

MODELO CINÉTICO PARA CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC). APLICACIÓN A DIFERENTES POLÍMEROS Y MEZCLAS

J.A. Reyes-Labarta*, A. Marcilla y F.J. Sempere

Dpto. Ingeniería Química, Universidad de Alicante, Apdo. 99, Alicante 03080, España.

Resumen

En el presente trabajo se han estudiado mediante DSC, las reacciones involucradas en el tratamiento térmico de los principales componentes en las formulaciones de materiales espumados como son EVA, PE, azodicarbonamida y α - α' -bis(tertbutil-peroxi)-m/p-diisopropilbenceno. Los ensayos se han realizado a una velocidad de calefacción constante de 10 °C/min en atmósfera inerte de N₂.

Por otro lado, también se proponen una serie de modelos cinéticos mecanísticos que contemplan la existencia de una o más fracciones reactivas y/o reacciones. Además se ha introducido la variación de las capacidades caloríficas con la temperatura, consiguiendo de esta forma una mejora considerable del ajuste de los datos experimentales. Los modelos presentados son capaces de representar los diferentes procesos observados (con varios picos) y pueden ser de gran interés para la comprensión de este tipo de fenómenos, así como para el modelado de la transferencia de calor que se produce durante los procesos industriales de espumado.

(Nota: se incluye al final un listado actualizado con bibliografía específica sobre modelado cinético)

Palabras clave: EVA; PE; agente reticulante; agente espumante; DSC.

Summary

The transitions and reactions involved in the thermal treatment of the main components of the EVA foaming process have been studied by DSC. DSC experiments were

* Dpto. Ingeniería Química. Universidad de Alicante. Apdo. 99, Alicante 03080. E-mail: ja.reyes@ua.es

run with EVA, PE, Azodicarbonamide and α - α' -bis(tertbutyl-peroxi)-m/p-diisopropilbencene, at a heating rate of 10 °C/min in an inert atmosphere (N₂).

Different kinetic models have been suggested and applied involving one or two fractions susceptible of undergoing transitions or reactions. In addition, the variation of the heat capacities of the different fractions has been considered yielding a remarkable improvement in the fitting of the experimental data. The models applied are capable of representing the different processes observed (multiple peaks) and can be of great interest in the understanding of such phenomena, as well as in modelling the heat transfer aspects in the foaming process of these types of products.

(Remark: specific bibliography about kinetic modelling is also added at the end)

Keywords: EVA; PE; crosslinking agent; foaming agent; DSC.

1. Introducción

1.1.- Calorimetría de barrido diferencial (DSC).

La calorimetría de barrido diferencial (DSC) pertenece al grupo de los métodos físico-químicos de análisis térmico y es uno de los tres métodos de análisis térmico¹ habituales para la determinación de cambios de energía (entalpía) en una sustancia. El DSC también proporciona información sobre la temperatura de fusión y las entalpías de fusión y cristalización de una muestra. Además esta técnica puede ser utilizada para la identificación de los diferentes polímeros que componen una mezcla con el objetivo de determinar sus propiedades finales. En este sentido, el estudio cinético de los diferentes fenómenos que transcurren durante el procesado térmico de estos polímeros (fusiones, entrecruzamientos, espumaciones ...) es un aspecto muy importante para caracterizar y optimizar dichos tratamientos.

Un DSC mide el calor que hay que aportar o eliminar (flujo de calor compensante) a una muestra para mantener su temperatura igual a la de una referencia. Estos ensayos pueden ser dinámicos, donde la temperatura va aumentando con una velocidad de calefacción preestablecida, o isotermos, donde el ensayo se realiza a velocidad constante. Las curvas experimentales de DSC muestran el flujo de calor (en mJ·s⁻¹) o la capacidad calorífica

**MODELO CINÉTICO PARA CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).
APLICACIÓN A DIFERENTES POLÍMEROS Y MEZCLAS.**

J.A. Reyes-Labarta*, A. Marcilla y F.J. Sempere

específica C_p ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$) frente a la temperatura (o frente al tiempo en experimentos isotermos).

La evolución o la absorción de calor por una muestra por unidad de tiempo (dH/dt) puede ser representada por la suma de tres componentes

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{dq}{dt} + (C_s - C_r) \cdot \frac{dT}{dt} - R \cdot C_s \cdot \frac{d^2q}{dt^2} \quad (1)$$

donde el primer término, (dq/dt) , es el flujo de calor es decir, la curva experimental; el segundo término, $(C_s - C_r) \cdot dT/dt$, es el desplazamiento de la línea base del nivel de cero, donde C_s y C_r son las capacidades caloríficas de la muestra y de la referencia respectivamente y dT/dt es la velocidad de cambio con la temperatura de calefacción. El tercer y último término, $R \cdot C_s \cdot d^2q/dt^2$, es la pendiente de la curva experimental en cualquier punto (d^2q/dt^2) multiplicado por una constante RC_s .

1.2.- Principales aplicaciones de EVA y PE.

El EVA es un copolímero de etileno y acetato de vinilo, obtenido mediante reacción a alta presión entre ambos monómeros, dependiendo las propiedades de los copolímeros fuertemente de su contenido en acetato de vinilo (VA). A medida que aumenta la proporción de VA van apareciendo fragmentos amorfos, normalmente más blandos, que contribuyen a aumentar la transparencia y la flexibilidad. En función de este contenido en VA, las aplicaciones del EVA serán diferentes. De acuerdo con lo mencionado anteriormente, los copolímeros de EVA se dividen comercialmente en diferentes grupos:

1.- Los que poseen bajo contenido en acetato de vinilo (3 a 20% en peso), se utilizan en el mercado de los *plásticos*. Pueden ser moldeados por inyección, extrusión y soplado como otros materiales termoplásticos. En la industria del juguete se utilizan para fabricar ruedas para coches, puzzles, juguetes de primera infancia, etc. Otras aplicaciones son la fabricación de suelas de calzado, sandalias de playa, chalecos salvavidas, guardabarros, empaquetado, juntas, tubos, cubiertas de cables, bolsas y envases de ultracongelados.

2.- El mercado de recubrimientos y adhesivos termofusibles, donde el porcentaje de VA en el EVA está comprendido entre el 15 y el 40%, siendo el contenido de VA del 28% el más utilizado para fabricar adhesivos termofusibles.

3.- Los copolímeros con 45-55% de VA se utilizan para aplicaciones como cauchos y para producir el anclado o injerto (“grafting”) del EVA en el PVC mediante copolimerización.

4.- El EVA microcelular y espumado, de menor densidad que el EVA puro, que es de fácil procesado y moldeo, tanto por inyección como por compresión. Ésta es una de las aplicaciones más importantes del EVA. Las espumas microcelulares se utilizan ampliamente en los sectores del calzado y del juguete, debido a sus características finales como densidad, resistencia, dureza, etc. Es en este apartado donde se utilizan agentes reticulantes y espumantes para conseguir unas características determinadas para el producto acabado.

EL polietileno, PE, es un plástico semicristalino compuesto por cadenas de etileno unidas entre sí. Dependiendo del grado de ramificación y densidad se puede clasificar en LDPE (PE de baja densidad, alta ramificación y baja cristalización) o HDPE (PE de alta densidad), LLDPE (PE lineal de baja densidad con características intermedias entre los dos anteriores). Los principales métodos de transformación son la extrusión, el soplado y el moldeo rotacional, dando al PE usos muy variados. De entre todos ellos, cabe destacar láminas planas y tubulares, tubos, revestimiento de cables y alambres, carcasas de bombas y ventiladores, bidones y depósitos de carburantes, líquido de frenos y agua de limpiaparabrisas, depósitos de gas-oil para calefacción, recubrimientos de materiales de envase, etc.

1.3.- Modelos cinéticos

Es muy importante, desde el punto de vista de su transformación, conocer cuantitativamente las variables y parámetros cinéticos que afectan a los procesos de entrecruzamiento y espumado de polímeros. Se han publicado varios artículos²⁻⁴ centrados en el estudio y desarrollo de modelos cinéticos de la descomposición térmica (TGA) de poliolefinas. Sin embargo, hay muy pocos artículos que tratan sobre el estudio cinético de los procesos y reacciones involucradas en el entrecruzado y espumado de poliolefinas mediante estudios de DSC^{5,6}. También se han estudiado⁷ las cinéticas del proceso de injertado de trimetoxi silano (VTMO) en polietileno (PE) mediante DSC, evaluando la influencia de varios parámetros como son: estructura del catalizador, su concentración, temperatura y la velocidad de entrecruzamiento. Por otro lado, no se han encontrado artículos donde se haya intentado la correlación completa de la curva proporcionada por un DSC mediante un modelo cinético ni donde se hayan correlacionado simultáneamente picos múltiples, aunque los fundamentos de estos procesos se pueden encontrar claramente explicados en la bibliografía⁸. Por este motivo, se pueden producir errores importantes a la hora de intentar aplicar modelos convencionales de análisis cinético a picos complejos, como se muestra en Marcilla y

Beltrán⁹ donde se estudia la aplicación de diferentes métodos a la descomposición térmica (TGA) del PVC.

En este trabajo se estudiarán y caracterizarán los procesos presentes en las reacciones de entrecruzamiento y/o espumado de EVA y PE, así como de mezclas de ambos. Los principales objetivos son:

1.- Estudiar los procesos que se producen durante los experimentos en un DSC en los diferentes materiales puros: EVA, PE, agente espumante (azodicarbonamida) y agente reticulante (α - α' -bis(tertbutil-peroxi)-m/p-diisopropilbenceno), para poder definir las bases de próximos estudios de mezclas binarias, ternarias y cuaternarias de estos materiales.

2.- Sugerir un modelo cinético para curvas del DSC para todos los materiales, determinando en cada caso las correspondientes constantes cinéticas de los diferentes procesos que tengan lugar, de forma que se simulen completamente las curvas obtenidas mediante el DSC, incluyendo los picos complejos.

