



Facultat de
Química
Tarragona



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

CARACTERITZACIÓ DE COMPOSTOS DE PTFE MITJANÇANT LA TÈCNICA “DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY”

GRAU EN QUÍMICA



TREBALL DE FI DE GRAU

21 de Juny del 2021

Nom: Míriam Sanchez López

Tutor professional: Aleix Moseguí Vericat

Tutor acadèmic: Marina Galià Clua

AGRAÏMENTS

La realització d'aquest projecte ha tingut un gran impacte a tant nivell professional com personal. Acabar-ho no hagués sigut possible sense la confiança de PMG, Constantí per realitzar les pràctiques i dur a terme el projecte del meu treball de fi de grau. Moltes gràcies Daniel Cuesta per la teva col·laboració, i sobre tot, al responsable de qualitat, Aleix Mosegui.

Per acabar, vull fer menció a la meva família. Papá, Dani i Edgar: "gracias por confiar siempre en mí".

ÍNDEX

RESUM	1
ABSTRACT	2
1. OBJECTIUS	3
2. INTRODUCCIÓ	4
2.1. Síntesi del PTFE a nivell industrial	4
2.1.1. Part 1: Preparació del TFE	5
2.1.2. Part 2: Polimerització del TFE	6
2.2. PTFE químicament modificat	6
2.3. Processat del polímer	7
2.3.1. Premsat	7
2.3.2. Sinteritzat	8
2.4. Càrregues	9
2.4.1. Càrregues inorgàniques	9
2.4.2. Càrregues orgàniques	12
3. PART EXPERIMENTAL	13
3.1. Differential Scanning Calorimetry	13
3.1.1. Posada a punt	15
3.1.2. Descripció de l'assaig	16
3.1.3. Condicions de l'assaig	17
3.1.4. Eines utilitzades	17
4. RESULTATS	19
4.1. Resultats pols de PTFE	19
4.1.1. Anàlisi ANOVA dels punts de fusió del primer escalfament	20
4.1.2. Anàlisi ANOVA de la temperatura de cristal·lització	21
4.1.3. Anàlisi ANOVA de la temperatura de fusió del segon escalfament	22
4.1.4. Anàlisi ANOVA de l'entalpia de fusió del primer escalfament	23
4.1.5. Anàlisi ANOVA de l'entalpia de cristal·lització	25
4.1.5. Anàlisi ANOVA de l'entalpia de fusió del segon escalfament	26
4.1.6. Anàlisi ANOVA de la fracció cristal·lina χ_c (1)	27
4.1.7. Anàlisi ANOVA de la fracció cristal·lina χ_c (2)	28
4.1.8. Anàlisi ANOVA del pes molecular mitjà en nombre M_n	29
4.2. Resultats PTFE processat	30
4.3. Comparació dels resultats del PTFE processat i del pols	31

Caracterització de compostos de PTFE mitjançant differential scanning
calorimetry

4.4. Anàlisi sinteritzat.....	32
5. CONCLUSIONS	33
6. CONCLUSIONS	35
BIBLIOGRAFIA	37
ANNEXOS	39

RESUM

Aquest treball de fi de grau recull els anàlisi destinats a la caracterització de compostos de politetrafluoroetilè (PTFE) mitjançant la tècnica DSC (Differential Scanning Calorimetry), basada en la norma ISO 11357 (Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC)). S'obté informació d'entalpies i temperatures tant de fusió com de cristal·lització per tal de poder caracteritzar els compostos de PTFE.

En aquest estudi s'estudia la variabilitat d'aquestes propietats d'un compost de PTFE provinent de tres proveïdors diferents de l'empresa PMG, Constantí.

Es realitzen assajos de DSC de mostres dels tres proveïdors diferents, es recullen els resultats i es fa un anàlisi sobre ells. Es realitzen en total nou assajos; sis assajos de pols de PTFE en format free flow, i tres assajos de PTFE ja sinteritzat. De cada proveïdor s'assaja dos mostres en format pols i una mostra de PTFE ja sinteritzat.

Amb el fi d'estudiar aquesta variabilitat entre els tres proveïdors es fan anàlisi estadístics ANOVA per a les mostres de pols de PTFE, i es fa una comparació per les mostres de PTFE ja sinteritzat.

