

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**



**TÉCNICAS DE ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO**

**CASO DE ESTUDIO**

**PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**

**OPCIÓN: QUÍMICA ANALÍTICA**

**PRESENTA:**

**LIZETH GEORGINA MARTÍNEZ AGUILAR**



**SALTILLO, COAH.**

**13 OCT 2006 AGOSTO 2006**

**RECIBIDO**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**



HACE CONSTAR QUE EL CASO DE ESTUDIO TITULADO

**TÉCNICAS DE ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO**

**PRESENTADO POR**

**LIZETH GEORGINA MARTÍNEZ AGUILAR**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**

**OPCIÓN: QUÍMICA ANALÍTICA**

**HA SIDO DIRIGIDA POR:**

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'R. Benavides Cantú', positioned above a horizontal line.

**DR. ROBERTO BENAVIDES CANTÚ**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**



**LIZETH GEORGINA MARTÍNEZ AGUILAR**

**TÉCNICAS DE ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO**

**CASO DE ESTUDIO**

**PRESENTADO COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE**

**ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**

**OPCIÓN: QUÍMICA ANALÍTICA**

**EVALUADORES**

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'R. Aguirre Flores', written over a horizontal line.

**M. C. RAFAEL AGUIRRE FLORES**

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Pablo Acuña Vázquez', written over a horizontal line.

**M. C. PABLO ACUÑA VAZQUEZ**

**SALTILLO, COAH.**

**AGOSTO 2006**

---

**ÍNDICE GENERAL**

ÍNDICE.....	i
ABREVIATURAS.....	iii
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVO.....	2
1 ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA).....	3
1.1 Historia.....	3
1.2 Principios Básicos.....	4
1.3 Principio de Operación.....	8
1.3.1 Terminología Común para las Pruebas Viscoelásticas.....	10
1.4 Teoría y Uso del DMA.....	12
1.4.1 Tipos de Medición del DMA.....	14
1.4.1.1 Formas de Evaluación de Muestras.....	17
1.4.1.2 Partes del Equipo de un Analizador Dinámico Mecánico DMA 7 Perkin Elmer.....	19
1.4.1.3 Etapas y Parámetros que Afectan las Determinaciones por el DMA.....	20
2 EVALUACIÓN DE MATERIALES POR DMA.....	22
2.1 Aplicaciones.....	22
2.1.1 Aplicaciones Generales del DMA.....	22
2.1.1.1 Importancia de la Determinación de la Temperatura de Transición Vítrea (Tg).....	23
2.1.1.2 Transiciones Térmicas de Materiales Termofijos.....	25
2.1.1.3 Termofijos Rígidos y Elastoméricos.....	27
2.1.1.4 Elastómeros Termoplásticos.....	29
2.1.2 Creep y Relajación de Esfuerzos.....	30
2.1.3 Detección de las Transiciones Vítreas Similares de una Mezcla de Polímeros.....	31
2.1.4 Aplicaciones Biomédicas.....	32
2.1.5 Aplicaciones en el Área de Alimentos.....	33
2.1.5.1 Películas y Recubrimientos Comestibles.....	33

---

3	TÉCNICAS RECIENTES DE CARACTERIZACIÓN POR DMA.....	35
3.1	Caracterización de Mezclas Ternarias.....	35
3.2	Polímeros Termotrópicos .....	36
3.3	Aislantes .....	36
3.4	Materiales Termoeléctricos .....	37
3.5	Caracterización de Adhesivos .....	38
3.5.1	Cinta Adhesiva .....	38
3.5.2	Pegamentos para Madera.....	39
3.5.3	Adhesivos de Películas Bicapa.....	40
3.6	Fibras .....	40
3.7	Determinación del Grado de Curado .....	41
3.8	Resinas Termofijas .....	42
3.8.1	Determinación de la Densidad de Entrecruzamiento. ....	43
3.9	Retardantes de Flama.....	44
3.10	Envejecimiento Térmico.....	44
3.11	Materiales Piro-Piezoeléctricos .....	46
4	CONCLUSIONES.....	47
5	REFERENCIAS .....	48

**ABREVIATURAS**

DMA	Análisis dinámico mecánico
$\tau$	Esfuerzo
$\gamma$	Deformación
G	Módulo de corte
$\eta$	Viscosidad
$\eta^*$	Viscosidad mínima
$\dot{\gamma}$	Velocidad de deformación
G(t)	Módulo de relajación de esfuerzos
E*	Módulo complejo
E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de pérdida
Ea*	Energía de activación
Tan $\delta$	Tangente delta
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusión
T <sub>g</sub> o T <sub><math>\alpha</math></sub>	Temperatura de transición vítrea
T <sub><math>\beta</math></sub>	Transición beta
T <sub><math>\gamma</math></sub>	Transición gamma
Mpa	Mega pascales
N	Newtons
mm <sup>2</sup>	Milímetros cuadrados
Rad	Radianes
T	Tiempo
Pa s	Pascales segundo
Hz	Unidades de frecuencia Hertz
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
TMA	Análisis termomecánico
DEA	Análisis dieléctrico
TE	Termoeléctricos

PGI	Poliglutarimida
SMA	Estireno-anhídrido maléico
PECH	Poliepiclorihidrin
PVAc	Polivinilacetato
EPDM	Monómero dieno-etileno-propileno
PET	Polietilentereftalato
PMMA	Polimetilmetacrilato
DGBA	Diglicil-eter-bisfenol
VER's	Resinas de vinil-éster
HTPB	Polibutadieno con hidroxilos terminales
PVDF	Fluoruro de polivinilidieno

## INTRODUCCIÓN

Los polímeros son materiales que se utilizan mucho en nuestra vida cotidiana, ya que estos se encuentran en forma de recipientes, bolsas para la basura, zapatos, ropa, lentes, etc., entre otros muchos artículos. Los materiales plásticos presentan propiedades mecánicas deseables ya que tiene un bajo costo, en comparación con otros materiales más tradicionales tales como metales o cerámicos.

La finalidad de conocer las propiedades mecánicas de los materiales resulta ser de gran ayuda para obtener información del manejo de proceso y establecer la aplicación final del producto. Una de las técnicas que proporciona este tipo de información es el DMA (análisis dinámico mecánico).

El análisis dinámico mecánico (DMA) es una técnica que se emplea para la evaluación de las propiedades mecánicas, es decir estudia la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros, la determinación de estas propiedades permite conocer la aplicación final del material analizado. Existe un gran número de factores estructurales que determinan las propiedades finales de los materiales, junto con la composición química que determinan la naturaleza del comportamiento mecánico de los polímeros, como son el peso molecular, el entrecruzamiento, cristalinidad, la orientación molecular y las cargas entre otros; de tal manera que estos van a ser dependientes de las propiedades intrínsecas así como también de su historial térmico. También existen factores externos que influyen en el comportamiento mecánico que pueden hacer que un polímero se comporte como un material vítreo, quebradizo o dúctil, como son: la temperatura, el tiempo, la frecuencia, el tipo de deformación, la historia térmica o el entorno ambiental, además depende de las condiciones de evaluación: temperatura y la velocidad de aplicación de esfuerzos.

Esta técnica se utiliza para determinar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), entrecruzamiento y cristalinidad de polímeros, entre otros factores que se explicarán más adelante en el contenido de este trabajo.



Es importante matizar que aunque la determinación de la Tg se puede realizar mediante otras técnicas de análisis térmico, como la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la industria emplea cada vez más la técnica de DMA, debido a que esta permite estudiar las diferentes contribuciones de distintas fases, componentes o esfuerzos que estén presentes en el material, así como otros parámetros de interés industrial como: compatibilidad, tiempo de vida de los materiales, resistencia a factores ambientales, etc. Por lo anterior la técnica de DMA es la más exacta y precisa para la determinación de la Tg y presenta una gran ventaja sobre otras técnicas tradicionales como DSC y DTA.

## **OBJETIVO**

Conocer para que sirve la técnica de análisis dinámico mecánico (DMA), que tipo de información proporciona y cuales son las diferentes técnicas de análisis que se utilizan para evaluar los diversos tipos de muestras.

## 1 ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA)

### 1.1 Historia

El primero en intentar hacer un experimento oscilatorio para medir la elasticidad de un material fue Poyting<sup>1</sup> en 1909, y fue hasta 1978 que Nijenhuis<sup>2</sup> investigó diversos métodos para aplicar una deformación oscilatoria a metales, este investigador se basó principalmente en trabajos anteriores que se habían realizado, los cuales no reportan detalladamente como se efectuaron. Los libros de Miller<sup>3</sup> se refieren principalmente a las propiedades de los polímeros, donde se realizan mediciones dinámicas a los polímeros, dando información acerca de la estructura y rigidez de la muestra.

Los primeros instrumentos comerciales que se desarrollaron fueron el reogoniómetro de Weissenberg (~1950) y el reovibrón (~1958) con este último aparato Takayanagi realizó trabajos dinámicos mecánicos en polímeros cristalinos y en el análisis se manejaba una temperatura constante para la determinación de las propiedades mecánicas de la muestra. La medición que domina el reogoniómetro es en forma de cono-plato. Durante los siguientes 20 años surgió la primera versión comercial de un instrumento para medir el esfuerzo.

Las mediciones dinámico mecánicas forman una parte importante de la ciencia de los polímeros y fue hasta 1961 que Ferry<sup>4</sup> describió las propiedades viscoelásticas de los polímeros lo cual llegó a formar desde entonces una parte importante de la ciencia de los polímeros. Posteriormente, en 1971 J. Stanta y C. Macosko construyeron el DMA para realizar mediciones con esfuerzo resonante. Mas adelante en 1980 los laboratorios de polímeros propusieron un analizador térmico dinámico (DMTA) que se manejó con una geometría axial, el cual en ese entonces era el mejor aparato para determinar las propiedades mecánicas.

Así fué como surgió esta técnica de análisis mecánico; considerando que apenas se comenzaba a comercializar este tipo de aparatos de análisis mecánico; se dificultaba su uso, ya que todavía se desconocía que muestras se podían caracterizar, por que solamente se conocían pocos ejemplos. Un poco mas adelante, Murayana<sup>5</sup> y Read<sup>6</sup> escribieron libros acerca del uso y

manejo del DMA y que tipo de materiales se podían someter a este análisis. PerkinElmer desarrolló un analizador con esfuerzo controlado, más recientemente, la misma empresa desarrolló el Diamond DMA que se construyó para facilitar el uso y proporcionar un funcionamiento máximo de este aparato, mientras que TA Instruments compite con equipos con accesorios para diferentes modos de deformación. Actualmente ya se pueden analizar una gran variedad de materiales<sup>7</sup>.

## 1.2 Principios Básicos

El análisis dinámico mecánico DMA es una técnica que proporciona información para determinar las propiedades finales de productos terminados. La cual consiste en aplicar un esfuerzo a un material, lo que va a originar una deformación del mismo, proporcionando información acerca de las propiedades mecánicas de los materiales. Prácticamente lo que hace el DMA es determinar las propiedades viscoelásticas de los polímeros, dentro de estos se encuentran los sólidos elásticos, líquidos viscosos y sólidos viscoelásticos<sup>8</sup>.

**Sólidos elásticos** se van a regir por la ley de Hooke.

$$\tau = G \cdot \gamma$$

En donde  $\tau$  es el esfuerzo,  $\gamma$  es la deformación y  $G$  es el módulo de corte. La deformación de la muestra es directamente proporcional al esfuerzo aplicado, en cual puede haber una recuperación completa dentro de los límites del material, si se retira por completo el esfuerzo aplicado (respuesta elástica). La Figura 1 muestra el comportamiento de un sistema elástico<sup>9</sup>.

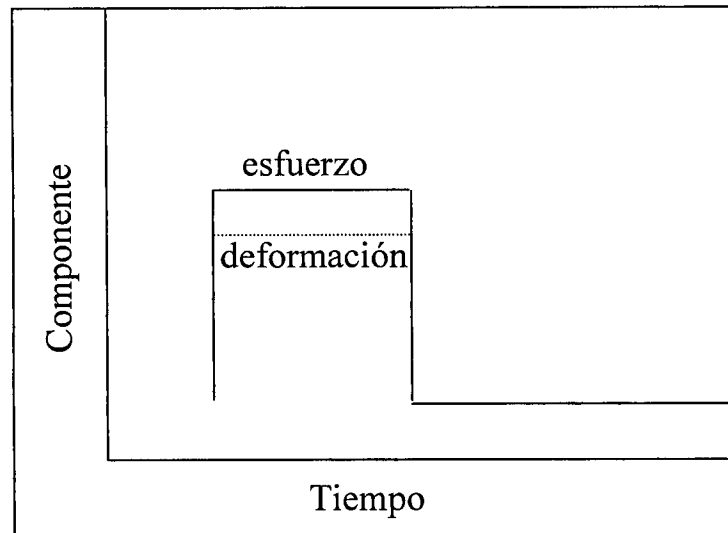


Figura 1. Relación de esfuerzo y deformación en función del tiempo para un sistema elástico.

Los sólidos elásticos tienen una forma definida y esta se puede deformar al aplicar una carga, la energía aplicada para deformarla se almacena y se reutiliza para volver el material a su forma original.

**Líquidos viscosos** se rigen por la ley de Newton

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

$\tau$  es el esfuerzo,  $\eta$  viscosidad y  $\dot{\gamma}$  velocidad de deformación. El esfuerzo aplicado es proporcional a la velocidad de deformación, por lo tanto la respuesta del material es dependiente del tiempo (comportamiento viscoso). La Figura 2 muestra el comportamiento de un sistema viscoso<sup>9</sup>.

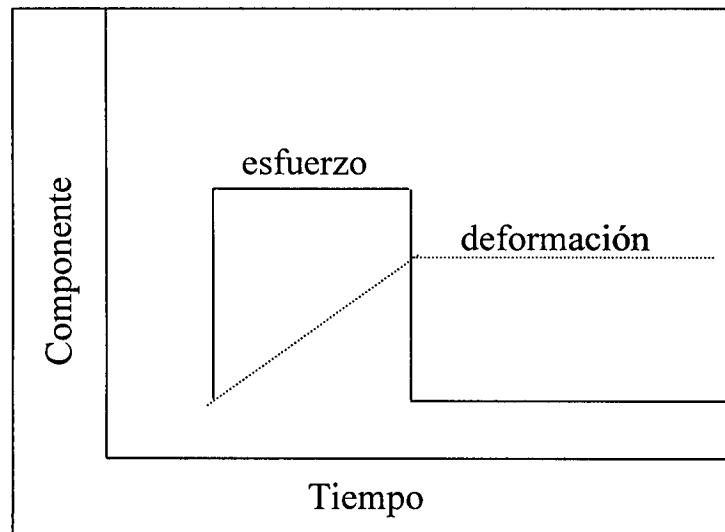


Figura 2. Relación de esfuerzo y deformación en función del tiempo para un sistema viscoso.