2. Equipo y procedimiento experimental.

2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los ensayos fueron llevados a cabo en un DSC Perkin-Elmer[®], modelo DSC 7, controlado mediante un sistema compatible PC AT. Las muestras eran de 8-9 mg encapsuladas en cazoletas de aluminio a una velocidad de calefacción de 10 °C·min⁻¹. El intervalo de temperaturas de trabajo es de 40-300 °C, y la atmósfera utilizada ha sido nitrógeno con un caudal de 45 mL·min⁻¹. Las principales características de las muestras utilizadas en el presente trabajo se muestran en la Tabla 1.

Los datos experimentales presentados en este artículo corresponden a los componentes puros y representan los valores medios de tres experimentos. Los resultados obtenidos en todos estos casos son muy similares.

2.2. Modelo cinético y tratamiento matemático de los datos.

La ley cinética de las reacciones que sufren muchos materiales puede generalizarse como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot g(\alpha) = k_0 \cdot g(\alpha) \cdot \exp(-E_a / RT) \quad (1)$$

donde α es la fracción de material reaccionado y $g(\alpha)$ es una función de α que depende del mecanismo de la reacción controlante.

Los modelos cinéticos con órdenes de reacción n-simos se aceptan generalmente para las reacciones con sólidos, como son las pirólisis de materiales poliméricos. En este caso, la ley cinética puede ser expresada como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \cdot (1-\alpha)^n \cdot \exp(-E_a / RT) = k_{373} \cdot (1-\alpha)^n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.15}\right)\right) \quad (2)$$

donde k_0 es el factor pre-exponencial, k_{373} es el factor pre-exponencial a 373 K, E_a es la energía de activación, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura de la muestra a un tiempo dado, n es el orden de reacción y t es el tiempo. En este caso se ha utilizado la misma ley cinética para representar la velocidad con que se producen las diferentes transiciones observadas en las muestras, que han sido asociadas con procesos de fusión y con reacciones químicas, dependiendo del material en estudio. Para procesos de fusión, considerando que la fracción del material no fundido es $w=1-\alpha$, tenemos que:

$$\frac{dw}{dt} = -k_{373} \cdot w^n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.15}\right)\right) \quad (3)$$

Considerando un calor latente de fusión (ΔH_f) constante, la derivada del flujo de calor medido mediante el DSC puede escribirse como:

$$\frac{dQ_{DSC}}{dt} = -\Delta H_f \cdot \frac{dw}{dt} = \Delta H_f \cdot k_{373} \cdot w^n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.15}\right)\right) \quad (4)$$

Para calcular la derivada respecto a la temperatura en lugar del tiempo, multiplicamos la ecuación (4) por la inversa de la velocidad de calefacción:

$$\frac{dQ_{DSC}}{dT} = \frac{-1}{v_c} \cdot \Delta H_f \cdot \frac{dw}{dt} = \Delta H_f \cdot k'_{373} \cdot w^n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.15}\right)\right) \quad (5)$$

donde $k'_{373} = \frac{1}{v_c} \cdot k_{373}$.

Ahora bien, esta ecuación no puede explicar la evolución de la línea base, por lo que el modelo no puede ajustar completamente la curva del DSC experimental en todo el intervalo de temperaturas. Por este motivo, y para resolver este problema, se ha introducido en el modelo la dependencia de las capacidades caloríficas (C_p) con la temperatura para cada uno de los diferentes estados presentes en el ensayo (sólido y fundido). Esta dependencia se ha representado como un polinomio de segundo orden respecto a la temperatura. Teniendo en cuenta esta incorporación, la nueva ecuación puede escribirse de la siguiente forma:

**MODELO CINÉTICO PARA CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).
APLICACIÓN A DIFERENTES POLÍMEROS Y MEZCLAS.**

J.A. Reyes-Labarta*, A. Marcilla y F.J. Sempere

$$\frac{dQ_{DSC}}{dT} = w \cdot C_{PS} + \Delta H_f \cdot k'_{373} \cdot w^n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.15}\right)\right) + (1-w) \cdot C_{Pf} \quad (6)$$

donde T es la temperatura a un determinado tiempo t y el primer y último término de la ecuación corresponden a la contribución de la dependencia de las capacidades caloríficas del material sólido y del material fundido presentes en la muestra en ese momento t , respectivamente:

$$C_{PS} = (a_S \cdot T^2 + b_S \cdot T + c_S) \quad (7)$$

$$C_{PM} = (a_M \cdot T^2 + b_M \cdot T + c_M) \quad (8)$$

Estos parámetros cinéticos han sido optimizados utilizando la herramienta “Solver” incluida en la hoja de cálculo Excel 7.0 para Windows. En todos los cálculos, la función objetivo considerada fue:

$$F.O. = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{dQ_{DSC}}{dT} \right)_{exp.} - \left(\frac{dQ_{DSC}}{dT} \right)_{calc.} \right]^2 \quad (9)$$

donde i representa el dato experimental a la temperatura T_i y al tiempo t_i ,

$\left(\frac{dQ_{DSC}}{dT} \right)_{exp.}$ representa la derivada experimental del calor respecto a la temperatura obtenida

del propio DSC, y $\left(\frac{dQ_{DSC}}{dT} \right)_{calc.}$ es el valor calculado a partir de la ecuación (6).

Con objeto de comparar diferentes modelos cinéticos se calcula el siguiente coeficiente de variación:

$$C.V.(%) = \left| \frac{\frac{\sqrt{F.O.}}{N-P}}{D_{exp.media}} \right| \cdot 100 \quad (10)$$

donde N es el número de datos experimentales, P el de parámetros a optimizar y $D_{exp.media}$ es la media de las derivadas experimentales. La integración de las ecuaciones cinéticas se ha llevado a cabo usando el método de Euler.

3. Resultados y discusión.

En primer lugar es necesario resaltar que cada pico observado en una curva de DSC experimental corresponde a un proceso diferente que debe estar reflejado en el modelo cinético correspondiente. Por lo tanto, si aparecen j picos en una curva, se deberán incluir j

MODELO CINÉTICO PARA CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).
APLICACIÓN A DIFERENTES POLÍMEROS Y MEZCLAS.

J.A. Reyes-Labarta*, A. Marcilla y F.J. Sempere

términos cinéticos en la correspondiente ecuación si se desea un ajuste adecuado. A pesar de esto, como se ha explicado anteriormente en algunos casos es necesario además introducir la dependencia de las capacidades caloríficas con la temperatura.

La Figura 1 muestra las curvas de DSC tanto experimentales como calculadas mediante el modelo propuesto para el material 1 (PE). En este caso sólo se observa un pico resultante de la fusión del termoplástico, que aparece a 115 °C; por lo tanto, el modelo cinético tendrá un único término cinético. El hecho de introducir la variación de las capacidades caloríficas con la temperatura es necesario para ajustar completamente las pendientes iniciales y finales de la curva experimental del DSC del PE; así pues, el modelo propuesto tiene 10 parámetros para ser optimizados. En la Figura 1 también se puede observar la curva de DSC calculada sin introducir la variación de las capacidades caloríficas con la temperatura, es decir únicamente con 4 parámetros (ΔH_f , k'_{373} , n y E_a). Como puede verse, en este caso no se ajusta completamente toda la curva en todo el rango de temperaturas (pendientes iniciales y finales) aunque el pico de PE se localiza satisfactoriamente. Sin embargo, cuando consideramos dicha variación, el ajuste que se obtiene es mucho mejor. El modelo propuesto en este caso se muestra a continuación, y en la Tabla 2 se muestran los parámetros cinéticos correspondientes así como el valor del coeficiente de variación obtenido:

$$\frac{dQ_{DSC,PE}}{dT} = w_{PE} \cdot C_{PS} - \Delta H_{f,PE} \cdot \frac{dw_{PE}}{dT} + (1 - w_{PE}) \cdot C_{Pf} \quad (11)$$

En el caso del EVA, las curvas experimentales del DSC presentan tres picos diferentes (Figura 2) por lo tanto, su modelo cinético debe contemplar estos tres procesos diferentes con tres diferentes términos cinéticos. Los dos primeros picos están próximos, a 49 °C y 72 °C, respectivamente, mientras que el tercer pico aparece a 114 °C. Este último pico puede ser asociado a la fusión de la fracción de PE del propio EVA. El origen de los dos picos iniciales es más incierto y pueden ser explicados por diferentes mecanismos. En el presente trabajo se han considerado dos posibilidades diferentes:

Modelo 1: Existen dos fracciones diferentes de EVA (EVA(1) and EVA(2)) que sufren dos procesos de fusión diferentes. En este caso el esquema de las reacciones sería:



**MODELO CINÉTICO PARA CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).
APLICACIÓN A DIFERENTES POLÍMEROS Y MEZCLAS.**

J.A. Reyes-Labarta*, A. Marcilla y F.J. Sempere

donde EVA(*f*) es el EVA fundido. En este caso, la derivada del calor respecto a la temperatura será:

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dT} = w_S \cdot C_{PS} - \left(\Delta H_{EVA(1)} \cdot \frac{dw_{EVA(1)}}{dT} + \Delta H_{EVA(2)} \cdot \frac{dw_{EVA(2)}}{dT} \right) \cdot \gamma - \\ - \Delta H_{f,PE} \cdot \frac{dw_{PE}}{dT} \cdot (1 - \gamma) + (1 - w_S) \cdot C_{Pf} \end{aligned} \quad (13)$$

teniendo en cuenta que:

$$w_S = \left(w_{EVA(1)} \cdot \beta + w_{EVA(2)} \cdot (1 - \beta) \right) \cdot \gamma + w_{PE} \cdot (1 - \gamma) \quad (14.a)$$

$$\frac{dw_{EVA(1)}}{dT} = -k'_1 \cdot w_{EVA(1)}^{n_1} \cdot \beta = -k'_{373,1} \cdot w_{EVA(1)}^{n_1} \cdot \beta \cdot \exp\left(\frac{-E_{a1}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.15}\right)\right) \quad (14.b)$$

$$\frac{dw_{EVA(2)}}{dT} = -k'_2 \cdot w_{EVA(2)}^{n_2} \cdot (1 - \beta) = -k'_{373,2} \cdot w_{EVA(2)}^{n_2} \cdot (1 - \beta) \cdot \exp\left(\frac{-E_{a2}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.15}\right)\right) \quad (14.c)$$

$$\frac{dw_{PE}}{dT} = -k'_3 \cdot w_{PE}^{n_3} = -k'_{373,3} \cdot w_{PE}^{n_3} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a3}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.15}\right)\right) \quad (14.d)$$

donde β es la fracción de EVA(1) en la muestra inicial de EVA y γ es la fracción de VA en la muestra de EVA.