Per últim, es realitza un estudi per comparar el grau de cristal·lització resultant del procés de sinterització realitzat a l'empresa i el procés de sinterització estàndard que té lloc durant el DSC.

Dels resultats s'extrau que hi ha diferències entre els resultats obtinguts de la pols de PTFE dels tres proveïdors per els valors de punts de fusió. En canvi de la fracció cristal·lina i de les entalpies, tant de fusió com de cristal·lització, no es troben diferències significatives.

En els valors obtinguts als assajos de DSC del PTFE processat no es troben diferències entre els tres proveïdors diferents.

ABSTRACT

This final degree project collects the analysis destined to the characterization of polytetrafluoroethylene compounds (PTFE) using the DSC (Differential Scanning Calorimetry) technique, based on ISO 11357 (Plastics – Differential Scanning Calorimetry (DSC)). In this analysis, the information of fusion and crystallization temperatures and enthalpies are obtained, in order to characterize the compounds of PTFE.

This study, analyses the variability of these properties of a PTFE compound that provides from three different supplier of the PMG, Constantí.

DSC test are performed from the three different suppliers. The results are collected and analyzed. In all, are performed nine test; six of granular PTFE (free flow), and three off sintered PTFE.

With the purpose of studying the variability between the three suppliers, ANOVA statistical analysis are made for granular PTFE samples, and a comparison is made for sintered PTFE.

As a conclusion, a study is carried out to compare the sintering process done in PMG, Constantí, and the sintering process done in the DSC.

The results show that there are differences between the results obtained from the granular PTFE of the three different suppliers for the melting points values. However, there are not differences between the crystallinity degree and enthalpies.

In the results obtained from the sintered PTFE, there are not differences of the three suppliers.

1. OBJECTIUS

Els objectius per la realització d'aquest treball de fi de grau són:

- Caracteritzar pols de PTFE i PTFE ja processat per tal d'obtenir valors de entalpia de fusió i cristal·lització, temperatures de cristal·lització i de fusió i la fracció cristal·lina mitjançant la tècnica termoanalítica anomenada DSC (Differential scanning calorimetry).
- Observar la variabilitat que hi ha entre els compostos de PTFE de tres proveïdors diferents de l'empresa
- Realitzar un anàlisi sobre el grau de cristal·lització resultant del procés de sinterització.

2. INTRODUCCIÓ

Aquest treball de fi de grau ha sigut realitzat a l'empresa PMG, Constantí. El grup PMG (Powder Metal Group) té diferents plantes distribuïdes per tot el món que es dediquen a la producció de components per al sector de l'automòbil.

PMG, Constantí és una empresa especialitzada a la fabricació de les bandes de PTFE (politetrafluoroetilè), o també anomenat tefló®, amb la finalitat de fer el recobriment de la part exterior dels pistons metàl·lics per els amortidors, anomenat bandat. El bandat del pistó és una peça clau en el sistema de qualsevol amortidor ja que ha de tenir unes propietats físiques òptimes per tal d'aconseguir el millor funcionament del component amb una duresa i resistència adients per al seu perllongat ús, així com, reduint al màxim la fricció amb les parets de l'amortidor. A més, té propietats com una alta resistència a la temperatura, excel·lents propietats dielèctriques, resistència química, permeabilitat, així com propietats mecàniques excel·lents que són útils en condicions de servei crítiques. Totes aquestes propietats del PTFE estan relacionades amb el percentatge de cristal·lització en funció del cicle de calor durant la sinterització.¹

Es tracta d'un polímer termoplàstic i semi-cristal·lí. Té aplicacions en altres àmbits: com en peces d'enginyeria electrònica i aeronàutica, juntes i sistemes resistents a la temperatura i als agents químics, aïllants, antiadherents, entre altres.

2.1. Síntesi del PTFE a nivell industrial

El TFE (tetrafluoroetilè) és l'alquè perfluorat més senzill. És el compost bàsic per la formació de molts fluoro polímers comercials, en el nostre cas ens centrem en el PTFE.

La preparació del polímer a nivell industrial es basa en dos processos: la preparació del TFE i la polimerització d'aquest per la obtenció del PTFE pur o del PTFE químicament modificat.