Los materiales viscosos no tienen deformación cuando se encuentran en estado de reposo pero al aplicar una carga esta característica cambia, la energía aplicada se pierde durante su aplicación.

**Sólido viscoelástico:** aquí se hace la relación de las ecuaciones de un sólido elástico y un líquido viscoso por lo que da como resultado la siguiente ecuación.

$$\tau = G(t) \cdot \gamma$$

$G(t)$  es el módulo de relajación de esfuerzos.

Este tipo de materiales posee características intermedias entre un sólido elástico y un líquido viscoso, en la Figura 3 se muestra la determinación de la porción de los componentes elásticos y viscosos de un polímero<sup>9</sup>.

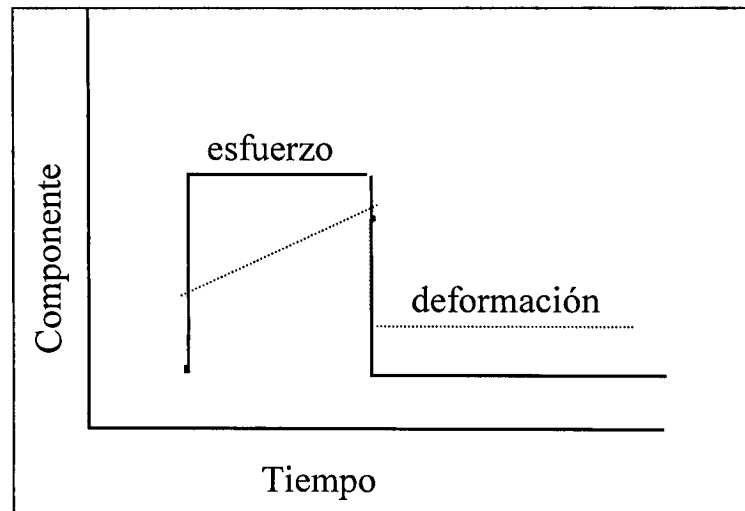


Figura 3. Relajación de esfuerzo y deformación en función del tiempo para un sistema viscoelástico.

Ante un esfuerzo, los materiales se comportan de una manera diferente, de tal manera que se originan curvas de esfuerzo-deformación (ver Figura 4) que poseen características propias de cada uno de los materiales <sup>7</sup>.

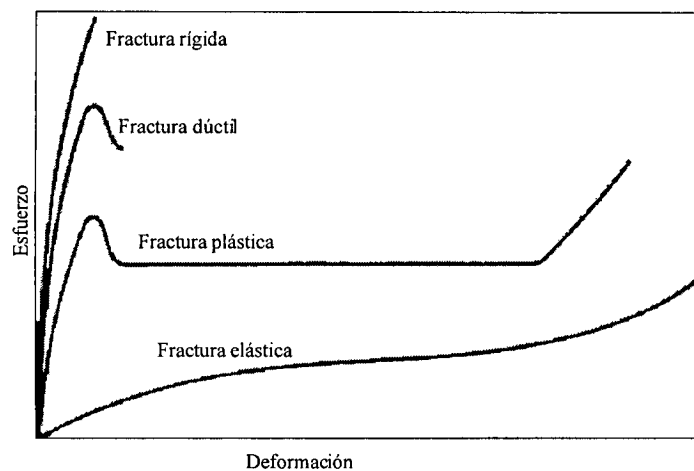


Figura 4. Curvas de esfuerzo-deformación de algunos polímeros típicos.

Mediante el DMA es posible de determinar el módulo complejo ( $E^*$ ), módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y el módulo de pérdida ( $E''$ ).

Se maneja una terminología diferente para los diversos tipos de deformación que sufren los materiales. Cuando la deformación del material se realiza en forma de corte, la terminología que se maneja para los módulos es ( $G'$ ) y ( $G''$ ) y cuando la deformación del material se realiza en forma de tensión o flexión los módulos se definen como ( $E'$ ) y ( $E''$ ).

Estos datos son indispensables para determinar las propiedades dinámico mecánicas como la cedencia o tangente delta ( $\delta$ ) y se determina de la relación que existe entre el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y el modulo de perdida ( $E''$ ). La cedencia mide la fricción interna del material e indica el aumento de pérdida de energía del material así como la disipación de calor<sup>7</sup>.

### 1.3 Principio de Operación

Al aplicarle una carga constante al material, comienza a oscilar sinusoidalmente y la muestra comienza a deformarse bajo el mismo comportamiento (ver Figura 6)<sup>10</sup>.

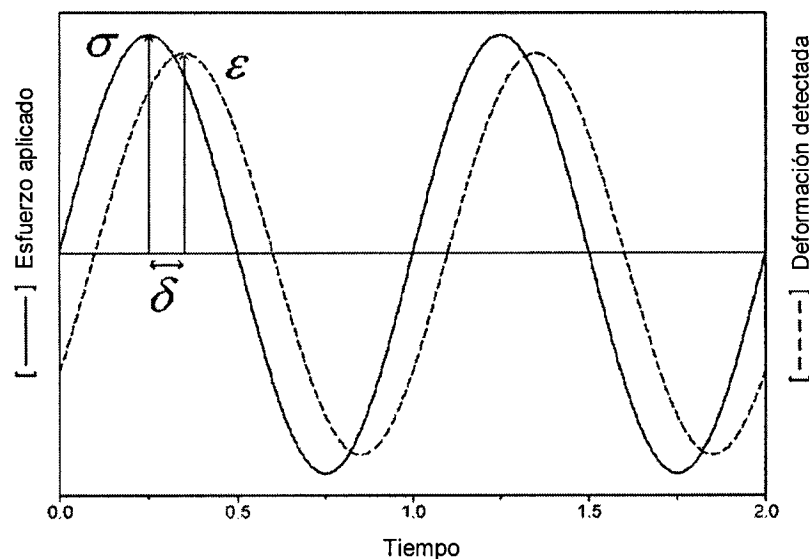


Figura 6. Relación entre esfuerzo ( $\sigma$ ) y deformación ( $\epsilon$ ) durante un análisis dinámico mecánico para un material viscoelástico.

Para un material perfectamente elástico la medición de la deformación queda tras el esfuerzo aplicado por una diferencia de fase ( $\delta$ ). La relación entre el pico de esfuerzo con el pico de deformación da el módulo complejo ( $E^*$ ) el cual comprende un componente en fase o módulo de almacenamiento ( $E'$ ); a  $90^\circ$  hay un componente fuera de fase (ver Figura 7) o módulo de pérdida ( $E''$ )<sup>11</sup>.

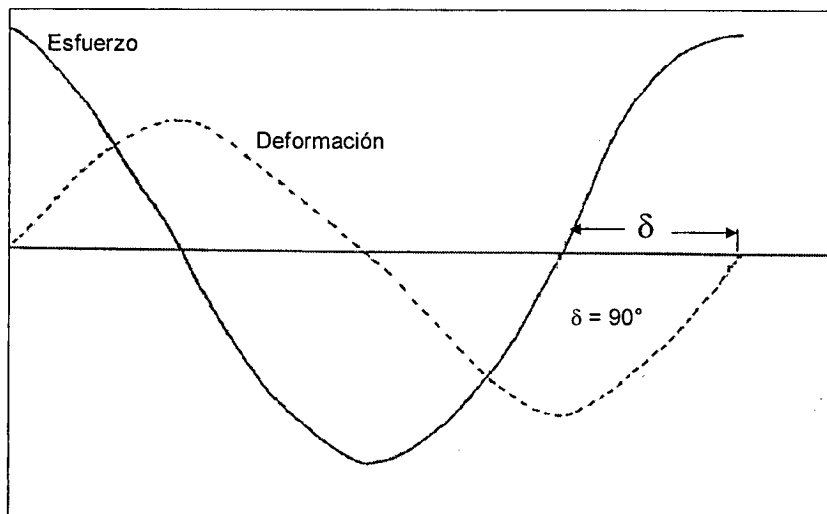


Figura 7. Análisis dinámico mecánico para un líquido viscoso, esfuerzo deformación fuera de fase con un ángulo de  $90^\circ$ .

Cuando se le aplica una carga al material este se deforma, como ya se explicó anteriormente, por lo que cuando se efectúa un análisis dinámico mecánico con un rango de variación en la temperatura, por medio de un DMA convencional se obtiene un termograma que presenta las características que muestra la Figura 8<sup>11</sup>.



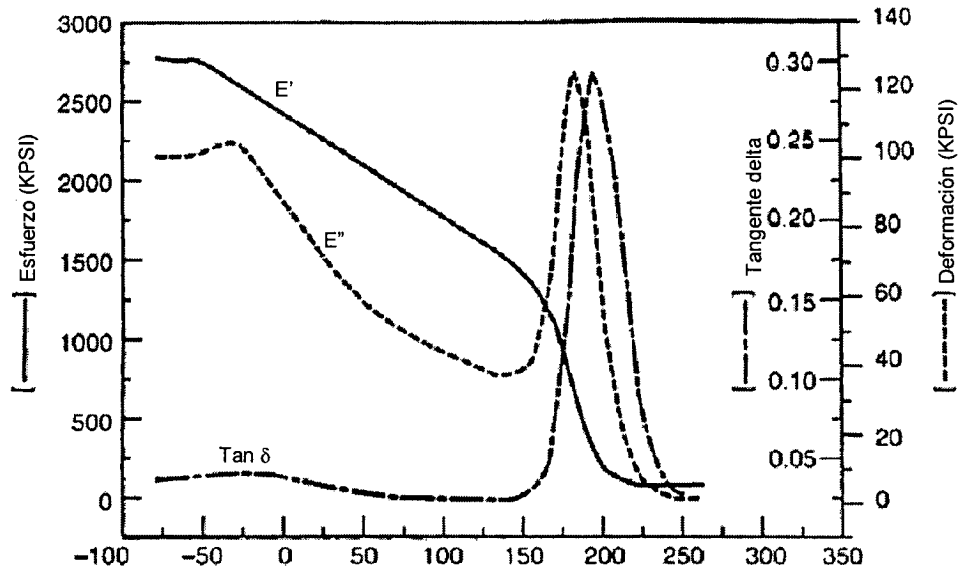


Figura 8. Termograma resultante de un DMA.

### 1.3.1 Terminología Común para las Pruebas Viscoelásticas

La Figura 8 contiene diferentes variables, a continuación se explican cada una de ellas y la información que proporciona para conocer las propiedades del material, sometido a un análisis dinámico mecánico.

El **módulo complejo ( $E^*$ )** es la relación de amplitud de esfuerzo y la amplitud de deformación (ver Figura 9) y este representa la rigidez del material, por lo que la magnitud del  $E^*$  es:

$$|E^*| = \sigma_A / \varepsilon_A$$

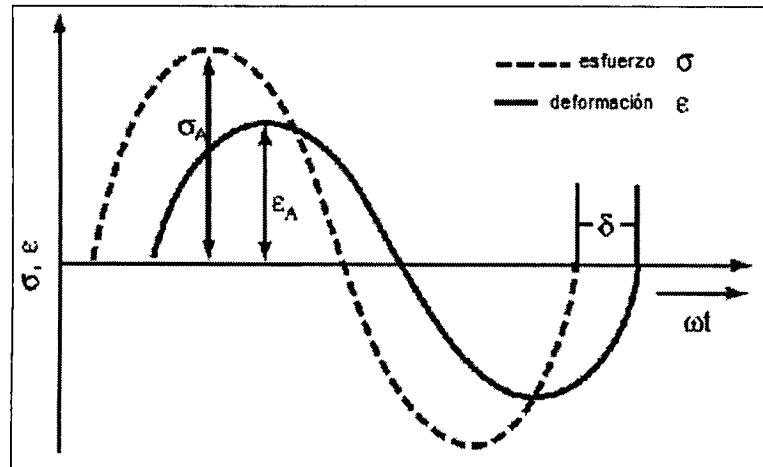


Figura 9. Relación de esfuerzo-deformación.

**El módulo complejo ( $E^*$ )** se relaciona con el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) que es la parte real y el módulo de pérdida ( $E''$ ) corresponde a la parte imaginaria. Son las características dinámicas elásticas y estas son específicas para cada material.

**Módulo de almacenamiento ( $E'$ )** representa la rigidez de un material viscoelástico y es proporcional a la energía almacenada durante el ciclo de carga.

**Módulo de pérdida ( $E''$ )** aquí la energía disipada es proporcional a un ciclo de carga. La parte real del módulo se puede usar para evaluar las propiedades elásticas y la parte imaginaria para las propiedades viscosas. Los valores comúnmente usados se expresan en MPa,  $N/mm^2$ .

**El ángulo de fase  $\delta$**  es la diferencia de fase entre el esfuerzo dinámico y la deformación dinámica en un material visco-elástico que está sujeto a una oscilación. Se expresa en radianes (rad).

**El factor de pérdida ó tangente  $\delta$**  es la proporción que existe entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento, se expresa en términos de la energía recuperable y representa la cedencia mecánica o la fricción interna en un sistema viscoelástico. Cuando se obtienen valores altos de tangente  $\delta$ , se indican que el material sufre una deformación no elástica, mientras que a valores bajos indican que es aún más elástico. Los valores de la tangente  $\delta$  son adimensionales<sup>11</sup>.

## 1.4 Teoría y Uso del DMA

Los analizadores DMA se pueden operar en dos formas diferentes: frecuencia forzada y en resonancia libre.

**Analizadores de frecuencia forzada.** Se le aplica una carga constante a la muestra y comienza a oscilar sinusoidalmente, por lo tanto la muestra se deforma igual sinusoidalmente, esto puede ser reproducible si el material se deformó en una región viscoelástica lineal.

