

**Universidade do Minho**  
**Mestrado Integrado / Licenciatura em Engenharia**  
**Biomédica**  
**Laboratórios Integrados em Engenharia Biomédica**  
**Ano Letivo 2022/2023**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE POLÍMEROS –**  
**EL4: ANÁLISE DE POLÍMEROS POR DSC**

**Docentes:**

Zlatan Z. Denchev;  
Nadya V. Dencheva;  
Cidália Castro.

**Grupo 3:**

António Rodrigues A66177;  
Ema Martins A97678;  
Filipa Campos A95303;  
Francisca Silva A97691;  
Maria Clara Guimarães A97510;  
Mariana Andrade A95010;  
Mariana Costa A96284;  
Mariana Martins A97465;  
Mariana Sousa A96225;  
Mónica Martins A95918;  
Ricardo Barros A96730.



## Enquadramento

A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) mede temperaturas e fluxos de calor associados a mudanças físico-químicas do material, que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos, fornecendo informações quantitativas e qualitativas.

Com o objetivo de realizar esta técnica no laboratório, recorreu-se à máquina DCS 200 F3 Maia da marca Netzsch. Esta é constituída por um forno, no qual se colocam 2 cápsulas, neste caso, uma vazia, de referência, do lado esquerdo, e outra onde se encontra a amostra do material a ser estudado, do lado direito. Deste modo, mede-se a diferença de energia entre um material de referência e a amostra. A máquina possui ainda um sistema de arrefecimento.

O processo é normalmente constituído por 3 fases: o primeiro aquecimento, que fornece informações sobre o histórico térmico do material, o primeiro arrefecimento, que permite visualizar o pico de cristalização, e o segundo aquecimento que permite determinar características do material.

Os materiais utilizados são termoplásticos, o polipropileno (PP) que é semicristalino e o policarbonato (PC) que é amorfo. Assim, o PP possui temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) a  $-15^\circ\text{C}$ , bem como temperatura de fusão ( $T_f$ ) a  $160^\circ\text{C}$ . Por sua vez o PC possui  $T_g$  de  $145^\circ\text{C}$  e temperatura de amolecimento ( $T_m$ ) entre  $250$  e  $285^\circ\text{C}$ .

A percentagem de cristalização pode ser calculada pela Equação 1, na qual  $\Delta H_f$  representa a entalpia de fusão do polímero obtida experimentalmente,  $\Delta H_c$  designa a entalpia de cristalinidade, e  $\Delta H^\circ_f$  é relativo à entalpia de fusão do polímero 100% cristalino. A  $\Delta H^\circ_f$  do PP é  $207,1 \text{ J/g}$ .

$$\text{Percentagem cristalinidade} = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H^\circ_f} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

A  $\Delta H_f$  é obtida através do gráfico, pela área acima da linha de referência e delimitada pela linha do gráfico. Ao contrário da  $\Delta H_f$ , a  $\Delta H_c$  é calculada pela área abaixo da linha de referência.

A temperatura de *onset* é dada pela interseção da tangente de linha de base com a tangente da curva ascendente do pico. Esta representa a temperatura em que a transição de fase se inicia.

## Resultados e Discussão

Inicialmente procedeu-se à preparação das amostras, retirando uma porção dos provetes, que englobou tanto a superfície como o núcleo, de forma a obter uma amostra representativa do material. Foram retiradas 4 amostras dos 3 provetes.

Seguidamente, colocaram-se os materiais em cápsulas de alumínio, previamente perfuradas na tampa, para permitir que os gases possam escapar do seu interior. Com auxílio da prensa, selaram-se as cápsulas para impedir que o material saia da cápsula. O alumínio foi selecionado como material da cápsula, pelo seu elevado ponto de fusão ( $600^{\circ}\text{C}$ ) de modo a evitar a sua fusão.

Utilizou-se o azoto como gás de purga, de modo a diminuir o gradiente térmico na câmara e tornar a atmosfera inerte evitando a oxidação da cápsula de alumínio. Após a entrada do azoto, deixou-se estabilizar durante 1 minuto, nesta fase o forno encontra-se a uma temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$ .

De seguida, aqueceu-se o forno até os  $230^{\circ}\text{C}$ , temperatura adequada para uma correta caracterização térmica das amostras (PP e PC), não alcançando a temperatura de fusão do alumínio, a uma taxa de  $20^{\circ}\text{C}$  por minuto. Uma vez que a  $T_g$  do PP é inferior ao intervalo de temperaturas do ensaio, esta não será visível no gráfico obtido, portanto será apenas visível a  $T_f$ . Relativamente ao PC, irá ser visível no seu gráfico apenas a  $T_g$ .

Nesta atividade apenas se fizeram aquecimentos, pelo que não se verificam temperaturas de cristalização, e, consequentemente não existem entalpia de cristalização.

O sentido da representação gráfica dos ensaios efetuados é exotérmico para baixo.