2.1.1. Part 1: Preparació del TFE

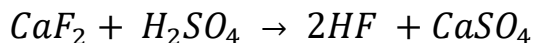
El mètode més utilitzat per la preparació del TFE és la piròlisis de clorodifluorometà (CHClF_2). En aquesta reacció es produeix la pèrdua d'una molècula d'HCl i la formació de dos radicals $\text{CF}_2\cdot$. Aquests dos radicals es combinen per formar les molècules de C_2F_4 .

Els reactius de partida per la síntesi del TFE són la fluorita (CaF_2) o comercialment anomenat fluorspar, l'àcid fluorhídric (HF), el cloroform (CHCl_3) i l'àcid sulfúric (H_2SO_4).

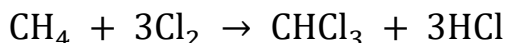
El fluorspar és un dels minerals més importants a la indústria i el reactiu de partida de la síntesi. Es utilitza en una varietat de processos metal·lúrgics i ceràmics.

A continuació es mostra la síntesi:

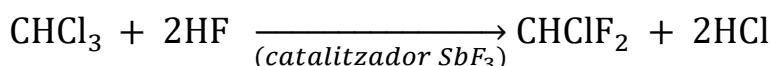
- Preparació del HF:



- Preparació del cloroform:



- Preparació del clorodifluorometà:



- Síntesi del TFE:

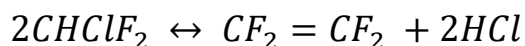
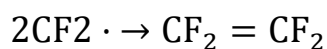
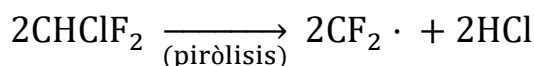


Figura 1. Síntesi TFE

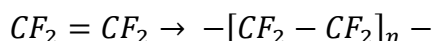
Es poden formar diferents subproductes a la reacció de piròlisis, depenent de les condicions en la que es produeix la reacció, ja que es una reacció d'equilibri.

Això fa que sigui necessari un pas de purificació del TFE. Els productes de la piròlisis son refredats, i diluïts amb una solució bàsica per extreure el HCl. El gas resultant es comprimit i destil·lat per retirar el CHClF_2 que no ha reaccionat i donar-li una gran puresa al TFE. La polimerització del TFE requereix una gran puresa, normalment el TFE es purifica fins a un 99,99995%.²

2.1.2. Part 2: Polimerització del TFE

El TFE es polimeritza gràcies a una reacció radicalària. La reacció s'inicia per un catalitzador o un iniciador. El TFE polimeritza linealment amb llargues cadenes de carboni lineals rodejades per complet d'àtoms de fluor sense ramificacions.

La columna vertebral està formada per enllaços C-C i enllaços C-F. Tots dos són enllaços extremadament forts (C-C = 607 KJ/mol i C-F = 552 KJ/mol). Les propietats principals del PTFE es relacionen amb la fortalesa d'aquest dos enllaços químics.³



2.2. PTFE químicament modificat

Fins ara, s'ha descrit PTFE verge. Però, també es utilitza a la indústria el PTFE químicament modificat. És una millora respecte al PTFE comercial, i que aporta una sèrie de beneficis. Aquest, segons la ISO 12086-1, és considerat PTFE homopolímer ja que només està copolimeritzat un 1% amb perfluoropropylvinylether, tot i que també es pot copolimeritzar amb altres, aquest és el més utilitzat. L'addició d'aquest modificador aporta excel·lents propietats mecàniques, i manté les propietats químiques i de resistència a la calor del PTFE convencional. El PTFE químicament modificat té una porositat i permeabilitat més baixa, proporciona superfícies més llises, redueix la deformació sota càrrega i millora la flexibilitat respecte el PTFE convencional.⁴

2.3. Processat del polímer

A l'empresa PMG, Constantí s'utilitza PTFE granulat en format free flow, o també anomenat pel·letitzat. Té una mida de partícula uniforme, una alta densitat de volum i una excel·lent fluïdesa. El PTFE free flow està dissenyat per la compressió automatitzada o la modulació isostàtica. A més no s'aglomera durant el transport, oferint una millor manipulació i productivitat.⁵