En la Figura 2 también se puede observar la curva de DSC calculada mediante el modelo propuesto. Este modelo tiene 20 parámetros para ser optimizados, que aunque en un primer momento parece un número elevado, es necesario tener en cuenta la complejidad de la curva a ajustar y el número de procesos que se producen. Hay que tener en cuenta que un tratamiento estándar de estos datos de DSC se resumiría en uno o dos calores de fusión para el EVA más uno para el PE (3 parámetros), más las temperaturas de los máximos correspondientes (3 parámetros). Pero para poder obtener estos datos habría que definir por un lado la temperatura inicial y final de cada proceso (6 parámetros) y por otro lado la corrección de la línea base (que introduce un mínimo de dos parámetros por pico si la consideramos una desviación lineal). Por lo tanto en el tratamiento estándar de los datos se utilizan un mínimo de 18 parámetros. En la Tabla 3 se muestran los correspondientes parámetros cinéticos así como el valor obtenido del coeficiente de variación.

**MODELO CINÉTICO PARA CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).
APLICACIÓN A DIFERENTES POLÍMEROS Y MEZCLAS.**

J.A. Reyes-Labarta*, A. Marcilla y F.J. Sempere

Modelo 2: El EVA sufre una transición inicial (debida a un aumento de la movilidad de las partículas dentro de la propia macromolécula) seguida de la fusión propiamente dicha del material, es decir:



donde EVA(T) es la especie intermedia que sufre el proceso de transición y EVA(f) representa al EVA fundido. En este caso, la derivada del calor respecto a la temperatura vendrá dada por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dT} = w_S \cdot C_{PS} - \left(\Delta H_{EVA(T)} \cdot \frac{dw_{EVA}}{dT} + \Delta H_{EVA(f)} \cdot \frac{dw_{EVA(f)}}{dT} \right) \cdot \gamma - \\ - \Delta H_{f,PE} \cdot \frac{dw_{PE}}{dT} \cdot (1 - \gamma) + (1 - w_S) \cdot C_{Pf} \end{aligned} \quad (16)$$

teniendo en cuenta que:

$$w_S = w_{EVA} \cdot \gamma + w_{PE} \cdot (1 - \gamma) \quad (17.a)$$

$$\frac{dw_{EVA}}{dT} = -k'_1 \cdot w_{EVA}^{n_1} \cdot \beta = -k'_{373,1} \cdot w_{EVA}^{n_1} \cdot \beta \cdot \exp\left(\frac{-E_{a1}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.15}\right)\right) \quad (17.b)$$

$$\begin{aligned} \frac{dw_{EVA(T)}}{dT} = k'_1 \cdot w_{EVA}^{n_1} - k'_2 \cdot w_{EVA(T)}^{n_2} = \\ = k'_{373,1} \cdot w_{EVA}^{n_1} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a1}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.15}\right)\right) - k'_{373,2} \cdot w_{EVA(T)}^{n_2} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a2}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.15}\right)\right) \end{aligned} \quad (17.c)$$

$$\frac{dw_{EVA(f)}}{dT} = k'_2 \cdot w_{EVA(f)}^{n_2} = k'_{373,2} \cdot w_{EVA(f)}^{n_2} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a2}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.15}\right)\right) \quad (17.d)$$

$$\frac{dw_{PE}}{dT} = k'_3 \cdot w_{PE}^{n_3} = k'_{373,3} \cdot w_{PE}^{n_3} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a3}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.15}\right)\right) \quad (17.e)$$

Los resultados obtenidos por este modelo se muestran en la Figura 3. En este caso, el modelo tiene 19 parámetros a optimizar que se muestran en la Tabla 4 junto con el C. V. (ec. 10) obtenido.

Se puede concluir que ambos modelos conducen a correlaciones excelentes de los datos experimentales, ya que básicamente sendos modelos reflejan la existencia de dos picos consecutivos generados por dos reacciones de transición/fusión, diferenciándose únicamente en la proporción de muestra que sufre cada reacción. En el caso del modelo 1, una fracción β del EVA presente en la mezcla inicial reacciona a través de la primera de las reacciones (ec.

MODELO CINÉTICO PARA CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).
APLICACIÓN A DIFERENTES POLÍMEROS Y MEZCLAS.

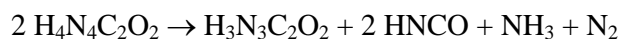
J.A. Reyes-Labarta*, A. Marcilla y F.J. Sempere

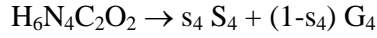
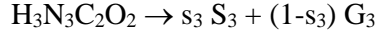
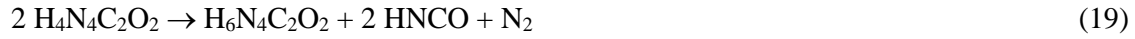
12), mientras que el resto del EVA (1-β) lo hace mediante la segunda reacción. Por otro lado, en el modelo 2 el 100% del EVA presente en la muestra sufre ambas reacciones (ec. 15). También es necesario hacer notar que, en el caso del EVA, la contribución de la dependencia de las capacidades caloríficas con la temperatura es menor que en el caso del PE, como puede verse por la ausencia de grandes pendientes antes y después de los picos correspondientes al EVA.

En la Figura 4 se muestra las curvas del DSC, tanto la calculada por el modelo propuesto como la experimental, para el material 3 (agente reticulante). De nuevo se observa un único pico que aparece a 184 °C. La variación de la Cp no ha sido introducida ya que, en este caso, la línea base es casi horizontal. El modelo propuesto para el agente espumante tiene 4 parámetros a optimizar (ΔH_f , k_{373} , n , E_a) que se muestran en la Tabla 5 junto el correspondiente valor del C. V. El modelo cinético propuesto en este caso es el siguiente:

$$\frac{dQ_{Entrec.}}{dT} = -\Delta H_{f,Entrec.} \cdot \frac{dw_{Entrec.}}{dT} = \Delta H_{f,Entrec.} \cdot k'_{373} \cdot w_{Entrec.}^n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.15}\right)\right) \quad (18)$$

La Figura 5 muestra las curvas de DSC experimentales y calculadas obtenidas para el agente espumante (ADC). La descomposición inicial de la azodicarbonamida, vía tres reacciones diferentes, que han sido inicialmente sugeridas por Stevens y Emblem¹⁰ y por Lober¹¹ (Figura 6), produce una mezcla de nitrógeno, monóxido de carbono y amoníaco. En la Figura 5 se puede observar como en la curva de DSC aparecen cuatro picos, dos endotérmicos solapados y dos exotérmicos independientes, mostrando que el proceso térmico completo se produce en dos etapas. En un primer lugar, se producen las reacciones competitivas mostradas en la Figura 6 correspondiendo con los dos primeros picos solapados del DSC que aparecen a 170 y 187 °C, respectivamente. A continuación, se produce la descomposición de los productos provenientes de las reacciones anteriores ($H_3N_3C_2O_2$ y $H_6N_4C_2O_2$) correspondiéndose con los dos últimos picos a 208 y 252 °C. Teniendo en cuenta que sólo aparecen dos picos solapados y por simplificar el modelo propuesto para este caso, asumiremos que la tercera reacción heterogénea (reacción C, Figura 6) entre la azodicarbonamida y el ácido ciánico no tiene lugar de forma apreciable. A continuación se muestra el esquema de reacciones propuesto para la descomposición completa de la azodicarbonamida:





donde G_r son los volátiles producidos en la reacción r ; S_r es el residuo sólido y s_r corresponde con el coeficiente de rendimiento para esta fracción sólida.

Por lo tanto, el modelo cinético en este caso debe constar de cuatro sumandos, correspondientes a las cuatro reacciones descritas anteriormente. El modelo propuesto en este caso se muestra a continuación, teniendo un total de 16 parámetros a ser optimizados que se muestran en la Tabla 6, si consideramos que la azodicarbonamida pura no deja ningún residuo sólido ($s_r=0$):

$$\frac{dQ_{\text{Espum.}}}{dT} = \sum_{r=1}^4 -\Delta H_{\text{Espum.}(r)} \cdot \frac{dw_{\text{Espum.}(r)}}{dT} \quad (20)$$

donde:

$$\frac{dw_{\text{Espum.}(1)}}{dT} = -k'_1 \cdot (\text{ADC})^{n_1} = -k'_{373,1} \cdot (\text{ADC})^{n_1} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a1}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.15}\right)\right) \quad (21.a)$$

$$\frac{dw_{\text{Espum.}(2)}}{dT} = -k'_2 \cdot (\text{ADC})^{n_2} = -k'_{373,2} \cdot (\text{ADC})^{n_2} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a2}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.15}\right)\right) \quad (21.b)$$

$$\frac{dw_{\text{Espum.}(3)}}{dT} = -k'_3 \cdot (\text{H}_3\text{N}_3\text{C}_2\text{O}_2)^{n_3} = -k'_{373,3} \cdot (\text{H}_3\text{N}_3\text{C}_2\text{O}_2)^{n_3} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a3}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.15}\right)\right) \quad (21.c)$$

$$\frac{dw_{\text{Espum.}(4)}}{dT} = -k'_4 \cdot (\text{H}_6\text{N}_4\text{C}_2\text{O}_2)^{n_4} = -k'_{373,4} \cdot (\text{H}_6\text{N}_4\text{C}_2\text{O}_2)^{n_4} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a4}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.15}\right)\right) \quad (21.d)$$

De nuevo, la correlación alcanzada para los datos experimentales es altamente satisfactoria.