En la Figura 10 se muestra como se comporta un material cuando se somete a un esfuerzo, donde:  $\sigma_0$  = esfuerzo máximo,  $\epsilon_0$  = deformación del material cuando se le aplica un esfuerzo máximo,  $k$  = son los valores que se usan para determinar el módulo, viscosidad, cedencia y otras propiedades,  $t$  = tiempo <sup>8</sup>.

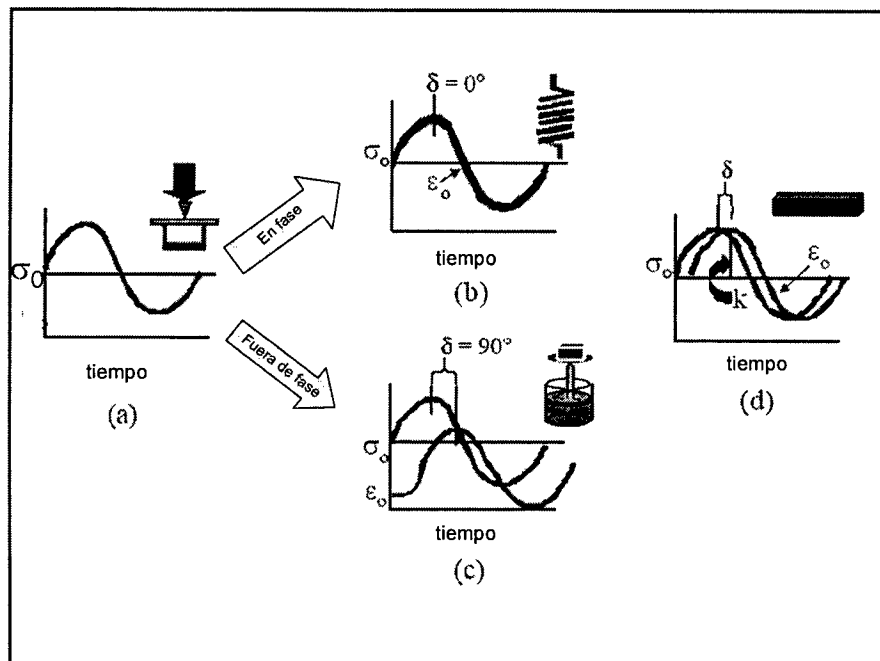


Figura 10. Comportamiento mecánico de un material cuando se somete a un esfuerzo.

Los materiales presentan diferentes comportamientos según su naturaleza viscoelástica (ver sucesiones a-d de la Figura 10) como se indica:

- a) La muestra se somete a un esfuerzo de oscilación sinusoidal y esta responde a una onda de deformación similar, siempre y cuando el material permanezca en el límite elástico.
- b) Cuando el material responde a la onda aplicada, se dice que el material se encuentra dentro de fase; por lo que hay un almacenamiento o respuesta elástica.
- c) En cambio cuando el material da una respuesta viscosa, se encuentra fuera de fase, por lo que hay una pérdida o una respuesta viscosa.
- d) Pero cuando se tiene un material viscoelástico, este cae entre los dos extremos, es decir se encuentra tanto dentro como fuera de fase. La mayoría de los materiales poliméricos se encuentran en este caso <sup>8</sup>.

Cuando ocurre una deformación en una fase con el esfuerzo; es decir, si se tiene un valor de  $\delta$  de  $0^\circ$ , la muestra se clasifica como un material elástico; en cambio cuando se presentan valor de  $\delta$  de  $90^\circ$  la deformación se encuentra totalmente fuera de fase con el esfuerzo, por lo que el material se clasifica como viscoso. La mayoría de los materiales son clasificados como viscoelásticos ya que el valor de  $\delta$  se encuentran entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$ ; por lo que se dice que el material presenta componentes con una parte elástica y otra viscosa<sup>12</sup>.

**Analizadores de resonancia libre.** Cuando la muestra se somete a un análisis dinámico mecánico se le aplica una carga constante a el material, por lo que este va a generar un balanceo u oscilación libremente, claro esta que la oscilación va a depender de la naturaleza de la muestra ya que hay algunos materiales que al momento de dejar de aplicar el esfuerzo la oscilación se detiene de manera inmediata, pero también se tienen materiales que cuando se retira el esfuerzo siguen oscilando hasta llegar a un punto donde se detiene por completo, es decir, si la muestra llegara a oscilar como las cuerdas de un arpa las oscilaciones van a detenerse gradualmente hasta llegar a un punto donde ya no oscile. Lo anterior ocurre de una manera natural por lo tanto hay un decaimiento en la oscilación. La Figura 11 muestra una serie de ondas que disminuyen en amplitud y frecuencia <sup>8</sup>.

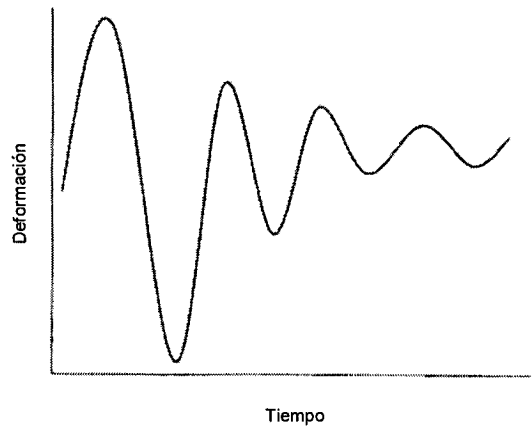


Figura 11. Deformación en función del tiempo, la señal de amplitud disminuye con el tiempo.

Los aparatos de resonancia libre son altamente sensibles y son sumamente adecuados para el estudio del termograma que genera el DMA. La única desventaja es que hay una caída en la frecuencia y esta se combina con la disminución del módulo para elevadas temperaturas, lo que conduce a errores en las mediciones.

#### 1.4.1 Tipos de Medición del DMA

Básicamente el equipo puede trabajar en dos formas de medición:

- a) Deformación controlada. Cuando se trabaja en este modo, se le aplica una deformación sinusoidal a la muestra y se mide el esfuerzo.
- b) Esfuerzo controlado. En este modo se le aplica un esfuerzo dinámico sinusoidal y se mide la deformación.

Los equipos operan de la misma manera.

**Analizadores de deformación controlada:** cuando se maneja este modo de operación, la muestra recibe una deformación estática, la probeta se coloca a una cierta distancia y se emplea una celda de carga para medir el esfuerzo. Normalmente este tipo de estudio se realiza en corto tiempo para materiales con baja viscosidad y se evalúa un esfuerzo de relajación, experimentalmente fácil.

**Analizadores de esfuerzo controlado:** en este modo de operación se le aplica una cierta fuerza a la muestra; por ejemplo si la muestra se estira cuando se somete a un esfuerzo y cuando se le deja de aplicar este esfuerzo esta se encoge o se contrae, por lo tanto se detecta que hay un cambio en el esfuerzo aplicado y esto se detecta durante la corrida de la muestra. Cuando se tiene un esfuerzo constante el material se comporta de una forma muy natural, por lo que la muestra o el material es mucho mas sensible a los cambios que sufre durante el esfuerzo aplicado <sup>10</sup>.

Los analizadores de DMA normalmente aplican un esfuerzo ó deformación, pero además se tienen modos diferentes de deformación, lo que lleva a analizadores de torsión y analizadores axiales.

**Analizadores de torsión:** la muestra se sujeta firmemente con las mordazas y se le aplica una vibración de torsión y finalmente se hace oscilar libremente. Los resultados de frecuencia y amplitud de la oscilación que presentan en todas las dimensiones de la muestra, se manejan para calcular el módulo de torsión. El módulo de torsión se utiliza principalmente para proporcionar una idea del esfuerzo que se le debe aplicar a la muestra sin que esta se fracture o se rompa. Normalmente cuando se realiza este modo de análisis, se permite un corte continuo y una medición normal de fuerza. Se emplea principalmente para analizar líquidos y fundidos, variando las geometrías <sup>8</sup>.

En la Figura 12 se muestra el analizador torsional, así como cada una de sus partes que lo componen <sup>8</sup>.

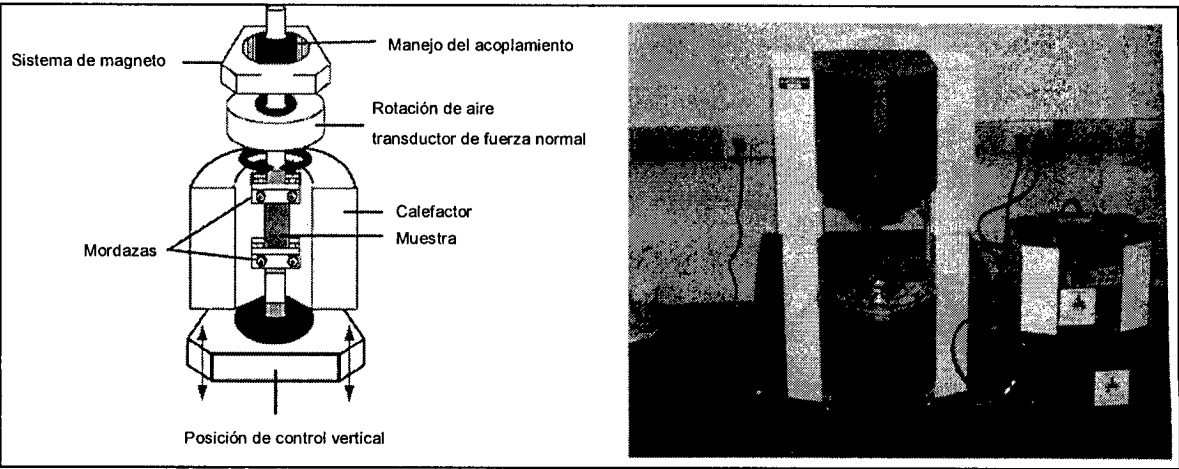


Figura 12. Esquema del aparato en modo de vibración de torsión con una frecuencia variable.

**Analizadores axiales:** este tipo de analizadores se relaciona con el de tensión y flexión. Mediante este modo la muestra se sujeta firmemente entre dos brazos o mordazas, un brazo mantiene la muestra en oscilación hasta que el sistema alcanza la frecuencia de resonancia, es decir que casi se tenga una amplitud constante. Normalmente este modo se usa para estudiar materiales sólidos y semisólidos. Los analizadores axiales (Figura 13) no pueden estudiar fluidos por debajo de los 900 Pa. s<sup>7</sup>.

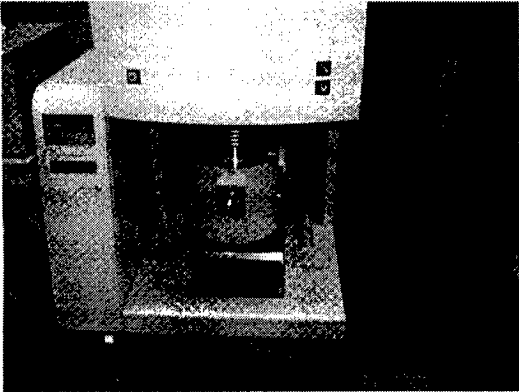


Figura 13. Analizador en modo axial.

Muchos aparatos emplean una carga vertical, la cual permite realizar mediciones doblando la muestra como tensión, compresión y corte, además que algunos se manejan con mordazas intercambiables, a los cuales se les aplica varios tipos de carga.

#### 1.4.1.1 Formas de Evaluación de Muestras.

Actualmente los modos que se manejan para analizar los diferentes tipos de muestras son los siguientes:

- a) **Doblando la muestras en tres puntos:** donde la muestra se soporta libremente de los extremas y se le aplica una carga en el punto medio. Este tipo de análisis es muy conveniente para materiales rígidos tales como metales, cerámicos y composites. Este tipo de técnica es inconveniente para materiales amorfos ya que estos son extremadamente suaves por encima de su Tg. Para cuando se manejan muestras pequeñas hay un pequeño aumento en el esfuerzo de corte; este efecto se puede reducir, si se manejan muestras con un tamaño apropiado en términos de longitud y espesor.
- b) **Modo de Tensión:** este modo es ideal para examinar muestras tales como películas y fibras con un rango bajo-medio de módulo. En este tipo de modo la muestra se sujeta de la parte inferior y se somete a un esfuerzo de tensión para prevenir que esta se deforme durante la carga dinámica.
- c) **Modo de compresión:** se le aplica una carga axial a la muestra y estas se sujetan entre dos platos paralelos. Este modo de operación es muy adecuado para plásticos suaves o pastas gelatinosas. Cuando se tiene un efecto de una compresión uniaxial hay un cambio en dimensión en la geometría de la muestra, donde el efecto de la compresión de la masa cambia en tercera dimensión. La compresión uniaxial causa que la muestra se adelgace hasta que se deforme.
- d) **Corte axial aplicando una carga:** esta forma de esfuerzo de corte es muy conveniente para materiales suaves, se obtienen buenos resultados y la muestra se somete a un corte cíclico y hay un desplazamiento de la parte central que empuja una barra <sup>8</sup>.



Anteriormente ya se describieron algunas de las diferentes formas geométricas a las que se pueden someter los tipos de muestras, en la Figura 14, se representan gráficamente como son cada una de las formas mencionadas de deformación <sup>12</sup>.

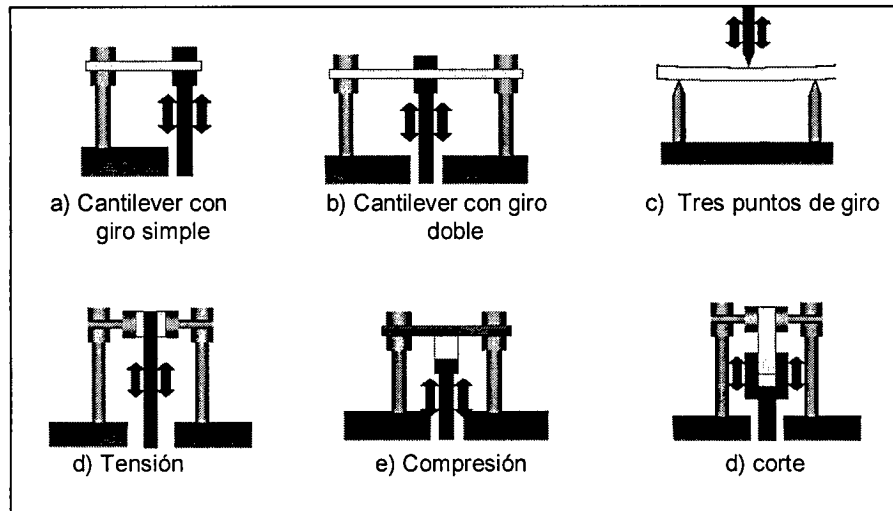


Figura 14. Diferentes modos de corte al que se pueden someter las muestras <sup>[12]</sup>.

