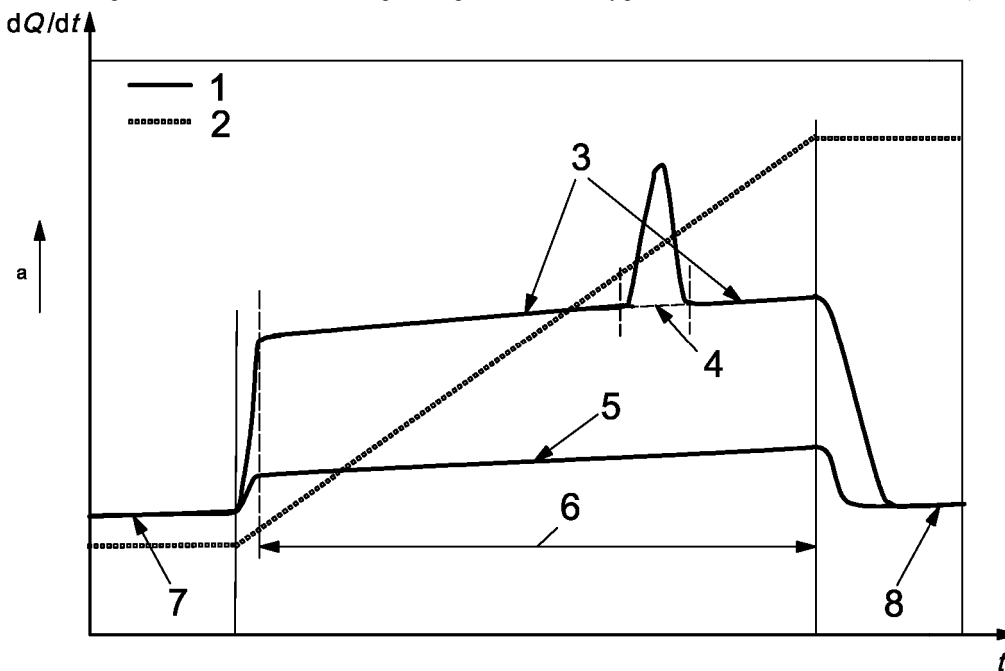
NOTA 2 Al analizar los polímeros, es necesario asegurar que la capacidad calorífica específica medida no incluya ninguna variación de calor debido a una reacción química o transición física.

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 | 3 | Líneas de base de la muestra |
| T | Temperatura | 4 | Línea de base virtual |
| t | Tiempo | 5 | Línea de base instrumental |
| 1 | dQ/dt frente a t (o T) | 6 | Intervalo cuasi estacionario |
| 2 | T frente a t | 7 | Línea de base de comienzo de isoterma |
| | | 8 | Línea de base final de isoterma |

^a 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.

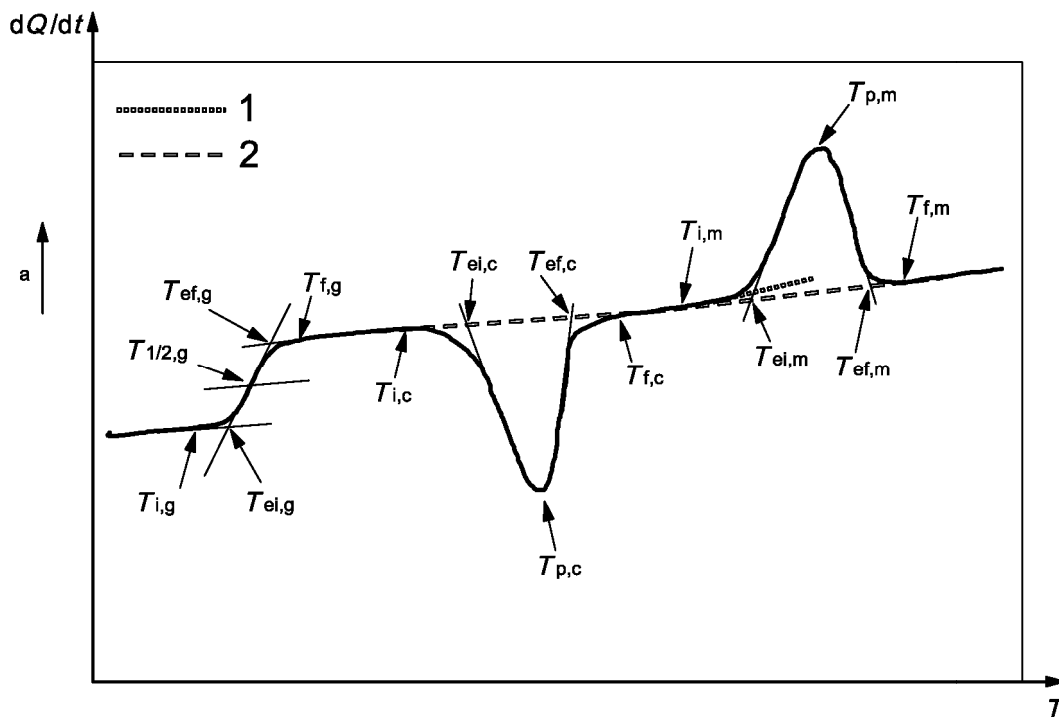
NOTA 1 Para todos los tipos de instrumento DSC, se hace una distinción necesaria entre dos categorías diferentes de temperatura:

- 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 (°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.

^a Dirección endotérmica.

Figura 2 – Curva DSC típica (esquemático)

4 PRINCIPIOS BÁSICOS

4.1 Generalidades

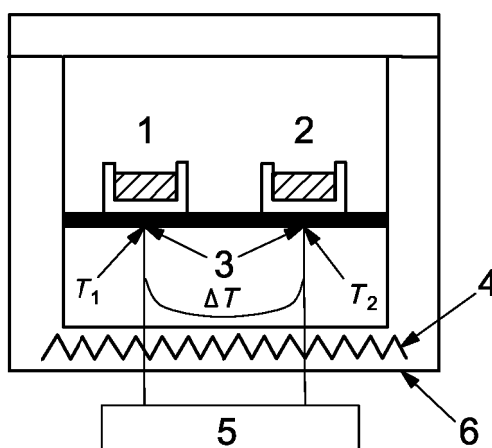
La diferencia entre el intervalo del flujo de calor en una muestra y la de un crisol de referencia se mide en función de la temperatura y/o tiempo siempre que la muestra y la referencia se sometan al mismo programa de temperatura controlada en la atmósfera especificada.

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, ΔT , 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 ΔT |
| 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})

ΔT Diferencia de temperatura entre la posición de la muestra y la posición de la referencia

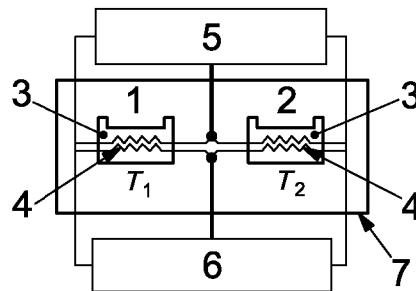
Figura 3 – Diagrama esquemático que ilustra los principios básicos de un DSC de flujo térmico

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_{muestra} y T_{ref}
- 6 Circuito de compensación de flujo térmico
- 7 Radiador a temperatura ambiente

- T_1 Temperatura en la posición de la muestra (T_{muestra})
- T_2 Temperatura en la posición de la referencia (T_{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 ± 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_{cal} , el calor real de transición, ΔQ_{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_{medida} , indicada por el instrumento y la temperatura real, T_{cal} , de la transición del material calibrado. La relación $T_{\text{cal}} = T_{\text{medida}} + \Delta T_{\text{corr}}$ es válida, donde ΔT_{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, ΔT_{corr} , restando el pico extrapolado de la temperatura inicial, $T_{ei,m}^i$, 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 ΔT_{corr} frente a T . Mayores diferencias de temperatura y desviaciones significantes de la linealidad darán una exactitud menor ^{[10][11]}.

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, ΔQ_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, ΔQ_{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, ΔQ_{tr} , es igual a ΔQ_{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

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

m es la masa de la muestra de calibración;

β 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, Δq_{cal} , entre el calor de transición específico medido, Δq_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^{[10][11]}.

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, $(dQ/dt)_{tr}$, del calor absorbido por la muestra debido a su capacidad calorífica, c_p , la velocidad de calentamiento, β , y la masa de la muestra, m :

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

La relación $(dQ/dt)_{tr} = K_{(dQ/dt)}(T) \times (dQ/dt)_m$ 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, $(dQ/dt)_{tr}$ es igual a $(dQ/dt)_{cal}$.