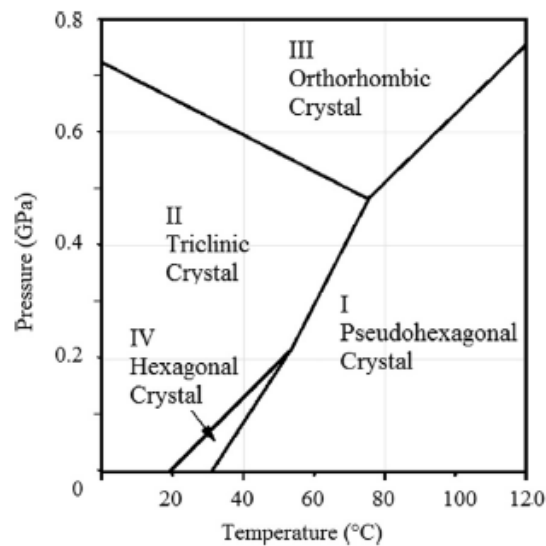
Aquest tipus de PTFE es processa primerament per compressió, on la pols de PTFE es compacta dintre una preforma a temperatura ambient. Després, la preforma s'escalfa en un forn per sobre del seu punt de fusió i es sinteritza.

2.3.1. Premsat

Consisteix en carregar la premsa amb el pols i compactar mitjançant l'aplicació de la pressió per tal de preparar una preforma (en verd) per permetre la manipulació.

Una variable clau és la temperatura del pols durant el premsat. La pols és més dura i té un millor flux per sota dels 19°C, però no respon bé a la pressió. Les preformes produïdes per sota de la temperatura de transició, és més probable que la preforma es trenqui durant el sinteritzat. Per evitar aquest problema, la pols es condicionada en unes condicions òptimes.

L'aplicació adequada i uniforme de la pressió és el factor determinant de les propietats durant la part final del premsat.⁶



Imatge 1. Diagrama de fases del PTFE⁷

El PTFE exposa una fase cristal·lina complexa: a pressió atmosfèrica s'observen tres estructures cristal·lines entre 19 i 30°C (fase II, IV i I).⁷

2.3.2. Sinteritzat

La preforma sense sinteritzar té una força cohesiva limitada i no tindria cap aplicació pràctica; la sinterització permet la coalescència de les partícules de la pols de PTFE, que proporcionen força i reducció del buit. Els cicle de sinterització de temps i temperatura afecten les propietats finals.

La temperatura màxima de sinterització supera el punt de fusió del PTFE i va de 360 a 380°C. Al principi del procés de sinterització, la preforma completa la seva recuperació elàstica i comença a expandir-se tèrmicament fins passat el punt de fusió, a 342°C. L'expansió pot arribar fins al 25-30% per volum. Per sobre de 342°C, desapareix la fase cristal·lina i el PTFE és un gel.

A continuació, a la **Taula 1**, es troba la corba teòrica del procés de sinteritzat del PTFE en format free flow.⁸

Temperatura inicial (°C)	290
Rampa de temperatura (°C/h)	120±10
Temperatura de manteniment (°C)	380±6
Temps de manteniment (min)	30 +2, -0
Rampa de refredament (°C/h)	60±5
Temperatura de manteniment (°C)	294±6
Temps de manteniment (min)	24 +0.5, -0
Període a temperatura ambient (min, h)	$\frac{1}{2}$

Taula 1. Corba de sinterització teòrica del PTFE⁸

2.4. Càrregues

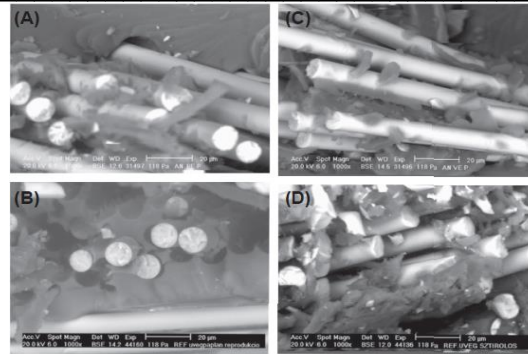
Degut a la linealitat de les cadenes sobté una estructura cristal·lina amb un rang entre el 92-98%, amb un elevat pes molecular. Això fa que sigui fràgil i no resistent als esforços. Per tal de millorar aquestes propietats s'addicionen càrregues a la matriu polimèrica.