En el DMA se pueden analizar materiales de diversas formas y por lo tanto van a requerir diferentes modos de deformación para evaluarlas <sup>12</sup>.

Barra	Todas las geometrías
Películas	Tensión
Fibras	Tensión
Polvos	Todas las geometrías
Espumas	Compresión
Semi-sólidos	Corte

#### 1.4.1.2 Partes del Equipo de un Analizador Dinámico Mecánico DMA 7 PerkinElmer

El analizador dinámico mecánico está formado por cuatro partes fundamentales (ver Figura 15):

1. La carcasa central recorrida por un vástago que acaba en la sonda o sistema de medida intercambiable.
2. Un detector de desplazamiento de alta sensibilidad (LVDT)
3. Un Motor de fuerza lineal
4. Un horno ligero de respuesta rápida

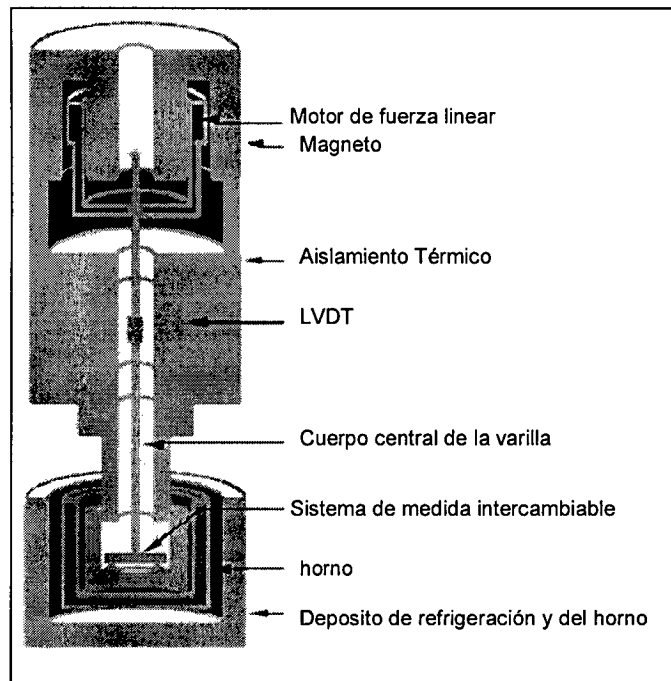


Figura 15. Partes principales del cuerpo central de un DMA 7 de PerkinElmer <sup>[13]</sup>.

La barra que recorre el cuerpo central aplica todos los esfuerzos a la muestra, mientras las sondas y el sistema de medida, que están fijados a su extremo mediante dispositivos de conexión rápida, registran medidas muy precisas y repetitivas para gran variedad de piezas y geometrías. El LVDT (transformador diferencial de voltaje lineal) detecta los cambios que se producen en las dimensiones de la muestra, de modo que el signo de la señal de salida cambia con el sentido del movimiento y se mantiene en el orden lineal. Este aparato contiene un

termostato (es decir que se mantiene constante la temperatura dentro del equipo) debido a que los resultados dependen enormemente de la temperatura.

El DMA utiliza un motor de fuerza lineal para lograr un control preciso del esfuerzo que se aplica a la muestra. El horno utilizado permite trabajar a altas o bajas temperaturas mediante programas de calentamiento o enfriamiento controlados por el ordenador, con velocidades que varían de 0.1 °C/min. a 20 °C/min. Este horno se calienta a través de resistencias. Es necesario tener un gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte durante el tiempo de prueba de la muestra (en caso necesario)<sup>13</sup>.

Los equipos modernos de DMA miden los cambios en las propiedades viscoelásticas de los materiales en función de la temperatura, frecuencia de oscilación y la constante de deformación oscilatoria. Las frecuencias típicas del rango de oscilación de 0.01 a 200 Hz. Este tipo de equipos cubren un rango de temperatura de -190 a 500 °C y se pueden operar isotérmicamente o con velocidades de calentamiento de 0.1 a 20 °C/ min<sup>14</sup>.

#### **1.4.1.3 Etapas y Parámetros que Afectan las Determinaciones por el DMA.**

El DMA involucra la manipulación de un material con un esfuerzo periódico y se monitorea la deformación resultante para las propiedades viscoelásticas del material, con respecto a la temperatura, humedad, frecuencia de vibración, amplitud de deformación dinámica o estática u otros parámetros como el tiempo.

Dentro de los parámetros que afectan las propiedades de la muestra o del material se mencionan algunas consideraciones importantes<sup>8</sup>.

Etapas involucradas en las determinaciones del DMA:

- Se elige una carga apropiada para la evaluación de la muestra
- Preparación de la muestra (geometría, espesor de la muestra, tipo de material)
- Mordazas o sujetadores apropiados para la muestra a evaluar.

Parámetros que influyen en la evaluación de la muestra.

Los parámetros externos afectan de gran manera las propiedades de la muestra, así como las condiciones del aparato son:

- Tipo de carga
- Frecuencia
- Geometría de la muestra
- Programa de temperatura
- Mordazas
- Intensidad de oscilación.

## **2 EVALUACIÓN DE MATERIALES POR DMA**

### **2.1 Aplicaciones**

#### **2.1.1 Aplicaciones Generales del DMA**

Este tipo de análisis se utiliza principalmente para analizar polímeros amorfos y semicristalinos<sup>9</sup>. Para ser más precisos, la técnica de DMA se usa por los científicos e ingenieros para investigar las propiedades reológicas, transiciones vítreas y otros fenómenos mecánicos en materiales poliméricos. Las propiedades reológicas de los materiales se relacionan con los módulos y la cedencia de los materiales, de los cuales se determinan las propiedades viscoelásticas y mecánicas. Todo esto se obtiene directamente del DMA. Estas propiedades son sensibles a los cambios en la estructura y morfología, ya que estos son muy importantes para investigar la aplicación y el desarrollo de los materiales, es decir esta técnica es de gran ayuda para determinar el uso específico de los materiales así como el tiempo de vida útil del mismo <sup>13</sup>.

Las aplicaciones más importantes del análisis dinámico mecánico DMA son:

- Determinación de las propiedades mecánicas: módulos de los materiales viscoelásticos.
- Detección de movimientos moleculares
- Desarrollo de las relaciones entre las propiedades y la estructura o morfología de los materiales; entre la que cabe destacar:
  - Transición vítrea
  - Transiciones secundarias
  - Cristalinidad
  - Pesos moleculares / entrecruzamiento
  - Compatibilidad de distintas fases
  - Envejecimiento físico y químico
  - Procesos de curado (gelación, vitrificación)
  - Creep y relajación de esfuerzos

La información que proporciona el DMA se relaciona con el comportamiento final del material, para verlo de una manera más representativa, se presenta el diagrama de la Figura 16<sup>13</sup>.

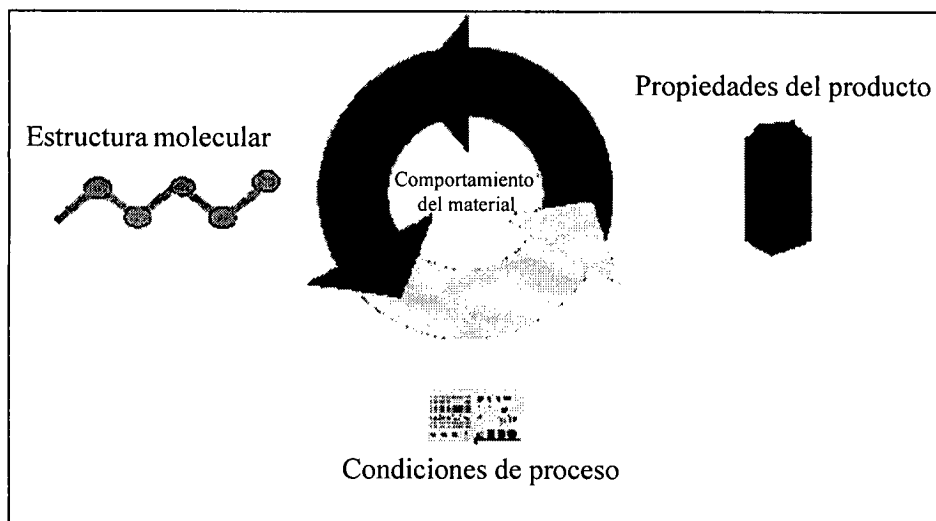


Figura 16. Factores que afectan las propiedades finales de un material.

### 2.1.1.1 Importancia de la Determinación de la Temperatura de Transición Vítrea ( $T_g$ )

Una de las determinaciones primarias que realiza el DMA es detectar las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) y de fusión ( $T_m$ ) para observar el comportamiento del polímero a condiciones simuladas de uso y manteniendo el control de temperatura; esta técnica detecta las transiciones  $\alpha$  (transiciones vítreas de primer orden también conocida como  $T_g$ ), transiciones  $\beta$  (movimientos laterales de cadena) y transiciones  $\gamma$  ( $T_\gamma$ ) (rotación de los segmentos de la cadena principal o enlaces sencillos). La técnica de DMA es mucho más sensible que el DSC para determinar las temperaturas de transición vítrea, en especial para polímeros amorfos<sup>8</sup>.

Durante el análisis de transiciones se miden los picos de cedencia de los materiales por un DMA, los datos se asocian frecuentemente con las transiciones que ocurren en los materiales poliméricos. Los picos aparecen a altas temperaturas y se designan como picos  $\alpha$  ( $T_\alpha$  o  $T_g$ ), los cuales usualmente representan la transición vítrea ( $T_g$ ) de los polímeros amorfos<sup>13</sup>.

En cambio, las transiciones secundarias ( $T_{\beta}$ ) ocurren prácticamente en todos los polímeros a temperaturas por debajo de la  $T_g$ , este tipo de transiciones no se detectan por DSC. Para diferenciar los picos  $\beta$  de los picos  $\alpha$  se va a tomar en cuenta que las transiciones  $\beta$  aparecen a bajas temperaturas y usualmente se atribuyen a movimientos de cadenas cortas o movimientos de segmentos cortos de cadena. Este tipo de transiciones se debe a los cambios en las propiedades físicas y mecánicas, entre las que se encuentran la resistencia al impacto, resistencia a la tensión, rigidez, velocidad de creep entre otras propiedades.

Para tener una idea más general de este tipo de transiciones, en la Figura 17 se muestra una grafica que corresponde a un monofilamento de Nylon donde se logra apreciar las diferentes transiciones que sufre el material, el cual se sometió a una cierta frecuencia y deformación mecánica, que fueron las apropiadas para el tipo de muestra analizada<sup>13</sup>.

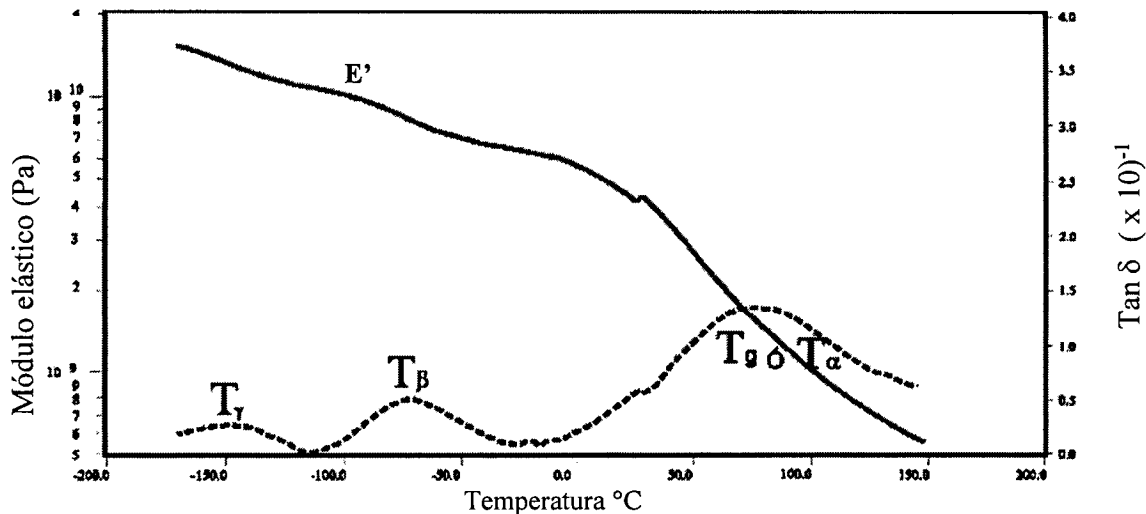


Figura 17. Curva de DMA de un monofilamento de Nylon.

Cabe mencionar que este tipo de transiciones no se presentan en todos los materiales, ya que esto va a depender de la naturaleza de la muestra o del tipo de material, actualmente existen una gran variedad de materiales, los que poseen muy diferentes propiedades elásticas<sup>8</sup>.

### 2.1.1.2 Transiciones Térmicas de Materiales Termofijos

Las transiciones térmicas que sufren este tipo de polímeros se pueden describir en función del volumen libre o tiempo de relajación; cuando la muestra se detecta en función del volumen libre por un DMA se emplea el mecanismo de Crankshaft, donde la molécula es imaginaria con una serie de segmentos describiendo varias transiciones que sufre el polímero. Existen otros modelos que son más precisos, tales como: modelo de Doid-Edwards, Aklonis y Knight y Rhon<sup>8</sup>.