8.5.2 Procedimiento

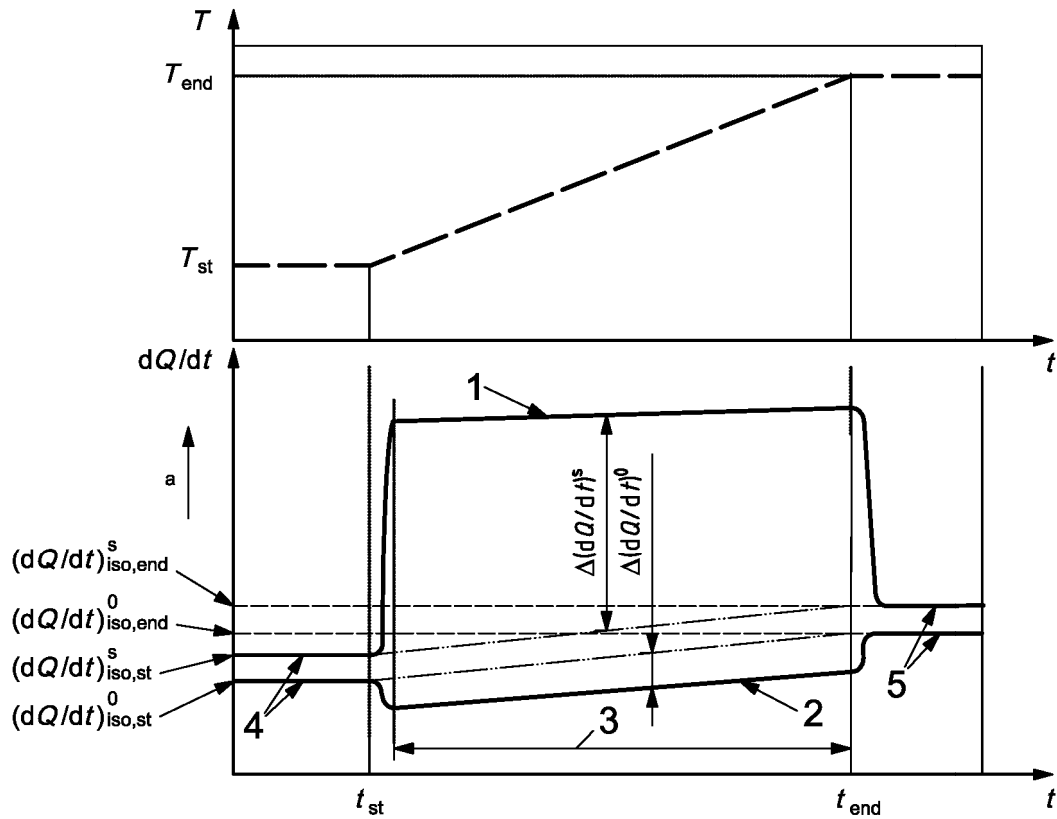
La calibración de la velocidad del flujo de calor se puede realizar con corindón (zafiro sintético) u otro material que tenga una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperatura de interés. La capacidad calorífica del zafiro se indica en el anexo C.

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

^a 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;

β es la velocidad de calentamiento;

m_{cal} , m_{s} , m_{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, N₂, 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^[11]

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):

$$\Delta T_{corr}(T_{cal}, m) = T_{cal} - T_{ei,m}(\beta = 0) \quad (A.1)$$

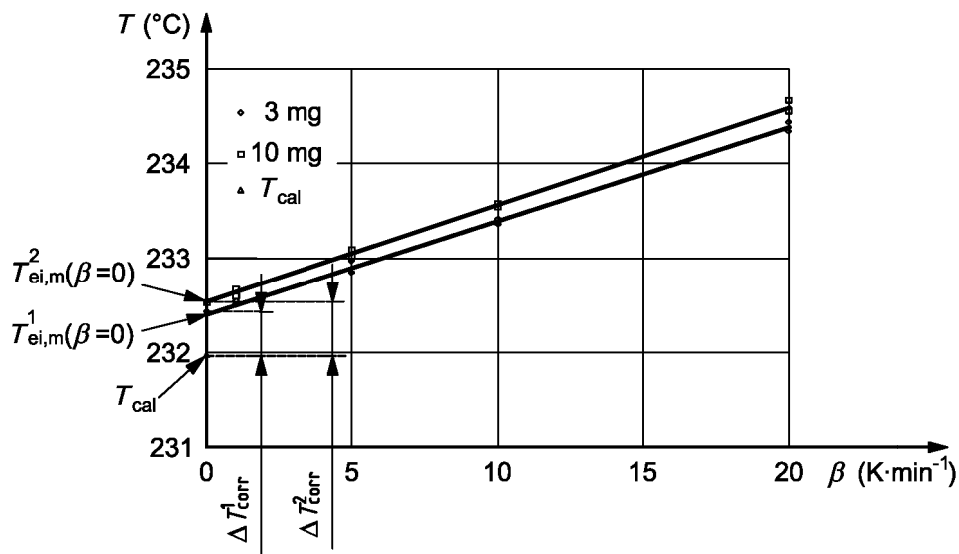
Se representan las condiciones de la corrección de la temperatura determinados por este procedimiento, en función del pico extrapolado de las temperaturas iniciales, $T_{ei,m}(\beta = 0)$, para dar la temperatura dependiendo de la calibración de la temperatura (véase la figura A.2):

$$\Delta T_{corr}(T, m) = f[T_{cal} - T_{ei,m}(T_{cal}, m, \beta = 0)] \quad (A.2)$$

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.

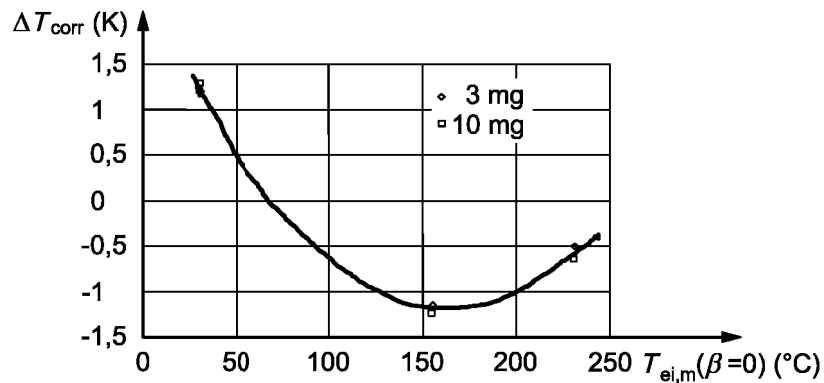
La exactitud de este procedimiento de calibración de la temperatura sería prevista de $\pm 0,3$ K sobre un rango de temperatura de 25 °C a 330 °C^[12].



Leyenda

- T Temperatura
- β 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

- ΔT_{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

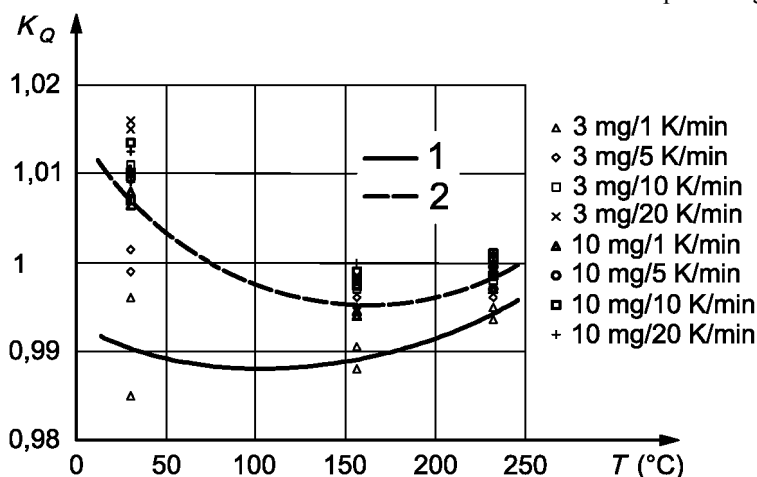
ANEXO B (Normativo)

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, Δq_{cal} , entre el calor específico medido de transición, Δq_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 $\pm 0,5\%$ ^[5].

