




ANÁLISIS TÉRMICO

Definición:

Constituye un grupo de técnicas en las que una propiedad de la muestra es monitoreada en función del tiempo o de la temperatura, mientras la temperatura de la muestra cambia en forma programada, en una atmósfera determinada.




Campo del Análisis Térmico

- • Crioscopia
- • Ebulloscopia
- • Calorimetría
- • Termogravimetría (TGA)
- • Termogravimetría derivada (DTG)
- • Análisis Térmico Diferencial (DTA)
- • Análisis Termoeléctrico (Cambio de Resistencia Eléctrica)
- • Análisis Termomecánico (TMA)
- • Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)


¿Que podemos determinar por Análisis Térmico?

- Estabilidad Térmica de una Sustancia
 - Agua libre (humedad)
 - Agua ligada (de cristalización)
 - Retención de solventes
- Pureza de una Sustancia
- Punto de Ebullición
- Punto de Fusión
- Calores de transición
- Calores específicos

- Caracterización de Catalizadores
 - Caracterización de minerales
 - Caracterización de fibras
 - Control de productos cerámicos
 - Transiciones vítreas
 - Control de la calidad de polímeros
 - Cristalización
 - Cambios de color
- Polimorfismo (Ej. Fármacos)



Factores que afectan los resultados en Análisis Térmico

- Muestra
 - Cápsula o contenedor de la Muestra
 - Velocidad de Calentamiento o enfriamiento
 - Atmósfera
 - Masa de la Muestra y su forma física
- 

Tipos de procedimientos usados

- **Técnica Simple: Cuando se usa una**
 - sola técnica (TGA, DTA, DSC, etc.).
- **Técnicas Simultáneas: Cuando dos**
 - técnicas se aplican a la misma
 - muestras y al mismo tiempo.
 - – TGA-DTA
 - – DSC-TGA
- **Técnicas Complementarias: Cuando**
 - dos técnicas se aplican a distintas
 - muestras (misma sustancia) o a
 - diferentes tiempos.
 - – DTA+TGA
 - – TGA+DRX
 - – TGA +GC (Análisis de gases liberados)
 - - TGA + FTIR



Análisis Termogravimétrico (TGA) y Termogravimetría Derivada (DTG)

Análisis Termogravimétrico (TGA)

- **Definición:**

Es una técnica en la que la masa de la muestra es monitoreada en función del tiempo o de la temperatura, cuando la temperatura de la muestra sigue cierto programa, en una atmósfera específica.

Termogravimetría Derivada (DTG)

- **Definición:**

Es cuando se grafica la velocidad de cambio de la masa (dm/dt), en función de la temperatura

Equipos TGA (TERMOBALANZA)



TGA Perkin-Elmer Modelo (TGA 7)

La termobalanza TGA 7 está equipada con una ultramicrobalanza capaz de detectar cambios de peso de hasta 0.1 mg, con una capacidad máxima de 130 mg. Se pueden alcanzar temperaturas de hasta 1000°C, con velocidades de calentamiento entre 0.1-200°C/min. Asimismo, podemos controlar la atmósfera a la que se lleva a cabo el análisis.

Análisis Térmico Diferencial y Análisis Termogravimétrico simultáneos DTG-60



El nuevo DTG-60/60H es el instrumento que permite mediciones simultáneas de análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétricas (TG), ahorrando tiempo de análisis y de preparación de muestras. Como en DSC, el controlador TA-60WS proporciona funciones avanzadas de adquisición y análisis de datos e informe de resultados.

Especificaciones

	DTG-60	DTG-60H
Rango de temperaturas	Ambiente a 1100°C	Ambiente a 1500°C
Rango de TGA	± 500mg	
Lectura mínima	1µg	
Carga máxima	1g incluyendo tara	
Rango de DTA	± 1000µV	
Dimensiones	367 ^{ANCHO} x 650 ^{PROF.} x 453 ^{ALT.} mm	
Peso	aprox. 35 Kg	

6.2.1 La balanza

- ✓ La balanza de *modo nulo* es la más utilizada en TG.
- ✓ En ella se asegura que la muestra permanezca siempre en la misma zona del horno independientemente de los cambios de masa.
- ✓ La desviación del brazo de la balanza del punto nulo se utiliza un dispositivo electro-óptico con un obturador unido al extremo del brazo.
- ✓ El movimiento del brazo altera la intensidad de luz que llega a la fotocelda, y esta señal amplificada se utiliza para restaurar la posición del brazo, en su punto nulo, al mismo tiempo que sirve como medida del cambio de masa.
- ✓ La sensibilidad de pesada de la balanza está relacionada con su tara máxima. Así, para valores máximos de carga de 1 g se obtienen sensibilidades de 1 μg .
- ✓ La señal eléctrica de salida se transforma en una curva derivada termogravimétrica.

6.2.2 Calentamiento de la muestra

- ✓ Disposiciones de la muestra con relación al horno:

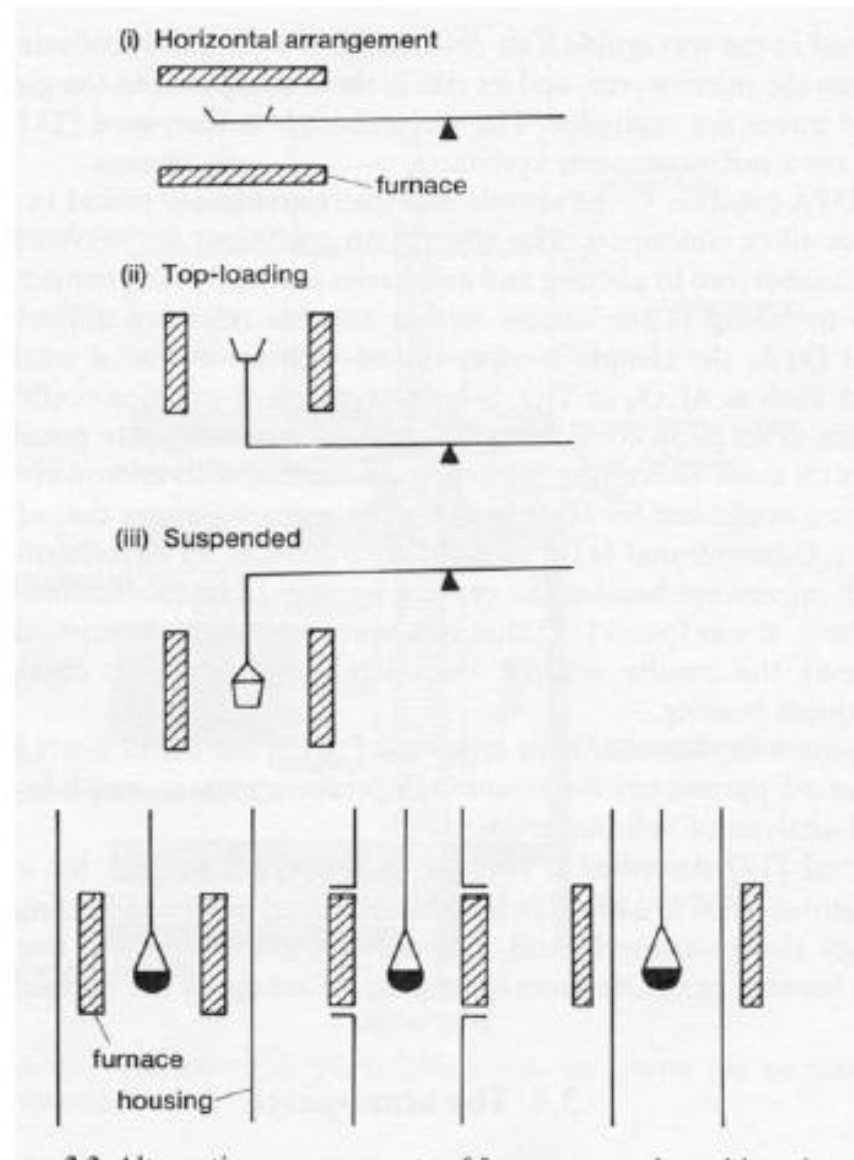


Figura 6.2. Disposiciones alternativas de horno, muestra y cerramiento

✓ El horno debe cumplir:

- Ser capaz de alcanzar una temperatura superior en 100 o 200 °C a la deseada de trabajo.
- Disponer de una amplia zona de calentamiento homogéneo
- Alcanzar la temperatura deseada de inicio tan rápido como sea
- No afectar al mecanismo de la balanza por radiación o convección.

6.2.3 Preparación de la muestra, atmósfera de medida y control de temperatura.

- ✓ Muestras de igual composición exhiben diferentes comportamientos térmicos → dependencia de la preparación de las muestras.
- ✓ Existe diferencia al calentar un sólido en forma de cristales individuales, o como polvo o en masa.
- ✓ No es conveniente trabajar con grandes cantidades de masa → la temperatura en la misma no resulta homogénea.
- ✓ Trabajar con cantidades pequeñas de masa protege al aparato explosiones o deflagraciones fortuitas.
- ✓ La muestra, siempre que sea posible, se prepara de forma dispersa y uniforme en el contenedor, con lo que facilita el desprendimiento de gases de la misma.

- ✓ Las termobalanzas permiten realizar medidas a diferentes presiones atmosféricas, desde el vacío ($< 10^{-4}$ Pa) a alta presión (> 3000 kPa).
- ✓ Se puede trabajar en atmósferas de gases inertes, oxidantes, reductores o corrosivos.
- ✓ A presión atmosférica se puede trabajar con un flujo dinámico, con las ventajas:
 - Reducir la condensación de los productos de reacción en las partes más frías del mecanismo de pesada.
 - Limpiar los productos corrosivos.
 - Minimizar reacciones secundarias.
 - Actuar como refrigerante para el mecanismo de la balanza

Esquema de un Termobalanza

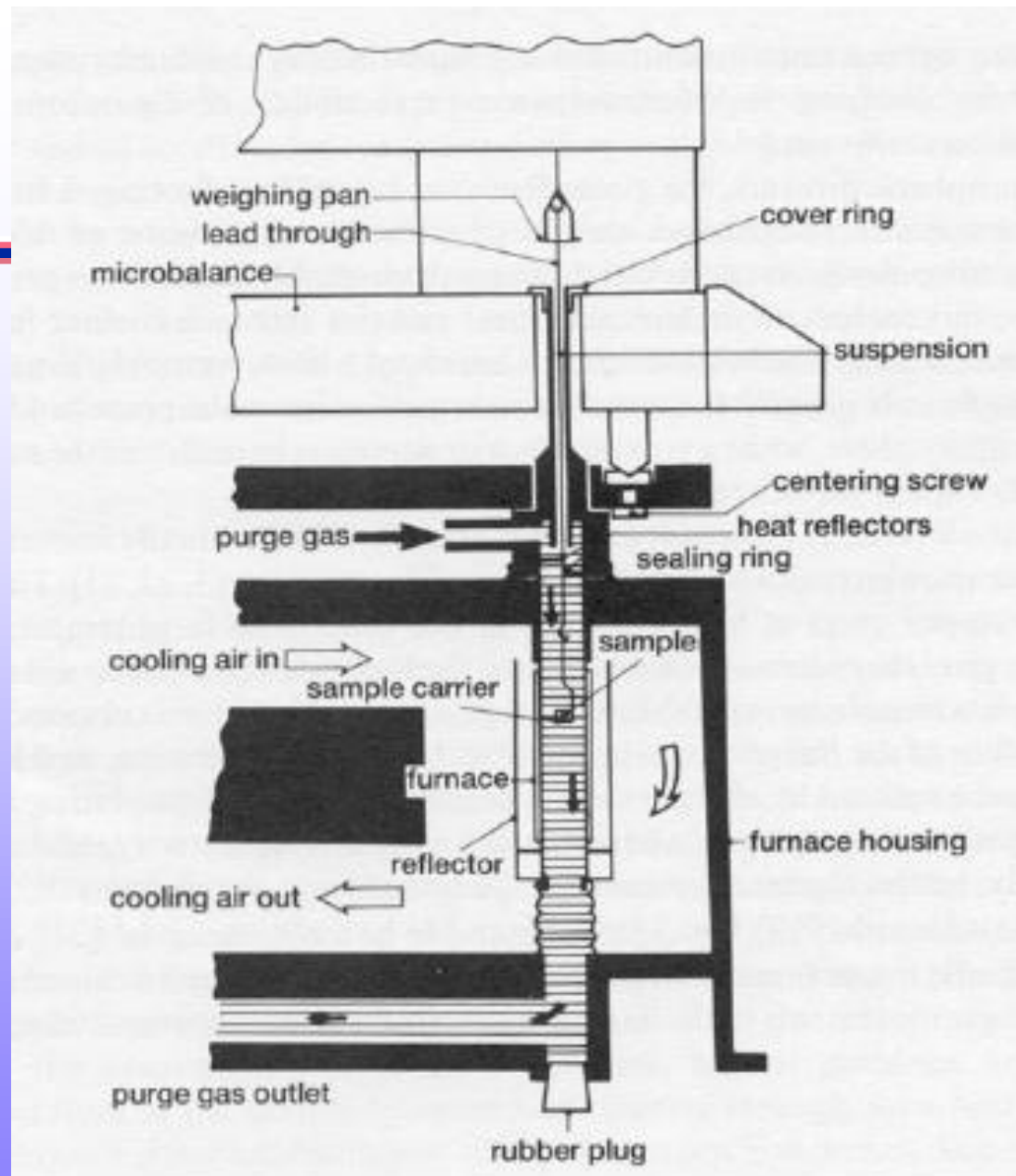


Figura 6.3. Termobalanza Mettler TA3000

Control de la Temperatura

- ✓ La temperatura de la muestra, T_M , normalmente ocurre con retraso respecto a la temperatura del horno, T_H , y por tanto T_M no puede ser medida rápidamente sin que se interfiera el proceso de pesada.
- ✓ La medida de la temperatura se suele hacer por un termopar (de platino), y a veces se utilizan dos, para controlar de manera independiente T_H y T_M .
- ✓ El control de la temperatura se regula mediante programadores especiales que permiten un amplio rango de velocidades de calentamiento, desde fracciones de grado a 1000 °C por minuto.

Diferentes tipos de Comportamiento Térmicos

6.2.4 Interpretación de las curvas

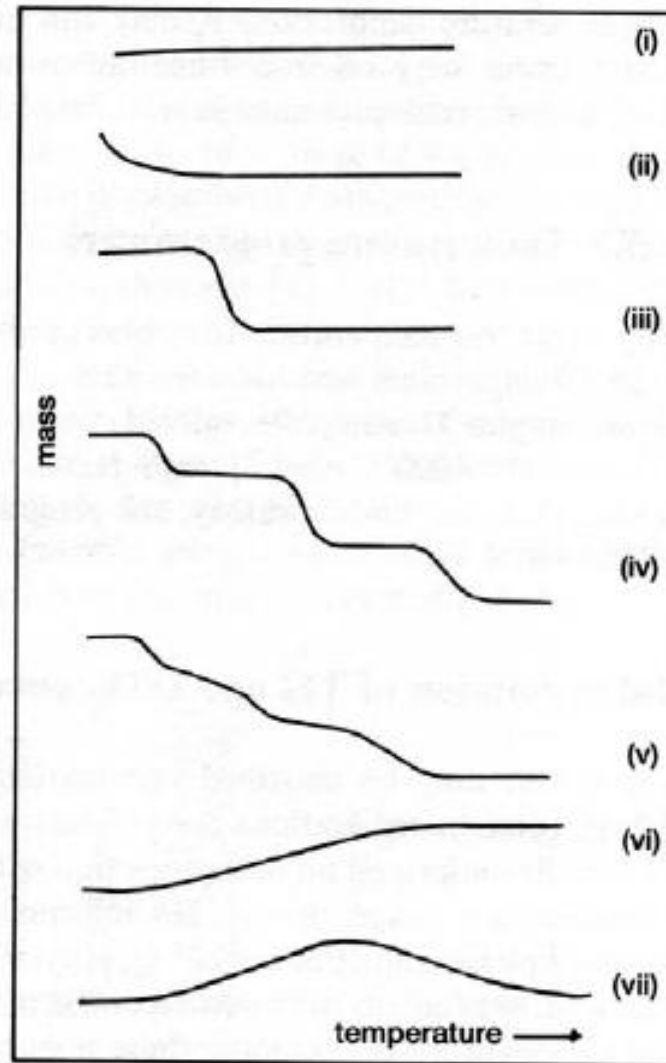


Figura 6.4. Principales tipos de curvas termogravimétricas.