En caso de tener mezclas de los distintos componentes, ya sean binarias, ternarias o cuaternarias, también se puede realizar el ajuste de su correspondiente curva de DSC mediante los modelos propuestos, utilizando para ello un modelo cinético completo que contemple todos los procesos y reacciones que se producen a lo largo del experimento. Este modelo por lo tanto será una suma de cada uno de los modelos anteriormente descritos para los componentes puros ponderados con la concentración de cada especie en la mezcla de partida.

Así por ejemplo, en la Figura 7 se puede observar las curvas de DSC, tanto la experimental como la calculada, para una mezcla binaria EVA-agente reticulante (proporción 100:1.5). De forma análoga la Figura 8 corresponde a una mezcla ternaria EVA-PE-agente reticulante (100:15:1.5). En ambos casos se ha utilizado el modelo 2 (transición + fusión) para determinar la contribución del EVA. Como se puede comprobar en ambas figuras, los ajustes obtenidos de nuevo son altamente satisfactorios con valores del coeficiente de variación menores del 0.25 % en todos los casos. Los correspondientes parámetros como los coeficientes de variación obtenidos para los modelos binarios y ternarios se muestran en las Tablas 7 y 8 respectivamente.

4. Conclusiones.

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede concluir que:

1.- Los modelos propuestos correlacionan de forma satisfactoria los diferentes procesos que tienen lugar durante el tratamiento térmico en un DSC de cuatro materiales diferentes. Dichos modelos pueden utilizarse tanto para muestras puras como para mezclas binarias, ternarias y en su caso cuaternarias.

2.- El hecho de adicionar la dependencia de las capacidades caloríficas con la temperatura aumenta sensiblemente la calidad de los ajustes y puede ser considerado como un tipo de corrección de la línea base para correlacionar completamente la curva del DSC, especialmente en el caso de los materiales termoplásticos LDPE y EVA.

3.- La fusión de ambos termoplásticos (LDPE y EVA) y las reacciones de los agentes reticulantes y espumantes pueden ser seguidas mediante DSC, y sus correspondientes cinéticas pueden ser determinadas mediante el modelado y ajuste de los datos proporcionados por el DSC, incluso cuando aparecen varios picos.

5.- Lista de Símbolos

<i>a, b, c</i>	Parámetros de las capacidades caloríficas
<i>ADC</i>	Azodicarbonamida
<i>C_p</i>	Capacidad calorífica
<i>C. V.</i>	Coficiente de variación
<i>DSC</i>	Calorimetría diferencial de barrido
<i>E_a</i>	Energía de activación

MODELO CINÉTICO PARA CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).
APLICACIÓN A DIFERENTES POLÍMEROS Y MEZCLAS.

J.A. Reyes-Labarta*, A. Marcilla y F.J. Sempere

EVA	Copolímero de polietileno y vinilacetato
<i>f</i>	Fundido
<i>F.O.</i>	Función Objetivo
H, ΔH	Entalpía de reacción en $J \cdot g^{-1}$ (de muestra).
<i>HNCO</i>	Ácido Isociánico
<i>k</i>	Constante de velocidad
<i>k₀</i>	Factor pre-exponencial
<i>k₃₇₃</i>	Factor pre-exponencial a 373 K
<i>N</i>	Número de puntos experimentales
<i>n</i>	Orden de reacción
<i>P</i>	Número de parámetros a ser optimizados
<i>PE</i>	Polietileno
<i>R</i>	Constante universal de los gases
<i>S</i>	Sólido
<i>T</i>	Temperatura
<i>T_i</i>	Temperatura a un tiempo dado
<i>t_i</i>	Tiempo (s)
<i>w</i>	Fracción másica de polímero no descompuesto
<i>Símbolos Griegos</i>	
α	Fracción másica de polímero descompuesto
β	Fracción de EVA(1) en la muestra inicial de EVA (modelo propuesto 1 para el EVA)
γ	Fracción de EVA propiamente dicho en la muestra inicial de EVA (modelo propuesto 1 y 2 para el EVA)

6.- Bibliografía

- 1.- Bershtein, V.A. y Egorov, V.M. Differential scanning calorimetry of polymers, Ed. Ellis Horwood, West Sussex (1994).
2. Munteanu D y Turcu S. J. Thermal. Anal.; 20:281 (1980).
3. Marcilla A y Beltrán M. Polym. Degrad. Stab.; 50:117 (1995).
4. Conesa JA, Marcilla A, Font R y Caballero JA. J. Anal. Appl. Pyrolysis.; 36:1 (1996).
5. Sen AK, Bhattacharyya A S, De PP and Bhowmick AK. J. Thermal Anal.; 37:19 (1991).

6. Sen AK, Mukherjee AS., Bhattacharyya AS, Sanghi, LK, De PP and Bhowmick AK. *Thermochimica Acta*; 157:45 (1990).
7. Sen AK, Mukherjee AS, Bhattacharyya AS, De PP and Bhowmick AK. *J. Appl. Polym. Sci.*; 44:1153 (1992).
8. Mathot V.B.F. *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Ed. Hanser/Gardner Publications, Inc. Cincinnati (1993).
9. Marcilla, A. y Beltrán, M., *Polym. Degrad. Stab.*; 48: 219 (1995).
10. Stevens and Emblem. *Industrial Chemist*. 1951; 27:391.
11. Lober F. *Angew. Chem*. 1952; 64:65.
12. *Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry*. Ed. Michael L. Berins. 1991. p. 546.

Bibliografía Específica (modelado cinético) Complementaria Actualizada (2001-2012)

(ii) Reyes-Labarta, J.A.*; Marcilla, A. Thermal Treatment and Degradation of Crosslinked Ethylene Vinyl Acetate-Polyethylene-Azodicarbonamide-ZnO Foams. Complete Kinetic Modelling and Analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012, 51(28), 9515-9530 (<http://dx.doi.org/10.1021/ie3006935>).

(iii) Reyes-Labarta, J.A.*; Marcilla, A.; Sempere, J. Kinetic Study of the Thermal Processing and Pyrolysis of Crosslinked Ethylene Vinyl Acetate-Polyethylene Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(13), 7964–7976 (<http://dx.doi.org/10.1021/ie200276v>)

(iv) Reyes-Labarta*, J.A.; Marcilla, A. Differential Scanning Calorimetry Analysis of the Thermal Treatment of Ternary Mixtures of Ethylene Vinyl Acetate, Polyethylene and Azodicarbonamide. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110(5), 3217-3224 (<http://dx.doi.org/10.1002/app.28802>). Repositorio Institucional RUA: <http://hdl.handle.net/10045/13312>.

(v) Reyes-Labarta, J.A.; Marcilla, A. Kinetic Study of the Decompositions Involved in the Thermal Degradation of Commercial Azodicarbonamide. *Journal of Applied Polymer Science*

MODELO CINÉTICO PARA CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).
APLICACIÓN A DIFERENTES POLÍMEROS Y MEZCLAS.

J.A. Reyes-Labarta*, A. Marcilla y F.J. Sempere

(<http://dx.doi.org/10.1002/app.26922>). Repositorio Institucional RUA:
<http://hdl.handle.net/10045/24682>.

(vi) Reyes-Labarta, J.A. ; Olaya, M.M.; Marcilla, A. DSC Study of the Transitions Involved in the Thermal Treatment of Foamable Mixtures of PE and EVA Copolymer with Azodicarbonamide. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(3), 2015-2025 (<http://dx.doi.org/10.1002/app.23969>). Repositorio Institucional RUA:
<http://hdl.handle.net/10045/24680>.

(vii)

Reyes-Labarta, J.A. ; Olaya, M.M.; Marcilla, A. DSC and TGA Study of the Transitions Involved in the Thermal Treatment of Binary Mixtures of PE and EVA Copolymer with a Crosslinking Agent. Polymer, 2006, 47(24), 8194-8202 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.09.054>)

(viii) Marcilla, F.J. Sempere y J.A. Reyes-Labarta. Differential Scanning Calorimetry of Mixtures of EVA and PE. Kinetic Modeling. Polymer, 2004, 45(14), 4977-4985 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.05.016>)

(ix) Conesa, J.A.; Caballero, J.A.; Reyes-Labarta, J.A. Artificial Neural Network for Modelling Thermal Decompositions. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71, 343-352 ([http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00093-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00093-7))

(x) Reyes-Labarta, J. A.; Herrero, M.; Mijangos, C.; Reinecke. H. Wetchemical Surface Modification of Plasticized PVC. Polymer, 2003, 44, 2263-2269 ([http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00140-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00140-X))

(xi) Marcilla, A.; Gómez, A.; Reyes-Labarta, J.A.; Giner, A.; Hernández, F. Kinetic study of polypropylene pyrolysis using ZSM-5 and an equilibrium fluid catalytic cracking catalyst. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 68-69, 467-480 ([http://dx.doi.org/10.1016/S0165-237\(03\)00036-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-237(03)00036-6))

(xii) Marcilla, A., Gómez, A., García, A.N., Beltrán, M., Reyes-Labarta, J.A., Menargues, S., Olaya, M.M., Hernández, F., Giner, A., Valdés, F. The use of zeolites and other acid solids as

**MODELO CINÉTICO PARA CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).
APLICACIÓN A DIFERENTES POLÍMEROS Y MEZCLAS.**

J.A. Reyes-Labarta*, A. Marcilla y F.J. Sempere

catalysts in the pyrolysis of polymers in N₂ and air. Trends in Polymer Science, 2003, 8, 1-25

(<http://dx.doi.org/10.1002/chin.200601239>)

([http://www3.interscience.wiley.com/cgi-](http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/112194285/HTMLSTART)

[bin/fulltext/112194285/HTMLSTART](http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/112194285/HTMLSTART))

(xiii) Marcilla, A.; Gómez, A.; Reyes-Labarta, J.A.; Giner, A. Catalytic pyrolysis of polypropylene using MCM-41. Kinetic model. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80, 233-240 ([http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00403-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00403-2)).