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^{[3][5]}

Material	Temperatura de transición °C	Calor de transición J·g ⁻¹	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 ₂ SO ₄ ·H ₂ 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 ICTAC¹⁾, GEFTA²⁾ y NIST³⁾.

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^{[4][5]}

Material	Intervalo de temperatura K	Capacidad calorífica, $c_p(T)$ $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	Incertidumbre ^[4] %	Observaciones
Corindón (α -Al ₂ O ₃) (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^{[4][5]}

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^[3]

Material del crisol	Material de calibración								
	Ciclopentano	Agua	Galio	Indio	Estaño	Plomo	Cinc	Sulfato de litio	Aluminio
Corindón, Al ₂ O ₃	o	o	+	+	+	+	+	+	+
Nitruro de boro, BN	o	o	+	+	+	+	+	+	+
Grafito, C	o	o	+	+	+	+	+	+	+
Cristal de silicato	+	+	+	+	+	+	?	+	–
Cristal de cuarzo, SiO ₂	+	+	+	+	+	+	+	+	–
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
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:—¹⁾ – *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.

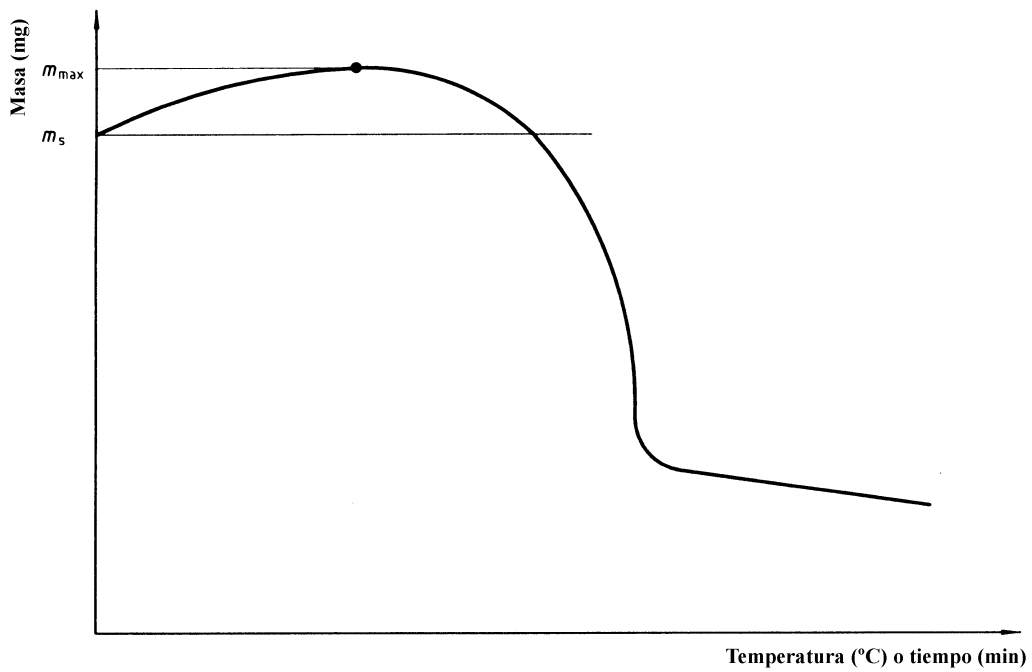


Fig. 1 – Ejemplo de una curva de TG que muestra un incremento de masa

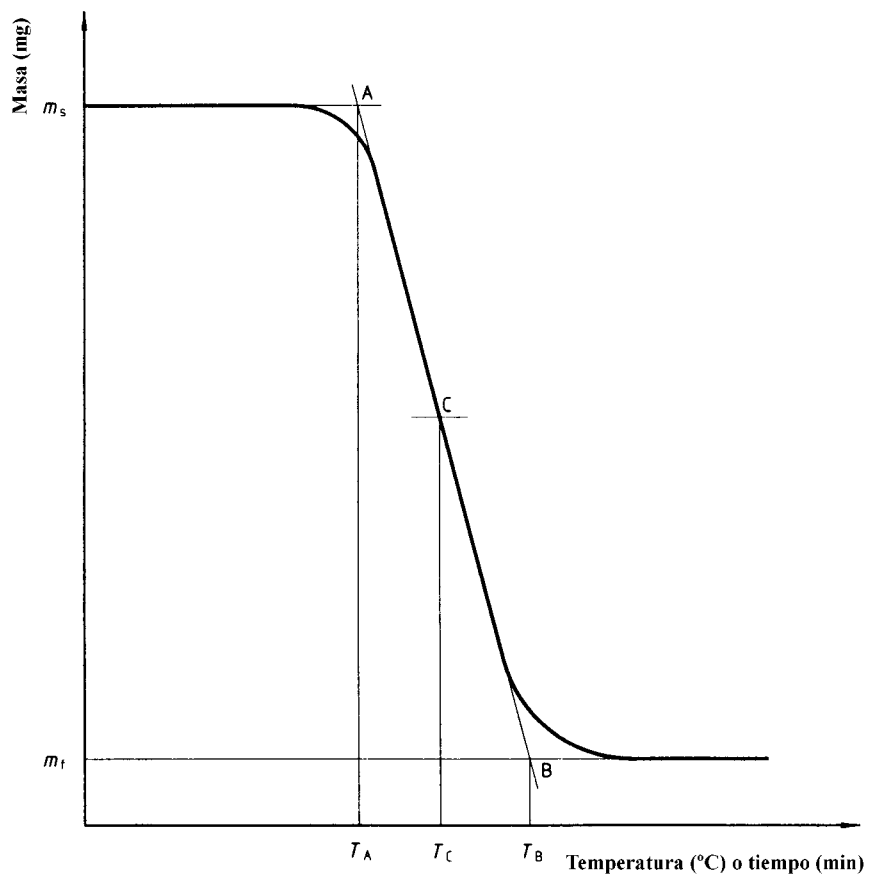


Fig. 2 – Ejemplo de una curva de TG que muestra una disminución de masa en una sola etapa

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.

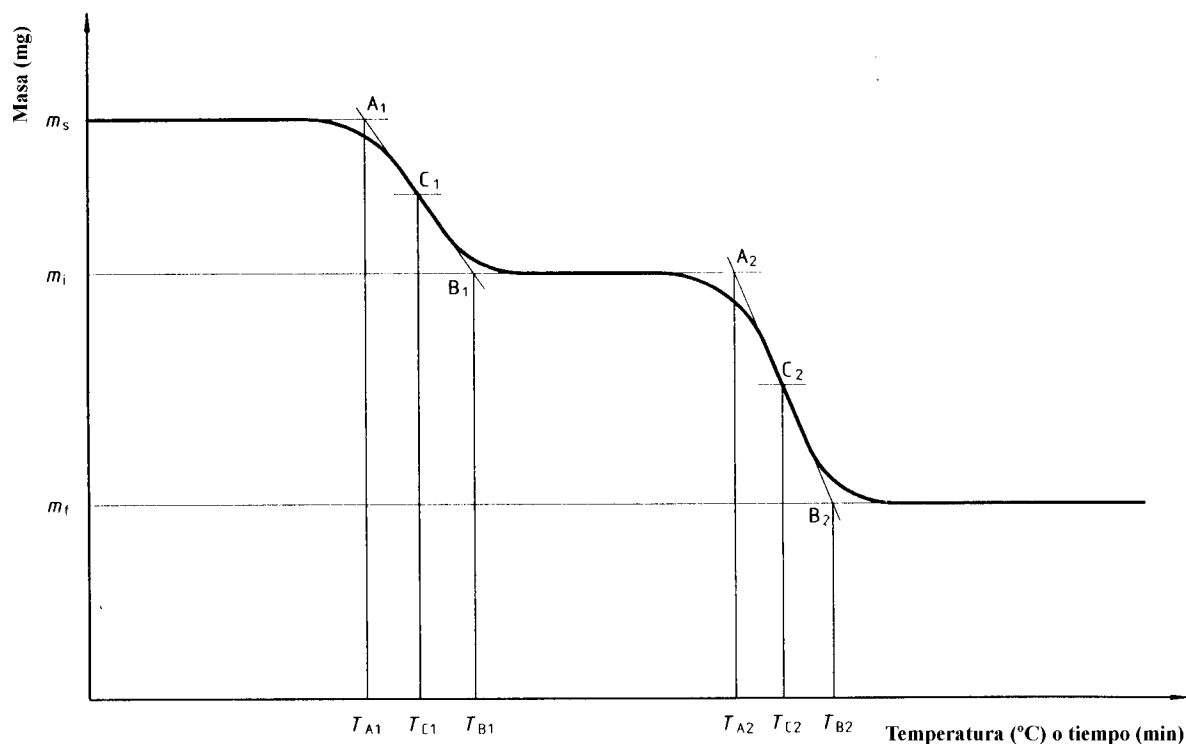


Fig. 3 – Ejemplo de una curva de TG que muestra la disminución de masa en varias etapas

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} .