Tipo (i). La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el rango de temperatura mostrado. Pudiera ocurrir reacciones tipo: transición de fase, fundido, polimerización.

Tipo (ii). Una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado.

Tipo (iii). Esta curva representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.

Tipo (iv). Se indica una descomposición multietapa con intermedios relativamente estables. Se puede definir los límites de estabilidad del reactante e intermedios, y de forma más compleja la estequiometría la reacción.

Tipo (v). También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.

Tipo (vi). Se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.

Tipo (vii). El producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas más elevadas: $2 \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{O}_2$

- ✓ Para la resolución de las curvas complejas de TG se registran las curvas DTG.

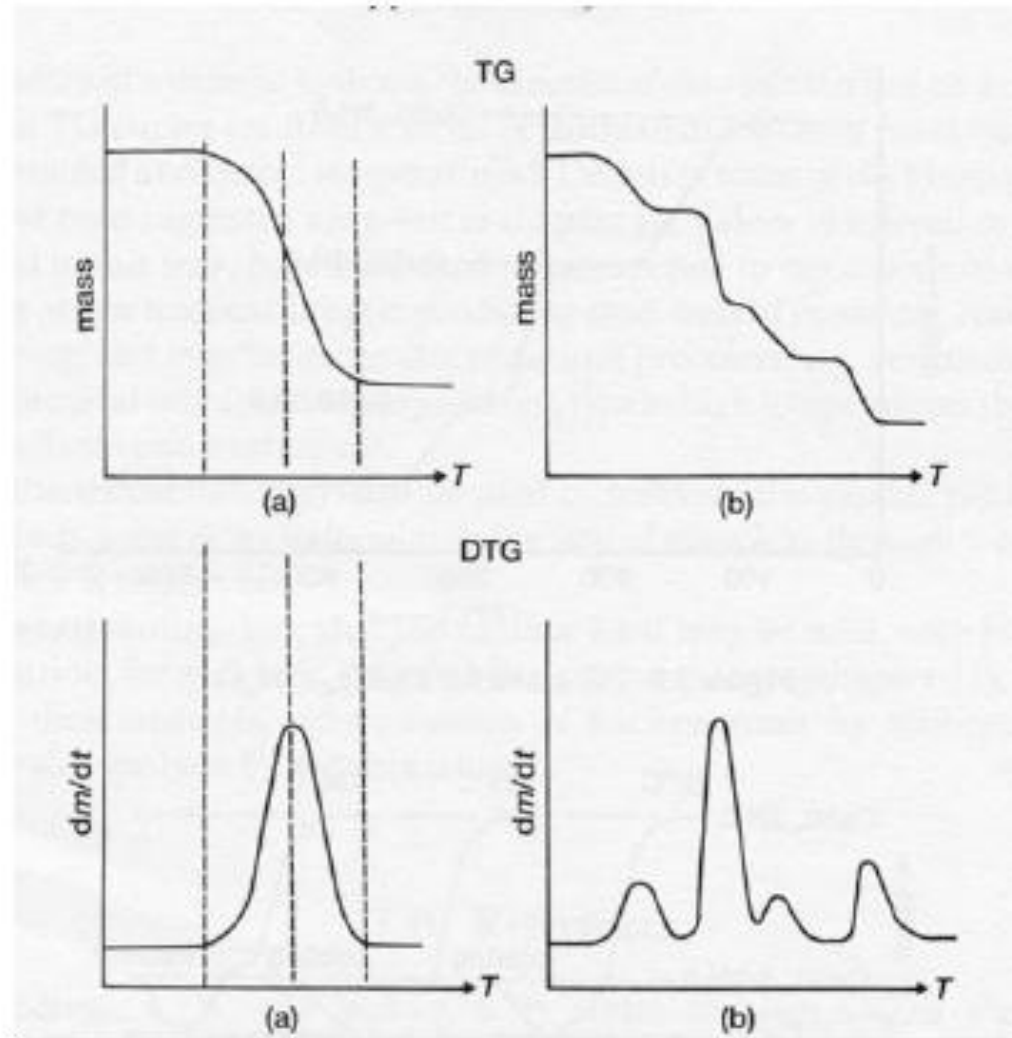


Figura 6.5. Comparación de curvas TG y DTG.

6.2.5 Aplicaciones y ejemplos.

- ✓ Información que puede proporcionar el uso de la técnica TG:
 - a) Conocer el rango de estabilidad térmica de los materiales: problemas de los peligros de almacenamiento de explosivos, periodo de vigencia de los fármacos, condiciones de secado de tabaco y cultivos.
 - b) Conocer, mediante el uso de una atmósfera de aire u oxígeno, las condiciones en que se oxidan los metales o se degradan los polímeros.
 - c) Las curvas TG de materiales complejos, minerales y polímeros, no son fáciles de interpretar, pero sin embargo se utilizan como patrones de identificación que constituyen una base de datos.
 - d) Se puede determinar la cinética de una reacción a partir de la curva TG de un compuesto cuando esta describe un proceso bien definido, e.g. la estequiometría de deshidratación de un hidrato. De este modo se calcula la energía de activación, y a partir de ella extrapolar las condiciones de reacción de un compuesto a baja o alta temperatura (estimar la vida media de un compuesto, resistencia a la humedad, comportamiento de los explosivos, etc.)

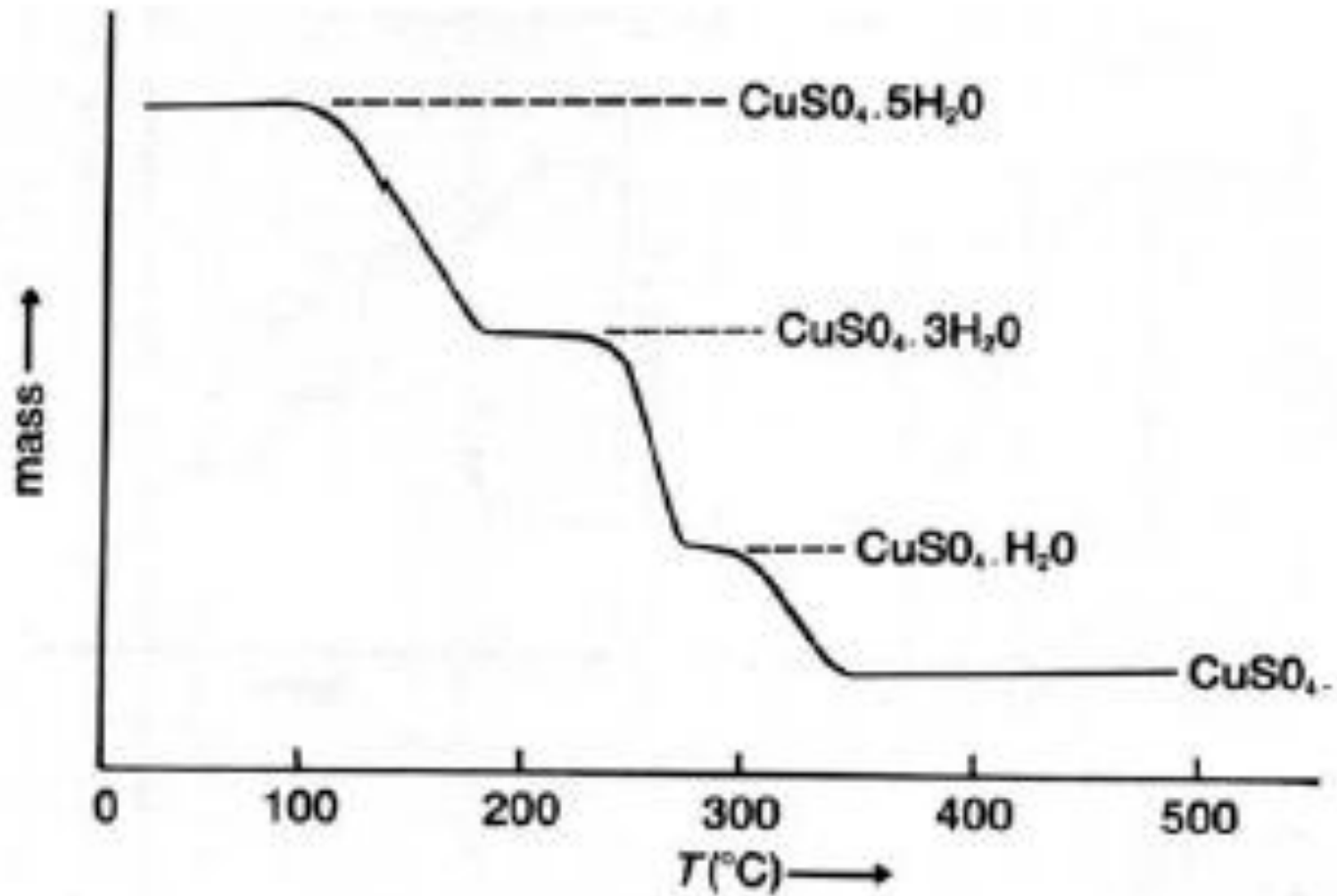


Figura 6.6. Curva TG del compuesto $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

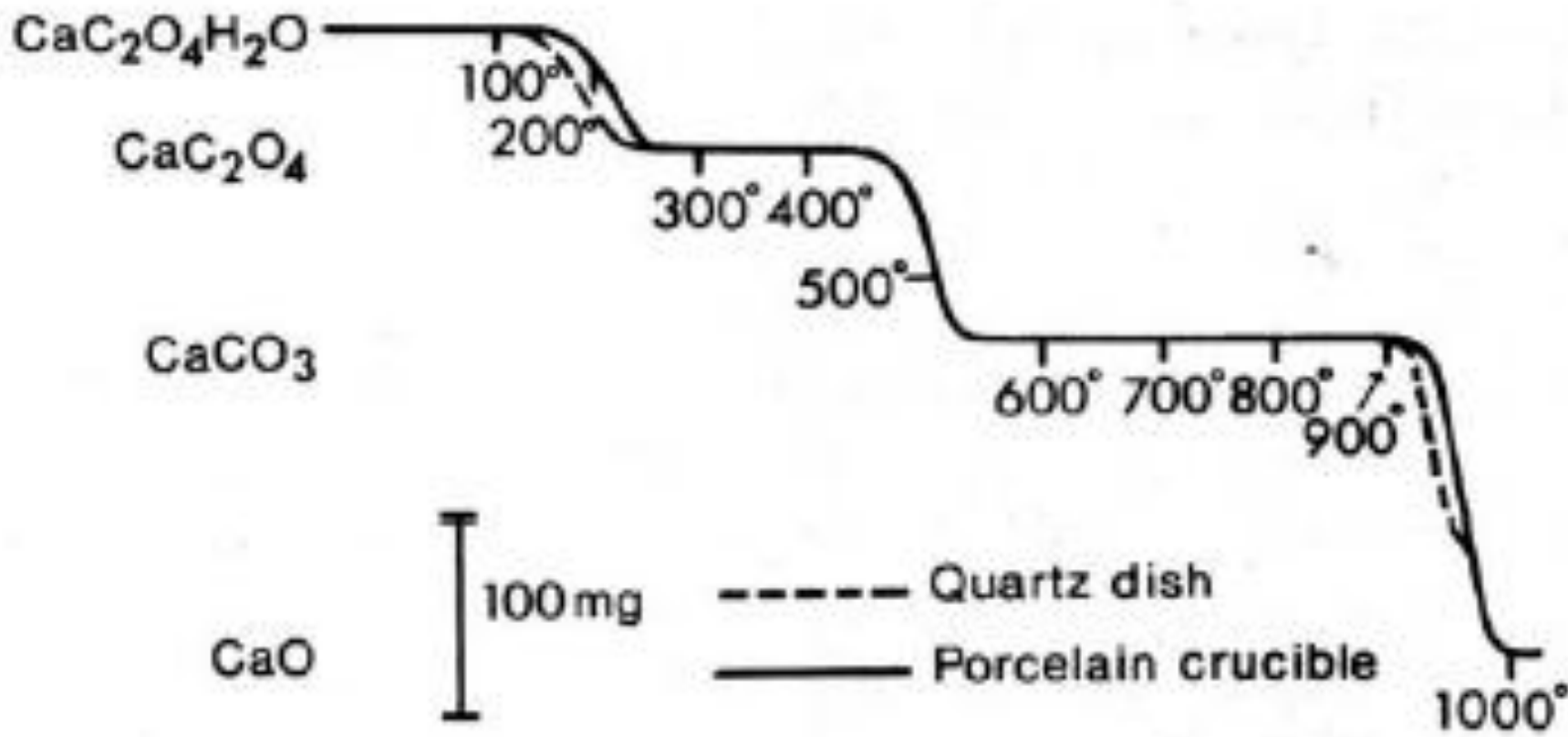


Figura 6.8. Curva TG del compuesto $\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Análisis Térmico Diferencial (DTA)

- **Definición:**

Es la técnica en la que la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia es monitoreada en función del tiempo o de la temperatura, mientras la temperatura de la muestra cambia según un programa establecido, en una atmósfera específica.

6.3 Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

5.3.1 DTA clásico

- ✓ La técnica de ATD mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia, ambos sometidos al mismo proceso de calentamiento.

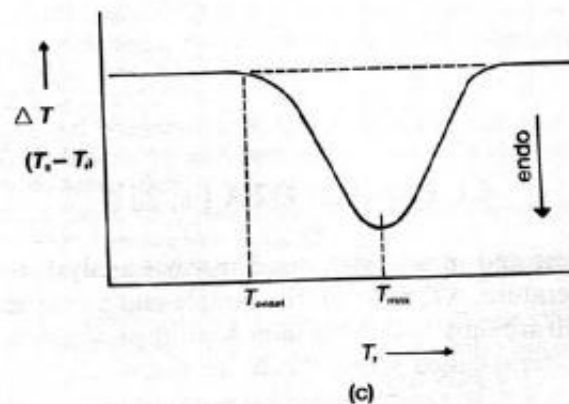
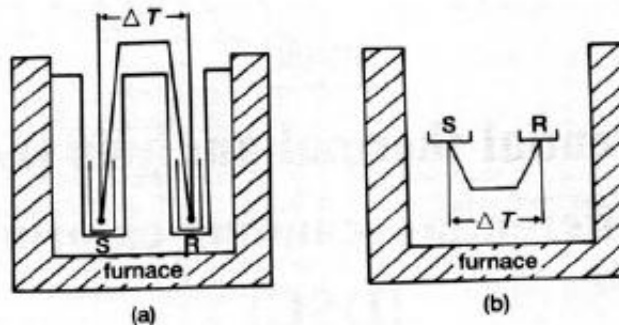
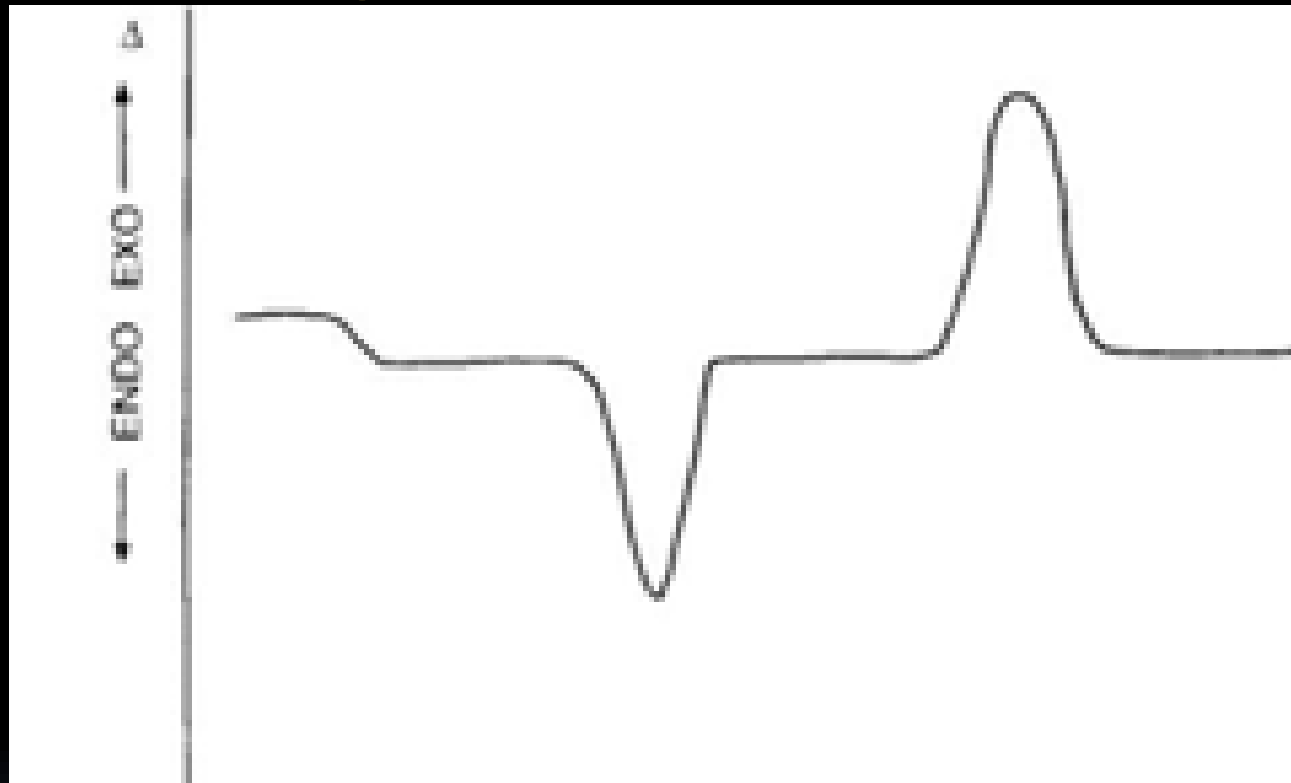


Figura 6.9. Análisis Térmico Diferencial (DTA). (a) Aparato clásico (S = muestra, R = referencia); (b) flujo de calor; (c) curva típica de DTA.