(xiv) Marcilla, A.; Reyes, J. A.; Sempere, F. J. DSC Kinetic Study of the Transitions Involved in the Thermal Treatment of Polymers. Methodological Considerations. Polymer, 2001, 42(12), 5343-5350 ([http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00925-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00925-3))

(xv) Marcilla, A.; Gómez, A.; Reyes, J. A. MCM-41 Catalytic Pyrolysis of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers. Kinetic Model. Polymer, 2001, 49(19), 8103-8111([http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00277-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00277-4))

(xvi) Reyes, J. A.; Conesa, J. A.; Marcilla, A. Pyrolysis and combustion of polycoated cartons recycling. kinetic model and ms analysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 58-59, 747-763 ([http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00123-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00123-6))

FIGURAS

- Figura 1.** Curvas de DSC del PE: experimental (—) y calculadas mediante el modelo propuesto, incluyendo (—) y sin incluir (—) la dependencia de las capacidades caloríficas.
- Figura 2.** Curvas de DSC del EVA: experimental (—) y calculada mediante el modelo 1 (—).
- Figura 3.** Curvas de DSC del EVA: experimental (—) y calculada mediante el modelo 2 (—).
- Figura 4.** Curvas de DSC del agente reticulante: experimental (—) y calculada mediante el modelo propuesto (—).
- Figura 5.** Curvas de DSC del agente espumante: experimental (—) y calculada mediante el modelo propuesto (—).
- Figura 6.** Reacciones de descomposición iniciales de la azodicarbonamida.
- Figura 7.** Curvas de DSC de mezcla binaria EVA-agente reticulante (100:1.5): experimental (—) y calculada mediante el modelo binario propuesto (—), utilizando el modelo 2 para la contribución del EVA.
- Figura 8.** Curvas de DSC de mezcla ternaria EVA-PE-agente reticulante (100:15:1.5): experimental (—) y calculada mediante el modelo ternario propuesto (—), utilizando el modelo 2 para la contribución del EVA.