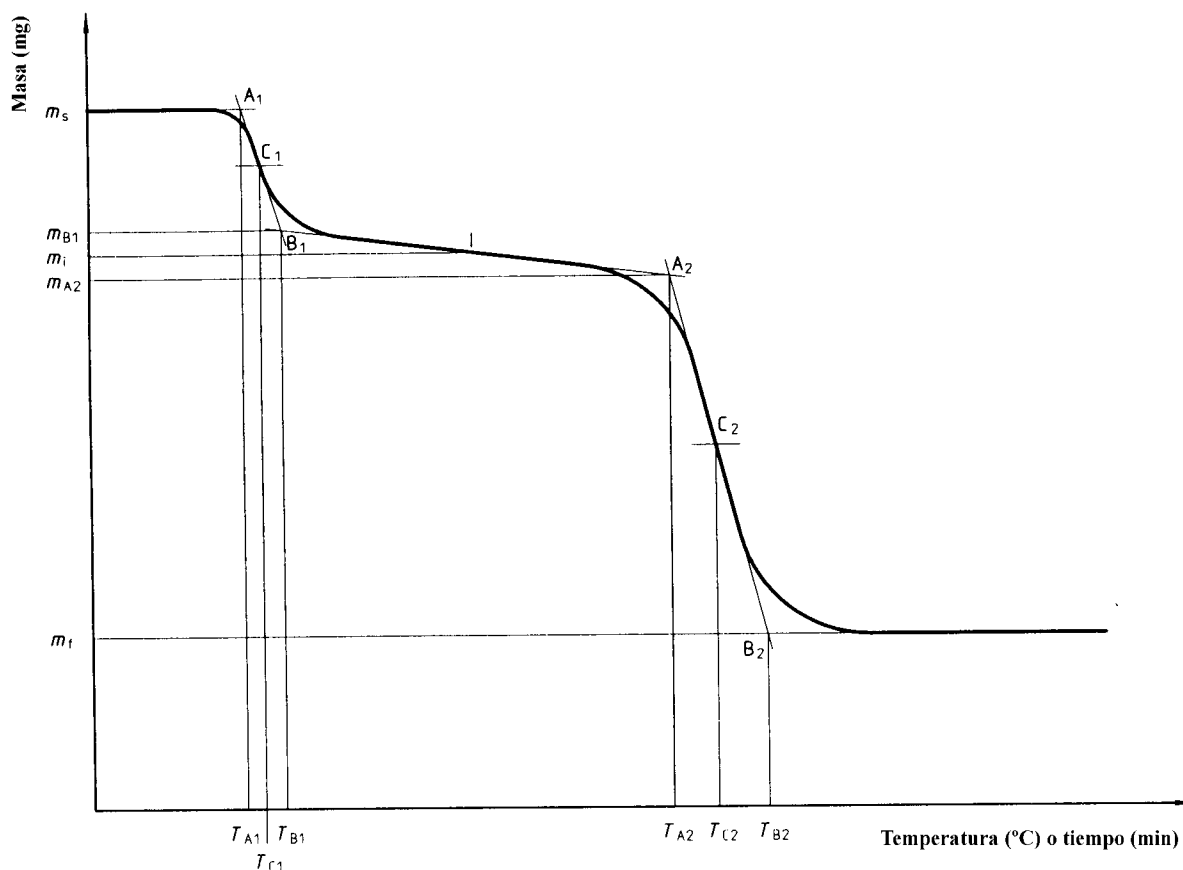


Fig. 4 – Ejemplo de una curva de TG que muestra la disminución de masa en varias etapas, en la que no se alcanza masa constante entre reacciones

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 ⁻¹	Número de referencia NIST
Ciclohexano (transición)	-83 ¹⁾		NIST GM757
Mercurio (fusión)	-38,9	11,47	NIST SRM2225
1,2-Dicloroetano (fusión)	-32 ¹⁾		NIST GM757
Ciclohexano (fusión)	7 ¹⁾		NIST GM757
Feniléter (fusión)	30 ¹⁾		NIST GM757
o-Terfenilo (fusión)	58 ¹⁾		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 termótropos.

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. Atmosferas 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, σ : 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, σ_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, σ_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, σ_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), σ_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, ϵ : 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, ϵ_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, ϵ_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, ϵ_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, ϵ_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, ϵ_{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, ϵ_{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, σ_2 menos σ_1 , y la diferencia de los valores de deformación correspondientes, $\epsilon_2 = 0,002\ 5$ menos $\epsilon_1 = 0,000\ 5$ [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_p 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, μ : Relación negativa de la deformación ϵ_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 μ_b (dirección de la anchura) o μ_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

Velocidad mm/min	Tolerancia %
1	$\pm 20^1$
2	$\pm 20^1$
5	± 20
10	± 20
20	± 10
50	± 10
100	± 10
200	± 10
500	± 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 20×10^{-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, σ_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 σ correspondientes, por ejemplo, $\sigma = \sigma_y, \sigma_M$ o σ_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 ϵ_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

σ 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

ε 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;

ΔL_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

ε_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;

ΔL 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;

σ_1 es el esfuerzo, en megapascales, medido al valor de deformación $\varepsilon_1 = 0,0005$;

σ_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

μ_n es el coeficiente de Poisson, expresado como una relación sin dimensiones, con $n = b$ (anchura) o h (espesor) indicando la dirección normal elegida;

ε es la deformación en la dirección longitudinal;

ε_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

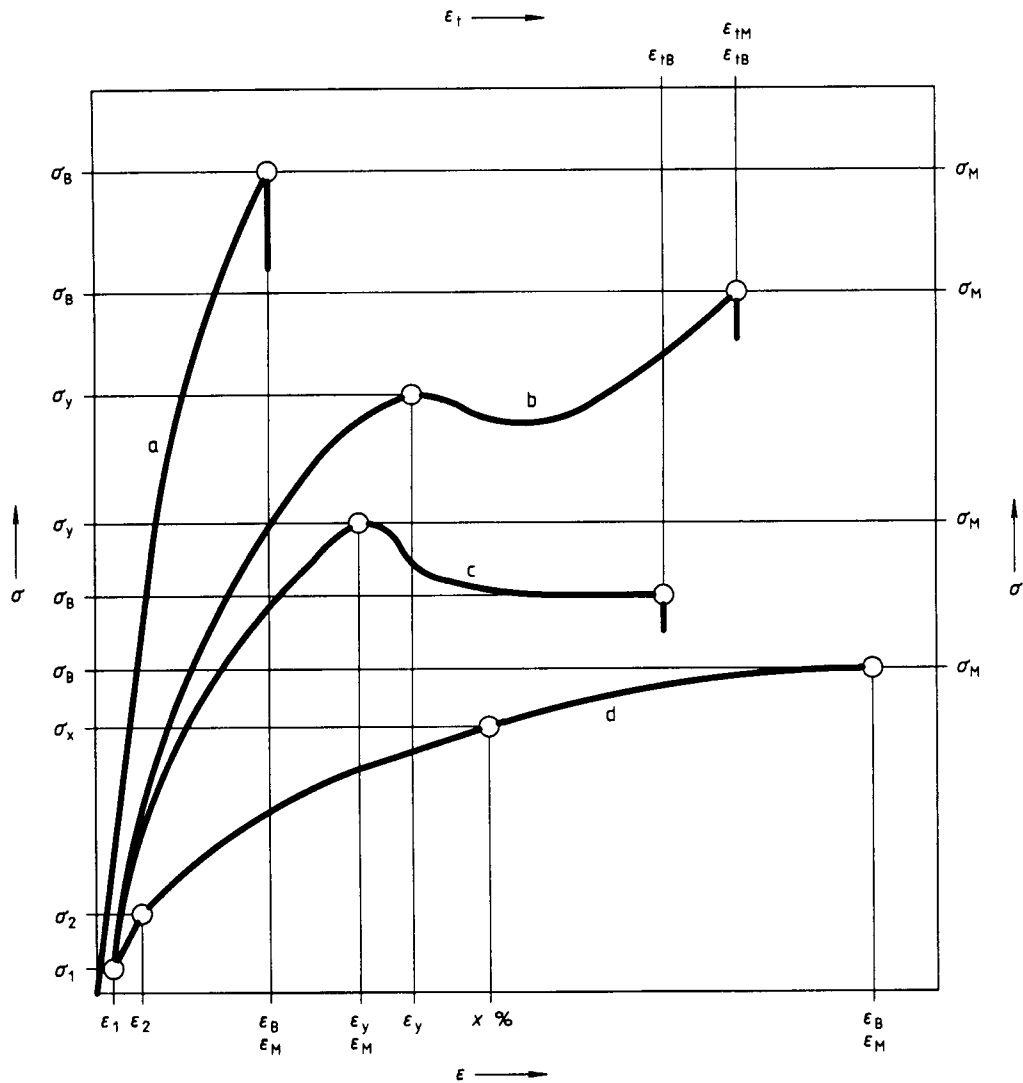
Véase la parte correspondiente de la Norma ISO 527.