- ✓ En el caso de que ocurra un proceso *endotérmico* (ΔH positivo, eg. fusión de un metal), la temperatura de la muestra, T_s , sufrirá un retraso respecto a la de la referencia, T_r , mientras continua el programa de calentamiento.
- ✓ Si ocurre un proceso *exotérmico* en la muestra (ΔH negativo, e.g. oxidación), la respuesta será en sentido contrario.

- ✓ El material de referencia debe de cumplir las características:
 - No exhibir fenómeno térmico en el rango de temperatura seleccionado.
 - No reaccionar con el portamuestras o termopar.
 - Presentar una conductividad térmica y capacidad calorífica similar a los de la muestra.
- ✓ Materiales de referencia de tipo inorgánico: Al_2O_3 y SiC.
- ✓ Materiales de referencia de tipo orgánico: ftalato de octilo y aceite de silicona.
- ✓ Las referencias se suelen usar en forma de polvo. El horno puede ser purgado con una gas inerte y controlar la atmósfera de trabajo.

Termograma típica de DTA



Termograma típica de DTA, usando la convención en que los picos endotérmicos son hacia abajo. Δ indica la señal diferencia de temperaturas ($\Delta = \Delta T = T_r - T_m$)

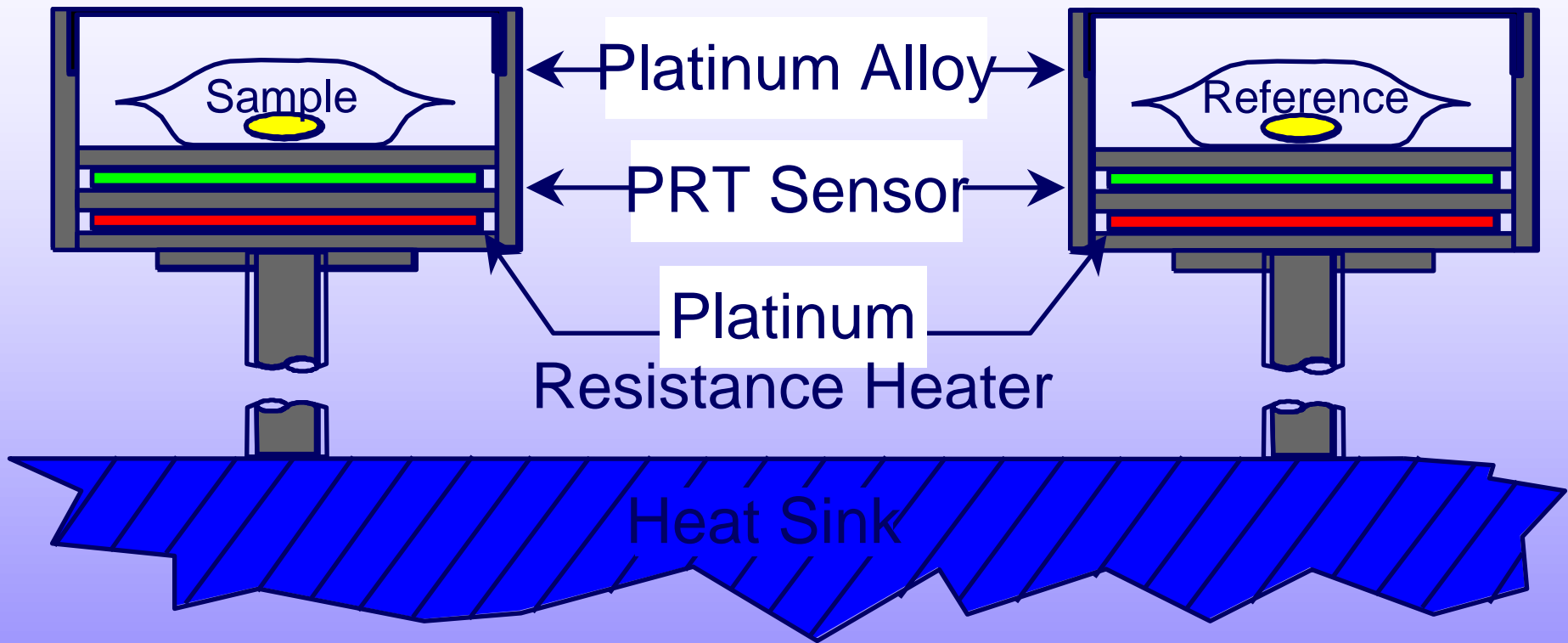
Calorimetria Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) puede ser de flujo de calor o de potencia compensada (Compensación).

En el primer caso, se mide la variación en el flujo de calor entre la muestra y la referencia cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada.

En el segundo caso se mide la potencia que hay que aportar o retirar del sistema para que muestra y referencia se mantengan a la misma temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada.

Power Compensated DSC System Design



Características del DSC

La DSC es una técnica cuantitativa que permite obtener información de la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y del calor involucrado en el proceso (C_p , ΔH_f , ΔH_c).

Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)

Calorímetro Diferencial de Barrido tipo Compensación



Rango de Temperatura: $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ con velocidades de calentamiento entre $0.1\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Velocidad de enfriamiento hasta $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tipo: Compensación

Permite determinar ΔH , C_p

Benefits of Power Compensated DSC for Difficult Characterization Measurements

High sensitivity for the detection of the weak transitions

Fast heating (High Speed DSC) for increased sensitivity

StepScan DSC for the separation of T_g from longer term, kinetic transitions (crystallization or enthalpic relaxation)

Outstanding resolution for better separation of overlapping events



Resolución Versus Sensibilidad en (DSC)

Resolución: se refiere a la habilidad del DSC a separar transiciones térmicas que ocurren a temperaturas muy cercanas

Sensibilidad: se refiere a la habilidad del instrument a detectar transiciones débiles (background noise)

Las condiciones de medidas en DSC pueden ser optimizadas para aumentar la *Resolución* y *Sensibilidad*

Equipos de DSC del tipo compensación ofrecen alta *Resolución* y *Sensibilidad*

Como se puede mejorar la resolución en DSC

Utilizar Muestra pequeña

Usar Baja velocidad de calentamiento

Usar Helio como gas purgante

Usar muestra en forma de una capa o un film delgada

Usar un equipo de DSC de alta desempeño y resolución

Aplicación donde la Resolución es Importante

Polimorfismo de fármacos

Polimorfismo de grasas (mantequilla de cacao, chocolates, etc.)

Procesamiento de los Polímeros

Mezclas (Blendas) poliméricas

Crystales Líquidos

Determinación de Pureza de los Fármacos

Cómo mejorar la Sensibilidad del DSC

- Aumentar el peso de la muestra
- Usar alta velocidad de calentamiento
- Utilizar muestras en forma de una capa o film para mejorar el contacto con el sensor de la temperatura del equipo
- Calibrar el equipo para cada medición
- Mejorar la línea base y su reproducibilidad
- Aplicar la técnica de “StepScan DSC”
- Controlar o alterar la historia térmica de la muestra

Aplicaciones donde la Sensibilidad es Importante

Recubrimientos

- Recubrimiento Optico
- Recubrimiento de conservas
- Recubrimiento de películas (transparencias)
- Recubrimiento magnetico (floppy diskettes, cintas de video)
- Pinturas aplicados sobre un sustrato

- Detección de aditivos de baja concentración en polímeros, alimentos, productos farmacéuticos
- Estudio de proteínas
- Análisis de pequeñas cantidades (microgramos) de Prototipo de un fámaco nuevo

Resolution

Pharma Polymorphs

Identification of polymorphism (unstable melting forms) is very important for pharmaceuticals

Polymorphism is related to:

- Drug dissolution times and bio-delivery
- Shelf lifetimes
- Patentability (polymorphs are patentable)

DSC provides excellent means of characterizing pharmaceuticals for polymorphism

Requires high resolution since polymorphic transitions can severely overlap

Aplicaciones de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC):

- Estudio de transiciones de primer orden: fusión, solidificación, cristalización, etc...
- Estudio de polimorfismos.
- Identificación de polímeros.
- Estudios de polímeros: curado, transiciones vítreas, fusión, grado de cristalinidad.
- Estudio de oxidación.
- Determinación de purezas.
- Determinaciones de C_p .

6.3.2 DSC

- ✓ En esta técnica se mantienen a la misma temperatura la muestra y la referencia, $\Delta T = T_r - T_s$, mediante un controlador de temperatura.

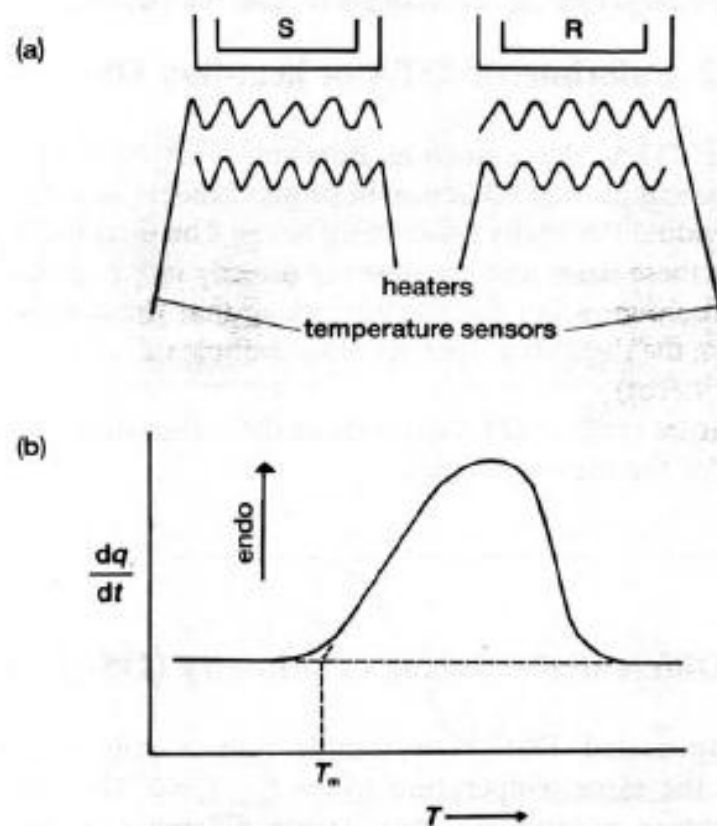


Figura 6.10 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). (a) Aparato (S = muestra, R = Referencia); (b) curva típica DSC.

- ✓ Normalmente el rango de temperatura de trabajo del DSC suele ser más restrictivo que el del DTA.

6.3.3 Preparación de la muestra

- ✓ A temperaturas $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ las muestras se suelen contener en portamuestras de hoja de aluminio.
- ✓ En ellos se puede encerrar y sellar muestras líquidas y volátiles.
- ✓ A partir de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ se utiliza portamuestras de oro o de grafito.
- ✓ El material de referencia para las aplicaciones de DSC es simplemente un portamuestras vacío.

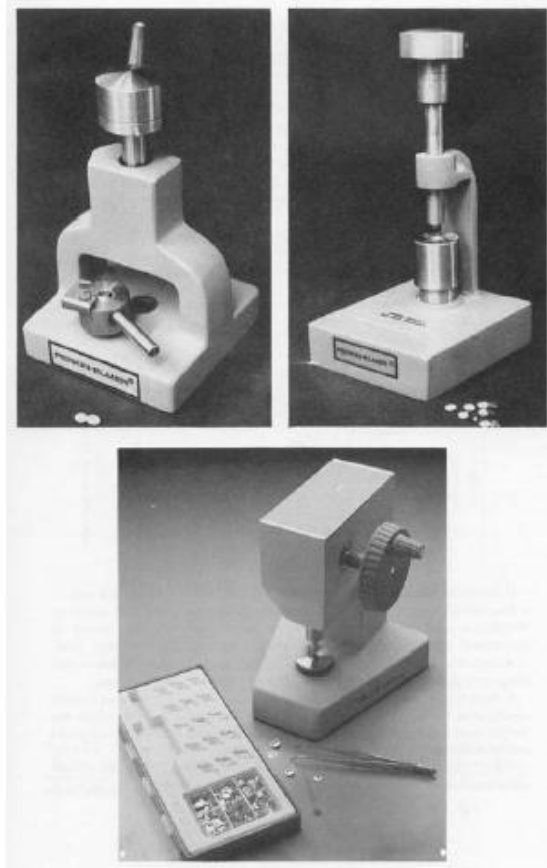


Figura 6.11 Preparación de muestras para DSC.

6.3.4 Aspectos cuantitativos de las curvas ATD y DSC

- ✓ Las señales de interés en las curvas DTA y DSC son aquellas que se desvían de la línea base, y ésta no siempre está bien establecida.

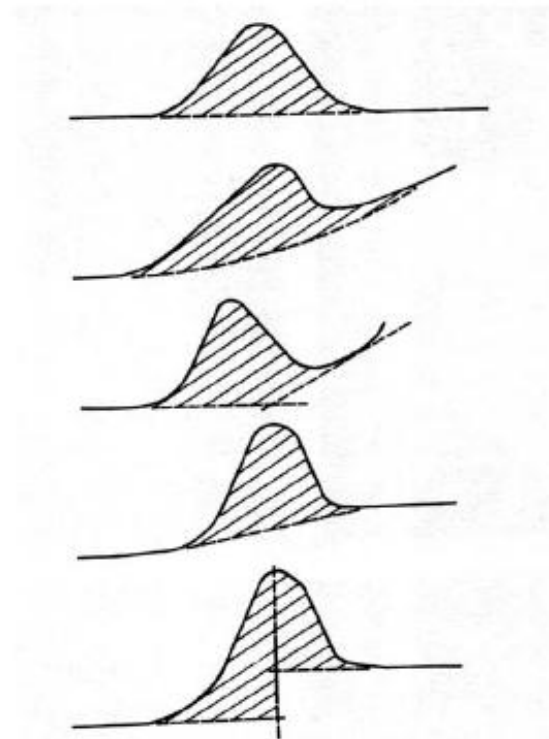


Figura 6.12 Procedimientos simples de extrapolación de la línea base.