El modelo de Crankshaft se fundamenta en los segmentos móviles de la cadena, es decir que tengan algún tipo de movimiento libre (ver Figura 18), mostrando que el volumen libre de los segmentos de la cadena se incrementa cuando estos se mueven en varias direcciones, aumentando la movilidad de la cadena, especialmente cuando se tienen grupos pequeños en los extremos de la cadena o que se encuentren unidos al esqueleto de la misma. En cualquiera de los dos casos anteriores se obtiene como resultado una molécula móvil muy compleja (con bajos módulos)<sup>15</sup>.

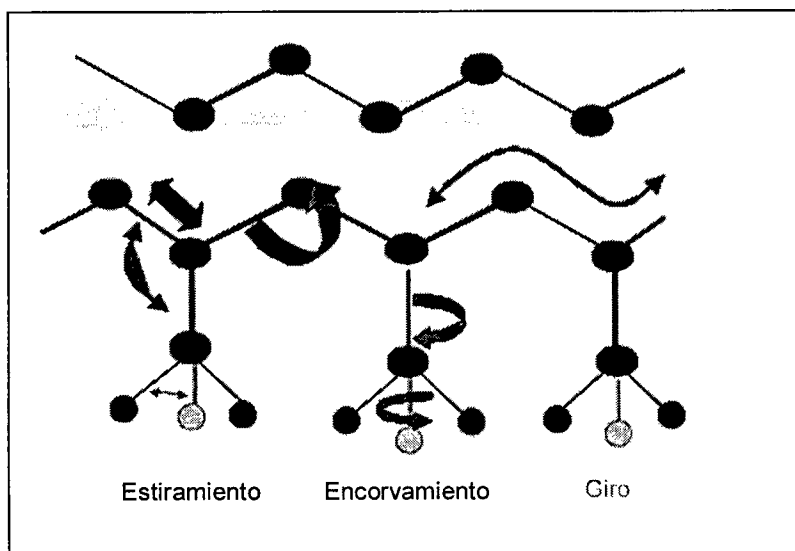


Figura 18. Modelo de Crankshaft que muestra los diferentes tipos de movimiento molecular que detecta el DMA.



Estos movimientos fueron estudiados por Heijborn<sup>16</sup> y se clasifican como transiciones  $\beta$  y  $\gamma$  respectivamente y cuando se conoce su temperatura y frecuencia específica son de gran ayuda para manejar el material y estimar el uso final del mismo. Se puede detectar el movimiento a muy bajas temperaturas, donde la molécula se comprime fuertemente y para cuando se tienen temperaturas altas se detecta un cambio en las transiciones de estado sólido. Este proceso se muestra en la Figura 19<sup>15</sup>.

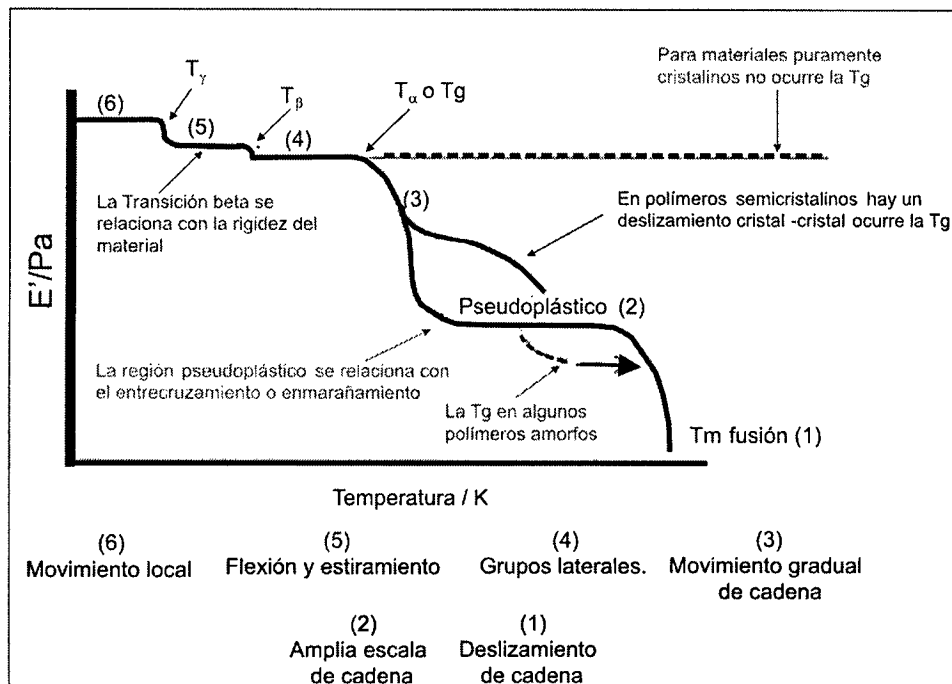


Figura 19. Diferentes tipos de transiciones que se detectan en el DMA

Cuando un material se calienta, se expande y el volumen libre se incrementa cuando se inician movimientos de enlace (el material se expande y se contrae), aunque también pueden ocurrir movimientos en los extremos de la cadena. La transición gamma ( $T_\gamma$ ) involucra asociaciones con el agua. Cuando se tiene un incremento continuo en la temperatura y el volumen libre, los grupos que se encuentran localizados en los extremos de la cadena, así como aquellos que se encuentran entre los primeros 4 y 6 átomos de la cadena comienzan a tener suficiente espacio para moverse y el material comienza a desarrollar una resistencia. Las transiciones  $\beta$  ( $T_\beta$ ) no se pueden definir claramente mediante este método<sup>15</sup>. Cuando se sigue con un calentamiento

continuo, aparece la  $T_g$  o transición vítrea, debido a que las regiones amorfas comienzan a generar grandes movimientos. Una característica de estas regiones amorfas es que comienzan a fundirse y la  $T_g$  solamente se detecta en materiales amorfos; en materiales altamente cristalinos no ocurre esta transición. Para materiales termofijos, después de que se detecta la  $T_g$ , no se observa otro tipo de transición ya que la muestra comienza a degradarse.

La transición vítrea es el punto de reblandecimiento de las regiones amorfas y en la región pseudoplástica el módulo es proporcional al grado de entrecruzamiento de la cadena. También se puede detectar el punto de fusión  $T_m$  que se encuentra en la región terminal de la grafica; cuando se tiene un calentamiento continuo se alcanza el punto de fusión, aquí es donde se incrementa el volumen libre y ocurre un deslizamiento de cadenas para pasar a un estado fundido. El punto de fusión representa la transición sólido-liquido para una estructura semicristalina. Esta técnica es muy importante para determinar el grado de cristalinidad del material la cual se altera cuando ocurre un enfriamiento muy rápido<sup>15</sup>.

### **2.1.1.3 Termofijos Rígidos y Elastoméricos.**

El DMA se emplea de una manera representativa para detectar las características estructurales de diferentes familias poliméricas, es decir se predice cuando se trata de materiales termofijos rígidos, elastómeros, termoplásticos, etc.

Cuando se tiene un sistema de termofijos rígidos (tales como materiales epóxicos y fenólicos) el DMA detecta algunos cambios en este tipo de materiales: se observa un decaimiento en el módulo de almacenamiento, comportamiento típico para este sistema, pero también se observa un aumento en el módulo de pérdida y la tangente delta (ver Figura 20)<sup>9</sup>.

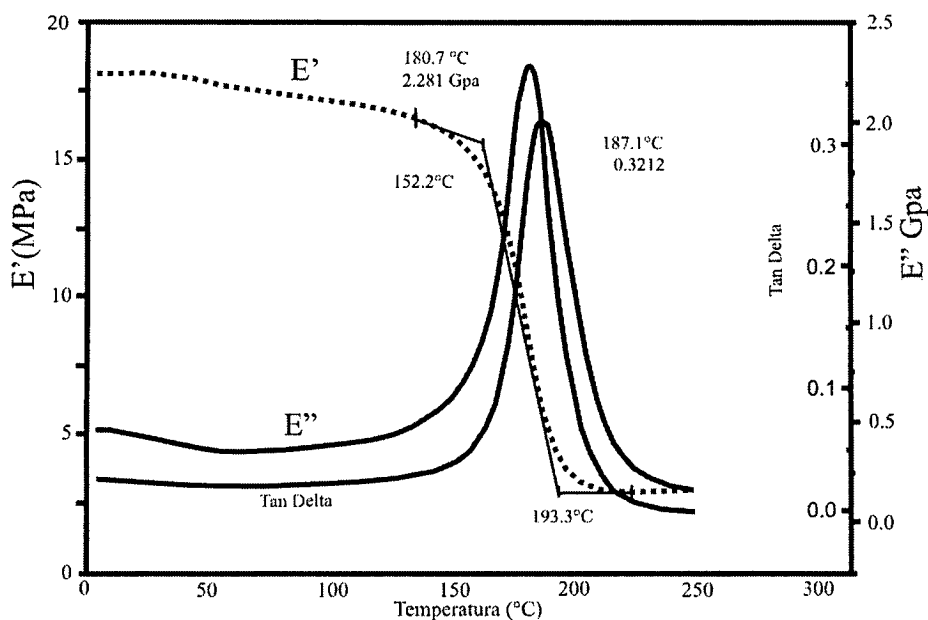


Figura 20. Termograma que evalúa las propiedades de almacenamiento y pérdida de un termofijo epoxico (material rígido).

Cuando se analizan elastómeros su  $T_g$  se detecta por debajo de la temperatura ambiente como puede observarse en la Figura 21. Este tipo de materiales muestran valores muy bajos en la tangente delta, lo que quiere decir que solamente se requiere un pequeño esfuerzo para deformar el material. Cuando la  $T_g$  se detecta a muy baja temperatura se dice que el material corresponde a un sistema termofijo, mientras que para un elastómero termoplástico, una vez que se detecta la  $T_g$  posteriormente se presenta otro decaimiento que se relaciona con el punto de fusión del material. En resumen, los valores de tangente delta son mucho más elevados para cuando se tiene un elastómero termoplástico que para un elastómero termofijo entrecruzado<sup>9</sup>.

Cuando se obtienen valores del módulo de almacenamiento y la  $T_g$ , se adquieren valores de vital importancia para determinar el perfil de curado de los materiales plásticos. Cuando los valores del módulo de almacenamiento se encuentran por encima de la  $T_g$  del material, este fenómeno se relaciona con el grado de curado (densidad de entrecruzamiento), por lo que altos módulos de almacenamiento significa que se tienen altos grados de curado.

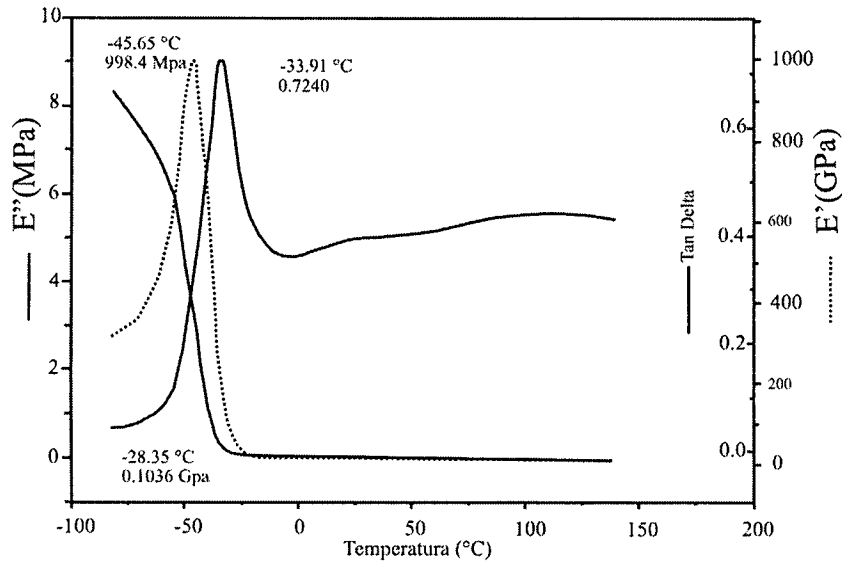


Figura 21. Termograma de un elastómero termofijo que evalúa las propiedades de almacenamiento y pérdida <sup>[9]</sup>.

#### 2.1.1.4 Elastómeros Termoplásticos

Una de las aplicaciones industriales de los elastómeros termoplásticos es en el área automotriz de tal manera que se emplea el DMA para evaluar sus propiedades mecánicas, en base a tiempo, temperatura y frecuencia; las propiedades viscoelásticas de los polímeros van a ser dependientes de estos factores. Esta técnica determina el módulo de rigidez y de cedencia que se relacionan con las propiedades de los materiales cuando estos se someten a un esfuerzo, de tal manera que va a generar una deformación en el material, cuando se somete a un esfuerzo periódico. Estas mediciones proporcionan información cualitativa y cuantitativa del rendimiento del material elastómero.<sup>17</sup>

### 2.1.2 Creep y Relajación de Esfuerzos

Estas son determinaciones cualitativas que pueden ser cuantitativas utilizando una técnica conocida como superposición tiempo-temperatura. Lo anterior se logra cuando los materiales viscoelásticos se someten a un proceso de relajación, que se lleva a cabo de una manera muy rápida a elevadas temperaturas ó que se someta a periodos largo de tiempo pero a temperaturas bajas. Hay dos métodos experimentales para observar el comportamiento de la dependencia del tiempo del polímero: Un método convencional involucra medir directamente el comportamiento del material cuando este se someta a amplios periodos de tiempo; es decir la dependencia del material en función del tiempo. El segundo involucra realizar los experimentos en un corto tiempo ya sea que se maneje un esfuerzo constante o deformación constante a temperaturas progresivamente más altas. La gráfica resultante representa una predicción del comportamiento del material o polímero dependiente del tiempo, por lo cual la grafica resultante se conoce como curva maestra<sup>9</sup>.

En este tipo de análisis los datos que se grafican son los módulos aparentes, contra el tiempo en escala logarítmica. Para visualizar la metodología de una manera representativa, en la Figura 22 se muestra un examen de creep para un vinil ester entrecruzado el cual se somete a un rango de frecuencias (inverso del tiempo) para varias temperaturas.