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 (σ_1, ϵ_1) y (σ_2, ϵ_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, σ_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



Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis¹

This standard is issued under the fixed designation E 1640; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers the assignment of a glass transition temperature (T_g) of materials using dynamic mechanical analyzers.

1.2 This test method is applicable to thermoplastic polymers, thermoset polymers, and partially crystalline materials which are thermally stable in the glass transition region.

1.3 The applicable range of temperatures for this test method is dependent upon the instrumentation used, but, in order to encompass all materials, the minimum temperature should be about -150°C .

1.4 This test method is intended for materials having an elastic modulus in the range of 0.5 MPa to 100 GPa.

1.5 Electronic instrumentation or automated data analysis and data reduction systems or treatments equivalent to this test method may also be used.

NOTE 1—The user bears the responsibility for determining the precision, accuracy, and validity of the techniques and measurements made using dynamic mechanical analyzers in accordance with this standard. If disputes arise, only the manual procedures described in this standard are to be considered valid.

1.6 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

D 4065 Practice for Determining and Reporting Dynamic Mechanical Properties of Plastics²

D 4092 Terminology Relating to Dynamic Mechanical Measurements in Plastics²

E 691 Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method³

E 1142 Terminology Relating to Thermophysical Properties³

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee E-37 on Thermal Measurements and is the direct responsibility of Subcommittee E37.01 on Test Methods and Recommended Practices.

Current edition approved Aug. 10, 1999. Published November 1999. Originally published as E 1640-94. Last previous edition E 1640-94.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 08.02.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 14.02.

E 1356 Test Method for Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry or Differential Thermal Analysis³

E 1363 Test Method for Temperature Calibration of Thermomechanical Analyzers³

E 1545 Test Method for the Determination of Glass Transition Temperatures by Thermomechanical Analysis³

2.2 Other Standard:

SRM 18R-94 Recommended Method for Glass Transition Temperature (T_g) Determination by DMA of Oriented Fiber-Resin Composites⁴

3. Terminology

3.1 Definition:

3.1.1 Specific technical terms used in this document are defined in Terminology D 4092 and E 1142.

3.1.2 *dynamic mechanical analyzer*—any of various commercial or experimental devices used to study the viscoelastic response of a specimen under a forced or free resonant oscillatory load. The force may be applied in torsion, flexure, or a combination of tension and compression.

4. Summary of Test Method

4.1 A specimen of known geometry is placed in mechanical oscillation at either fixed or resonant frequency and changes in the viscoelastic response of the material are monitored as a function of temperature. Under ideal conditions, the glass transition region is marked by a rapid decrease in the storage modulus and a rapid increase in the loss modulus. The glass transition of the test specimen is indicated by the extrapolated onset of the decrease in storage modulus which marks the transition from a glassy to a rubbery solid.

5. Significance and Use

5.1 This test method can be used to locate the glass transition region and assign a glass transition temperature of amorphous and semi-crystalline materials.

5.2 Dynamic mechanical analyzers monitor changes in the viscoelastic properties of a material as a function of temperature and frequency, providing a means to quantify these changes. In ideal cases, the temperature of the onset of the

⁴ Available from Suppliers of Advanced Composite Materials Association, Arlington, VA.

decrease in storage modulus marks the glass transition.

5.3 A glass transition temperature (T_g) is useful in characterizing many important physical attributes of thermoplastic, thermosets (see SRM 18R-94), and semi-crystalline materials including their thermal history, processing conditions, physical stability, progress of chemical reactions, degree of cure, and both mechanical and electrical behavior. T_g may be determined by a variety of techniques and may vary in accordance with the technique.

5.4 This test method is useful for quality control, specification acceptance, and research.

6. Interferences

6.1 Because the specimen size will usually be small, it is essential that each specimen be homogeneous and/or representative of the material as a whole.

6.2 An increase or decrease in heating rates from those specified may alter results.

6.3 A transition temperature is a function of the experimental frequency, therefore the frequency of test must always be specified. (The transition temperature increases with increasing frequency.) Extrapolation to a common frequency may be accomplished using a predetermined frequency shift factor or assuming the frequency shift factor of about 8°C per decade of frequency.⁵

7. Apparatus

7.1 The function of the apparatus is to hold a specimen of uniform dimension so that the sample acts as the elastic and dissipative element in a mechanically oscillated system. Dynamic mechanical analyzers typically operate in one of several modes. See Table 1.

TABLE 1 Modes for Dynamic Mechanical Analyzers

Mode	Mechanical Response			
	Tension	Flexural	Torsional	Compression
Free/dec	---	---	X	---
Forced/res/CA	---	X	X	---
Forced/fix/CA	X	X	X	X
Forced/fix/CS	X	X	---	X

Free = free oscillation; dec = decaying amplitude; forced = forced oscillation; CA = constant amplitude; res = resonant frequency; fix = fixed frequency; CS = controlled stress.

7.2 The apparatus shall consist of the following:

7.2.1 *Clamps*, a clamping arrangement that permits gripping of the specimen. Samples may be mounted by clamping at both ends (most systems), one end (for example, torsional pendulum), or neither end (free bending between knife edges).

7.2.2 *Oscillatory Stress (Strain)*, for applying an oscillatory deformation (strain) or oscillatory stress to the specimen. The deformation may be applied and then released, as in freely vibrating devices, or continuously applied, as in forced vibration devices.

7.2.3 *Detector*, for determining the dependent and independent experimental parameters, such as force (or stress), dis-

placement (or strain), frequency, and temperature. Temperatures should be measurable with an accuracy of $\pm 0.5^\circ\text{C}$, force to $\pm 1\%$, and frequency to $\pm 0.1\text{ Hz}$.

7.2.4 *Temperature Controller and Oven*, for controlling the specimen temperature, either by heating, cooling (in steps or ramps), or by maintaining a constant experimental environment. The temperature programmer shall be sufficiently stable to permit measurement of specimen temperature to $\pm 0.5^\circ\text{C}$. The precision of the required temperature measurement is $\pm 1.0^\circ\text{C}$.

7.2.5 *Output Device*, capable of displaying the storage modulus (either linearly or logarithmically) on the Y axis increasing in the upward direction and temperature on the X axis increasing to the right.

NOTE 2—Some instruments suitable for this test may display only linear or logarithm storage modulus while others may display either linear and/or logarithm storage modulus. Care must be taken to use the same modulus scale when comparing unknown specimens, and in the comparison of results from one instrument to another.

7.3 *Nitrogen, Helium* or other gas supplied for purging purposes.

7.4 *Calipers* or other length measuring device capable of measuring dimensions (or length within) $\pm 0.01\text{ mm}$.

8. Precautions

8.1 Toxic and corrosive, or both, effluents may be released when heating some materials and could be harmful to personnel and to apparatus.

8.2 *Multiple Transitions*—Under some experimental conditions it is possible to have transitions secondary to the primary glass transition. Secondary transitions may be related to the glass transition of a second polymeric phase, melt processes, crystallization, chemical reactions, the motion of groups pendent to the main backbone or the crankshaft motion of the polymer backbone.

9. Samples

9.1 Samples may be any uniform size or shape, but are ordinarily analyzed in rectangular form. If some heat treatment is applied to the specimen to obtain this preferred analytical form, such treatment should be noted in the report.