- ✓ Para definir y cuantificar un pico sobre una curva DTA ó DSC se ha de hacer respecto a una línea base calibrada.

Tabla 6.3 Materiales estándar recomendados para calibración.

(a) Temperature calibration

<i>Material</i>	<i>Transition temperature (°C)</i>	<i>Material</i>	<i>Transition temperature (°C)</i>
KNO ₃	127.7	K ₂ SO ₄	583
KClO ₄	299.5	K ₂ CrO ₄	665
Ag ₂ SO ₄	412	BaCO ₃	810
SiO ₂ (quartz)	573	SrCO ₃	925

(b) Enthalpy (and temperature) calibration

<i>Material</i>	<i>M.pt(°C)</i>	<i>M.pt(K)</i>	<i>ΔH_{melting}(cal g⁻¹)</i>	<i>ΔH_{melting}(J g⁻¹)</i>
Indium	156.4	429.6	6.80	28.5
Tin	231.9	505.1	14.40 ± 0.01	60.25 ± 0.04
Lead	327.4	600.6	5.45 ± 0.01	22.80 ± 0.04
Zinc	419.5	692.7	25.9 ± 0.1	108.4 ± 0.4
Aluminium	660.4	933.6	94.9 ± 0.3	397 ± 1

6.3.7 Aplicaciones

- ✓ Se puede obtener información relacionada con las temperaturas y cambios de entalpia a los que ocurren los fenómenos térmicos.

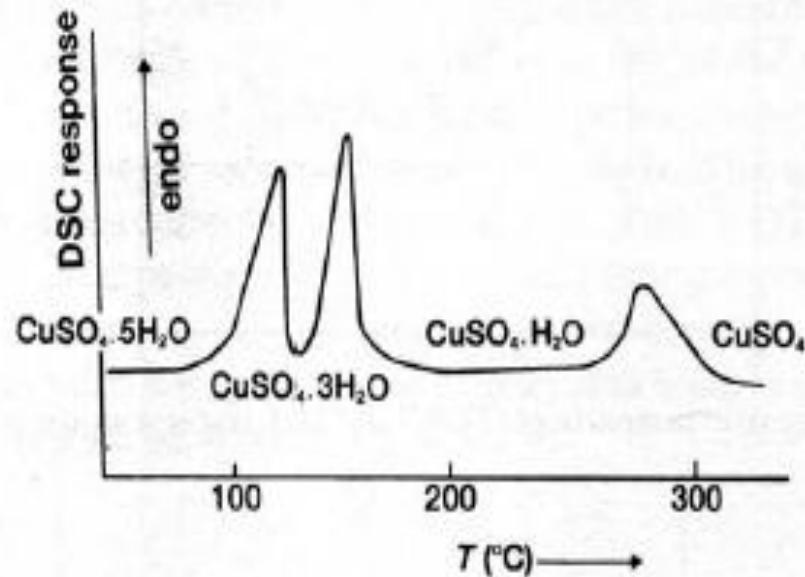


Figura 6.16 Curva DSC del compuesto $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

- ✓ Aplicación al estudio de polímeros.

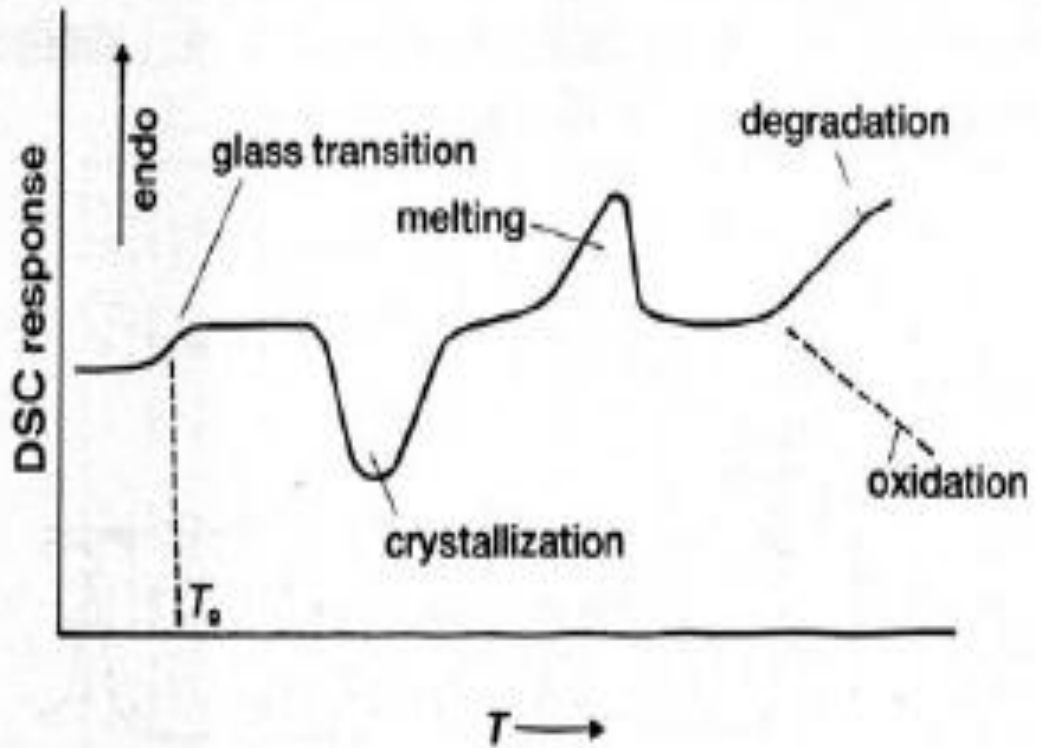


Figura 6.18 Curva DSC de un polímero orgánico típico.

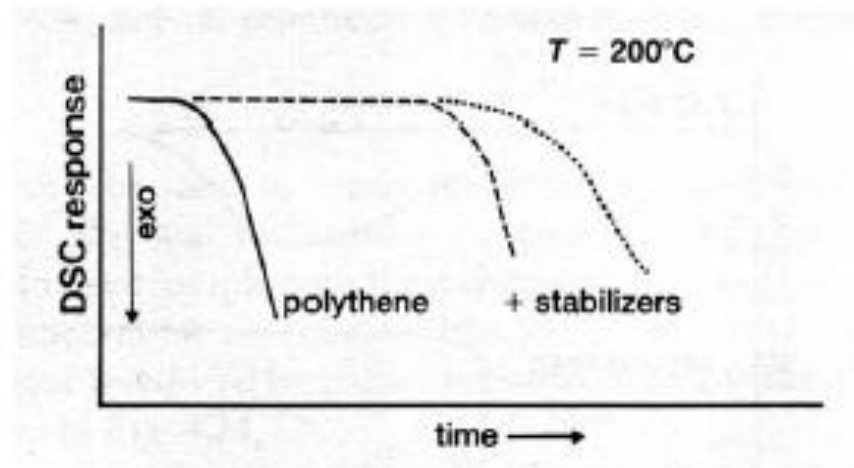


Figura 6.19 Efecto de los estabilizadores en la oxidación de polietileno, empleando DSC en modo isotérmico.

✓ Análisis de la composición de plástico reutilizado.

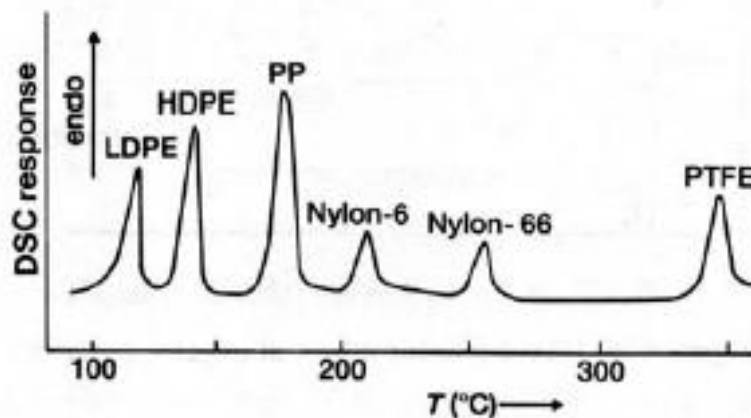


Figura 6.20 DSC de un plástico reutilizado.

RESOLUCIÓN

DSC de Compensación

Detección de Diferentes Polimorfos de Fármacos

- La detección de Polimorfo de un Fármaco es importante
- Los diferentes Polimorfos de un Fármaco es patentable
- Asuntos de seguridad (La velocidad de disolución de un Polimorfo es diferente que otros)
- Tiempo de vida del producto (Los polimorfos inestables pueden cambiar sus propiedades a través del tiempo)

DSC de Compensación

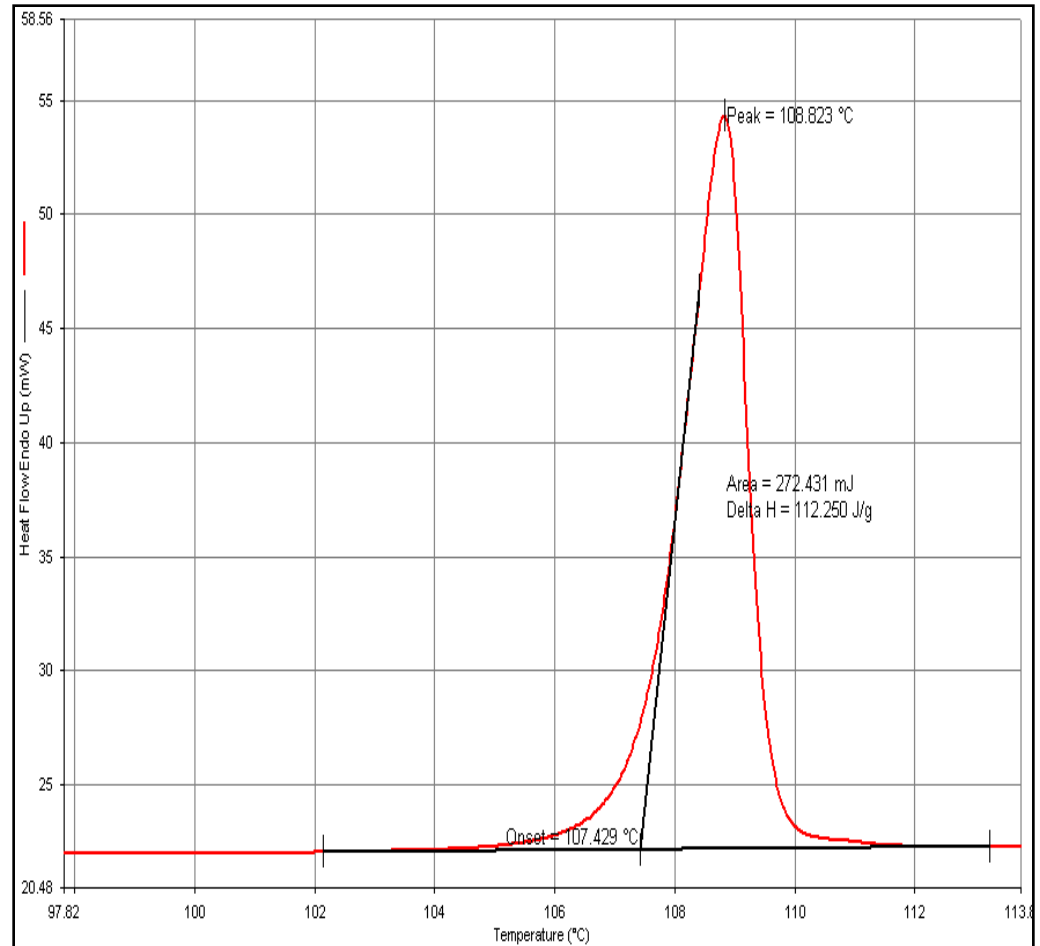
Detección de Diferentes Polimorfos de Fármacos

- La detección de Polimorfismo requiere DSC de alta resolución
- Las transiciones polimorficos son muy cercanos y difícil de resolver
- El tiempo de respuesta del DSC es muy importante para la evaluación de Polimorfismo
- Pyris Diamond DSC provee la mejor respuesta y resolución

DSC de Compensación

Detección de Diferentes Polimorfos de Fármacos

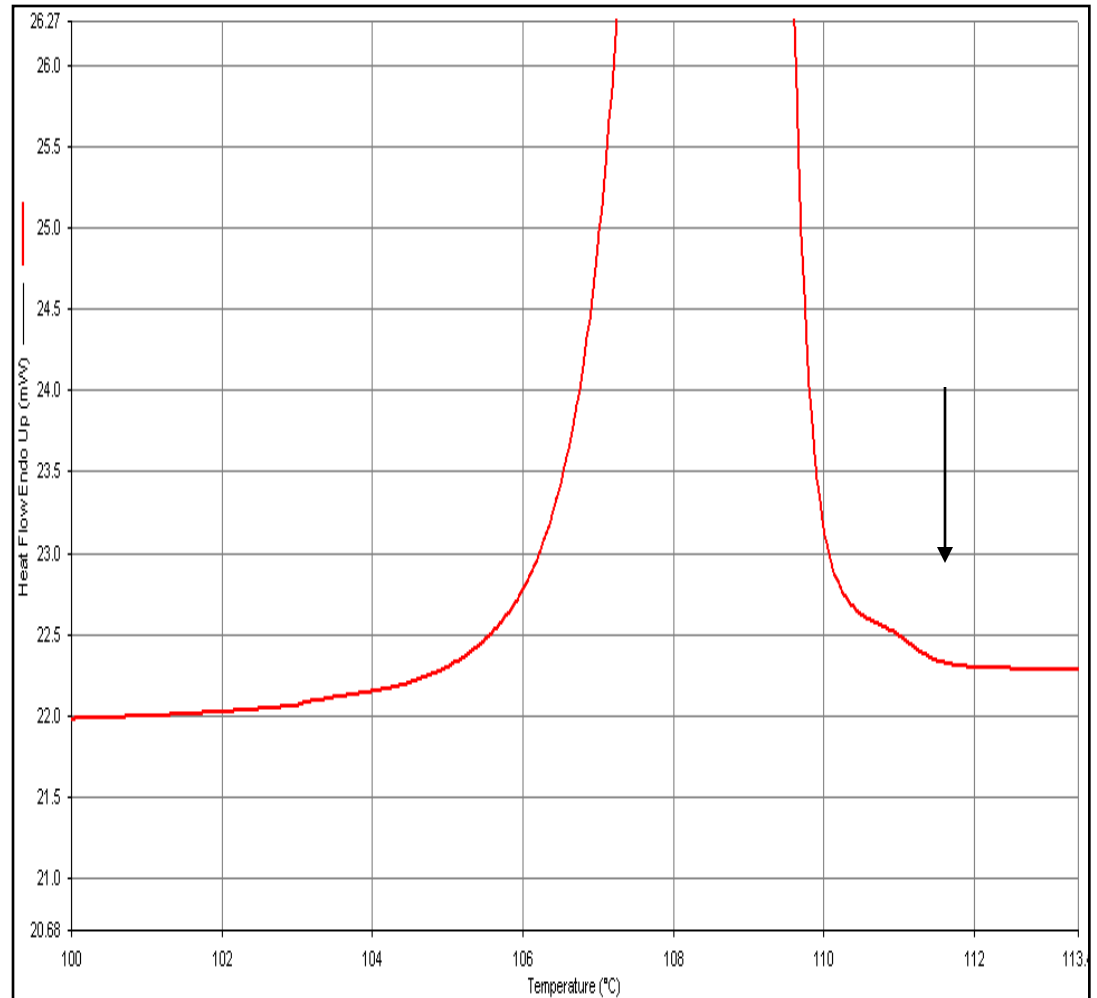
- El Polimorfismo es difícil de detectar
- DSC de compensación a 10 C/min aparentemente muestra un solo pico de Fusión
- Ampliando el termograma revela otra transición a mayor temperatura