Les càrregues que s'addicionen han de ser suficientment resistents a altes temperatures (per sobre del punt de fusió del PTFE) per suportar les condicions de sinterització del PTFE. Amb una bona elecció de càrregues podem obtenir una optimització de les propietats del material. Aquestes càrregues poden ser tant orgàniques com inorgàniques.⁹

2.4.1. Càrregues inorgàniques

2.4.1.1. Fibres de vidre

Les fibres de vidre és una de les càrregues més comunes. Aquest additiu ajuda a augmentar la resistència al desgast i la fricció, és resistent als dissolvents orgànics, tot i que pot ser atacat per àcid fluorhídric i alcalins.

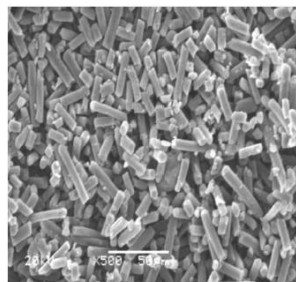


Imatge 2. Fibres de vidre en una matriu polimèrica de PTFE observades per un SEM⁹

2.4.1.2. Carboni

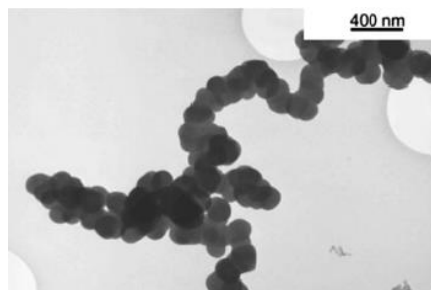
L'additiu de carboni el podem trobar en diferents formes: ja sigui en **fibres**, **pols** o en forma de **grafit**.

- Fibres de carboni: aquest additiu fa que es redueixi el desgast, augmenti el mòdul de flexió i compressió, i augmenti la duresa i la conductivitat tèrmica. Les fibres de carboni són menys abrasives que les fibres de vidre.



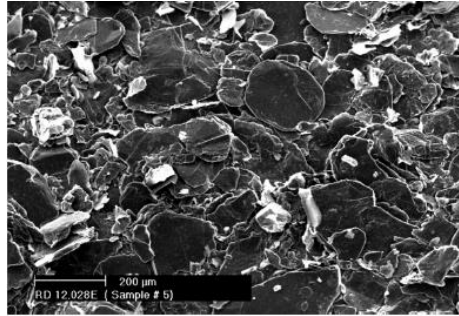
Imatge 3. Fibres de carboni observades per un SEM⁹

- Carboni en pols: redueix el desgast, fa augmentar la duresa i eleva la conductivitat tèrmica.



Imatge 4. Esferes de carboni observades per TEM⁹

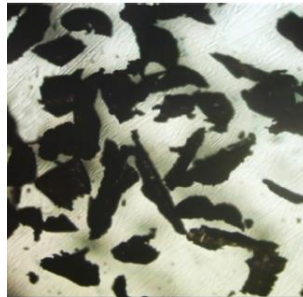
- Grafit: fa que disminueixi el coeficient de fricció, gràcies a les característiques de fricció del grafit. Aquest additiu es químicament inert. Té una alta resistència química



Imatge 5. Escates de grafit observades per un SEM ⁹

2.4.1.3. Bronze

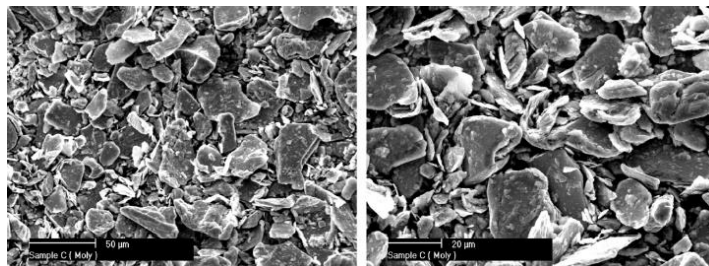
El bronze es la càrrega metàl·lica més popular. Altes quantitats de bronze permet reduir la deformació sota càrrega i elevar la conductivitat elèctrica i tèrmica dels compostos de PTFE.



Imatge 6. Pols de bronze observat per un microscopi òptic ⁹

2.4.1.4. Disulfur de molibdè

Aquest additiu fa augmentar la duresa de la superfície a la vegada que disminueix la fricció. Es inert químicament a la majoria de productes químics, excepte els àcids oxidants.



Imatge 7. Disulfur de molibdè observat per un SEM ⁹

2.4.2. Càrregues orgàniques

Les càrregues orgàniques que s'utilitzen han de aportar propietats com una alta estabilitat tèrmica, resistència al desgast, estabilitat dimensional i resistència a la corrosió. Algunes que s'utilitzen són polièsters aromàtics, PEEK, fibres d'aramida, entre d'altres.

