

## ANÁLISIS COMPOSICIONAL DE COPOLÍMEROS POR TERMOGRAVIMETRÍA DE ALTA RESOLUCIÓN

J. Streitemberger, Y.A. Alonso, Y.V. Vazquez y S.E. Barbosa

Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI (UNS-CONICET), Cno. La Carrindanga km7 (8000), Bahía Blanca, Argentina
   
 Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina - [vvazquez@plapiqui.edu.ar](mailto:vvazquez@plapiqui.edu.ar)

### ABSTRACT

La termogravimetría de alta resolución (HiRes TGA) es una técnica de caracterización muy versátil y rápida, sencilla que se aplica directamente sobre la muestra con mínima manipulación y sin necesidad de utilizar solventes. Esta técnica en alta resolución permite discriminar con mucha precisión los eventos de degradación mediante un ajuste automático de la velocidad de calentamiento ante la pérdida infinitesimal de masa en la muestra. De esta manera, se consiguen identificar eventos que, en un ensayo termogravimétrico tradicional, se solapan. En este trabajo se propone la utilización de HiRes TGA para la determinación de la composición de copolímeros como alternativa a las tradicionales técnicas de separación por solución selectiva. De los resultados obtenidos sobre tres muestras distintas de copolímeros de composición conocida, es posible asegurar que esta técnica es una alternativa para la caracterización de copolímeros que puede ser aplicada, por ejemplo, en plantas productoras para un análisis rápido en producción.

### 1. INTRODUCCIÓN

Las técnicas de caracterización para determinar la proporción relativa de cada componente en copolímeros son muy laboriosas e implican la utilización de solventes, lo que hace dificultosa su aplicabilidad cuando se necesita dar respuestas rápidas en laboratorios de plantas de producción (Grubisic *et al.*, 1967; Mourad *et al.*, 2009). La solución selectiva es la técnica más utilizada en la determinación de la composición relativa de copolímeros. Con esta técnica la muestra de copolímero se sumerge en un solvente que solo produzca la disolución de uno de los componentes, por diferencias de masa luego se determina la cantidad eliminada. Los solventes a utilizar dependen del componente a disolver. Esta técnica se vuelve más compleja cuando la muestra incluye terpolímeros y el solvente actúa sobre más de un componente (Abetz, 2015).

El análisis termogravimétrico de alta resolución (Hi-Res TGA) se plantea como una técnica promisoría para dar respuesta rápida con alto nivel de precisión. Las capacidades mejoradas del sistema Hi-Res en comparación al análisis termogravimétrico clásico, se basan en cuatro diferentes algoritmos de velocidad de calentamiento variable que, utilizados por separado o de manera conjunta, permiten obtener resultados de mayor precisión para separar eventos específicos. En un experimento de este tipo, los eventos que vayan ocurriendo durante el tratamiento, determinan y controlan la velocidad de calentamiento. Dependiendo de la cantidad de pérdida de masa la velocidad se va ajustando continuamente en forma automática, llegando a valores de velocidad muy bajos en el momento de mayor pérdida de masa. En el caso de copolímeros o mezclas de copolímeros, esto permite separar eventos y así poder realizar un análisis

composicional con mayor exactitud, a diferencia de lo que sucede con el análisis de TGA tradicional con velocidad de calentamiento constante, que no permite separarlos (TA Instruments, 2015).

En este trabajo, se utiliza HiResTGA sobre 3 muestras de copolímeros de muy distinta naturaleza y de composición conocida, analizándose la precisión de los resultados y por ende la posibilidad de aplicar esta técnica como rutina en planta.

### 2. MATERIALES Y MÉTODOS

#### Materiales

Los estudios se realizaron sobre tres muestras de copolímeros comerciales de composición conocida: un terpolímero de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS), un poliestireno de Alto Impacto (HIPS) y un copolímero Polietileno – Polipropileno (PE-PP). En la tabla 1 se presentan, las concentraciones porcentuales de cada componente para cada muestra informada por el proveedor.

**Tabla 1.** Proporción porcentual de cada componente en los copolímeros.

Muestra	Componente 1 [%]	Componente 2 [%]	Componente 3 [%]
ABS	AN – 50	St – 27	Bu – 23
HIPS	St – 85	Bu – 15	
PE-PP	PP – 15,1	PE – 84,9	

#### Métodos

Los ensayos termogravimétricos se llevaron a cabo en una termobalanza TGA5500 de TA Instruments. Se operó en modo Hi-Res TGA con una velocidad de set inicial de 5 °C/min, una

sensibilidad de 1,00 y una resolución de 6,00. Las experiencias se realizaron desde temperatura ambiente hasta 700 °C. Es importante destacar que los ensayos se llevaron a cabo directamente sobre aproximadamente 15 mg de muestra, tomados de los pellets de cada copolímero, realizando 5 réplicas para cada uno.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se presentan los termogramas de HiRes TGA, expresados en porcentajes de masa en función de la temperatura, para ABS HIPS, y para PE-PP.