9.2 Due to the numerous types of dynamic mechanical analyzers, sample size is not fixed by this method. In many cases, specimens measuring between $1 \times 5 \times 20\text{ mm}$ and $1 \times 10 \times 50\text{ mm}$ are suitable.

NOTE 3—It is important to select a specimen size appropriate for both the material and the testing apparatus. For example, thick samples may be required for low modulus materials while thin samples may be required for high modulus materials.

10. Calibration

10.1 Calibrate the storage modulus and temperature signals in accordance with manufacturer's recommended procedures and report the method used.

11. Procedure

11.1 Mount the specimen in accordance with the procedure recommended by the manufacturer.

11.2 Measure the length, width, and thickness of the specimen to an accuracy of $\pm 0.01\text{ mm}$.

⁵Ferry, D. "Viscoelastic Properties of Polymers," John Wiley & Sons, 1980.

11.3 Maximum strain amplitude should be within the linear viscoelastic range of the material. Strains of less than 1 % are recommended and should not exceed 5 %.

11.4 Conduct tests at a heating rate of 1°C/min and a frequency of 1 Hz. Other heating rates and frequencies may be used but shall be reported.

NOTE 4—The glass transition temperature measured by dynamic mechanical measurements is dependent upon heating rate and oscillatory frequency. The experimental heating rate and the frequency of oscillation should be slow enough to allow the entire specimen to reach satisfactory thermal and mechanical equilibration. When the heating rate or oscillatory rate is high, the experimental time scale is shortened, and the apparent T_g is raised. Changing the time scale by a factor of 10 will generally result in a shift of about 8°C for a typical amorphous material. The effect of these variables on the temperature of the tangent delta peak may be observed by running specimens at two or more rates and comparing the results (see appendix).

NOTE 5—Where possible in automated systems, a minimum of one data point should be collected for each °C increase in temperature. At low and high frequencies, use care in the selection of scanning rate and frequency rate; select test conditions and a data collection rate that will ensure adequate resolution of the mechanical response of the specimen. For example, select a heating rate that allows the specimen to complete at least one oscillation for each °C increase in temperature.

11.5 Measure and record the storage modulus, from 30°C below to 20°C above the suspected glass transition region.

12. Calculation

12.1 For the purpose of this test method the glass transition shall be taken as the extrapolated onset to the sigmoidal change in the storage modulus observed in going from the hard, brittle region to the soft, rubbery region of the material under test.

NOTE 6—Storage modulus may be displayed on a linear or logarithmic scale. The reported glass transition temperature will differ depending upon the scale chosen. The scale type (for example, linear or logarithmic) shall be reported and must be the same for all parties comparing results.

12.1.1 Construct a tangent to the storage modulus curve below the transition temperature.

12.1.2 Construct a tangent to the storage modulus curve at the inflection point approximately midway through the sigmoidal change associated with the transitions.

12.1.3 The temperature at which these tangent lines intersect is reported as the glass transition temperature, T_g (see Fig. 1).

NOTE 7—Under special circumstances agreeable to all parties, other temperatures taken from the storage modulus, loss modulus, or tangent delta curve may be taken to represent the temperature range over which the glass transition takes place. Among these alternative temperatures are the peak of the loss modulus (T_l) or tangent delta (T_t) curves as illustrated in Fig. 2 and Fig. 3, respectively. These temperatures are generally in the order $T_g < T_l < T_t$.

12.1.4 The value of T_g reported from this document shall be the mean value of duplicate determinations.

12.2 For fixed frequency measurements at 1 Hz.

12.2.1 Report the mean value of duplicate determinations as T_g .

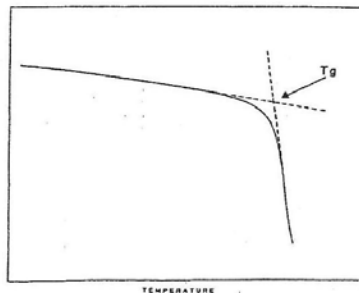


FIG. 1 Storage Modulus

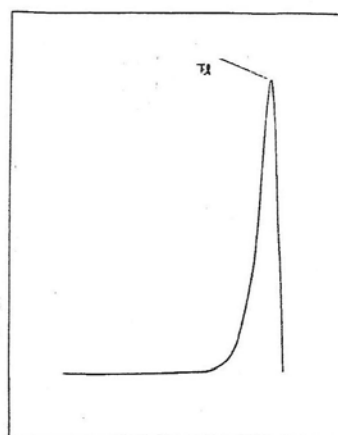


FIG. 2 Loss Modulus

12.3 For measurements made at frequencies other than 1 Hz.

12.3.1 Using a predetermined frequency shift factor (k) (see appendix), calculate the first approximation of the glass transition temperature (T_1') using equation 1.

$$T_1' = T + \frac{T^2}{k} \log \frac{F}{1 \text{ Hz}} \quad (1)$$

12.3.2 Calculate the glass transition temperature using equation 2:

$$T_1 = T + \frac{T T_1'}{k} \log \frac{F}{1 \text{ Hz}} \quad (2)$$

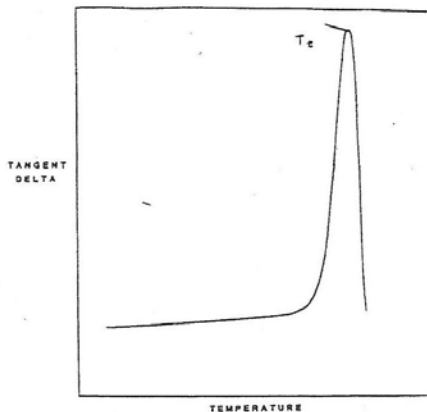


FIG. 3 Tangent Delta

where:

- k = Predetermined Frequency Shift Factor (see Appendix X1.1)
- F = Frequency of Measurement (Hz)
- T = Glass Transition Temperature Observed at Frequency F (K)
- T_1' = First Approximation for the Glass Transition Temperature at 1 Hz (K)
- T_1 = Glass Transition Temperature at 1 Hz (K)

Example:

$$k = -12,417K$$

$$F = 2 \text{ Hz}$$

$$T = 100^\circ\text{C} = 373K$$

$$T' = 373K + \frac{(373K)(373K)}{-12,417K} \log 2 = 373K - 3.37K$$

$$= 369.62 K$$

$$T = 373 + \frac{(373K)(369.62K)}{-12,417K} \log 2 = 373K - 3.34K$$

$$= 369.66 K = 96.5^\circ\text{C}$$

13. Report

- 13.1 The report shall include the following:
 - 13.1.1 A complete identification and description of the material testing including dimensions and any pretreatment.
 - 13.1.2 A description of the instrument used to perform the test.
 - 13.1.3 A description of the temperature calibration procedure used.
 - 13.1.4 Whether linear or logarithmic storage modulus was displayed.
 - 13.1.5 The calculated glass transition temperature.
 - 13.1.6 The frequency of test and any extrapolation procedures used to provide results comparable at 1 Hz.
 - 13.1.7 The dynamic mechanical curves recorded.

14. Precision and Bias

14.1 An interlaboratory study of the measurement of the glass transition temperature of an epoxy composite was conducted in 1992. Following temperature calibration using a polystyrene thermoplastic polymer (a secondary reference material specifically prepared for this test program) each of 13 laboratories tested 4 test specimens. Seven laboratories used linear storage modulus while nine laboratories used logarithmic storage modulus. Instruments from five manufacturers were employed. The results were treated by Practice E 691 and are given in an ASTM Research Report ⁶.