En resum, en la introducció es descriu que hi ha una possibilitat de matrius polimèriques (PTFE, PTFE químicament modificat), i que aquestes es poden afegir càrregues, ja siguin orgàniques o inorgàniques, per tal de millorar les seves propietats.

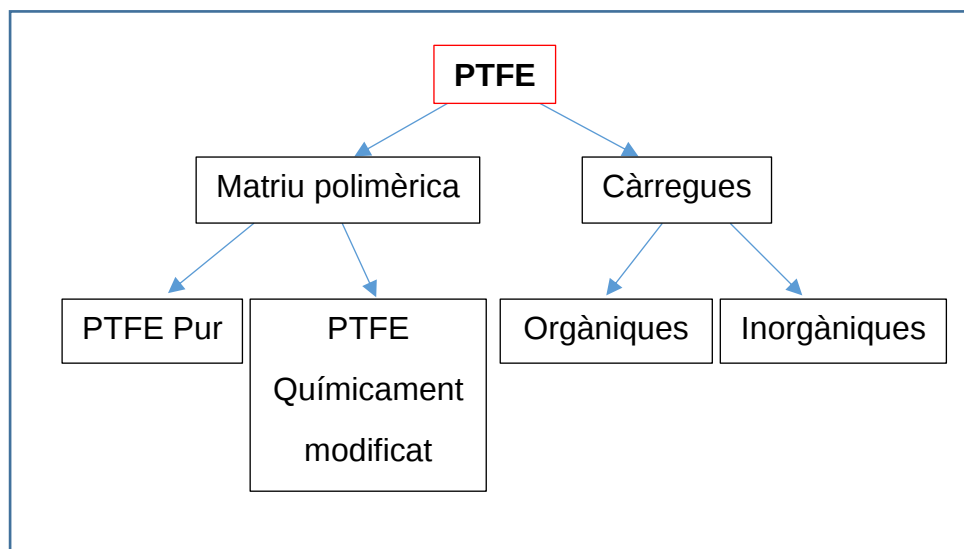


Figura 2. Esquema compostos PTFE

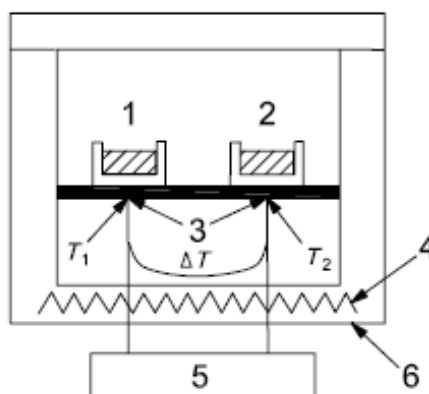
3. PART EXPERIMENTAL

3.1. Differential Scanning Calorimetry

En aquest treball ens centrarem en la caracterització de compostos de PTFE, mitjançant- la tècnica **DSC** (Differential scanning calorimetry).

Aquesta tècnica termoanalítica mesura la diferència entre el flux de calor a un gresol que conté la mostra a investigar i el flux de calor a un gresol de referència en funció de la temperatura i/o el temps, mentre el gresol de referència i el gresol amb la mostra son sotmesos al mateix programa de temperatura controlada en una atmosfera específica mitjançant un sistema de mesura simètric.¹⁰

Una mostra de massa coneguda s'escalfa o es refreda i es rastregen els canvis en la capacitat calorífica com a canvis en el flux de calor respecte un de referència. El gresol de la mostra i el gresol de referencia estan sotmesos al mateix programa de control de temperatura amb un escalfador. Degut a això, es produeix una diferència de temperatura, ΔT , entre la posició de la mostra i la de referència a causa de la diferència de capacitat calorífica entre la mostra i la referència. A partir d'aquest ΔT , la diferència entre el flux de calor entre la mostra i la referència són registrades en funció de la temperatura de referència o en funció del temps.¹¹



Imatge 8. Esquema DSC extret de ¹¹

A la **imatge 8**, s'observa un esquema del funcionament de la tècnica DSC. 1 i 2 són els gresols de mostra i de referència, respectivament. T_1 i T_2 són les

temperatures de la mostra i la de referència, amb les quals es mesurarà la ΔT . 3 és un termoparell, 4 és un escalfador, 5 és el circuit de mesura per a T_1 , T_2 i ΔT , i 6 és la cambra de mesura.