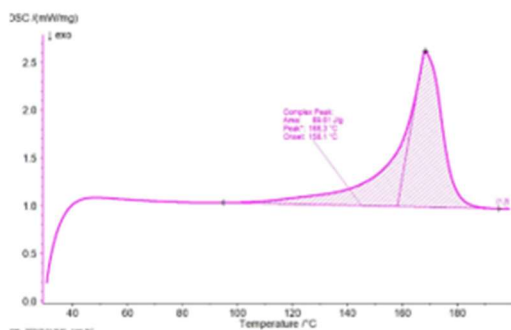


Gráfico 1- DSC do PP 1s

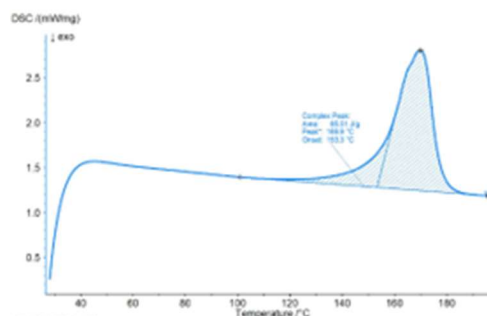


Gráfico 2- DSC do PP 10s não estirado

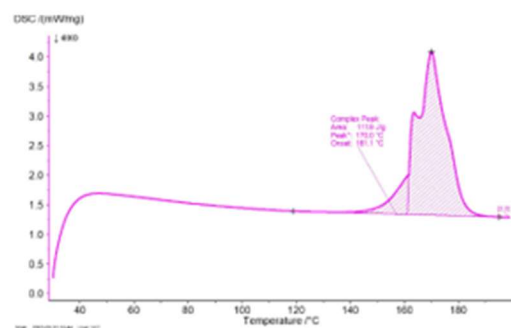


Gráfico 3- DSC do PP 10s estirado

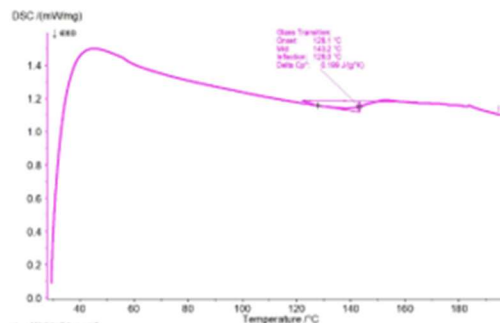


Gráfico 4- DSC do PC



O Gráfico 1 representa a curva do polipropileno (PP) com tempo de segunda pressão de injeção de 1s. O peso da amostra é 7,861 mg.

Pela observação do Gráfico 1, verifica-se que a  $T_f$  é 168,3°C, a  $\Delta H_f$  é 89,61 J/g e a temperatura de *onset* é 158,1°C. Pela Equação 1, a percentagem de cristalização é 43,27%.

O Gráfico 2 apresenta a curva do PP de tempo de segunda pressão de 10s, da parte do provete não estirada. O peso da amostra é 7,408 mg.

Neste caso, a  $T_f$  é 169,9°C, a  $\Delta H_f$  é 85,51 J/g e a temperatura de *onset* é 153,3°C. A percentagem de cristalização é 41,29%.

O Gráfico 3 contém a curva do PP de tempo de segunda pressão de 10s, da parte do provete estirada. O peso da amostra é 5,119 mg.

Esta amostra tem uma  $T_f$  é 170,0°C, a  $\Delta H_f$  é 111,9 J/g e a temperatura de *onset* é 161,1°C. Obteve-se 54,03% de percentagem de cristalização.

O Gráfico 4 refere-se à curva do PC, com 8,723 mg de peso.

Para o provete de PC a  $T_g$  é 143,2°C, que é dada pela diferença entre as capacidades caloríficas, a temperatura de *onset* é 128,1°C.

## Conclusões

Relacionando os ensaios realizados com PP, seria de esperar que as amostras de PP de 10s tivessem um maior grau de cristalinidade do que o de 1s uma vez que tendo um maior tempo de segunda pressão, esses provetes teriam maior tempo para reajustar as suas estruturas e assim seriam mais cristalinos, o que levaria a maior  $T_f$  e consequentemente maior  $\Delta H_f$ . Comparando os 2 provetes de PP a 10s, o estirado deveria ter maior percentagem de cristalinidade pois as suas moléculas encontram-se mais organizadas.

A amostra de PP de 1s apresenta maior percentagem de cristalinidade do que a de PP de 10s não estirado, o que não está de acordo com o previsto, podendo ser justificados por alguns erros. As restantes medições encontram-se de acordo com o esperado.

Na amostra de PC, como esperado, não se alcança a  $T_m$ , visualizando-se apenas a  $T_g$ .

As medições podem conter alguns erros dos equipamentos como, por exemplo, sujidades no forno, tampas das cápsulas mal tapadas bem como, neste aparelho, não se ter traçado a linha de base.

O DSC é usado para estudar a estabilidade das proteínas à variação da temperatura. Estes resultados são importantes no desenvolvimento de fármacos e terapias biológicas, bem como monitorizar a formação de agregados de proteínas (sinal de instabilidade ou problemas de qualidade) o que o torna útil para a área biomédica.