FIGURA 1

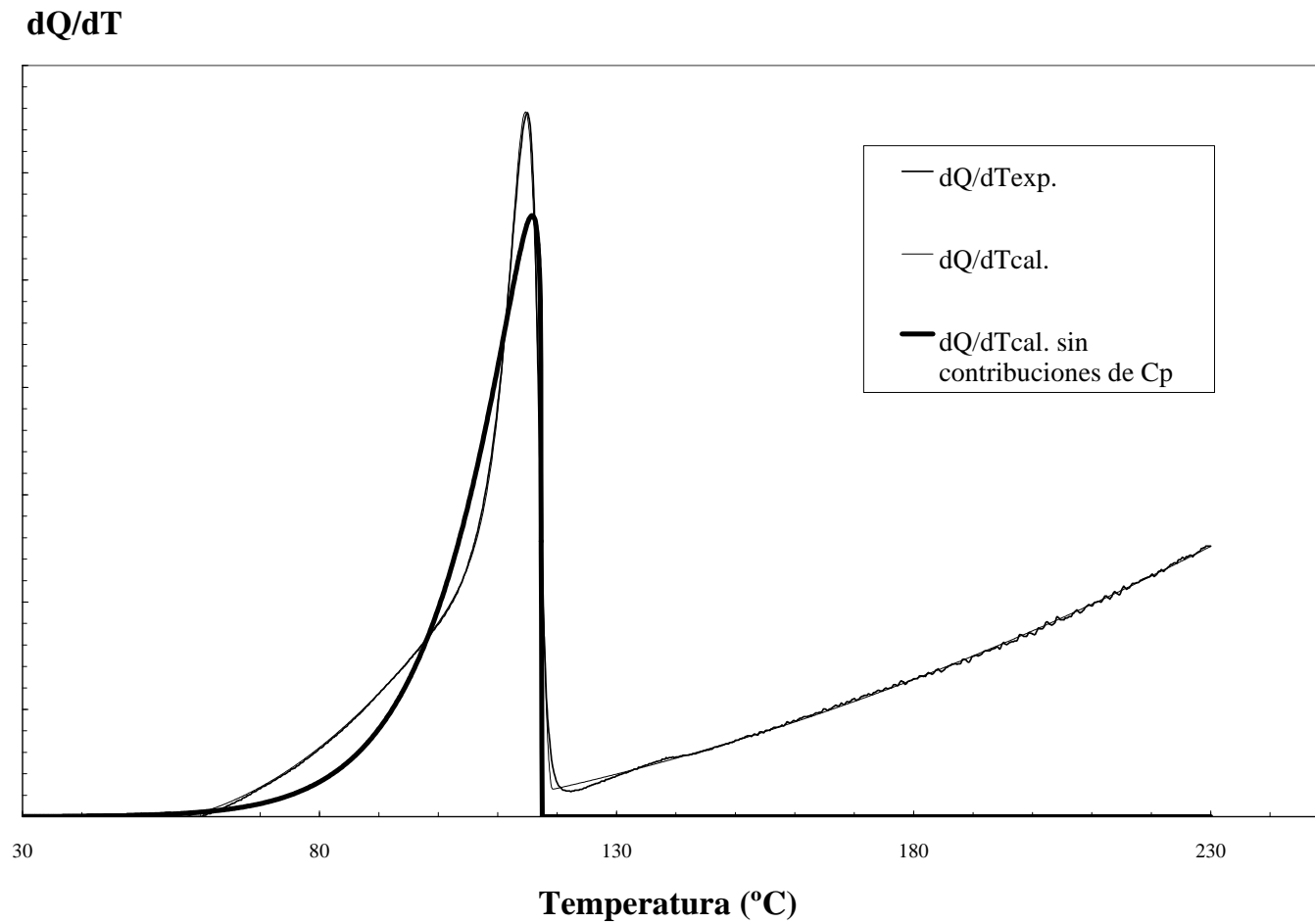


FIGURA 2

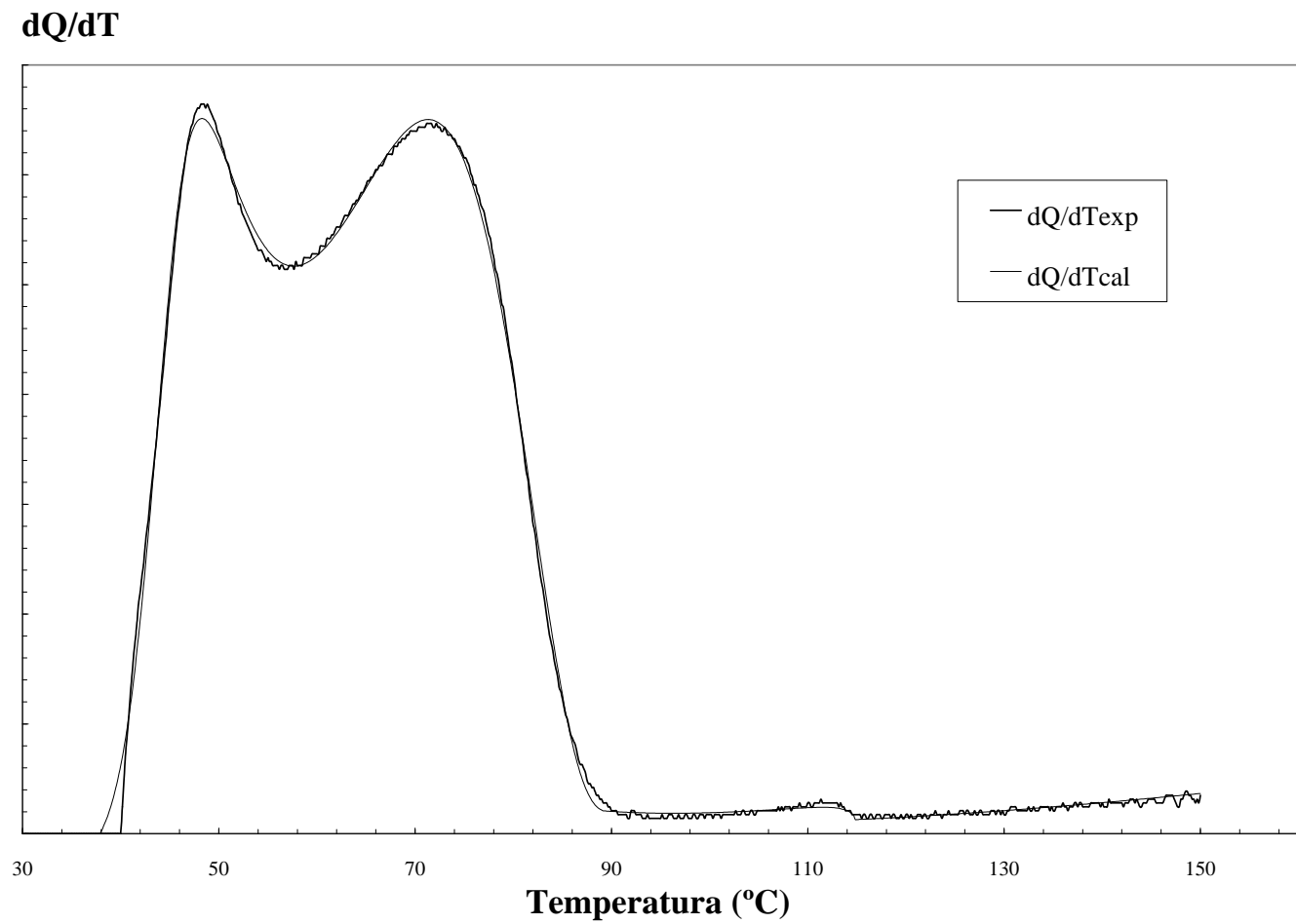


FIGURA 3

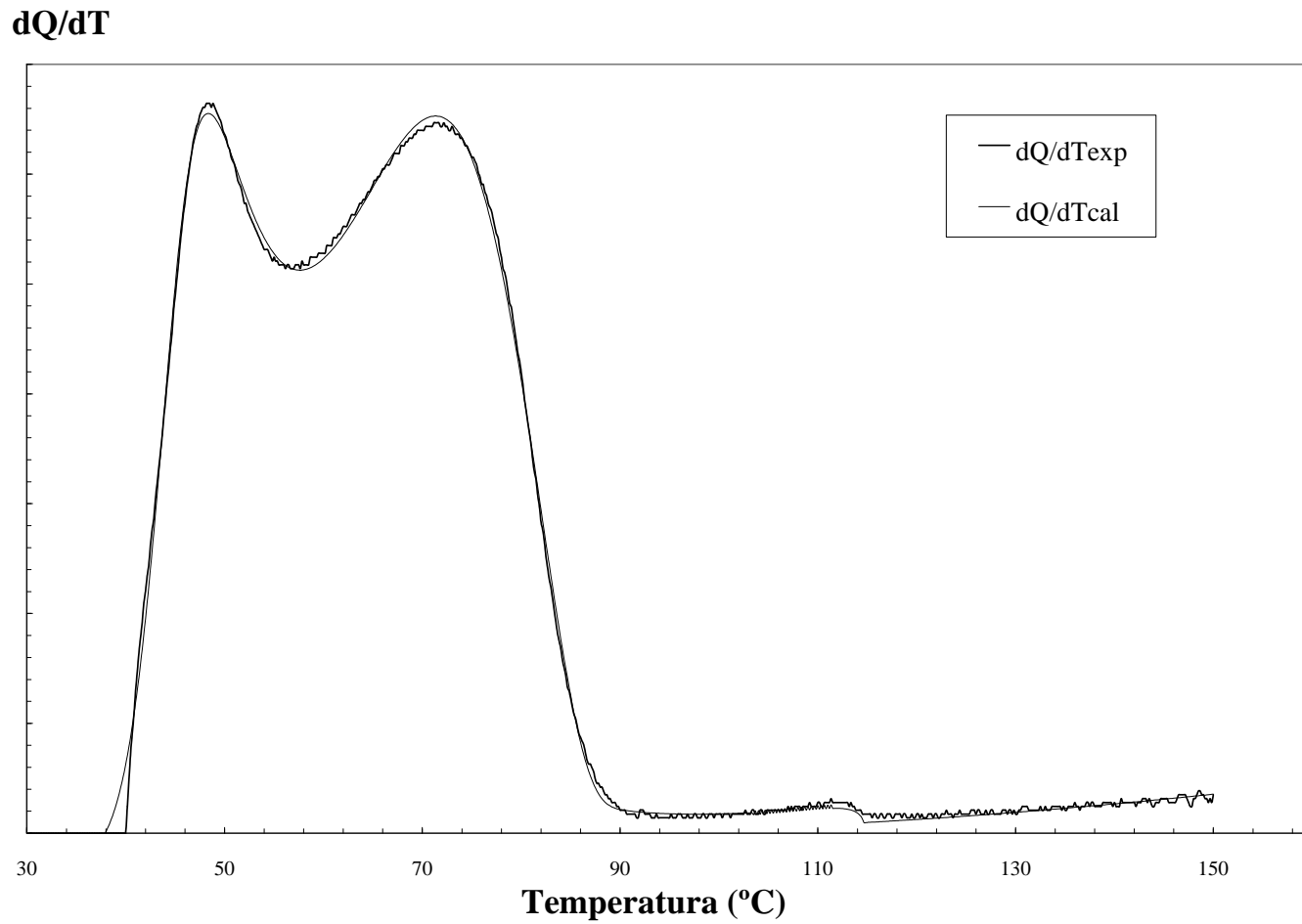


FIGURA 4

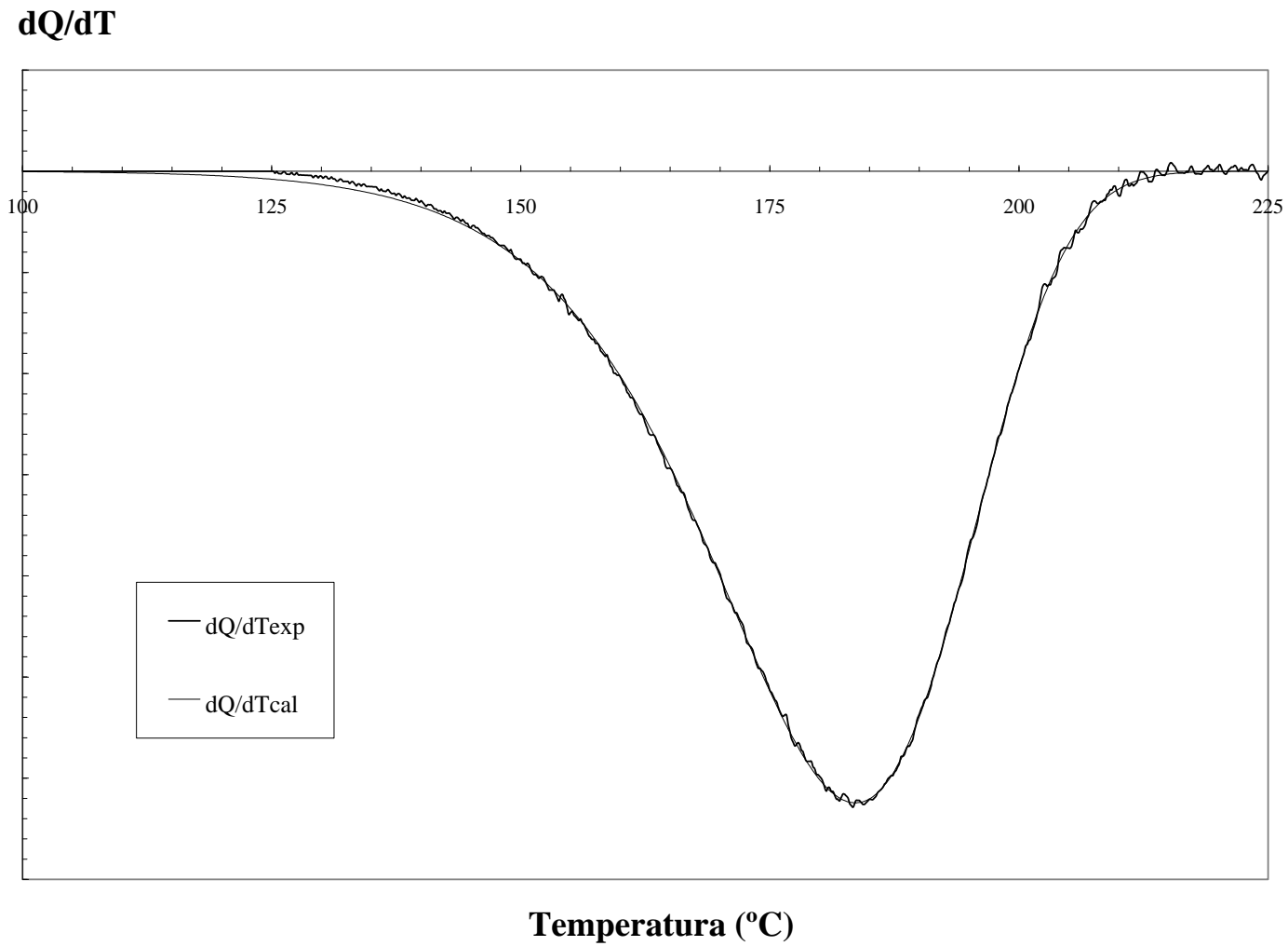
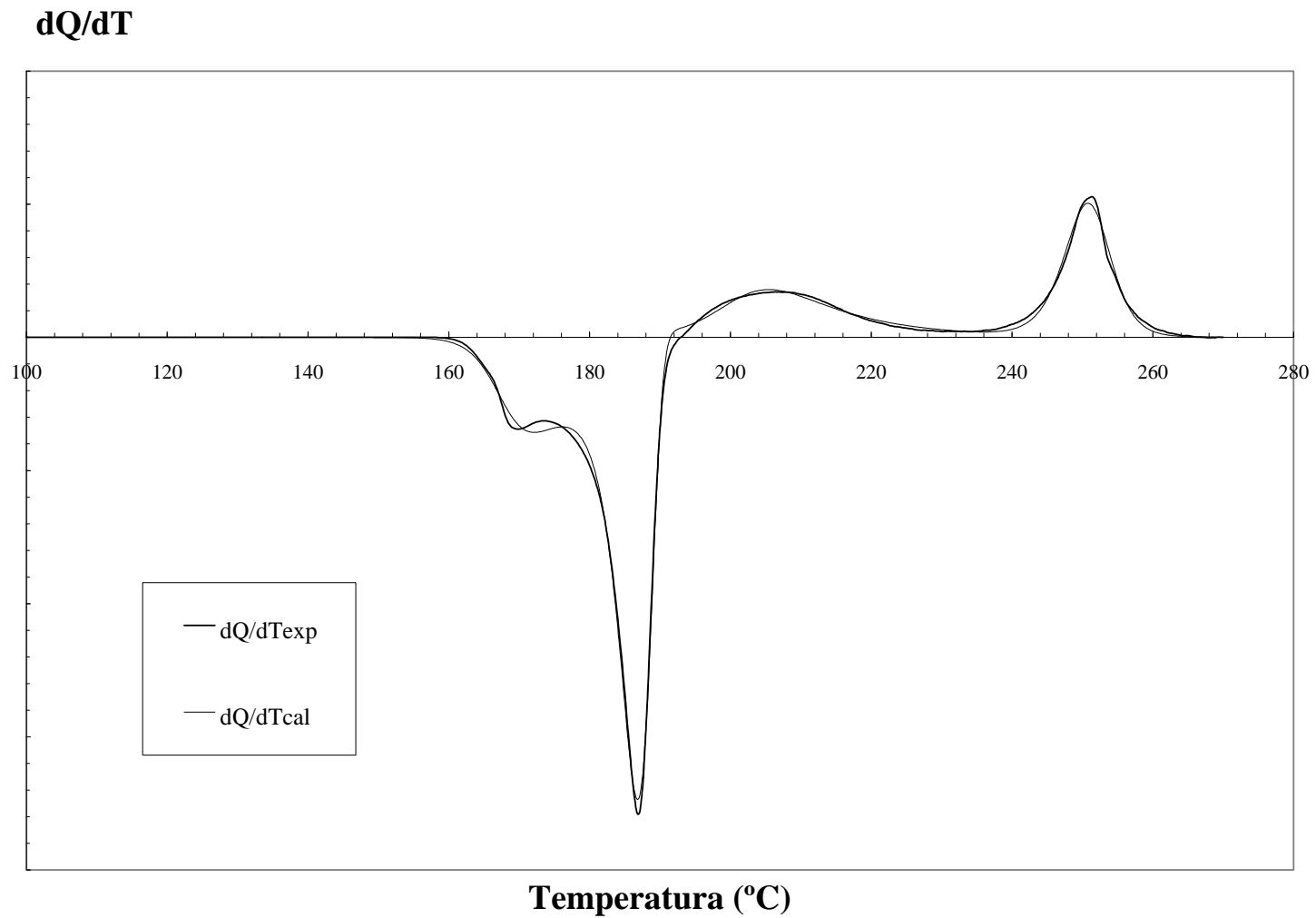


FIGURA 5



MODELO CINÉTICO PARA CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC). APLICACIÓN A DIFERENTES POLÍMEROS Y MEZCLAS.