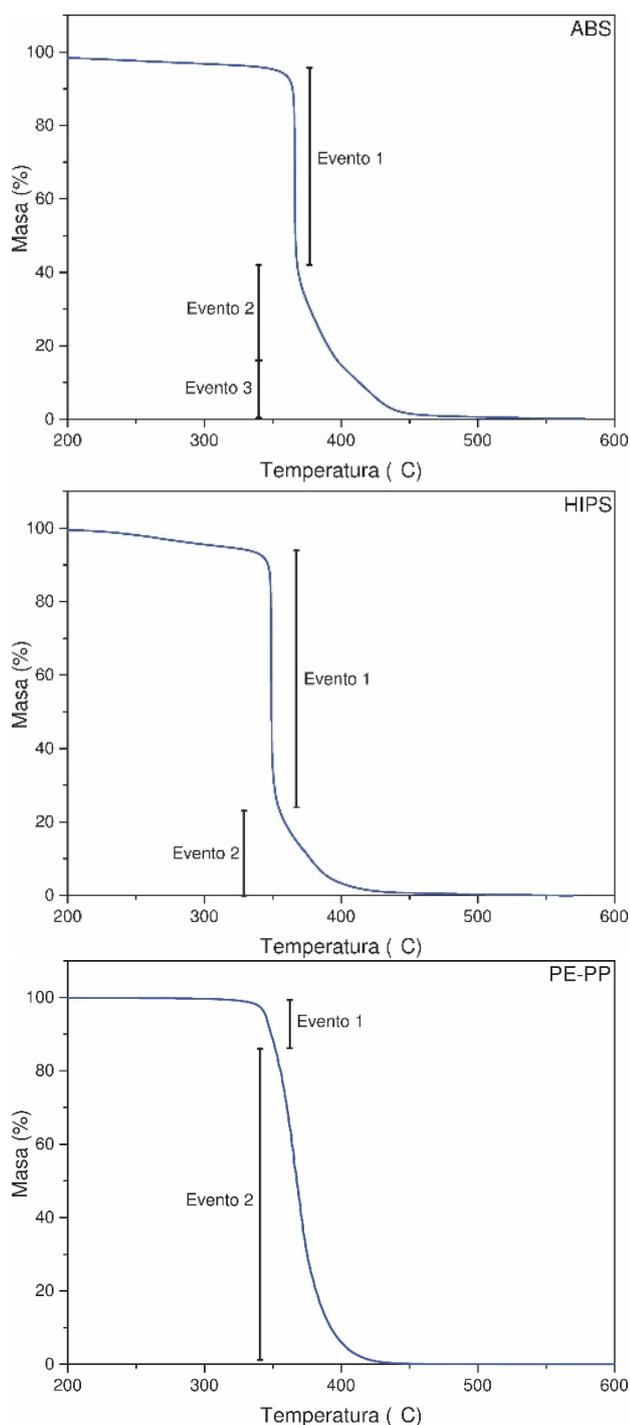


Figura 1. Termogramas HiRes TGA para ABS, HIPS y PE-PP.

Además, en la figura se indican los eventos detectados, en tanto que los porcentajes asociados a los mismos se presentan en la tabla 2.

Para el caso del ABS y el HIPS es posible apreciar una caída inicial en los termogramas que se corresponde con los volátiles de cada material y representan una cantidad muy cercana al 2% en peso. Esto queda reflejado en los porcentajes correspondientes a cada evento donde la suma es inferior al 100%. Para el caso del copolímero de PE-PP, el porcentaje de volátiles no alcanza valores significativos, como también puede observarse en la figura 1, donde no hay una caída inicial evidente en los termogramas de estas muestras. El criterio para determinar el principio y el final de un evento es la identificación de los puntos de inflexión en los cambios de las pendientes. Para ello se utilizan los datos de la derivada de estas curvas y de la variación de la velocidad de calentamiento, que por razones de espacio no se incluyen en este resumen.

En la tabla 2, es posible observar que los porcentajes de masa correspondientes a los eventos identificados para cada una de las muestras, son consistentes con las proporciones de cada componente según los datos de los proveedores. La mayor diferencia, aunque sigue siendo pequeña, se presenta en el caso del ABS donde suceden 3 eventos de degradación. Es posible que exista un solapamiento dada la cercanía de las temperaturas de degradación asociadas a cada uno de los componentes y/o que esta diferencia esté dentro del error de la técnica.

Tabla 2. Composición de cada copolímero determinada por Análisis Termogravimétrico de Alta Resolución, HiRes TGA.

Muestra	Evento 1[%]	Evento 2 [%]	Evento 3 [%]
ABS	AN – 51,1	St – 25,3	Bu – 21,3
HIPS	St – 83,2	Bu – 16,5	
PE-PP	PP -14,7	PE – 85,3	

### 4. CONCLUSIÓN

Los resultados indican que el análisis realizado por HiRe TGA permite obtener la composición de tres copolímeros de distinta naturaleza con una precisión razonable, incluso en aquellos donde los componentes presentan degradaciones cercanas. Teniendo en cuenta que la experiencia no necesita preparación previa de la muestra ni solventes y que, además, es rápida y sencilla, esta metodología de análisis es muy promisoría para la aplicación directa en plantas productoras.

### BIBLIOGRAFÍA

- Abetz V., Macromolecular rapid communications, 36(1), pp. 10-22, 2015.
- Grubisic, Z., Rempp, P., & Benoit, H., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 5(9), pp. 753-759, 1967.
- Mourad, A.H., Akkad, R.O., Soliman, A.A., & Madkour, T.M., *Plastics, Rubber and Composites*, 38(7), pp. 265-278, 2009.
- TA Instruments, *Thermogravimetric Analysis (TGA) Theory & Applications Training*. Training Course, Delaware, USA, 2015.