DSC de Compensación

Detección de Diferentes Polimorfos de Fármacos

- Esta segunda fusión (endoterma) se debe al Polimorfismo de la muestra



DSC de Compensación

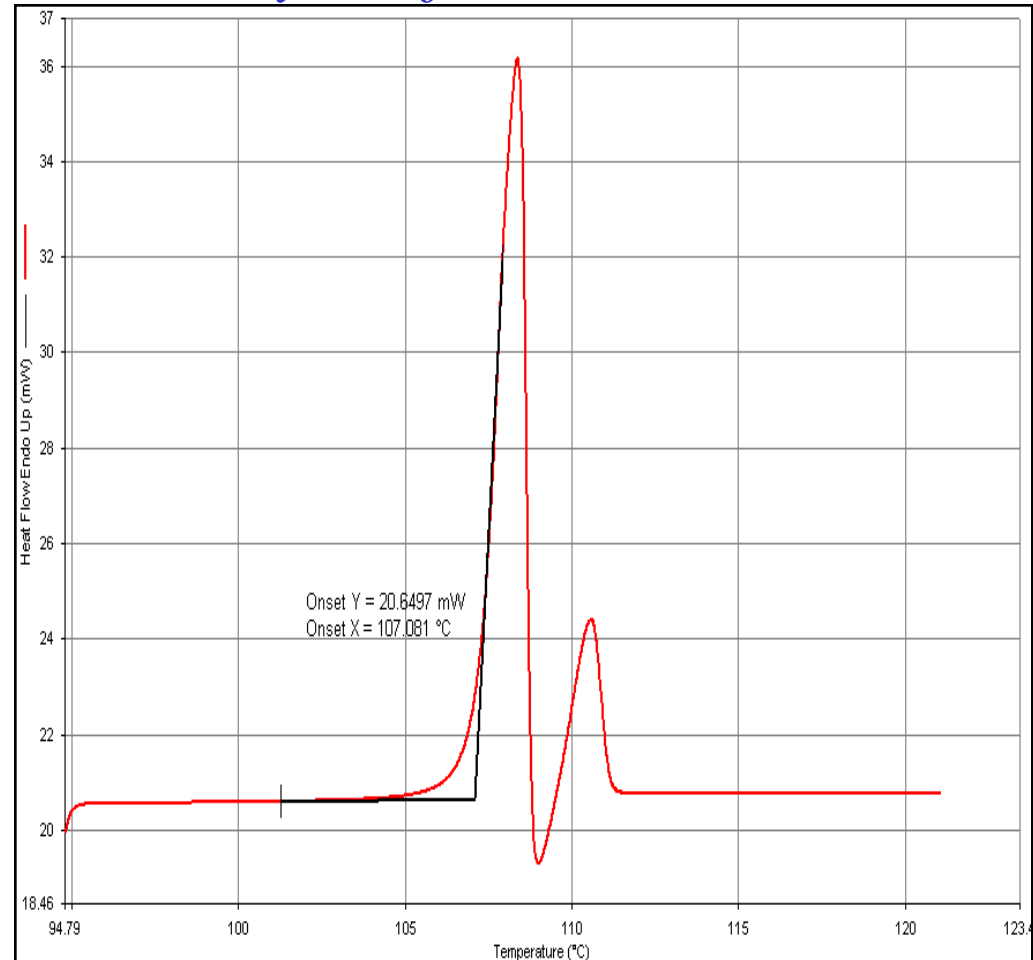
Detección de Diferentes Polimorfos de Fármacos

- La presencia de Polimorfismo puede ser demostrado cambiando la escala de tiempo en el DSC.
- Esto se logra disminuyendo la velocidad de calentamiento de la muestra a 3 C/min
- Menor velocidad de calentamiento aumenta la resolución del equipo y aumenta la separación de las transiciones correspondientes a diferentes Polimorfos.

DSC de Compensación

Detección de Diferentes Polimorfos de Fármacos

- A una velocidad vde calentamiento de 3 C/min, se detecta fusiones de diferentes Polimorfos
- Una fusión inestable, seguido de cristalización y posterior fusión estable
- El DSC de compensación tiene muy baja inercia térmica



OTROS EJEMPOLS DE APLICACIONES DE DSC

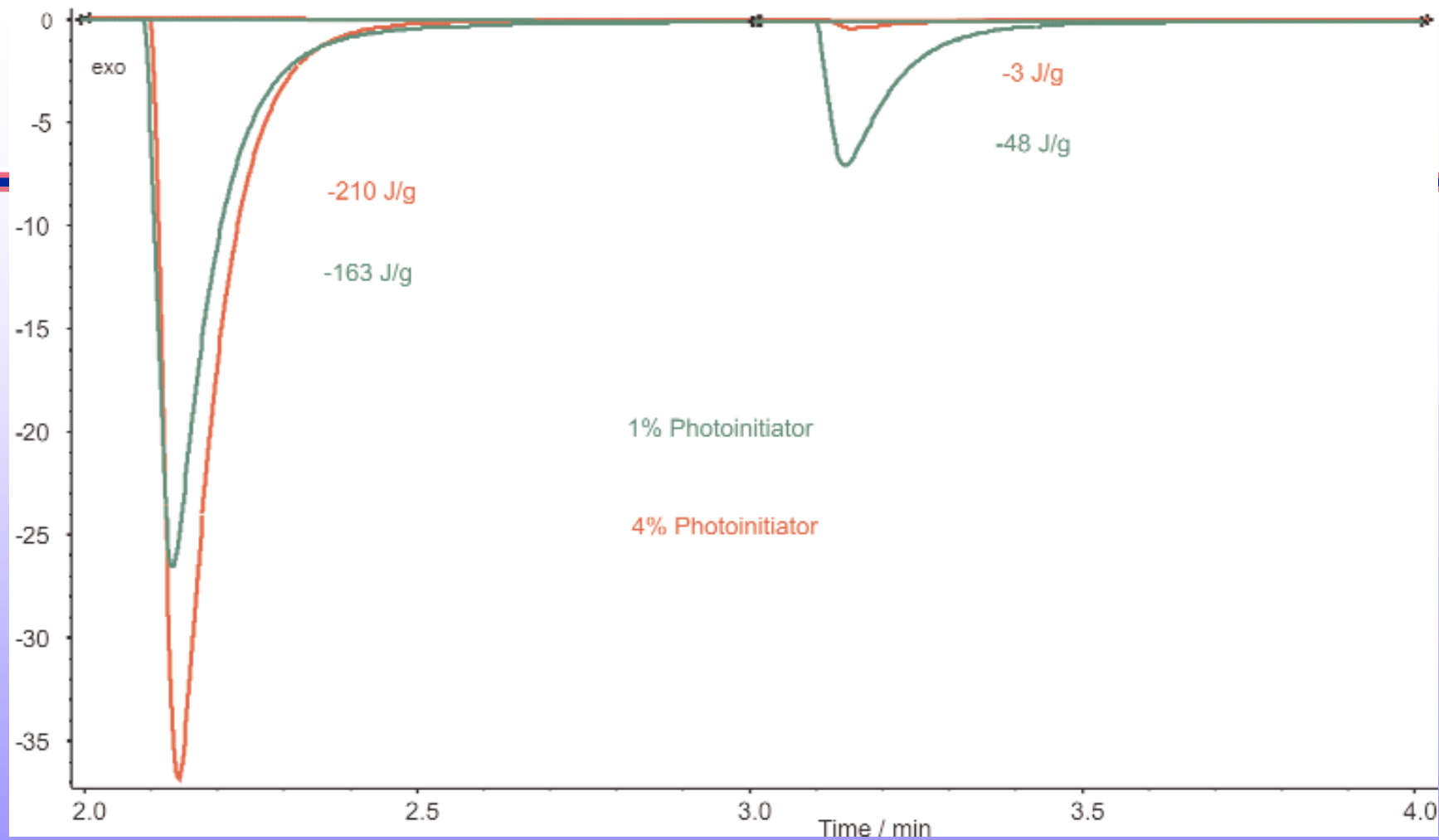
Polymers

Acrylic Resin:

Acrylic resins are a group of related substances derived from acrylic acid or methacrylic acid noted for their rubbery nature. The most significant acrylic resin is polymethylacrylate, which is used in an emulsed form for lacquer, textile finishes, adhesives and, mixed with clay, to gloss paper. One of the main characteristic features of acrylic resin is its high transparency.

Acrylic resins can be cured by UV or visible light of the proper wavelength, intensity and duration.

DSC / (mW/mg)



Results:

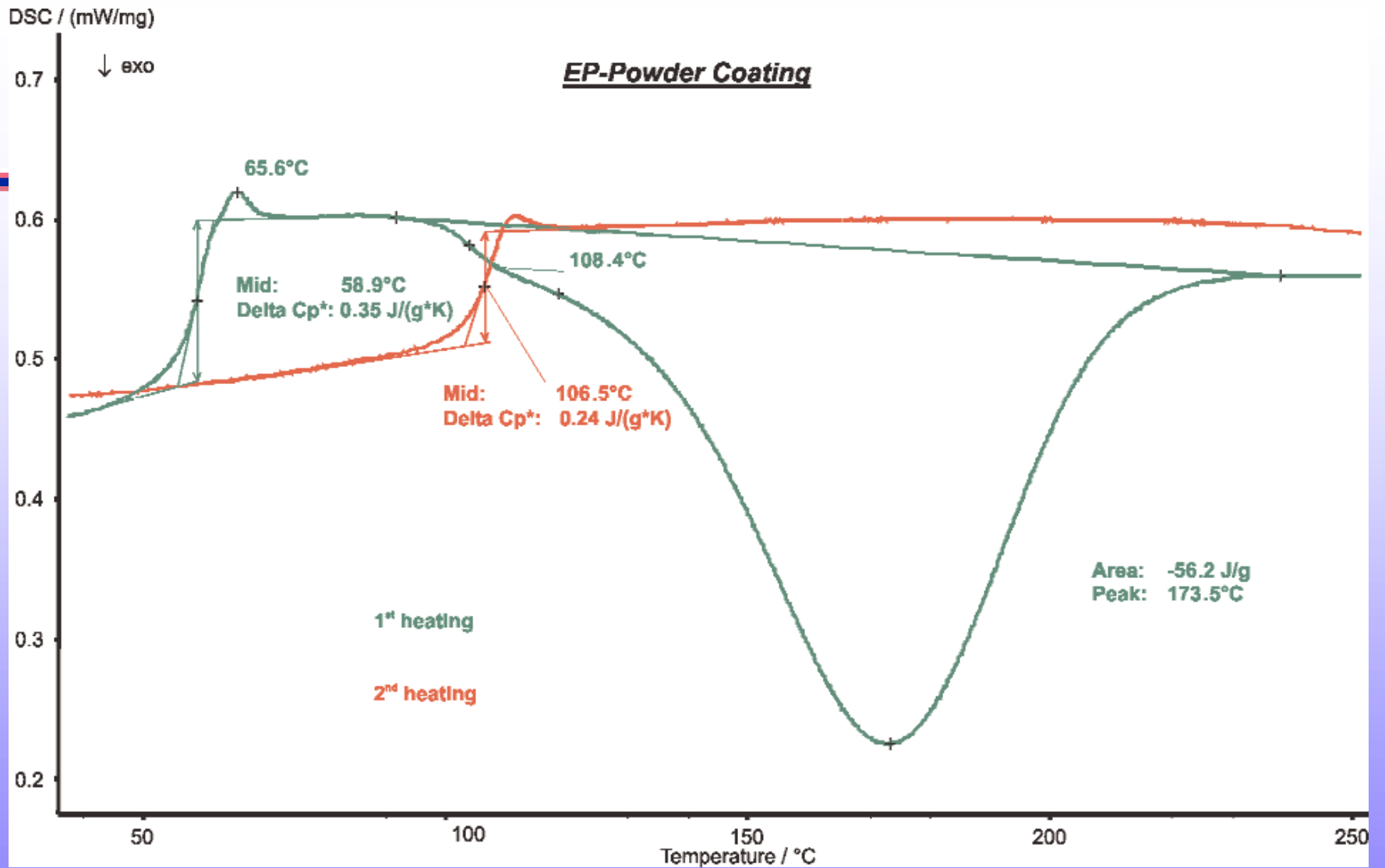
The reaction enthalpy was calculated from the signal of the first and second radiation process, each corrected by the third one (baseline). The exothermic peaks during the measurements are due to curing of the resins and show the influence of the photoinitiator amount on the reaction. The resin with 4% photoinitiator reacts faster than the one with 1% photoinitiator during the first exposition (210 J/g to 163 J/g). Both samples finish curing during the second exposure. The total enthalpy is comparable for both resins (approx. 212 J/g).

Paints & Coatings

Epoxy Powder Coating

Powder coatings are dry types of coating which are applied as a free-flowing, dry powder. The main difference between a conventional liquid paint and a powder coating is that the powder coating does not require a solvent to keep the binder and filler parts in a liquid suspension form. The coating is typically applied electrostatically and is then cured under heat to allow it to flow and form a "skin."

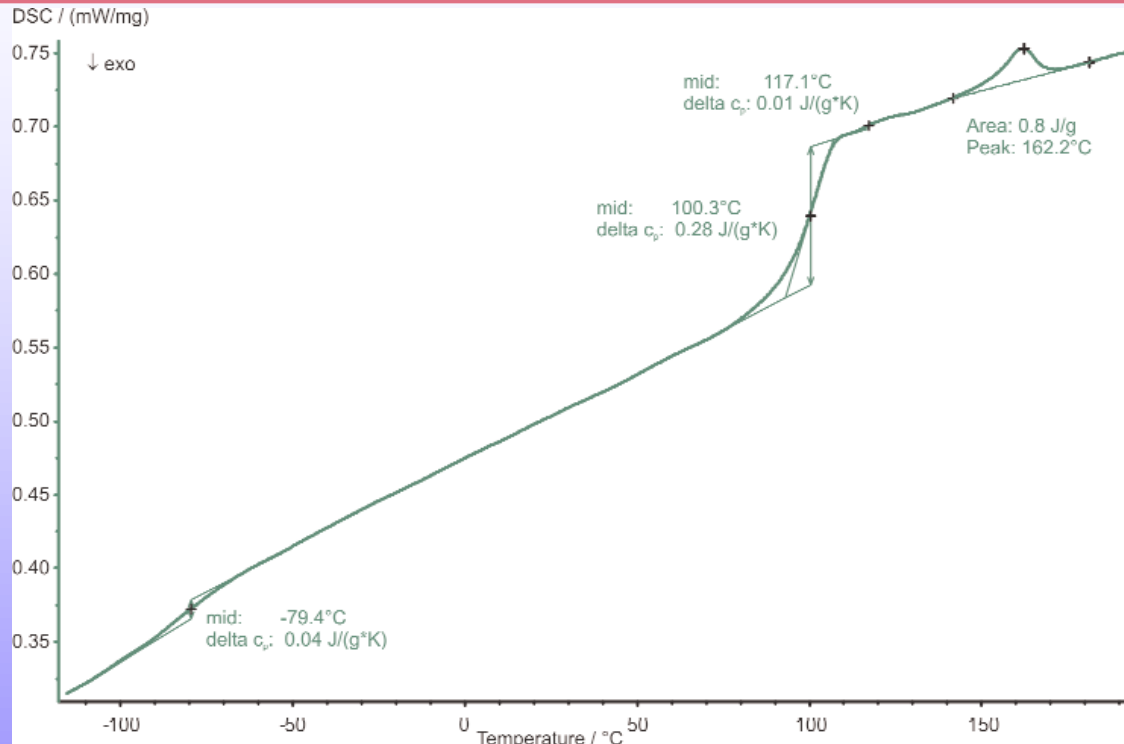
EP-Powder Coating



The endothermic step detected at 59°C during the first heating indicates **the glass transition** of the powder coating before curing. The exothermal effect between 90 and 240°C results from curing of the sample. It occurs in at least two steps because a shoulder was detected at 108°C , additionally to the peak at 173°C . In the second heating, the glass transition is shifted to 107°C and the step in specific heat is smaller than in the first heating ($0.24 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ to $0.35 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$) which is due to cross-linking of the material.

Polymers (Automotive)

Acrylonitrile butadiene styrene or ABS is a thermoplastic used to make light, rigid, molded products such as piping, musical instruments, automotive body parts, wheel covers, toys (like LEGO bricks), etc.