14.2 Precision:

14.2.1 Using a linear presentation of storage modulus,

$$r = 95 \% \text{ repeatability limit (within laboratory)} = 4.1^\circ\text{C} \quad (3)$$

$$R = 95 \% \text{ reproducibility limit (between laboratories)} = 12.3^\circ\text{C} \quad (4)$$

14.2.1.1 Two values, each the mean of duplicate determinations, should be considered suspect if they differ by more than the limits described above. The respective standard deviations among test results, related to the above values by the factor 2.8, are:

$$s_r = \text{repeatability standard deviation} = 1.5^\circ\text{C} \quad (5)$$

$$s_R = \text{reproducibility standard deviation} = 4.4^\circ\text{C} \quad (6)$$

14.2.2 Using a logarithmic presentation of storage modulus,

$$r = 95 \% \text{ repeatability limit (within laboratory)} = 2.6^\circ\text{C} \quad (7)$$

$$R = 95 \% \text{ reproducibility limit (between laboratories)} = 7.7^\circ\text{C} \quad (8)$$

14.2.2.1 Two values, each the mean of duplicate determinations, should be considered suspect if they differ by more than the limits described above. The respective standard deviations among test results, related to the above numbers by the factor 2.8, are:

$$s_r = \text{repeatability standard deviation} = 0.9^\circ\text{C} \quad (9)$$

$$s_R = \text{reproducibility standard deviation} = 2.7^\circ\text{C} \quad (10)$$

14.3 Bias:

14.3.1 The glass transition temperatures (T_g) of the polystyrene calibrant and epoxy composite used in this study were assigned by thermomechanical analysis using Test Methods E 1363 and E 1545. T_g for the polystyrene was established to be $101.4 \pm 1.8^\circ\text{C}$ with 16 degrees of freedom (df) while T_g for the epoxy composite was established to be $121.2 \pm 0.4^\circ\text{C}$ with 21 df.

14.3.2 Using a linear presentation of storage modulus, the value for the epoxy composite glass transition by this dynamic mechanical test method was $120.8 \pm 4.2^\circ\text{C}$ with 18 degrees of freedom.

14.3.3 Using a logarithmic presentation of storage modulus, the value for the epoxy composite glass transition by this dynamic mechanical test method was $118.6 \pm 2.6^\circ\text{C}$ with 24 degrees of freedom.

NOTE 8—The glass transition derived from the linear presentation of storage modulus was 2.2°C lower for polystyrene and 2.3°C higher for the epoxy composite than those obtained for a logarithmic data presentation.

⁶ A Research Report is available from ASTM. Request E37-1015.

15. Keywords

15.1 dynamic mechanical analysis; elastic modulus; glass transition; modulus; storage modulus; temperature; thermal analysis

APPENDIX

(Nonmandatory Information)

X1. Frequency Shift Factor

X1.1 The transition temperature is a function of experimental frequency with the transition temperature increasing with increasing frequency. This test method requires that results be reported at a frequency of 1 Hz. Experimental data collected at other frequencies may be extrapolated to 1 Hz through the use of a Frequency Shift Factor.

X1.2 Determination of the Frequency Shift Factor:

X1.3 Measure the transition temperature at two or more frequencies, according to the method.

NOTE X1.1—For best accuracy, the two test frequencies should be separated by a decade of frequency but be as close to 1 Hz as practical. For example, between 0.1 and 10 Hz.

X1.4 The Frequency Shift Factor is determined using equation A1:

$$k = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{F_1}{F_2} \quad (\text{X1.1})$$

where:

k = Frequency Shift Factor (K)
 F_1 = Frequency of Measurement 1 (Hz)

F_2 = Frequency of Measurement 2 (Hz)
 T_1 = Transition Temperature at Frequency 1 (K)
 T_2 = Transition Temperature at Frequency 2 (K)

Example:

$$\begin{aligned} F_1 &= 10 \text{ Hz} \\ F_2 &= 2 \text{ Hz} \\ T_1 &= 108^\circ\text{C} = 381\text{K} \\ T_2 &= 100^\circ\text{C} = 373\text{K} \\ k &= \frac{(381\text{K})(373\text{K})}{(373\text{K} - 381\text{K})} \log \frac{10 \text{ Hz}}{2 \text{ Hz}} \end{aligned}$$

$$k = -12,417\text{K}$$

X1.5 The frequency shift factor is a function of the material and should be determined individually. The Frequency Shift Factors for many thermoplastics and thermosets are nominally 8°C per decade of frequency change. Values for elastomers are usually higher and may be as much as 40°C per decade of frequency change.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

**TÍTULO: DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS DE
MATRICES BIOPOLIMÉRICAS PARA APLICACIONES EN LA
INDUSTRIA ELECTRÓNICA**

PLIEGO DE CONDICIONES

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

FECHA: FEBRERO DE 2015

AUTOR: EL ALUMNO

Fdo.: MARIA ALMUDENA PITA COUSELO

4	PLIEGO DE CONDICIONES.....	1
4.1	Introducción.....	1
4.2	Organizaciones de homologación	1
4.3	Especificaciones técnicas	1
4.3.1	Especificaciones de los materiales.....	1
4.3.1.1	PHBV	2
4.3.1.1.1	Estructura.....	2
4.3.1.1.2	Propiedades generales	2
4.3.1.1.3	Transformación	3
4.3.1.1.4	PHBV neto	3
4.3.1.2	ATBC.....	3
4.3.1.2.1	Estructura.....	4
4.3.1.2.2	Propiedades generales	4
4.3.1.2.3	ATBC neto.....	4
4.3.2	Especificaciones de las formulaciones.....	4
4.3.2.1	Introducción.....	4
4.3.2.2	Caracterización de las formulaciones.....	4
4.3.3	Descripción del procesado	5
4.3.3.1	Preparación de los materiales primarios	5
4.3.3.2	Realización del proyecto	5
4.3.3.2.1	Preparación y procesado	6
4.3.4	Caracterización de los materiales	7
4.3.4.1	Determinación de las propiedades térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	7
4.3.4.1.1	Introducción.....	7
4.3.4.1.2	Ensayo	7
4.3.4.2	Termogravimetría	8
4.3.4.2.1	Introducción.....	8
4.3.4.2.2	Análisis de un termograma y su derivada	9
4.3.4.2.3	Ensayo	10
4.4	Especificaciones administrativas.....	11
4.4.1	Introducción.....	11
4.4.2	Ejecución y Seguimiento del Proyecto	11

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
PHBV	Goodfellow
ATBC	SIGMA - ALDRICH
LIMONENO	SIGMA - ALDRICH
BPMS-260	DOW CHEMICAL

Tabla 4.3.1.1 Fabricantes de las materias primas.

4.3.1.1 PHBV

El PHBV es un polímero termoplástico de la familia de los Poli (hidroxialcanoatos).

Las principales aplicaciones del PHBV son principalmente el control de fármacos, implantes médicos y almacenamiento de diversos materiales.

4.3.1.1.1 Estructura

La estructura química del PHBV se muestra en la figura 4.3.1.2.1.1.

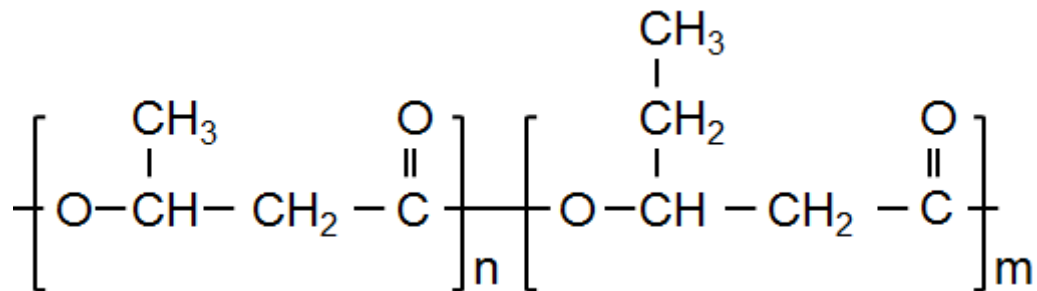


Figura 4.3.1.1.1.1 – Estructura química del PHBV

4.3.1.1.2 Propiedades generales

Densidad: Aproximadamente 1.25 g/cm³.

Estructura: En el PHBV los monómeros ácido 3-hidroxibutanoico y 3-hidroxipentanoico 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-hidroxibutanoico proporciona rigidez mientras que el ácido 3-hidroxipentanoico 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 álcalis).

Comportamiento fisiológico: Tiene un ligero olor específico del producto. No hay constancia de su toxicidad.

4.3.1.1.3 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.

4.3.1.1.4 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.

4.3.1.2 ATBC

El ATBC es Tributyl O-acetylcitrate, un plastificante empleado para mejorar el procesado de los polímeros.

4.3.1.2.1 Estructura

La estructura química del PHBV se muestra en la figura 4.3.1.2.1.1.

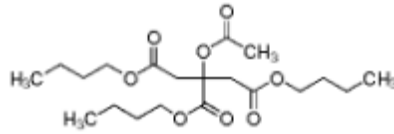


Figura 4.3.1.2.1.1 – Estructura química del ATBC.