El DSC es compon d'una cambra de mesura i d'un ordinador. S'introdueixen dos gresols a la cambra de mesura (un conté la mostra en la que s'està investigant, i l'altre normalment està buit i s'utilitza de referència). L'ordinador s'utilitza per controlar la temperatura i regular la velocitat a la que la canvia de temperatura els gresols.

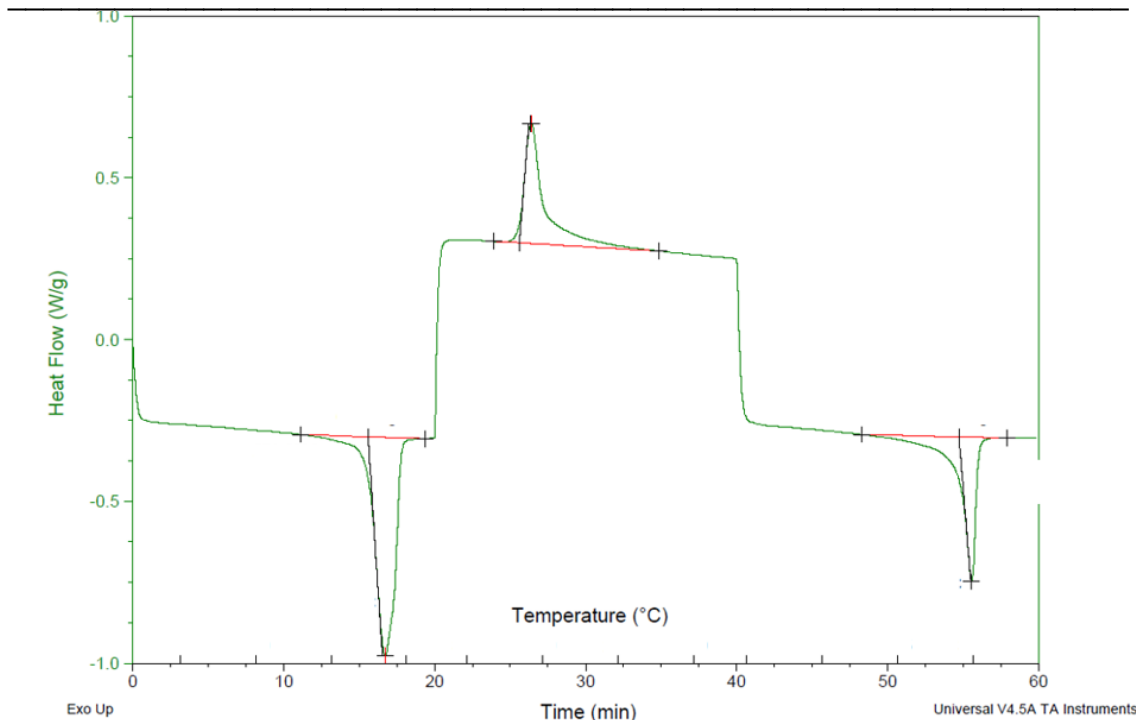
És una tècnica molt poderosa per avaluar les propietats dels materials com la temperatura de transició vítria, fusió, cristallització, capacitat calorífica específica, procés de curat, puresa, comportament d'oxidació i estabilitat tèrmica.

Els anàlisis DSC proporcionen dades per una ampla gama de materials, ja siguin polímers, plàstics, adhesius, aliments, recobriments, productes farmacèutics, entre molts d'altres.

L'avantatge més gran és la facilitat i la rapidesa amb la qual es pot utilitzar per veure transicions en els materials. DSC és la tècnica d'anàlisi més comuna i que es troba en molts sistemes analítics, control de processos, garantia de qualitat, entre d'altres.¹²

Com a resultat de l'assaig s'obté un gràfic flux de calor vs temperatura/temps on ens indica si el procés és endotèrmic o exotèrmic segons la direcció de la corba. Segons els principis de la termodinàmica, l'energia absorbida per un sistema es considera positiva i l'energia alliberada es considera negativa. Això implica que la direcció endotèrmica apunta cap adalt en l'eix Y (ordenada), i la direcció exotèrmica cap a sota.¹¹

Caracterització de compostos de PTFE mitjançant differential scanning calorimetry



Imatge 9. Exemple d'anàlisi DSC

A l'eix de l'ordenada es troba representat el flux de calor, que és la quantitat de calor transferida per unitat de temps (dQ/dt) i està expressada en Watts (W).