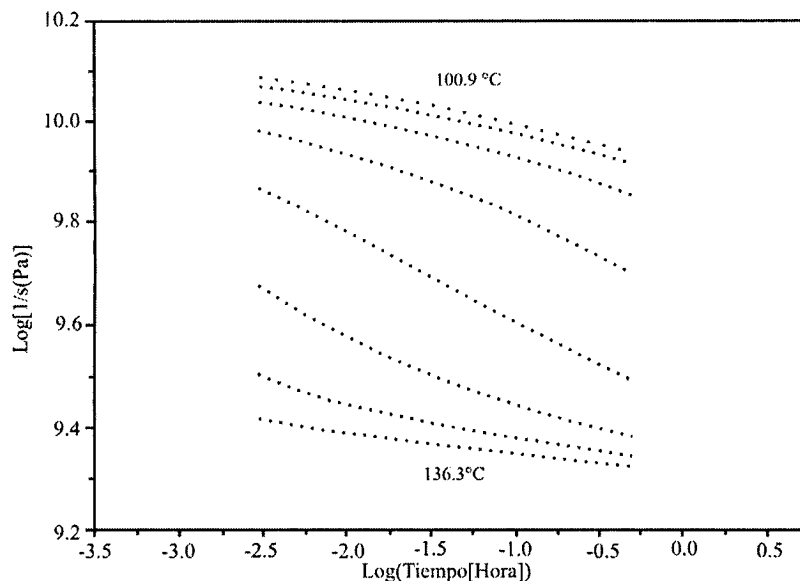


Figura 22. Representación del modulo aparente en función del tiempo<sup>[9]</sup>.

Una vez que ya se completó el tiempo de análisis se obtiene la curva maestra (Figura 23), la cual es de gran ayuda para determinar el tiempo de vida útil de los materiales demostrando que la propiedad medida va a reducirse de 10.1 a 0.37 en 100000 horas. Esta técnica es solamente útil para polímeros amorfos y no aplica para polímeros semicristalinos o multifase<sup>9</sup>.

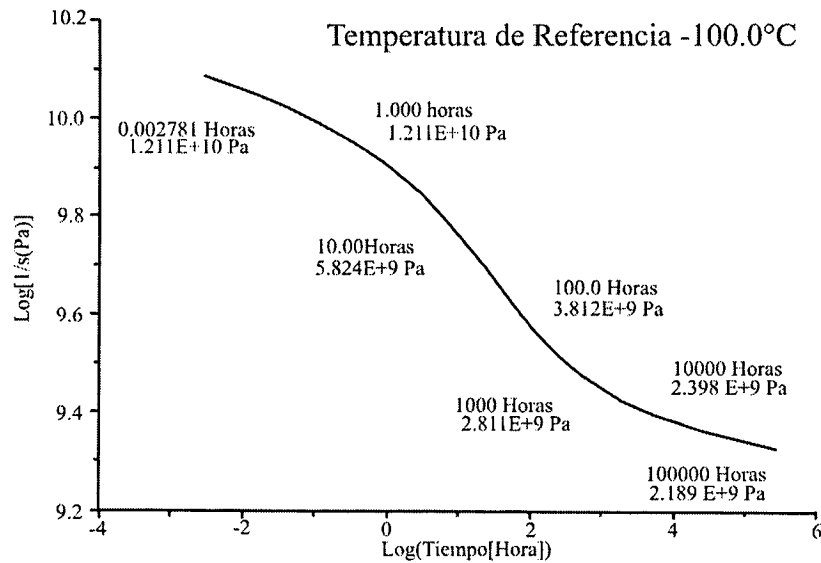


Figura 23. Curva maestra de vinil ester entrecruzado.

### 2.1.3 Detección de las Transiciones Vítreas Similares de una Mezcla de Polímeros

En una mezcla de polímeros es necesario determinar las transiciones vítreas de los componentes, aunque sean similares (como el caso de poliglutarimida (PGI) y un copolímero de estireno-anhídrido maléico (SMA)). Unas de las técnicas termoanalíticas tales como DSC y DMA son la primera opción para el estudio de la miscibilidad de una mezcla de polímeros que tienen Tg muy similares. La técnica de DMA es altamente sensible y la más apropiada para la detección de movimientos débiles, tales como los que originan los segmentos pequeños o las partes de una cadena macromolecular, de tal manera que se sabe que el DMA es mucho más sensible (de un orden de 1000 veces más) que el DSC. Experimentalmente, una diferencia de solo 8-9 °C en los componentes de la mezcla no se resuelven fácilmente por DMA, aunque diferencias mayores si son factibles de analizar<sup>18</sup>.

#### 2.1.4 Aplicaciones Biomédicas.

El empleo de un determinado material en el diseño de un dispositivo biomédico obliga a evaluar su capacidad de soportar las cargas mecánicas a las que va a estar sometido durante el cumplimiento de su función específica; la ciencia de los materiales abarca el estudio de los componentes y procesos de fabricación que permite obtener biomateriales con la estructura y propiedades específicas deseadas. A los dispositivos biomédicos se les realizan pruebas acerca del comportamiento mecánico de los biomateriales y de dichos dispositivos, ya que este tipo de pruebas van a permitir determinar de una manera más aproximada el verdadero comportamiento en servicio del material. Por ejemplo un tramo de una espina dorsal, la cual realiza una función intervertebral y en diseños de implantes de articulaciones, como una prótesis de una rodilla, al someterlos a un estudio mecánico, se pueden determinar las propiedades finales del biomaterial<sup>19</sup>.

El DMA también se ha empleado para realizar estudios biomédicos, como para examinar los recubrimientos de los marcapasos, es decir que los componentes que conforman este dispositivo sean los adecuados para que no ocurran riesgos para aquellas personas que necesiten de ellos. Los cables de los marcapasos están recubiertos por poliuretano, ya que este es un material muy resistente pero presenta el inconveniente que se degrada al estar en contacto con los tejidos biológicos que provocan que este se endurezca, cuando se sumerge corporalmente en un fluido salino. Si el plástico se comporta de una manera rígida, esto es un peligro real ya que puede dañar el músculo del corazón. Por lo que es necesario que en la manufactura de marcapasos la capa que recubre a los cables no incremente la rigidez de este una vez que se sumerge en una solución salina. El DMA es una herramienta muy poderosa para estudiar las propiedades de la muestra directamente en fluidos o solventes<sup>20</sup>.

En general, los polímeros se ven afectados en sus propiedades cuando se exponen por períodos prolongados a solventes o fluidos. Analizando en el DMA el material de poliuretano, el cual se sumerge en una solución salina (para simular el plasma de la sangre), se obtienen resultados que muestran que tiene una baja rigidez en una solución salina normal; lo anterior sugiere que este tipo de aislantes es el adecuado para los marcapasos, ya que no presenta ningún peligro o

riesgo para el corazón. Este tipo de análisis es particularmente importante para aplicaciones biomédicas donde es imprescindible estudiar las propiedades mecánicas de los plásticos<sup>20</sup>.

### **2.1.5 Aplicaciones en el Área de Alimentos**

En esta área de la industria, el análisis dinámico mecánico proporciona información de gran interés, sobre todo en proceso y la manipulación de los productos alimenticios; el material se ve significativamente afectado por la textura del recipiente ya que este muchas veces puede alterar el sabor y la apariencia del producto. El DMA proporciona información acerca de las propiedades mecánicas de los alimentos y los factores que afectan las condiciones de proceso. En si el DMA se usa para aclarar los factores que afectan la calidad de los alimentos a través de las condiciones de simulación y proceso.

Mediante esta técnica se obtienen los módulos de almacenamiento y pérdida, que a su vez también proporcionan información valiosa acerca de cómo mantener la suavidad de los alimentos. Un ejemplo sería en el manejo de las pastas, en este caso en particular, el DMA proporciona información acerca del punto exacto en que las pastas se cosen, con la finalidad de obtener un alimento en las condiciones óptimas, es decir, tanto en aspecto físico como en sabor, color y apariencia. Más que nada, este tipo de técnicas define el proceso del material, así como los pasos que se deben seguir para aprovechar las propiedades de los diversos alimentos, para obtener productos que presenten una buena textura y aspecto<sup>21</sup>.

#### **2.1.5.1 Películas y Recubrimientos Comestibles**

Este tipo de recubrimientos han llegado a formar una parte importante del empaquetado de alimentos y también se emplea en el área farmacéutica, como las cápsulas que contienen el medicamento activo, de tal manera que este tipo de recubrimientos son comestibles y aprovechados por el organismo. Se han desarrollado interesantes investigaciones de películas comestibles (gluten de trigo) y recubrimientos, para el uso de empaquetado de comida; este tipo de películas tiene una característica atractiva ya que no generan desechos tóxicos como en el caso de los polímeros sintéticos.



La habilidad de estas películas es que tienen como función ser portadoras de aditivos de alimentos (antioxidantes, condimentos, etc.). El Potencial de tales películas es que en el interior de un sistema de alimentos heterogéneos, actúan como una barrera selectiva para el transporte de vapores, gases y solutos.

Un beneficio anticipado de este tipo de películas comestibles, es que en un futuro se puedan utilizar para el empleo de diversos artículos. Mediante el DMA se determina la Tg y las propiedades mecánicas que tienen las películas de gluten de trigo, las cuáles contienen sacarosa y glicerina. También se investiga que efecto tiene el sorbitol en la formulación y su permeabilidad con el vapor de agua, por lo que mediante el DMA se logró demostrar que el sorbitol presenta una buena miscibilidad con la glicerina y el gluten ya que solamente se logró detectar una simple transición (Tg). El sorbitol demostró tener una alta permeabilidad con el agua<sup>22</sup>.

### 3 TÉCNICAS RECIENTES DE CARACTERIZACIÓN POR DMA

Mediante el DMA se determina la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), grado de entrecruzamiento, cristalinidad y cada uno de estos parámetros mencionados, son de vital importancia para predecir el comportamiento viscoelástico de los materiales. Esta técnica puede evaluar una gran variedad de materiales y conforme pasa el tiempo van surgiendo nuevos tipos de polímeros, mezclas cada uno con diferentes propiedades. También debe mencionarse que esta técnica ha logrado destacar por la sensibilidad que tiene para determinar la  $T_g$  de polímeros amorfos, en comparación con otras como DSC, TMA y DEA; así como también es bien conocida la gran importancia de determinar la  $T_g$  en los polímeros. Es ya que por medio de esta se conocen las propiedades del material y la temperatura de uso final del polímero, para su aplicación industrial<sup>23</sup>.

A continuación se mencionan diversos materiales poliméricos con diferentes propiedades que se han caracterizado por técnicas modernas de DMA; esta investigación bibliográfica se basó en publicaciones del año 2000 hasta la fecha actual.

#### 3.1 Caracterización de Mezclas Ternarias

Se investigó el comportamiento de las fases de una mezcla ternaria (tales como, poli(epiclorohidrin) (PECH), poli(vinilacetato) (PVAc) y poli(metilmetacrilato) (PMMA)) mediante el DMA, que muestra más sensibilidad que el DSC para la detección de las fases, así como también la determinación de la composición de cada fase, específicamente se empleó el DMA para determinar la  $T_g$ .

En un sistema ternario siempre es muy difícil determinar la composición real de cada una de las fases involucradas; mediante la técnica de DSC solamente se logró evaluar la  $T_g$  de cada una de los componentes puros, es decir de PECH, PVAc y PMMA individualmente, pero la detección de la  $T_g$  del sistema ternario por DSC fue imposible, demostrando que esta técnica no es la adecuada para efectuar tal determinación.

Sin embargo cuando se analizó este sistema de fases por el DMA, resultó ser una técnica muy adecuada para la determinación de las Tg's de la mezcla de los materiales, siendo mucho más sensible que el DSC para analizar las estructuras a pequeña escala, no dificultándose este la determinación <sup>24</sup>.

### **3.2 Polímeros Termotrópicos**

El análisis dinámico mecánico proporciona información acerca de procesos moleculares que sufren los polímeros, por lo que se han realizado muchos estudios para analizar los polímeros amorfos y semicristalinos. Uno de los factores más interesantes es que por medio de DMA se analizaron cristales líquidos (como un termotrópico poli(eter-ester) con unidades bifenilo como mesogenos y con sustituyentes metilo) este tipo de materiales han sido de gran interés tecnológico ya que poseen propiedades eléctricas y mecánicas.

Mediante la técnica de DMA se determinan la temperatura de transición vítrea (Tg) de un amorfo isotrópico y un líquido cristalino, que son dos estados claramente diferentes. El DMA determina el módulo de almacenamiento ( $E'$ ), módulo de pérdida ( $E''$ ) y la tangente de delta ( $\tan \delta$ ) y estos se obtienen en función de la temperatura. Obviamente que mediante esta técnica, se pueden diferenciar claramente cada uno de los componentes que forman este tipo de materiales, así como también, con la información de la magnitud que presenta el módulo de almacenamiento, se puede determinar la rigidez del material. La utilización de esta técnica ha sido de gran utilidad, hoy en día para caracterizar las propiedades mecánicas que presentan los materiales termotrópicos<sup>25</sup>.

### **3.3 Aislantes**

En lo que respecta a los materiales aislantes hechos a base de polímeros de silicón y un dieno etileno-propileno (del monómero EPDM) que permite que se forme un polímero de silicón-EPDM, son conocidos como materiales para el uso en viviendas. Estos materiales tienen altas propiedades eléctricas, como flexibilidad en un amplio rango de temperatura, por lo que presenta una gran resistencia a la humedad y al deterioro ambiental; de tal manera que su uso

principal es como materiales aislantes de alto voltaje y precisamente lo que se estudia es el comportamiento mecánico de la cubierta de este tipo de aislantes.

Es ya conocido que el análisis dinámico mecánico es un método para medir la rigidez (módulos en corte, flexión y tensión) y la cedencia mecánica (fricción interna ó una disipación de factor de pérdida ó tangente  $\delta$ ) en función de la temperatura. En particular los cambios de estos parámetros se pueden medir en función de la temperatura o la frecuencia. Esta técnica es altamente sensible para detectar los cambios en la movilidad interna de la molécula y la morfología, así que el DMA las determina midiendo las propiedades viscoelásticas.