J.A. Reyes-Labarta*, A. Marcilla y F.J. Sempere

FIGURA 6

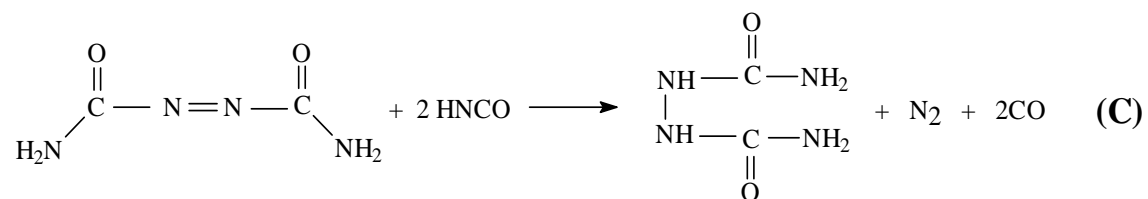
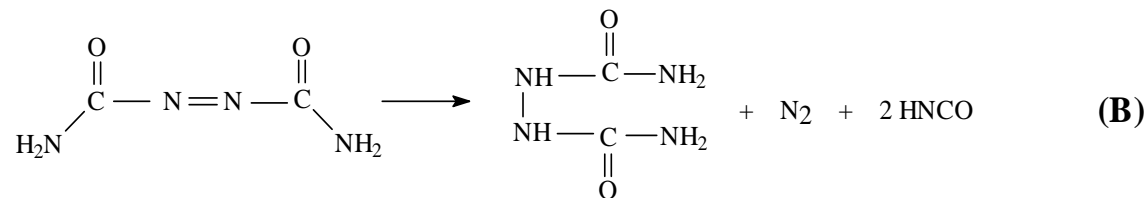
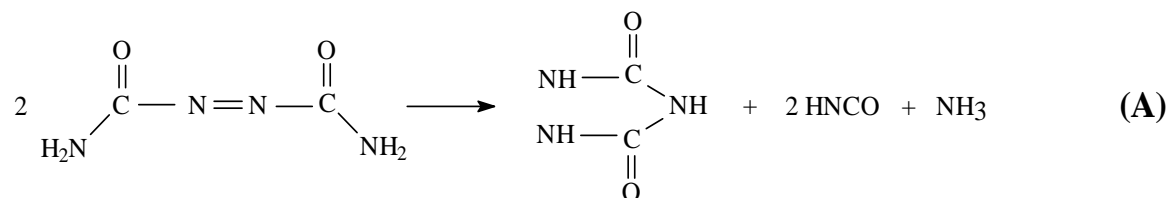


FIGURA 7

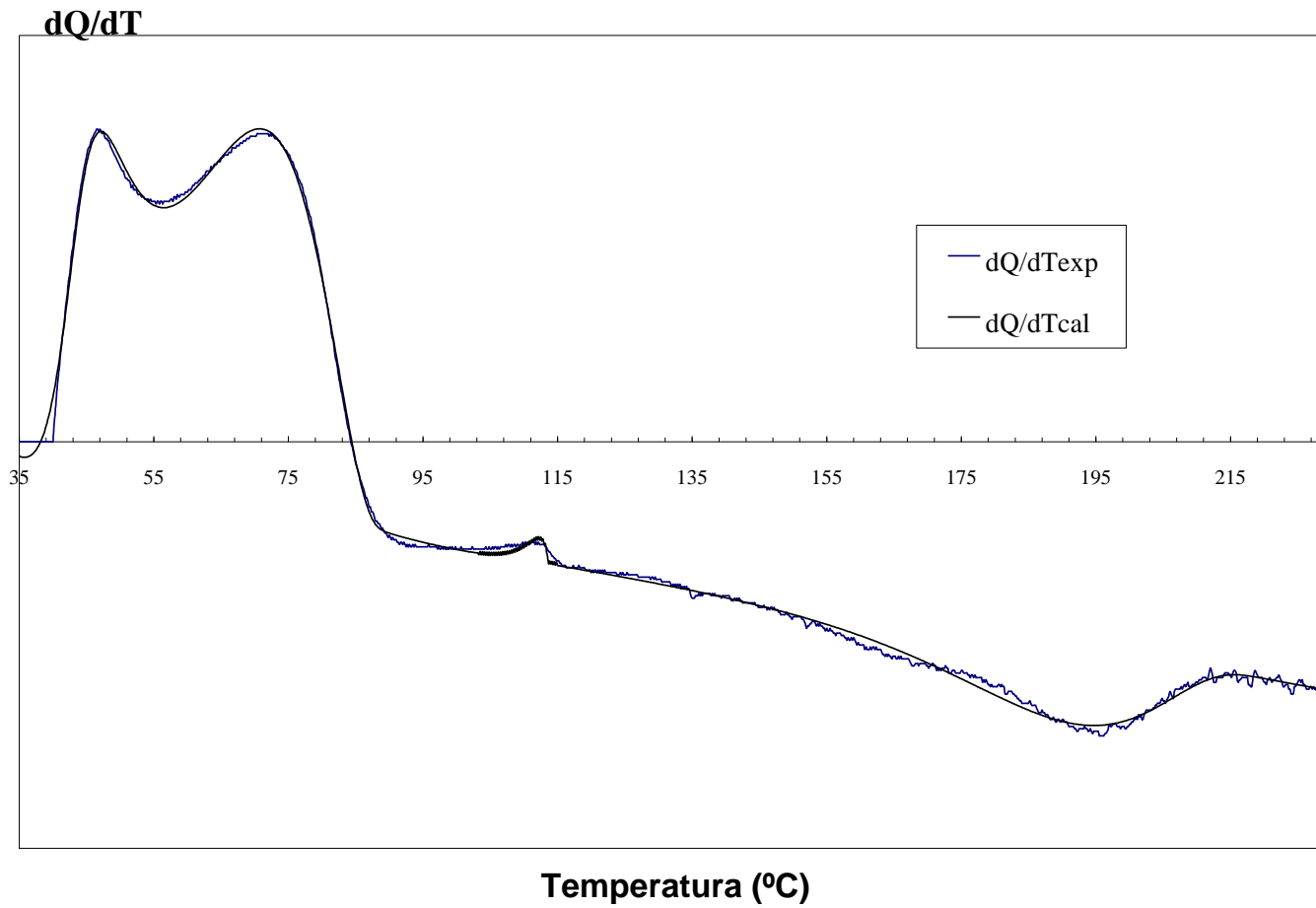
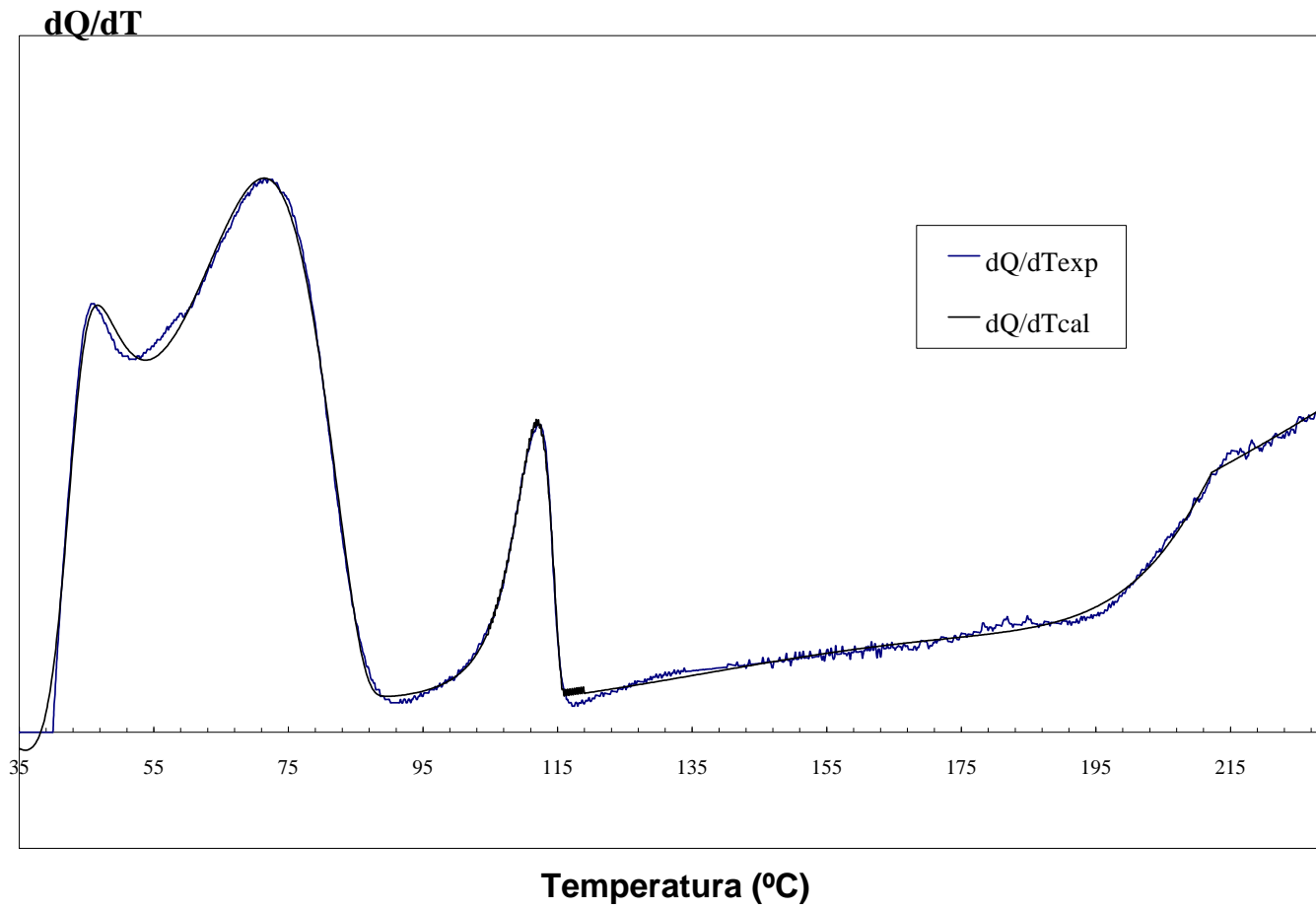


FIGURA 8



MODELO CINÉTICO PARA CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).
 APLICACIÓN A DIFERENTES POLÍMEROS Y MEZCLAS.