The three endothermic changes (steps) in the specific heat-flow rate curve correspond to the glass transitions of polybutadiene (at -79°C), polystyrene (at 100°C) and polyacrylonitrile (at 117°C). Additionally, a melting peak was determined at 162°C (peak temperature) indicating melting of a crystalline additive. According to the position of the melting peak, it probably results from polypropylene. Because of the crystallinity of this material, its presence in the ABS can lead to embrittlement-induced cracking.

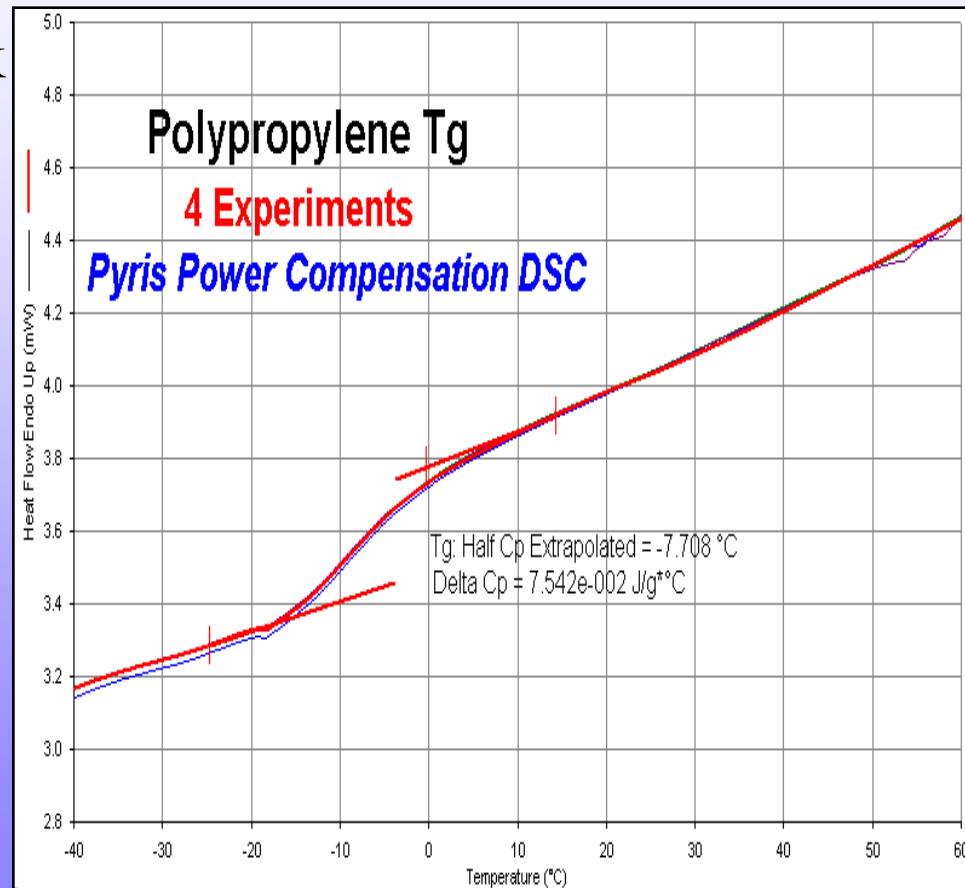
Sensitivity

Detection of Tg of Polypropylene

High level of crystallinity of polypropylene yields a weak Tg

DSC with high sensitivity is required to detect Tg of this polymer

Power Compensation DSC results displayed here show well-defined Tg of polypropylene at $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$



Benefits of StepScan™ DSC for Tough Characterization Problems

- StepScan DSC is a TMDSC approach.
- StepScan DSC applies a repetitive sequence of heat-hold steps over the temperature range of interest
- StepScan DSC separates out ‘fast’ (reversible) and ‘slow’ (irreversible) thermal events
- Thermodynamic Cp signal is free of kinetic effects, such as evolution of solvents or water, crystallization, relaxation, etc.
- Provides clearer identification of weak Tg's

StepScan™ DSC

Basic DSC heat flow equation is:

$$\text{heat flow} = C_p(dT/dt) + f(T,t)$$

The C_p term yields the reversible information

The $f(T,t)$ term reflects the kinetic or irreversible aspects of the sample

With StepScan DSC, the sample is either being heated at a *constant* rate

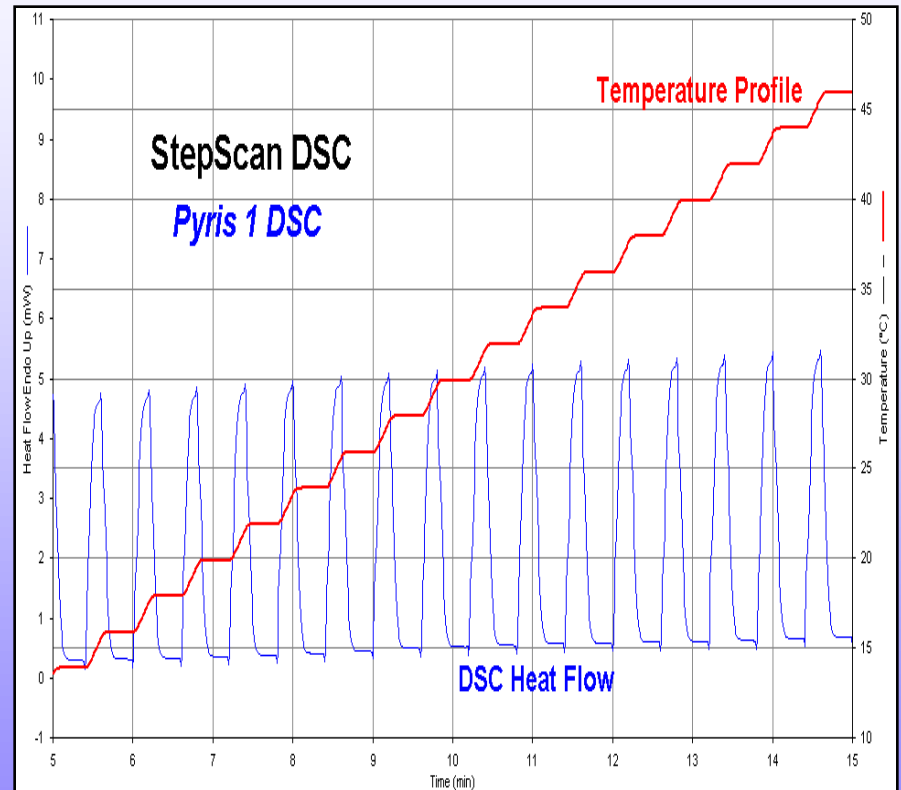
Or, is held under *isothermal* conditions ($dT/dt = 0$)

StepScan™ DSC

Applies repetitive sequence of heat-hold cycles

Uses traditional approach to measure DSC heat capacities but utilizes smaller temperature steps

Temperature step of 2 °C and hold period of 20 to 30 seconds

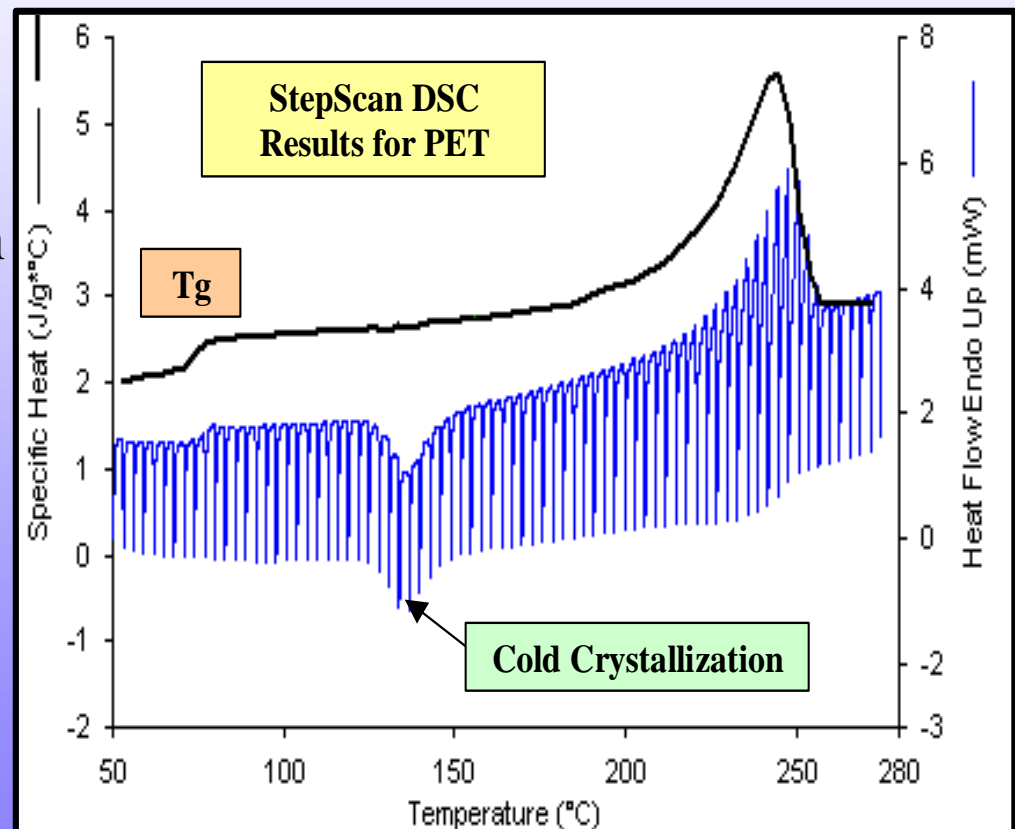


StepScan™ DSC

StepScan DSC separates out reversible (heating) and irreversible (isothermal) thermal events

Makes data interpretation easier.

Analysis of PET (plastic Bottels)



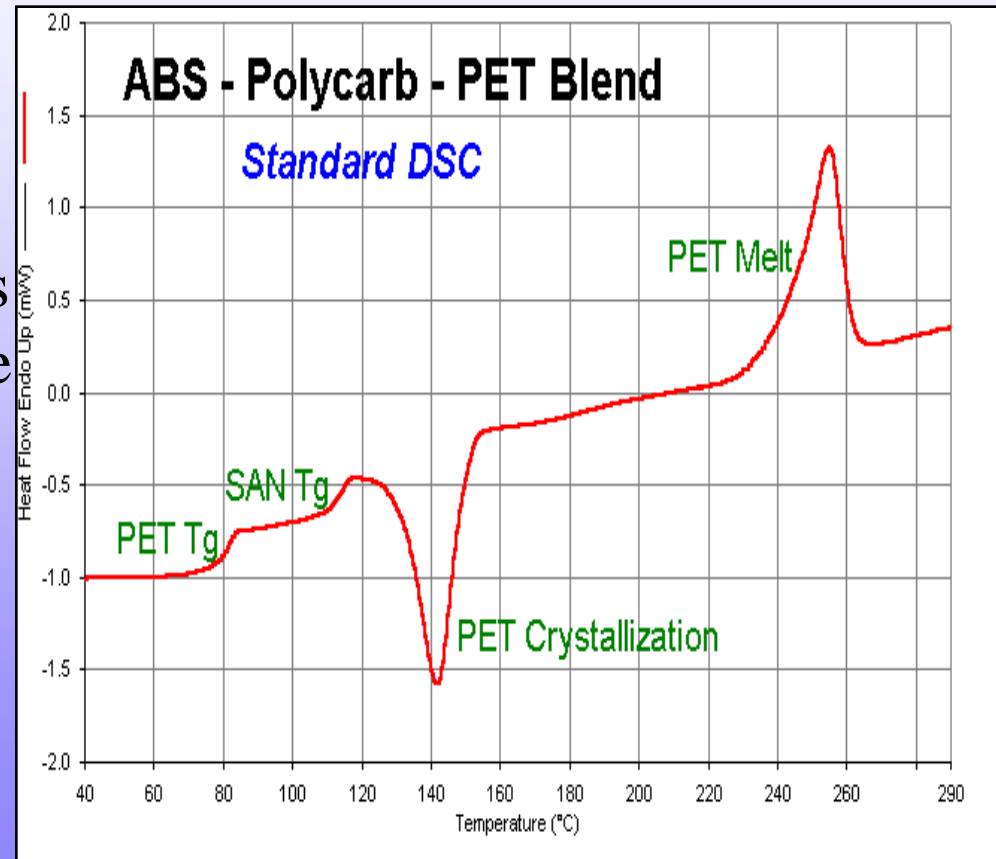
StepScan DSC

Identification of 'Hidden' Tg

Standard DSC results on polymer blend (ABS - Amorphous PET - Polycarbonate)

DSC results show two Tg's where there should be three

Tg of amorphous PET is masked by crystallization exothermic peak



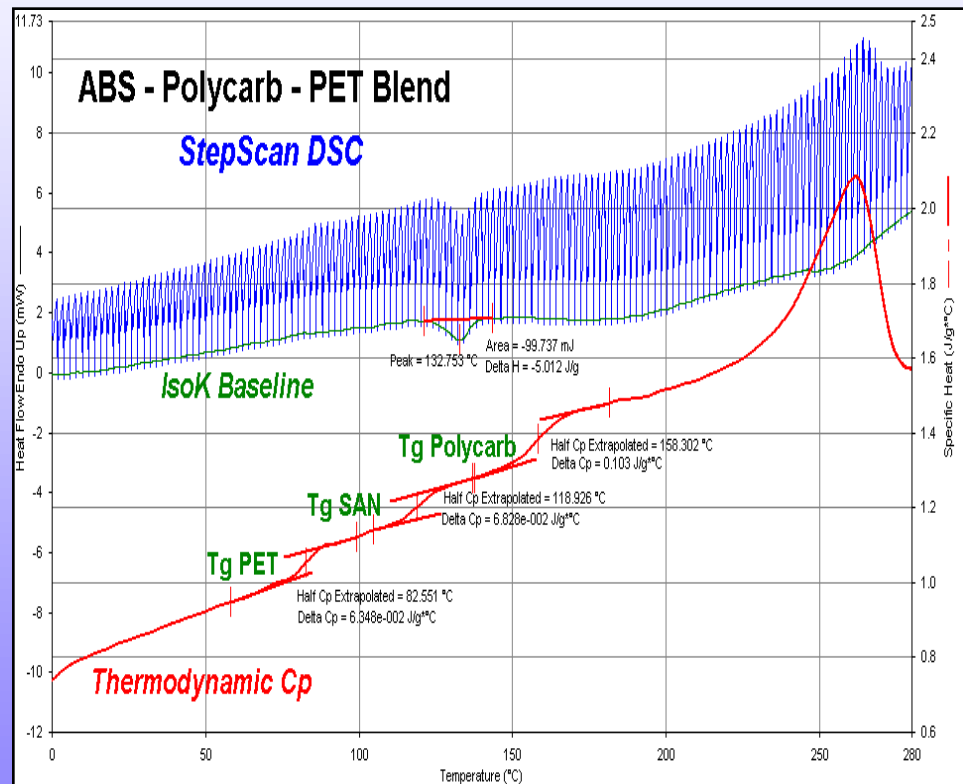
StepScan DSC

Identification of 'Hidden' Tg

These are the StepScan DSC results generated on the polymer blend

The irreversible crystallization event of the PET is separated out from the reversible Tg of the polycarbonate component

The three Tg's of all three components (PET, ABS and polycarbonate) are now identified



Detection of Subambient Properties of Solutions

Freeze-Drying Formulations

Many pharmaceuticals are freeze-dried to produce a longer shelf lifetime

Active drug is placed into solution with other components including cryo-protector (e.g., sucrose, mannitol, dextran, lactose)

Presence of cryo-protector solute alters solution chemistry producing small level of amorphous phase

Results in occurrence of $T_g(s)$ and other transition in subambient regions

Transitions related to ‘collapse’ of formulation

Detection of Subambient Properties of Solutions

Freeze-Drying Formulations

Detection of subambient formulation transition(s) can be difficult by DSC when solutions are dilute ($\leq 5\%$)

StepScan DSC provides high level of sensitivity to make detection of transitions of dilute solutions possible