Los instrumentos dinámicos mecánicos se emplean para medir la deformación de un material en respuesta a una fuerza de vibración, esta técnica da información acerca del módulo elástico (módulo de almacenamiento) que define la energía almacenada en la muestra durante el esfuerzo aplicado. La temperatura de transición vítrea del silicón se detecta a bajas temperaturas y cuando se mezclan con EPDM la  $T_g$  aumenta así como los valores de tangente  $\delta$ , por lo cual de esta manera se pudieran mejorar las condiciones de procesamiento de este tipo de materiales, es decir que con la mezcla se mejoran las propiedades de resistencia a condiciones ambientales. De igual manera, también se pueden optimizar las propiedades de flexibilidad de este tipo de materiales; parámetros que se logran determinar evaluando mediante un análisis dinámico mecánico<sup>26</sup>.

### **3.4 Materiales Termoeléctricos**

Para el caso de los materiales termoeléctricos (TE), que están hechos principalmente a base de telurio de bismuto y que son semiconductores; la técnica de DMA se emplea para evaluar las propiedades termofísicas y termomecánicas de dichos materiales. Una de las aplicaciones más importantes de este tipo de materiales se emplea para la producción de enfriadores termoeléctricos; además tiene un amplio rango de aplicaciones industriales como en la industria del espacio, automóviles, telecomunicaciones y otros productos de consumo. Este tipo de materiales son relativamente suaves, así como también son materiales policristalinos frágiles. La estructura de los materiales TE puede ser como en la mica (varias capas) o

arenisca (granito), donde las condiciones de proceso van a depender de la estructura del material.

Al igual que con otros materiales, el DMA se emplea para la medición de las propiedades mecánicas en función de la temperatura o la frecuencia. Determina los módulos por DMA que son de gran ayuda para estimar la rigidez y la naturaleza frágil de los materiales TE, basándose principalmente en la geometría de los materiales. Donde los valores que presenta la tangente  $\delta$  demuestran el comportamiento de los materiales TE, considerando que estos poseen una naturaleza viscoelástica, se emplean estándares que son de gran ayuda para diferenciar el tipo de material ó en que área industrial se puede aplicar. En resumen el DMA caracteriza los materiales termoeléctricos y establece las bases para optimizar el proceso de producción de dichos materiales<sup>27</sup>.

### **3.5 Caracterización de Adhesivos**

#### **3.5.1 Cinta Adhesiva**

Mediante el DMA se determinan las propiedades viscoelásticas de una cinta adhesiva con PET como sustrato. En el DMA el modo de deformación se maneja en auto-tensión, que permite simplificar el análisis de materiales difíciles, tales como películas delgadas, capas y fibras. Esto con un nivel sofisticado de control, los resultados generados, son evaluados en multifrecuencias obteniéndose resultados fácilmente, que además son confiables. La cinta exhibe un número de transiciones en condiciones de subambiente. Los adhesivos son polímeros ligeramente entrecruzados, que sufren una transformación de un material duro a un material suave y pegajoso en estado líquido.

Una vez que se realizó el análisis dinámico mecánico se detectó la relajación  $\beta$  del adhesivo, que se relaciona con el movimiento molecular del sustrato (que es el PET). La naturaleza de los cambios viscoelásticos que presenta la cinta adhesiva durante el calentamiento, también se deben a la presencia del sustrato PET.

Las características de cintas adhesivas incluyendo su sustrato de PET, se pueden comparar directamente en sus propiedades viscoelásticas mediante el empleo del DMA. Esta técnica proporciona información acerca de las características de las capas adhesivas; la durabilidad y resistencia que presentan, ya que esto sirve para conocer su capacidad y el manejo adecuado de dicho material<sup>28</sup>.

### **3.5.2 Pegamentos para Madera**

Los pegamentos que se emplean en la madera deben de presentar propiedades bien definidas (resistencia a los cambios ambientales, durabilidad, etc.), ya que estos son de vital importancia para determinar la aplicación final del material. Se realizó una interesante investigación entre la madera y los adhesivos. Para ser mas claros, se estudió como funciona la interacción de la madera con pegamentos comerciales tales, como: polivinilacetato (PVAc), polimetilmetracrilato (PMMA) y un acrilato más hidrofóbico. Mediante el uso del DMA se determinó la Tg de los materiales y de esta manera se logró diferenciar la Tg de un polímero puro y la del polímero en contacto con la madera. Para saber si los adhesivos presentan una buena interacción con la madera, la Tg debe disminuir, indicando que el adhesivo es el adecuado para la madera. De tal manera que se evaluaron diferentes tipos de pegamentos mediante la determinación de la Tg. Para cuando se tiene un acrilato hidrofílico y se determina la Tg, se observa que esta presenta una disminución en el valor cuando este se impregna a la madera; mientras que para el PMMA hay un ligero aumento en la Tg, indicando que presenta bajo grado de interacción con el sustrato. El PVAc es el único que presenta una diferencia notoria en la Tg, sugiriendo que es el único que presenta una buena adhesión entre el polímero y la madera, además de que el PVAc es un importante adhesivo de uso industrial con una buena adhesión con la madera. Los resultados que obtienen del DMA demuestran que puede ser una técnica ideal para el estudio de la adhesión entre la madera y el pegamento a nivel molecular<sup>29</sup>.

### 3.5.3 Adhesivos de Películas Bicapa.

El PET tiene un número importante de aplicaciones, siendo una de las más importantes el embotellado de bebidas carbonatadas, pero además como recipientes para dentríficos, talcos, vinos, aceites comestibles, etc. Para resumir, sus usos se manejan en el área farmacéutica, cosmética y de alimentos. La caracterización de las propiedades dinámico mecánicas de un adhesivo que se encuentra entre una película bicapa de PET se pueden realizar mediante el DMA; determinando como afecta el pegamento en las propiedades de la película. Lo anterior se logra monitoreando la Tg de la muestra, observando las Tg's del polímero puro y del polímero con las capas de adhesivo. Esta técnica sirve para demostrar o determinar posibles interacciones químicas que pudieran ocurrir entre las capas del polímero y la madera, lo que genera una determinación significativa en la estimación de las propiedades mecánicas de las películas al tratar de hacerlas más gruesas<sup>30</sup>.

### 3.6 Fibras

Las fibras son una serie de materiales que durante su producción, se encuentran sujetas a maltrato mecánico que involucra giros durante el fundido, estiramiento ó contracciones de calentamiento y etapas de relajación; lo anterior con la intención de obtener fibras parcialmente orientadas.

En este sentido es importante caracterizar las propiedades térmicas y mecánicas para optimizar todas sus condiciones sobre el procesado, que redundarán en menores defectos y una mayor calidad. Los análisis térmicos son técnicas que satisfacen estas necesidades y el DMA es cada vez más utilizada para proveer esta información.

La experimentación tradicional para fibras se basa en caracterizar las propiedades viscoelásticas de fibras con y sin tratamiento de estiramiento de tal manera que se obtiene información que es útil para detectar los cambios no solo en los módulos de almacenamiento y pérdida, evaluadas en tensión si no también en el corrimiento de las relajaciones  $\beta$  a bajas temperaturas (ver Figura 24)<sup>31</sup>.

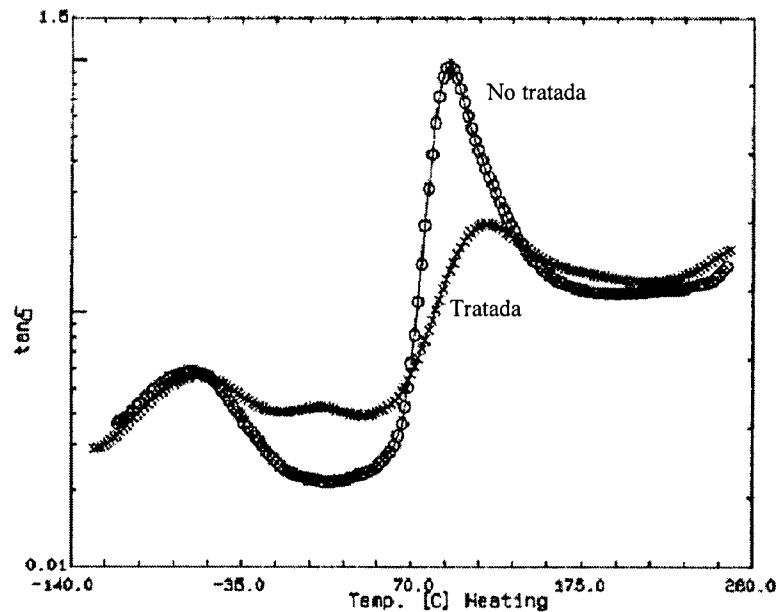


Figura 24. Termograma de fibras en el cual se comparan las Tan delta y se observan los cambios que sufre la relajación  $\beta$  de las fibras.

### 3.7 Determinación del Grado de Curado

El DMA se puede usar ampliamente para caracterizar materiales termofijos y termoplásticos industriales y conocer por completo el proceso de curado. El termograma (ver Figura 25) que genero la muestra sirve para determinar la viscosidad mínima ( $\eta^*_{\min}$ ), el principio de curado, el punto de gelación, que es en donde el material cambia de un liquido viscoso a un sólido viscoelástico, así como también se puede evaluar donde comienza el punto de vitrificación. La gelación es donde la tangente  $\delta$  es igual a 1 (o donde  $E' = E''$ , que es donde se cruzan), este es el punto de gelación. La vitrificación es donde la velocidad de curado es lenta por que el material comienza a hacerse viscoso y la mayor parte de la reacción se detiene. La determinación del perfil de curado es de gran ayuda, ya que este predice el grado de funcionamiento del material, la sensibilidad que presenta la muestra y permite establecer las condiciones de proceso de los materiales estudiados por esta técnica<sup>32</sup>.



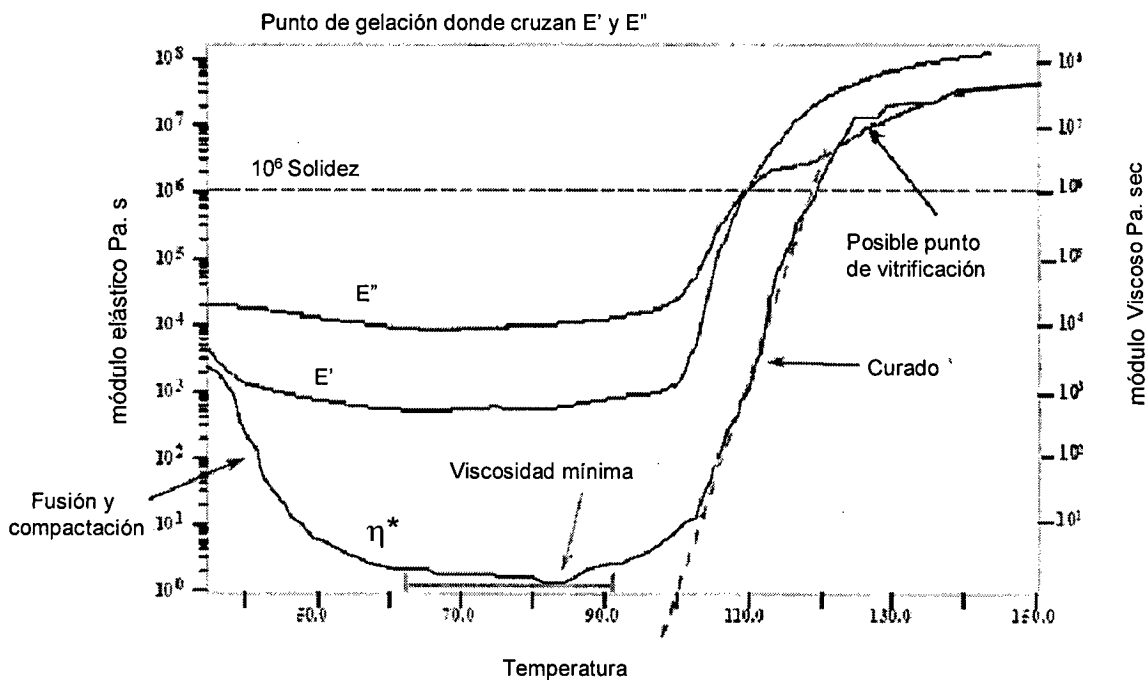


Figura 25. Análisis del perfil de curado por DMA.

### 3.8 Resinas Termofijas

Las resinas termofijas se designan para aplicaciones eléctricas y electrónicas, este tipo de materiales son eléctricamente no conductivos, resistentes, aislantes de alto voltaje y también se pueden usar como retardantes de flama. Son resistentes a la ignición cuando se someten a altas temperaturas. En un caso específico, se empleó la técnica de DMA para analizar las propiedades de una resina epóxica (un sistema de diglicidil eter de bisfenol (DGEBA)) en el cual se manejan diferentes concentraciones de amina, para ver que efecto tiene la concentración en las propiedades mecánicas y térmicas de este tipo de materiales; lo cual es un punto clave para determinar las propiedades de uso final de dicho material. La técnica de DMA proporciona información acerca de las propiedades viscoelásticas del sistema, permitiendo el cálculo de la Tg y la aparente energía de activación ( $E_a^*$ ). Esta técnica posee una gran sensibilidad para la detección de los cambios en la movilidad molecular interna,

también determina los parámetros como el tiempo de gelación, que es un factor importante a nivel industrial ya que determina el punto de procesabilidad del material, identificando cual no es el apropiado.

Para el caso mencionado anteriormente, la Tg incrementa con la concentración de amina y también incrementa el grado de entrecruzamiento de la cadena, mejorando las propiedades mecánicas del material, por lo que quiere decir que va a tener otras aplicaciones a nivel industrial<sup>33</sup>.

### **3.8.1 Determinación de la Densidad de Entrecruzamiento.**

Se investigan las propiedades térmicas y mecánicas de una nueva clase de materiales poliméricos (como vinil ester/estireno), los cuales tienen aplicaciones exitosas como adhesivos y base para resinas. Es importante saber que la densidad de entrecruzamiento de una resina se incrementa por el cambio del peso molecular del oligómero vinil ester y también durante el aumento del estireno. Durante la reacción de entrecruzamiento se observa como cambian las propiedades del material en función de la estructura física y la composición química de los mismos. Se ha encontrado que la temperatura de transición vítrea para esta clase de polímeros, incrementa sistemáticamente cuando se incrementa la densidad de entrecruzamiento.