J.A. Reyes-Labarta*, A. Marcilla y F.J. Sempere

Tabla 1. Principales características de los materiales utilizados

Material	Nombre comercial	Proveedor	Principales características	
A	LDPE 003	Repsol Química®	Densidad: 0.92 g cm ⁻³	MFI: 2 g (10 min) ⁻¹
B	Alcudia® (EVA 628)	Repsol Química®	contenido de VA: 28 %	MFI: 6 g (10 min) ⁻¹
C	Peroximon F-40	Elf Atochem	40% de peróxido	
D	Azodicarbonamida	Unicell-D	Rendimiento en gases: 200 cm ³ ·g ⁻¹	

1

MODELO CINÉTICO PARA CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).
 APLICACIÓN A DIFERENTES POLÍMEROS Y MEZCLAS.

J.A. Reyes-Labarta*, A. Marcilla y F.J. Sempere

Tabla 2. *Parámetros cinéticos correspondientes al PE, obtenidos mediante el ajuste de la curva de DSC experimental.*

Parámetros Cinéticos		Valores
PE	ΔH (J·g ⁻¹)	27.76
	k_{373} (min ⁻¹)	$6.9 \cdot 10^{-4}$
	E_a/R (K)	60314
	n	0.88
C _{PS}	a _S	1.22
	b _S	$-5.41 \cdot 10^{-2}$
	c _S	$5.70 \cdot 10^{-4}$
C _{PL}	a _L	-0.17
	b _L	$-3.98 \cdot 10^{-3}$
	c _L	$6.11 \cdot 10^{-5}$
C.V. (%)	0.11	

MODELO CINÉTICO PARA CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).
 APLICACIÓN A DIFERENTES POLÍMEROS Y MEZCLAS.

J.A. Reyes-Labarta*, A. Marcilla y F.J. Sempere

Tabla 3. *Parámetros cinéticos correspondientes al EVA, obtenidos mediante el ajuste con el modelo 1 de la curva de DSC experimental.*

Parámetros Cinéticos		Valores
EVA-1	ΔH (J·g ⁻¹)	23.27
	k_{373} (min ⁻¹)	7.70·10 ⁹
	E_a/R (K)	53618
	n	4.50
EVA-2	ΔH (J·g ⁻¹)	36.21
	k_{373} (min ⁻¹)	1.37
	E_a/R (K)	13656
	n	0.83
β (%)	34.34	
γ (%)	99.76	
PE	ΔH (J·g ⁻¹)	15.98
	k_{373} (min ⁻¹)	1.90·10 ⁻³
	E_a/R (K)	43281
	n	0.70
C _{PS}	a _S	4.80
	b _S	-0.27
	c _S	3.90·10 ⁻³
C _{PL}	a _L	8.06·10 ⁻⁵
	b _L	-1.20·10 ⁻³
	c _L	1.13·10 ⁻⁵
C.V. (%)	0.18	

MODELO CINÉTICO PARA CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).
 APLICACIÓN A DIFERENTES POLÍMEROS Y MEZCLAS.

J.A. Reyes-Labarta*, A. Marcilla y F.J. Sempere

Tabla 4. *Parámetros cinéticos correspondientes al EVA, obtenidos mediante el ajuste con el modelo 2 de la curva de DSC experimental.*

Parámetros Cinéticos		Valores
EVA – Transición	ΔH (J·g ⁻¹)	23.19
	k_{373} (min ⁻¹)	$1.74 \cdot 10^8$
	E_a/R (K)	45404
	n	4.40
EVA – Fundido	ΔH (J·g ⁻¹)	36.27
	k_{373} (min ⁻¹)	0.72
	E_a/R (K)	9611
	n	0.77
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
γ (%)	98.45	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
PE	ΔH (J·g ⁻¹)	16.14
	k_{373} (min ⁻¹)	$2.15 \cdot 10^{-3}$
	E_a/R (K)	55336
	n	0.70
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
C _{PS}	a _S	2.14
	b _S	-0.11
	c _S	$1.23 \cdot 10^{-3}$
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
C _{PL}	a _L	$7.49 \cdot 10^{-5}$
	b _L	$-1.15 \cdot 10^{-3}$
	c _L	$1.15 \cdot 10^{-5}$
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
C.V. (%)	0.16	

MODELO CINÉTICO PARA CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).
APLICACIÓN A DIFERENTES POLÍMEROS Y MEZCLAS.

J.A. Reyes-Labarta*, A. Marcilla y F.J. Sempere

Tabla 5. *Parámetros cinéticos correspondientes al agente entrecruzante, obtenidos mediante el ajuste de la curva de DSC experimental.*

Parámetros Cinéticos	Valores
ΔH (J·g ⁻¹)	-435.27
k_{373} (min ⁻¹)	$2.27 \cdot 10^{-5}$
E_a/R (K)	16602
n	1.08
C.V. (%)	0.14

MODELO CINÉTICO PARA CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).
 APLICACIÓN A DIFERENTES POLÍMEROS Y MEZCLAS.

J.A. Reyes-Labarta*, A. Marcilla y F.J. Sempere

Tabla 6. *Parámetros cinéticos correspondientes al agente espumante, obtenidos mediante el ajuste de la curva de DSC experimental.*

Parámetros Cinéticos		Valores
1ª Reacción	ΔH (J·g ⁻¹)	179.51
	k_{373} (min ⁻¹)	1.93·10 ¹⁴
	E_a/R (K)	83194
	n	6
2ª Reacción	ΔH (J·g ⁻¹)	961.82
	k_{373} (min ⁻¹)	5.45·10 ¹³
	E_a/R (K)	97237
	n	1.07
3ª Reacción	ΔH (J·g ⁻¹)	357.06
	k_{373} (min ⁻¹)	1.04·10 ⁷
	E_a/R (K)	57783
	n	3.77
4ª Reacción	ΔH (J·g ⁻¹)	748.00
	k_{373} (min ⁻¹)	3.39·10 ³
	E_a/R (K)	113352
	n	1.76
C.V. (%)	0.33	

MODELO CINÉTICO PARA CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).
 APLICACIÓN A DIFERENTES POLÍMEROS Y MEZCLAS.

J.A. Reyes-Labarta*, A. Marcilla y F.J. Sempere

Tabla 7. *Parámetros cinéticos correspondientes a la mezcla binaria EVA-agente reticulante*

(100:1.5), obtenidos mediante el ajuste de la curva de DSC experimental.

Parámetros Cinéticos		Valores
EVA – Transición	ΔH (J·g ⁻¹)	36.43
	k_{373} (min ⁻¹)	$5.22 \cdot 10^6$
	E_a/R (K)	35721
	n	5
EVA – Fundido	ΔH (J·g ⁻¹)	23.34
	k_{373} (min ⁻¹)	0.62
	E_a/R (K)	8834
	n	0.78

γ (%)	98.46	

PE	ΔH (J·g ⁻¹)	34.53
	k_{373} (min ⁻¹)	$3.63 \cdot 10^{-2}$
	E_a/R (K)	25667
	n	0.80

Agente reticulante	ΔH (J·g ⁻¹)	20535
	k_{373} (min ⁻¹)	$7.52 \cdot 10^{-6}$
	E_a/R (K)	16886
	n	0.80

C_{PS}	a_S	-2.346
	b_S	$-8.53 \cdot 10^{-2}$
	c_S	$2.31 \cdot 10^{-4}$

C_{PL}	a_L	0.90
	b_L	$-3.66 \cdot 10^{-3}$
	c_L	$-1.77 \cdot 10^{-10}$

C.V. (%)	0.21	

MODELO CINÉTICO PARA CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).
 APLICACIÓN A DIFERENTES POLÍMEROS Y MEZCLAS.

J.A. Reyes-Labarta*, A. Marcilla y F.J. Sempere

Tabla 8. Parámetros cinéticos correspondientes a la mezcla ternaria EVA-PE-agente reticulante (100:15:1.5), obtenidos mediante el ajuste de la curva de DSC experimental.

Parámetros Cinéticos		Valores
EVA – Transición	ΔH (J·g ⁻¹)	27.31
	k_{373} (min ⁻¹)	$4.82 \cdot 10^{10}$
	E_a/R (K)	55402
	n	5.81
EVA – Fundido	ΔH (J·g ⁻¹)	57.69
	k_{373} (min ⁻¹)	0.56
	E_a/R (K)	8652
	n	0.71
γ (%)	98.46	
PE	ΔH (J·g ⁻¹)	45.61
	k_{373} (min ⁻¹)	$4.69 \cdot 10^{-3}$
	E_a/R (K)	50274.63
	n	0.77
Agente reticulante	ΔH (J·g ⁻¹)	48175
	k_{373} (min ⁻¹)	$7.52 \cdot 10^{-6}$
	E_a/R (K)	17080
	n	0.75
C _{PS}	a _S	1.46
	b _S	-0.06
	c _S	$5.27 \cdot 10^{-4}$
C _{PL}	a _L	0.51
	b _L	-0.01
	c _L	$5.32 \cdot 10^{-5}$
C.V. (%)	0.11	