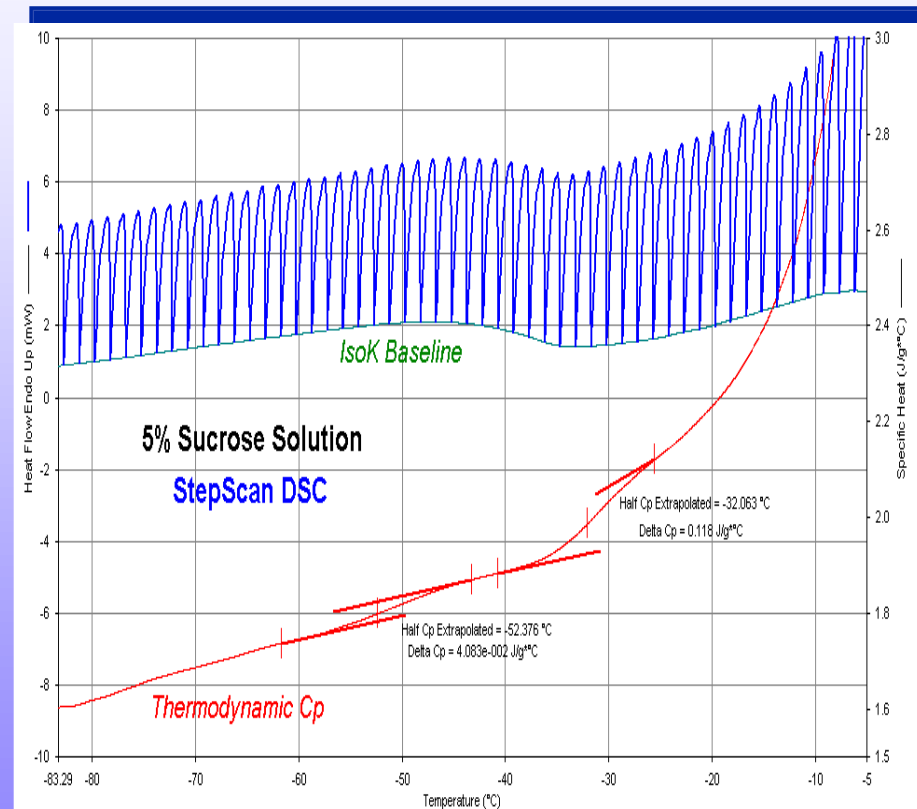
StepScan DSC of Freeze Dry Formulations

Dilute (5%) Sucrose Solution

StepScan DSC provides the thermodynamic or reversible heat capacity data

The Thermodynamic Cp provides clearer identification of Tg for materials with accompanying kinetic transitions (water loss, crystallization)

This example shows the clearer identification of the two Tg's of a 5% sucrose formulation



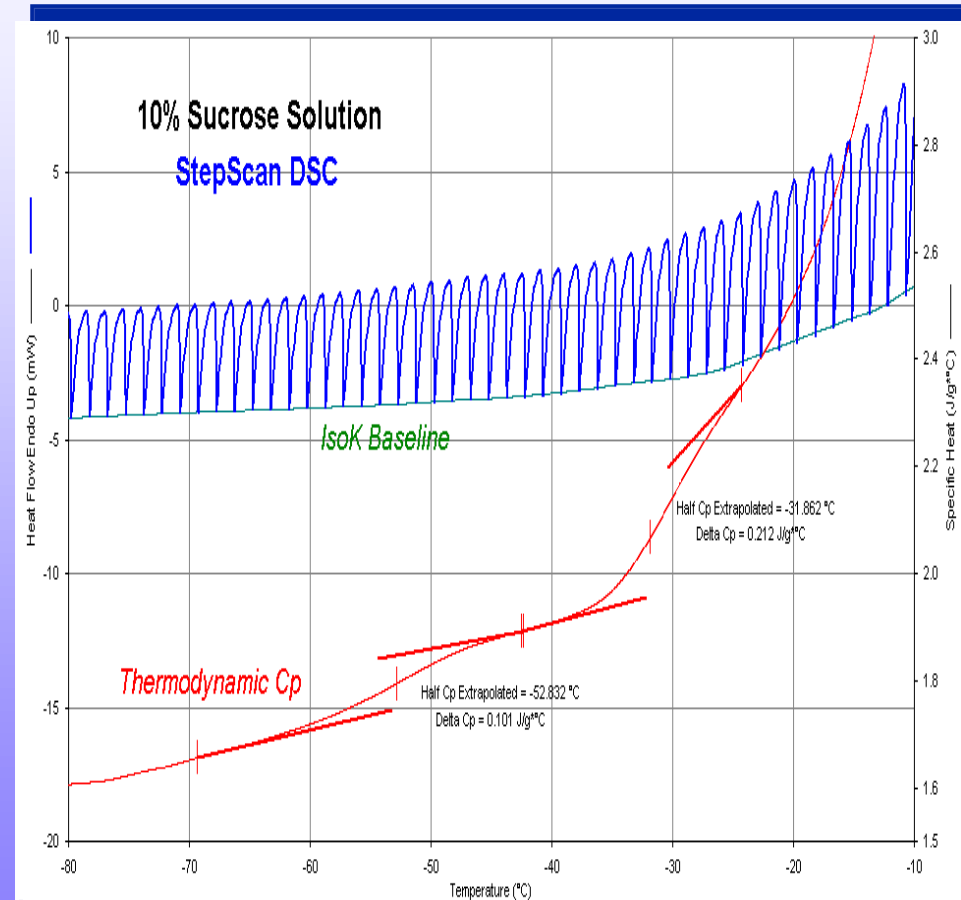
StepScan DSC of Freeze Dry Formulations

10% Sucrose Solution

This example shows results on 10% sucrose formulation

As concentration of solute increases, magnitudes of T_g 's increase

Crystallization transition at $-30\text{ }^\circ\text{C}$ is no longer observed with 10% solution



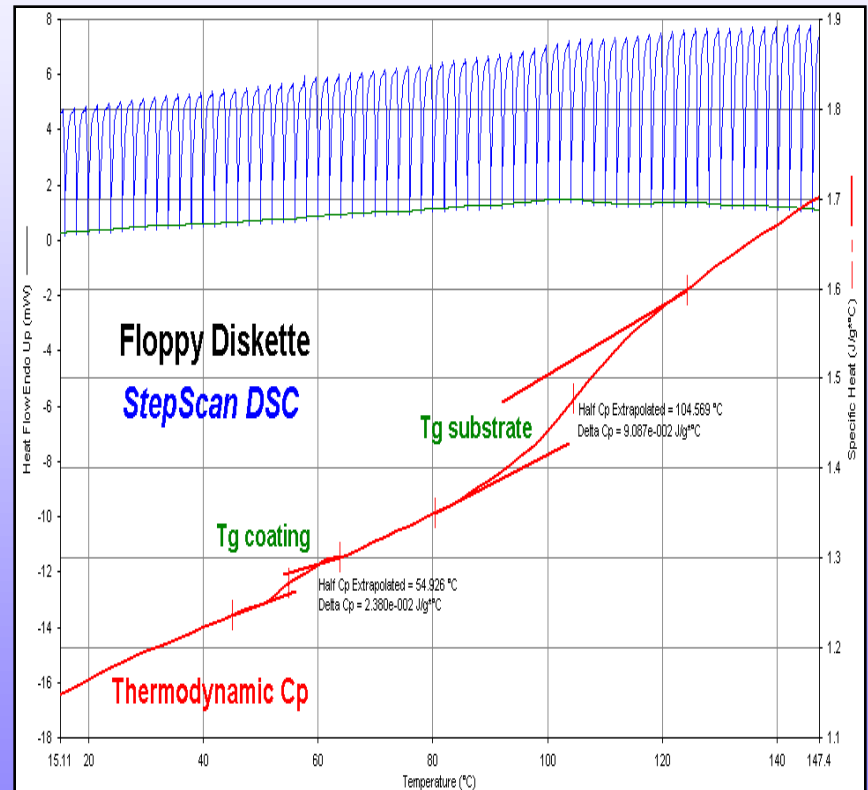
StepScan DSC of Coatings

Floppy Diskette

Floppy diskettes contain a thin magnetic, polymeric coating on a PET substrate

Detection of Tg of magnetic coating is considered difficult or impossible using standard DSC

StepScan DSC results show the Tg of the coating as well as of the highly crystalline PET substrate



High Speed DSC

Increasing the applied DSC heating rate can provide additional sensitivity

High Speed DSC entails using heating rates much faster than normal (50 to 400 °C/min)

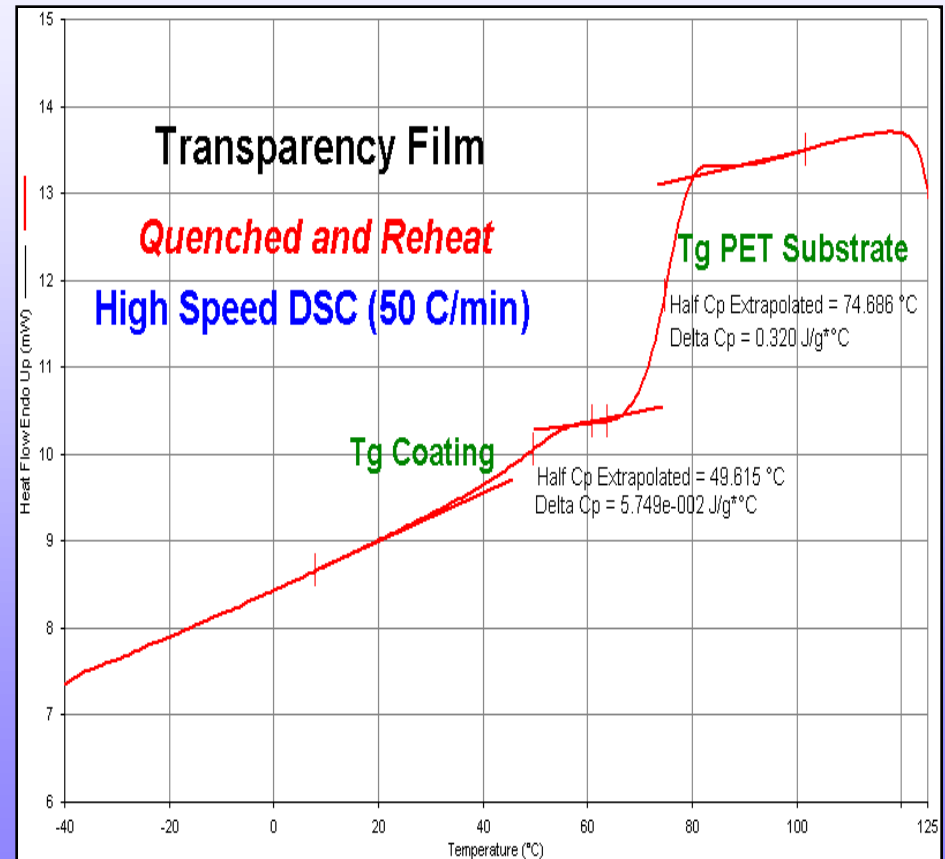
Detection of Weak Tg by DSC

Using High Speed DSC

Many polymeric materials exhibit very weak glass transition events

Sensitivity can be improved by using more sample or by increasing the applied DSC heating rate

These DSC results show the detection of the very thin coating on a transparency film by using a heating rate of 50 °C/min



Detection of Weak Tg by DSC

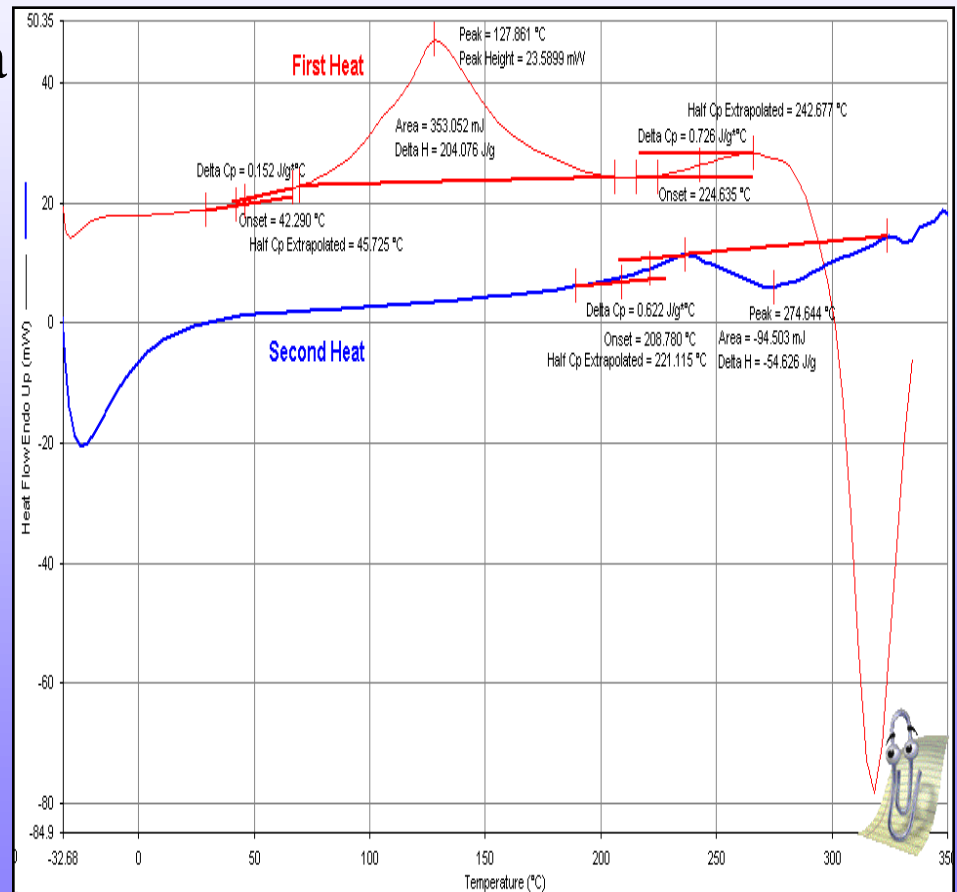
Using High Speed DSC

These are High Speed DSC results obtained on a pharma material at 200 °C/min

Sample did not exhibit Tg by standard DSC

Use of very fast heating rates allowed for detection of Tg at 224 °C

High Speed DSC approach is valuable for low mass samples (<1 mg)



Detection of Weak Transitions by DSC

Counterbalancing

Additional sensitivity can be obtained from a DSC using counterbalancing

This refers to matching the heat capacity of the sample and the reference

For samples containing a solvent or a substrate, it is a good practice to counterbalance with the given solvent or substrate material

Detection of Toners on Photocopied Documents

For forensic purposes, it is desired to take a photocopied document and characterize the properties of the toner