El DMA sirve para monitorear las relajaciones secundarias que se detectan para este tipo de materiales, evaluando la densidad de entrecruzamiento y la Tg. La primera proporciona información acerca de la estructura física, pero también nos muestra que los parámetros químicos y estructurales pueden ser adicionales para entender el comportamiento mecánico. Una característica particular para polímeros entrecruzados, es que en estado vítreo presentan una inusual resistencia a la fractura y que se puede dar seguimiento a las relajaciones secundarias.

Mediante esta técnica se determina la amplitud de la transición vítrea y la densidad de entrecruzamiento real, la cual puede monitorearse mediante dos métodos: cambiando el peso molecular del oligómero precursor y variando la cantidad de estireno que se usa durante la

síntesis de este tipo de materiales. La temperatura de transición vítrea se incrementa cuando aumenta el peso molecular del oligómero y esta se ve afectada por la composición química de los materiales<sup>34</sup>.

### **3.9 Retardantes de Flama**

Los aditivos a base de silicón (materiales termoplásticos) se pueden utilizar como retardantes del fuego y esta clase de materiales tiene la ventaja de mejorar el grado de procesamiento y la resistencia de impacto de otros polímeros. El análisis dinámico muestra el comportamiento de dicho materiales. La resistencia al impacto de esta clase de resinas depende de las condiciones de curado, pero no de la composición o tamaño de partícula de los aditivos.

Las resinas de vinil ester (VER's) son materiales termofijos y una de sus características es que tienen un bajo costo y una muy buena combinación de propiedades, incluyendo la resistencia química y especialmente las propiedades mecánicas y térmicas. La intención de analizar este tipo de materiales es ver como se comportan los termofijos VER cuando se modifican con aditivos a base de silicón. Una vez que se han modificado se presenta un comportamiento muy diferente en las propiedades mecánicas, que dependen de su composición y el sistema de condiciones de curado. Se detectó que una vez que se modificó la resina esta adquiere más propiedades de resistencia de impacto, su  $T_g$  aumenta y la  $T_\beta$  disminuye, demostrando que sus propiedades mejoraron de una manera importante, gracias al estudio mediante análisis mecánico dinámico<sup>35</sup>. De tal manera que esto se logra monitorear mediante el termograma que genera el DMA en donde se observan como cambian las curvas de almacenamiento, pérdida y la tangente delta de un termofijo modificado y uno que no está y de esta manera se predicen las propiedades que van a presentar dichos materiales.

### **3.10 Envejecimiento Térmico**

El comportamiento de los propulsores utilizados en la industria aeroespacial (aleación a base de polibutadieno con grupos hidroxilo terminales (HTPB)), se determina evaluando la viscoelásticidad, ya que esta es de vital importancia para el estudio del efecto del

envejecimiento térmico en esta clase de materiales. Los cambios en las propiedades dinámico mecánicas determinan la velocidad de envejecimiento y probablemente el mecanismo que ocurre en el material durante su uso, mostrando que el análisis dinámico mecánico es una herramienta poderosa para determinar las características de envejecimiento de los propulsores<sup>31</sup>.

Los cambios que se observan en los propulsores incluyen reblandecimiento, envejecimiento, inchamiento y decoloración, que se generan con las interacciones del material con el medioambiente, y generando cambios irreversibles. Este tipo de material pueden ser analizado por un DMA y tienen como finalidad monitorear el grado de envejecimiento de los propulsores constituidos a base de HTPB, examinando el efecto superficial que sufren estos materiales, y que es lo que afecta las condiciones óptimas de dichos propulsores<sup>31</sup>.

Mediante la técnica de DMA se demuestra la versatilidad de la misma para proporcionar predicciones de servicio o del tiempo de vida útil de los materiales, proporcionando información acerca de sus características en un periodo relativamente corto de tiempo. Los procesos de envejecimiento físico y químicos se pueden acelerar cuando hay una acumulación continua en la temperatura, como sucede en los propulsores. Es muy importante considerar el efecto de envejecimiento interno y externo (a nivel superficial). El análisis DMA muestra que conforme se va incrementando el  $E'$ , el material se vuelve más frágil y quebradizo, mientras que en la superficie externa del material se observa una decoloración, debido a reacciones de oxidación. La evolución de la  $T_g$  es un estudio de envejecimiento de los propulsores y puede ser una herramienta valiosa para predecir el tiempo de vida de este tipo de materiales<sup>31</sup>.

Se determinó el envejecimiento térmico de los propulsores a base de HTPB a diferentes temperaturas y se evaluaron sus propiedades dinámico mecánicas, el proceso de envejecimiento se monitorea fácilmente con los cambios que genera el módulo de  $E'$  y la tangente  $\delta$  en función de la temperatura. Cuando presenta valores bajos de frecuencias quiere decir que hay incremento en el envejecimiento y en la  $T_g$ . A velocidades constantes de envejecimiento se determinan las propiedades viscoelásticas y estas se evalúan mediante la

metodología de Arrhenius. Las mediciones dinámico mecánicas permiten una evaluación real del estado de los propulsores<sup>36</sup>.

### 3.11 Materiales Piro-Piezoeléctricos

Actualmente hay mucha demanda en la industria eléctrica para el desarrollo de los materiales piro-piezoeléctricos, los cuáles están hechos principalmente a base de películas de fluoruro de  $\beta$ -polivinilideno (PVDF), por lo que ha sido de gran interés conocer sus propiedades mecánicas. Se emplea la técnica del análisis dinámico mecánico DMA, para caracterizar las propiedades reológicas en estado sólido de dichos materiales.

Algunas de las aplicaciones de este tipo de materiales es que se usan como dispositivos ó sensores, transductores y accionadores para diferentes aplicaciones, incluyendo acústicos, ultrasonido, medicina, robótica, etc. El estudio de las propiedades mecánicas de  $\beta$ -PVDF se puede analizar mediante DMA y proporcionar información acerca de las propiedades viscoelásticas de tales materiales<sup>37</sup>.

Mediante el DMA se logró detectar la relajación  $\beta$  del fluoruro de polivinilideno (PVDF) que corresponde al movimiento segmental con la fase amorfa y se observa alrededor de los  $-25^{\circ}\text{C}$ , por lo que la fase  $\beta$  se relaciona con las propiedades piro y piezoeléctricos y la relajación  $\alpha$  se observa a temperatura ambiente<sup>32</sup>. De tal manera que el DMA resulta ser de gran ayuda para la determinación de las transiciones  $\beta$  de diversos materiales.

#### 4 CONCLUSIONES

En base a la literatura revisada para este documento, se determina que el análisis dinámico mecánico, a través de diferentes técnicas, es de gran ayuda para caracterizar las propiedades mecánicas de una gran variedad de materiales, proporcionando información tanto del nivel molecular como de su aplicación final. Este texto nos muestra que el DMA:

- Es mucho más sensible para esta determinación de la Tg y transiciones secundarias que el DSC y otras técnicas de análisis mecánico.
- Es la técnica más usada por los investigadores para determinar el rango de trabajo de los materiales poliméricos.
- Puede realizar una determinación del tiempo de vida útil de los materiales, a través de predicciones físicas, utilizando las ecuaciones de Arrhenius ó WLF (Williams-Landel-Ferry). Esta predicción no involucra cambios químicos en el material.
- Tiene mucho campo de aplicación, demostrando importancia ya que se analizan una gran variedad de muestras de diferente naturaleza. Los equipos modernos utilizan accesorios para evaluar en diferentes modos de deformación.
- Analiza materiales nuevos ó nuevas aplicaciones de los ya conocidos, en condiciones cercanas a su operación.
- Es la técnica de evaluación mecánica que permite conocer, por separado, las propiedades elásticas y viscosas de los materiales.

## 5 REFERENCIAS

- 
1. J. A. Poytang, Proc. Royal Soc. Series A, **82**, 546, (1909).
  2. K. Nijenhuis; Rheology Vol. 1 Principles, Plenum Press, New York (1880).
  3. Millar M. L.; The Structure of Polymers, Reinhold, New York (1996).
  4. J. Ferry; Viscoelastics Properties of Polymers, John Wiley and Sons, New York (1980).
  5. T. Murayama; Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials, Elsevier, New York (1977).
  6. B. E. Read, G. D. Brown; The Determination of the Dynamic Properties of Polymers and Composites, John Wiley and Sons, New York (1978).
  7. Brown Roger; Dynamic Mechanical (Thermal) Analysis, Handbook of Polymer Testing-Physical Methods, Marcel Dekker, Inc, New York (1999).
  8. Herman F. Marck; Encyclopedia Polymer Science and Technology, Third Edition, John Wiley & Sons, New York (2004).
  9. Sepe P. Michael; Dynamic Mechanical Analysis for Plastics Engineering; Plastics Desing library (pdf).
  10. Menard P. Kevin; Dynamic Mechanical Analysis Basics: Part 1; How It Works, Thermal Analysis application note; [www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com)
  11. Menard P. Kevin; Dynamic Mechanical Analysis, A Practical Introduction to Techniques and Application, CRC Press, Boca Raton (1999).
  12. Triton Technology lit. Ref, TTInf\_DMA; [www.triton-technology.co.uk](http://www.triton-technology.co.uk).
  13. Price D. M; Thermomechanical; Dynamic Mechanical and Dielectric Methods, Principles of Thermal Analysis and Calorimetry Hanes, P. J. (ED), Royal Society of Chemistry; Cambridge (2002).
  14. Kroschwite I. Jacqueliniz; Encyc. Polymer Characterization and Analysis; Reprints Series; John Wiley & Sons, USA (1990).
  15. Menard P. Kevin; Dynamic Mechanical Analysis Basics: Part 2 Thermoplastics Transitions and Properties; Thermal Analysis, application note; [www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com)
  16. Heijboer, Intl. J. Polym. Mater., **6**, 11 (1997).

17. Lundgren C. Jay; Characterization of Cured Rubber by DMA; TA Instrument, 109 Lukens Drive, New Castle DE 19720, USA; [www.tainst.com](http://www.tainst.com)
18. Bikiaris D., Prinós J., Botev M., Betchev C., Panayiotou C.; Blends of Polymer with Similar Glass Transition, Temperatures: A DMTA and DSC Study; *Journal of Applied Polymer Science*, **93**, 726-735 (2004).
19. Cuadrado R. Teresita, Abraham A. Gustavo; *Propiedades Mecánicas de los Biomateriales*; Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales; J. B. Justo 4302, B7608FDQ Mar de Plata Argentina.
20. Use of Immersion DMA for biomedical studies; Thermal Analysis, Application note; [www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com)
21. Thermal Analysis Application Brief, Dynamic Mechanical Analysis of Food Products, Thermal Analysis & Rheology; [www.tainst.com](http://www.tainst.com)
22. Cherian George, Gennadios Aristippos, Weller Curtis, Chinachoti Pavinne; Thermomechanical Behavior of Wheat Gluten Films: Effect of Sucrose, Glycerin and Sorbitol; *Cereal Chem.*, **72**,1-6 (1995).
23. Foreman J., Sauerbrunn S. R. and Marcozzi C. L.; Exploring Sensitivity of Thermal Analysis Techniques to the glass Transitions, TA Instruments, Inc. 109 Lukens Drive New Castle, DE 19720. [www.tainst.com](http://www.tainst.com)
24. Pinoit Dominique, Prund E. Robert ; DSC and DMTA Characterization of Ternary Blends; *Polymer*, **43**, 2321-2328 (2002).
25. Fernández-Blanquez Juan P., Bello Antonio, Pérez Ernesto; Dynamic mechanical Analysis of two Transitions in a Thermotropic polymer; *Polymer*, **46**, 10004-10010 (2005).
26. Ehsani M., Borsi H., Gockenbach E., Morshedjian J., Bakhshandeh G. R.; An Investigation of Dynamic Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of Housing Materials for Outdoor Polymer Insulators; *European Polymer Journal*, **40**, 2494-2503 (2004).
27. Brostow Witod, Menard P. Kevin, White B. John.; Application of Dynamic Mechanical Analysis Techniques to Bismuth Telluride Based Thermoelectric Materials; *e-Polymer* 2004, no. 045. [www.e-polymer.org](http://www.e-polymer.org); ISSN 1618-72229.
28. Sichina W. J.; Characterization of Adhesive Tape Using the Diamond DMA, Thermal Analysis; Application note; [www.Perkinelmer.com](http://www.Perkinelmer.com)



29. Backman C. A., Lindberg K. A. H.; Interaction Between Wood and Polyvinyl Acetate Glue Studied with Dynamic Mechanical Analysis and Scanning Electron Microscopy; *Journal of Applied Polymer Science*, **91**, 3009-3015 (2004).
30. Sujan E. Bin Wadud; Detection of Adhesive Layer between Polyester Films Using DMA; TA Instruments, 109 Lukens Drive, New Castle DE 19720, USA. [www.tainst.com](http://www.tainst.com)
31. Sichina W. J.; Characterization of Fibers Using the Diamond DMA; Thermal Analysis; Application Note; [www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com)
32. Menard Kevin P.; Dynamic Mechanical Analysis Basics: Part 4 Application to Thermosets and Curing; Thermal Analysis, Application Note; [www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com)
33. Laza J. M., Julian C. A., Larrauri E., Rodríguez M., Leon L. M.; Thermal Scanning Rheometer Analysis of curing kinetic of an epoxy resin: 2. An amine as curing agent; *Polymer*, **40**, 35-45 (1998).
34. Shang L., Roberston C. G., Verghese K. N. E., Burts E., Riffle J. S., Ward T. C., Reifsnider K. L.; Influence of Vinyl Ester/Styrene Network Structure on Thermal and Mechanical Behavior; *Journal of Applied Polymer Science*, **80**, 917-927 (2001).
35. Ittner Mazali Cristiana A., Felisberti Maria Isabel; Vinyl Ester Resin Modified with Silicone-Based Additives. I. Mechanical Properties; *Journal of Applied Polymer Science*, **99**, 2279-2287 (2006).
36. De la Fuente José Luis, Rodriguez Olga; Dynamic Mechanical Study on the Thermal Aging of a Hydroxyl-Terminate Polybutadiene-Based Energetic composite; *Journal Applied Polymer Science*, **87**, 2397-2405 (2003).
37. Mano J. F., Sencadas V., Mello Costa A., Lanceros-Mendez S.; Dynamic mechanical Analysis and creep behavior of  $\beta$ -PVDF films; *Materials Science and Engineering A*, **370**, 336-340 (2004).