4.3.1.2.2 Propiedades generales

Fórmula: C₂₀H₃₄O₈

Densidad: Aproximadamente 1,05 g/cm³.

Color: Incoloro.

Punto de ebullición: 113 °C

Equipo de protección personal: gafas, guantes, máscara de respiración.

4.3.1.2.3 ATBC neto

El PHBV utilizado en este proyecto es el Tributyl O-acetylcitrate, con una riqueza del 98%, suministrado por Sigma Aldrich.

4.3.2 Especificaciones de las formulaciones

4.3.2.1 Introducción

Las formulaciones diseñadas son materiales compuestos del polímero PHBV en varias proporciones con plastificantes: Limoneno, BPMS-260 y ATBC.

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.

PHBV (%)	Limoneno (%)	BPMS-260 (%)	ATBC (%)
100	0	0	0
90	10	0	0
85	15	0	0
80	20	0	0
97,5	0	2,5	0
95	0	5	0
90	0	10	0
90	0	0	10
85	0	0	15
80	0	0	20

Tabla 4.3.2.2.1

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 PHBV, Limoneno, BPMS-260 y ATBC.
- 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 balanza analítica LA230S, de Sartorius, y 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.
 - Analizador dinámico mecánico DMA 7 de Perkin Elmer.
- La quinta fase: 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 100 °C, para eliminar la humedad, en una estufa².

Posteriormente, la granza del polímero y los diferentes aditivos se pesaron en la balanza analítica³ y a continuación 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 13 min, los dos tornillos giran a una velocidad de rotación de 45 rpm. Una vez pasados esos 13 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 polímero y aditivos se fabrican de la misma manera.

Dichos procesos fueron realizados entre el mes de enero de 2014 a mayo de 2014 en el Laboratorio de Plásticos de la Universidad de A Coruña.

² Estufa Selecta. Modelo 2001244. Temperatura máxima 250°C. Estabilidad $\pm 0,25^\circ\text{C}$. Resol. 1°C .

³ Balanza analítica modelo LA 230S, del fabricante Sartorius. Rango: 0.001 g a 230 g. $d = 0,1\text{mg}$.

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 una muestra de cada una de las mezclas caracterizadas en este proyect. 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 definitorias 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 N₂ (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 ± 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 Enero de 2014, 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 (Δm) 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:

$$(4.3.4.2.2.1) M_L = \frac{m_i - m_f}{m_i}$$

El residuo, una vez concluida la reacción, viene expresado como R en la ecuación 4.3.4.2.2.2:

$$(4.3.4.2.2.2) R = \frac{m_f}{m_i} * 100$$

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 una muestra de cada material.

Para ello se utilizó una TGA 7- de Perkin Elmer, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de argón, 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 Marzo del año 2014, en el Laboratorio de Polímeros de la Escuela Politécnica de Serantes.

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 MATERIALES COMPUESTOS DE
MATRICES BIOPOLIMÉRICAS PARA APLICACIONES EN LA
INDUSTRIA ELECTRÓNICA**

ESTADO DE MEDICIONES

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

FECHA: FEBRERO DE 2015

AUTOR: EL ALUMNO

Fdo.: MARIA ALMUDENA PITA COUSELO

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.

Componente	Referencia	Distribuidor
PHBV	PHB88/PHV12	Goodfellow
Limoneno	62122-R-+-Limonene	Sigma-Aldrich
BPMS-260 (%)	Paraloid BPMS-260 Melt Strength Enhancer	Dow Chemical
ATBC (%) (Tributyl O-acetylcitrate 98%)	388378	Sigma-Aldrich

Tabla 5.1.1 – Relación de materiales

**TÍTULO: DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS DE
MATRICES BIOPOLIMÉRICAS PARA APLICACIONES EN LA
INDUSTRIA ELECTRÓNICA**

PRESUPUESTO

PETICIONARIO: ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA

AVDA. 19 DE FEBRERO, S/N

15405 - FERROL

FECHA: FEBRERO DE 2015

AUTOR: EL ALUMNO

Fdo.: MARIA ALMUDENA PITA COUSELO

ÍNDICE

6	PRESUPUESTO	2
6.1	Precios unitarios.....	2
6.1.1	Materiales.....	2
6.1.1.1	PHBV	2
6.1.1.2	Limoneno	2
6.1.1.3	BPMS-260.....	2
6.1.1.4	ATBC.....	2
6.1.2	Procesado	2
6.1.2.1	Extrusora.....	2
6.1.3	Ensayos	2
6.1.3.1	Ensayo de análisis térmico por DSC	2
6.1.3.2	Ensayo de degradación térmica, TGA.....	2
6.1.3.3	Ensayo dinamo mecánico	2
6.1.4	Mano de obra	3
6.2	Precios descompuestos	3
6.2.1	Materiales.....	3
6.2.1.1	PHBV	3
6.2.1.2	Limoneno	3
6.2.1.3	BPMS-260.....	3
6.2.1.4	ATBC.....	3
6.2.2	Procesado	3
6.2.2.1	Extrusión	3
6.3	Presupuestos parciales	4
6.3.1	Material	4
6.3.2	Procesado	4
6.3.2.1	Extrusión	4
6.3.3	Ensayos	4
6.3.3.1	Ensayo de análisis térmico por DSC	4
6.3.3.2	Ensayo de degradación térmica, TGA.....	5
6.3.3.3	Ensayo dinamo-mecánico	5
6.3.4	Análisis de resultados	5
6.4	Presupuestos totales.....	5

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 Limoneno

250 ml de Limoneno = 24,40 €

6.1.1.3 BPMS-260

1 kg de BPMS-260 = 40,5 €

6.1.1.4 ATBC.

1 kg de ATBC = 35,5 €

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 dinamo mecánico

1 ensayo de DMA = 50,5€

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 Limoneno

Se utilizaron 250 ml de Limoneno.

6.2.1.3 BPMS-260

Se utilizaron 50 g de BPMS-260.

6.2.1.4 ATBC

Se utilizaron 50 g de ATBC.

6.2.2 Procesado

6.2.2.1 Extrusión

PHBV (%)	Limoneno(%)	BPMS-260(%)	ATBC (%)	Nº Extrusión	Total min.
100	0	0	0	1	50
90	10	0	0	1	50
85	15	0	0	1	50
80	20	0	0	1	50
97,5	0	2,5	0	1	50
95	0	5	0	1	50
90	0	10	0	1	50
90	0	0	10	1	50
85	0	0	15	1	50
80	0	0	20	1	50
TOTAL MANO DE OBRA					500

Tabla 6.2.2.1.1 – Mano de obra procesado

6.3 Presupuestos parciales

6.3.1 Material

MATERIAL	CANTIDAD	EUROS
PHBV	200 (g)	5,1 €
Limoneno	250 (ml)	6,1 €
BPMS-260	50 (g)	2,025 €
ATBC	50 (g)	1,775 €
TOTAL MATERIAL		15 €

Tabla 6.3.1.1 – Presupuesto material

6.3.2 Procesado

6.3.2.1 Extrusión

	Tiempo	€/hora	Total €
Extrusión	8,33	47,25	393,75 €
Mano de obra	9	37,8	340,2 €
TOTAL MATERIAL			733,95 €

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	6	94.5€	567 €
Total ensayo			567 €

Tabla 6.3.3.1.1 – presupuesto ensayo DSC

6.3.3.2 Ensayo de degradación térmica, TGA

	Unidades	Precio unitario	Total
Ensayos	10	94.5€	945 €
Total ensayo			945 €

Tabla 6.3.3.2.1- Presupuesto ensayo TGA

6.3.3.3 Ensayo dinamo-mecánico

	Unidades	Precio unitario	Total
Ensayos	10	94.5€	945 €
Total ensayo			945 €

Tabla 6.3.3.3.1 – Presupuesto ensayo dinamo – mecánico.

6.3.4 Análisis de resultados

	Tiempo	€/hora	Total €
	60 h	36 €	2160 €
TOTAL MANO DE OBRA			2160 €

Tabla 6.3.4.1 – Presupuesto análisis de resultados

6.4 Presupuestos totales

Material	15 €
Extrusión	733,95 €
análisis térmico por DSC	567 €
degradación térmica, TGA	945 €
Ensayo dinamo-mecánico	945 €
Mano obra análisis de resultados	2160
TOTAL PRESUPUESTO	5.365,95 €
Total IVA (21%) incluido	6.492,80

Tabla 6.4.1. Presupuesto total del proyecto.