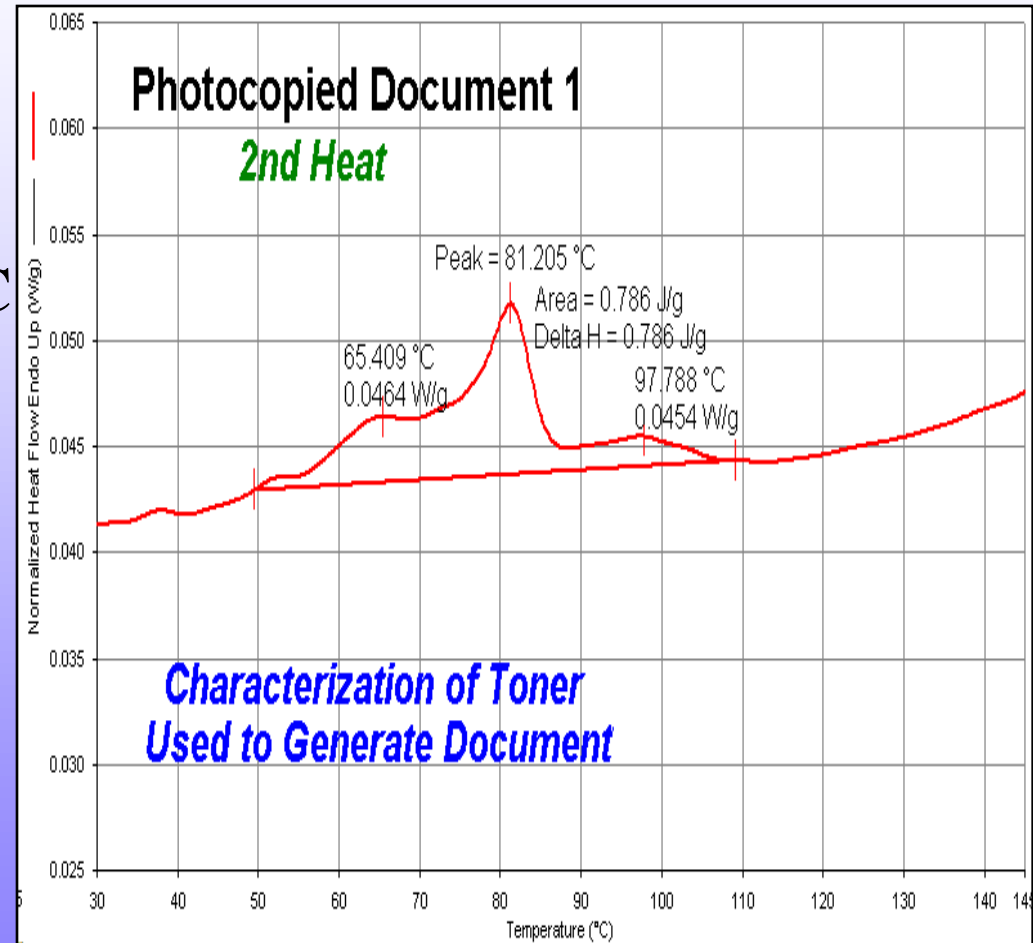
Toner is difficult to detect by DSC because of high mass content of paper substrate (92% of sample) and low thermal conductivity of paper

Paper (where no toner is present) can be used as a DSC reference counterbalance

Provides enhanced sensitivity of toner properties and makes detection possible

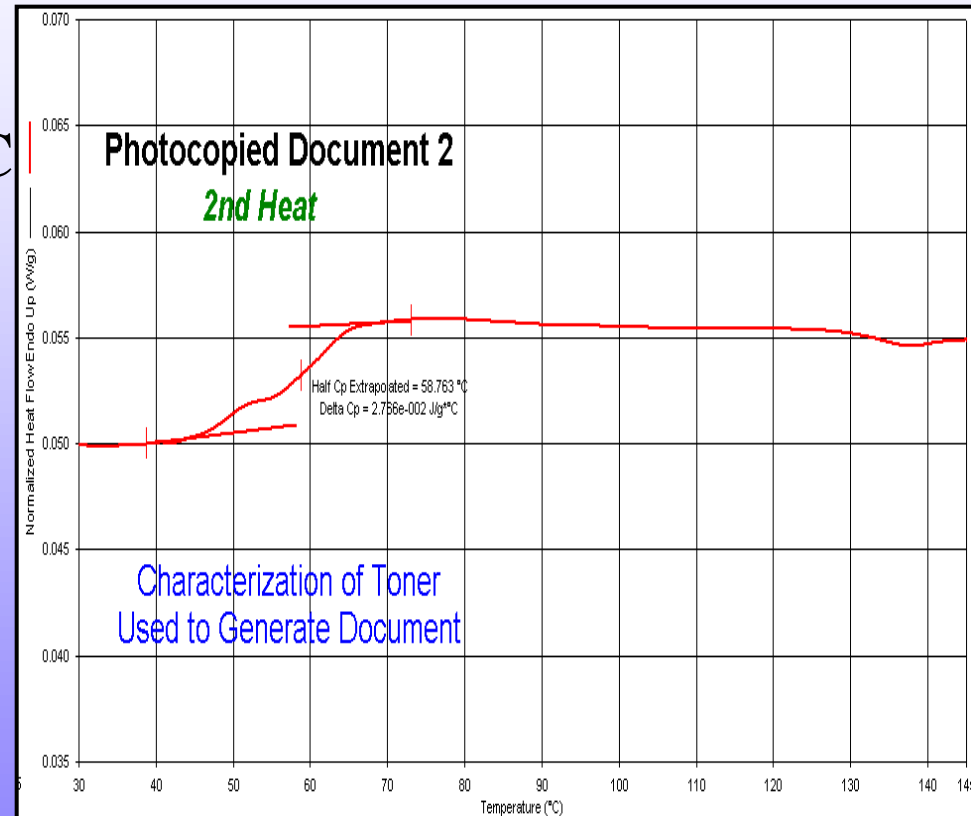
Detection of Toners on Photocopied Documents

These DSC results show photocopied document #1 Toner yields melting transitions at 65 and 81 °C



Detection of Toners on Photocopied Documents

These DSC results show photocopied document #2
This toner yields T_g at $59\text{ }^\circ\text{C}$
DSC toner data is useful for identifying origin of photocopied document



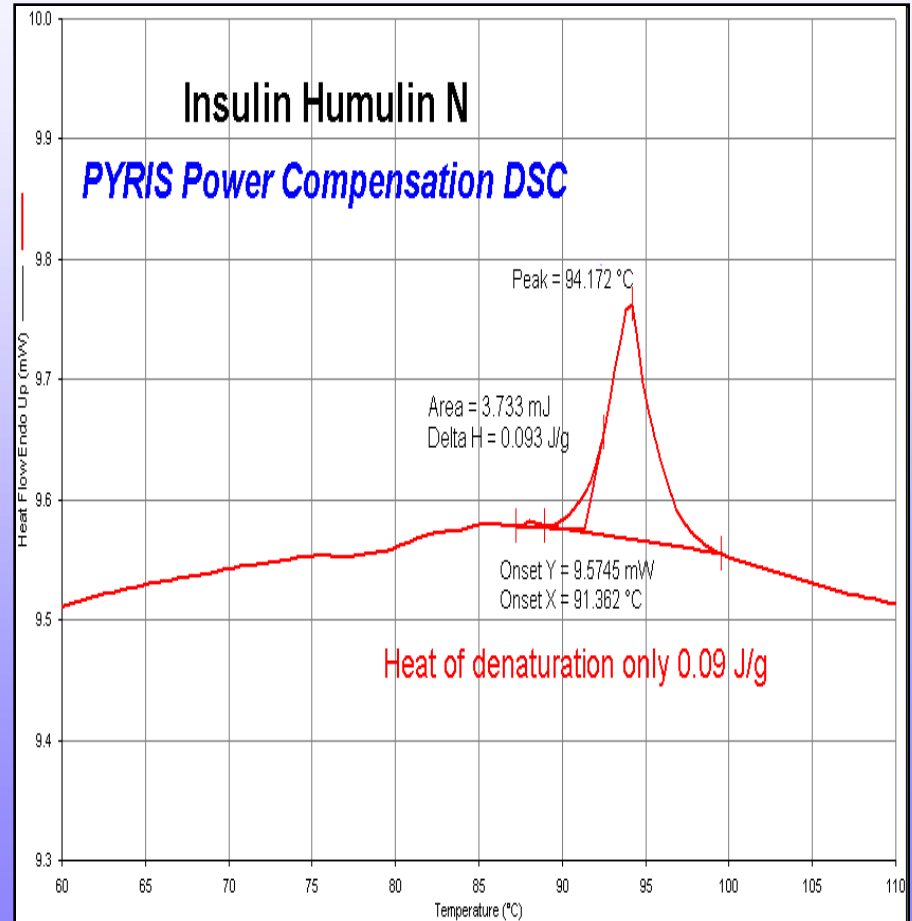
Detection of Protein Denaturation

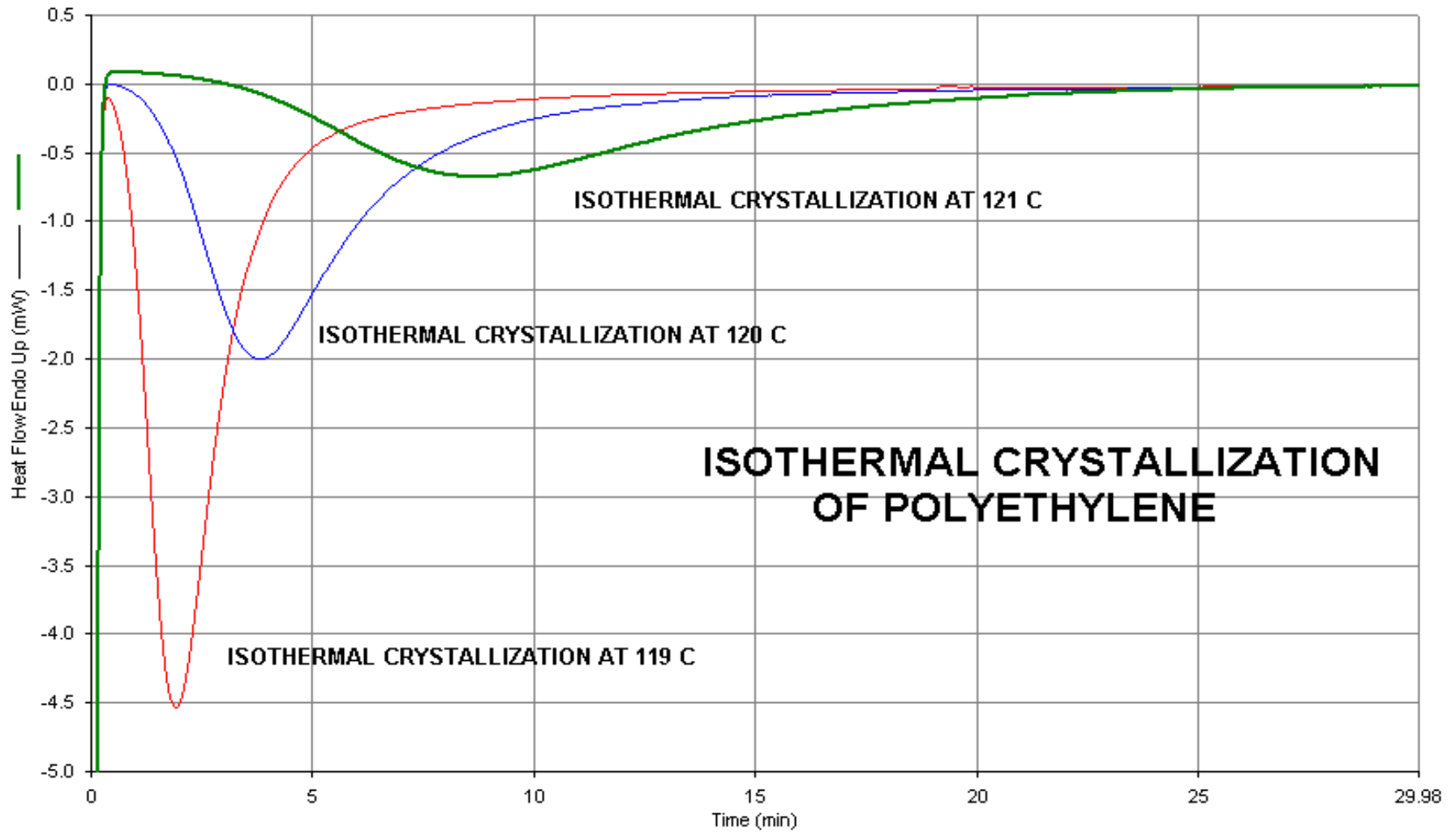
Proteins comprise about 1 to 3% of the total mass of the solution

Protein denaturation event is low energy and requires DSC with high sensitivity

Water or buffered solution can be used as conterbalance

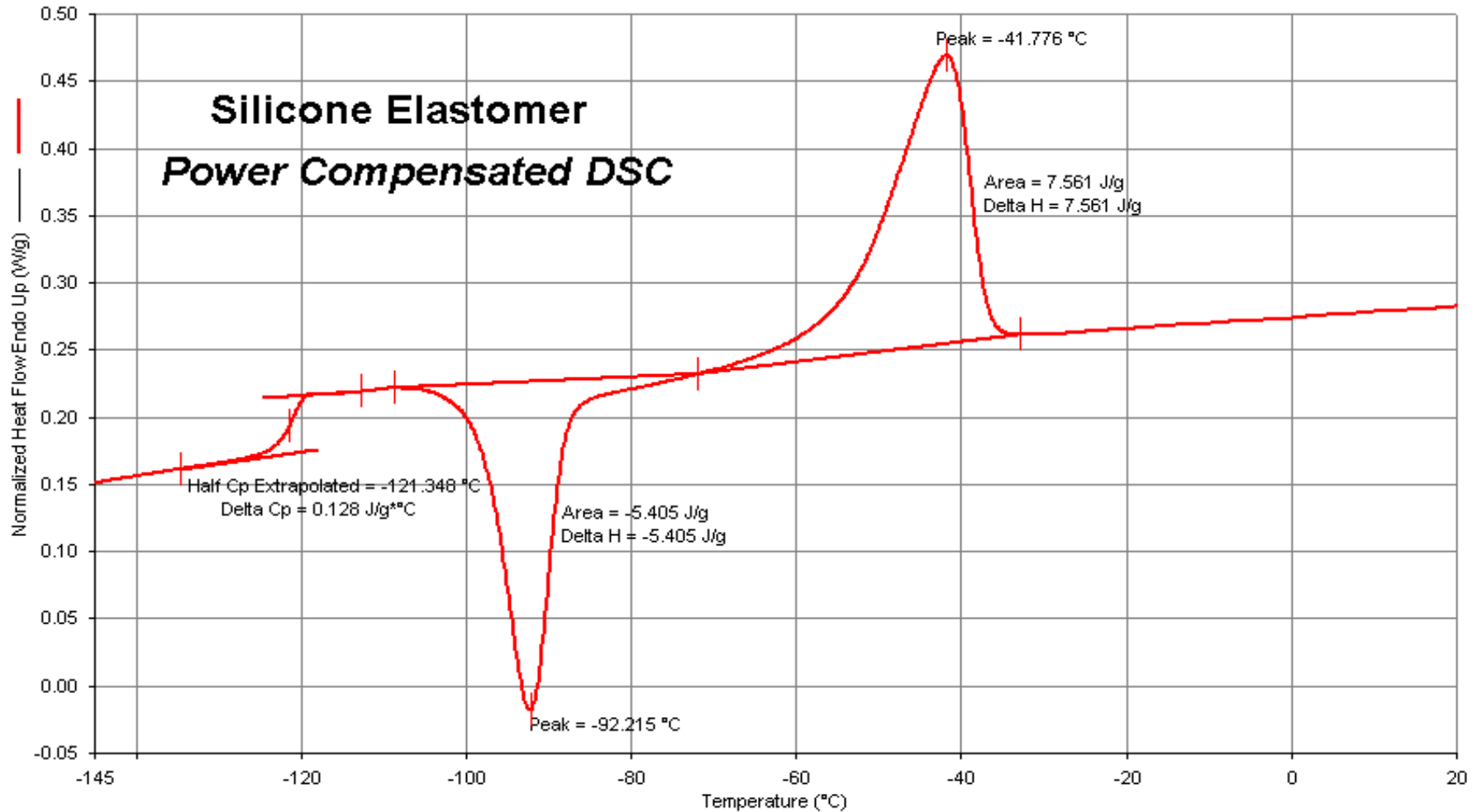
Results here are for Humulin N insulin solution with heat of only 0.09 J/g





Isothermal crystallization measurements of high density polyethylene

DSC Analysis



Análisis Termomecánico (TMA)

El Análisis Termomecánico (TMA) es una técnica en la que se mide la deformación de una muestra cuando es sometida a una fuerza constante y a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Esta fuerza puede ser de compresión, flexión o tracción.

El Análisis Termomecánico (TMA) determina cambios dimensionales de sólidos, líquidos y materiales pastosos en función de la temperatura y/o tiempo bajo una fuerza mecánica definida (DIN 51 005, ASTM E 831, ASTM D 696, ASTM D 3386, ISO 11359 – Partes 1 a 3). Es cercano a la Dilatometría, que determina los cambios de longitud de muestras bajo carga negligible (DIN 51 045).

Aplicaciones del Análisis Termomecánico (TMA):

- Ensayos de compresión-dilatación
- Estudio de transiciones vítreas
- Estudio de reblandecimientos y fusiones.
- Coeficiente de dilatación.