Per dur a terme l'anàlisi de mostres mitjançant la tècnica DSC, s'aplica el procediment descrit a ISO 11357-2. El document especifica el mètode per la determinació de les temperatures i entalpies de fusió i cristallització de plàstics cristal·lins o parcialment cristal·lins.

Per falta de disponibilitat de l'aparell al laboratori de PMG, Constantí, es va subcontractar tots els assajos en un laboratori extern.

3.1.1. Posada a punt

L'aparell on es va dur a terme els assajos va ser el "Universal V4.5A TA Instruments".

Primerament, abans de començar a escalfar, es fa una purga de 5 minuts de nitrogen per tal d'evitar la degradació oxidativa o hidrolítica durant l'assaig. Seguidament, es fa un primer escalfament a una temperatura prou alta com per eliminar l'historial tèrmic (normalment uns 30°C per sobre de la temperatura de

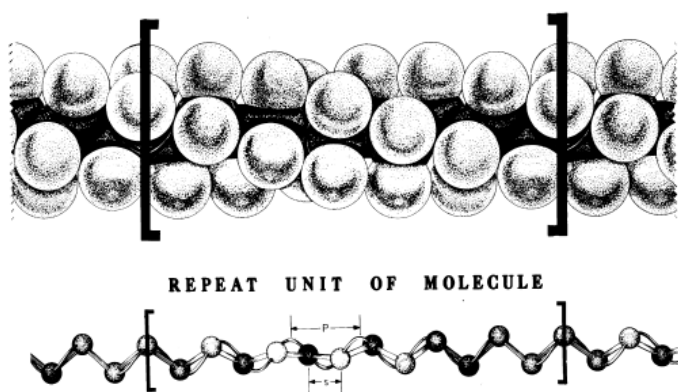
fusió) i es manté la temperatura durant uns 5 min. A partir del segon escalfament ja es registren les mesures.

3.1.2. Descripció de l'assaig

Es realitza un primer escalfament, on la mostra es fon, i s'obté valors d'entalpia i temperatura de fusió. Es baixa la temperatura, on la mostra cristal·litza, i s'obté valors d'entalpia i temperatura de cristal·lització. Per últim, es fa un segon escalfament, la mostra es fon per segon cop, i s'obté uns altres valors d'entalpia i temperatura de fusió.

Per tal de calcular la temperatura de fusió i de cristal·lització, es traça una línia base unint la temperatura d'inici del pic, i la temperatura final del pic (pic endotèrmic de fusió, i pic exotèrmic de cristal·lització). S'obté la temperatura màxima del pic, com la temperatura de fusió i de cristal·lització.

La pols de PTFE té un punt de fusió de 327°C (317-345°C)¹³, on perd tota la estructura cristal·lina. El elevat punt de fusió del PTFE és degut a la naturalesa de les forces intermoleculars i del seu elevat pes molecular. El PTFE té una conformació helicoidal i produeix una repulsió mínima entre els àtoms, això genera una conformació estèrica i un bon empaquetament. El punt de fusió està estrictament relacionat amb el pes molecular i el grau de cristal·lització del polímer.



Imatge 10. Conformació helicoidal PTFE extret de ¹⁴

Per tal de calcular la entalpia de fusió (ΔH_f) i de cristal·lització (ΔH_c) es mesura l'àrea del pic, segons la següent formula:¹⁵

$$\Delta H_c, \Delta H_f = \Delta H_{cal} \cdot \frac{A \cdot m_{cal}}{A_{cal} \cdot m}$$

On:

- ΔH_{cal} és l'entalpia de fusió o de cristallització del material de calibratge
- A és l'àrea del pic de la mostra
- A_{cal} és l'àrea del pic del material de calibratge
- m és la massa de la mostra
- m_{cal} és la massa del material de calibratge

Anomenen entalpia de fusió al calor que es requereix per fondre un material a pressió constant. L'entalpia de fusió del PTFE 100% cristal·lí és de 82 J/g.¹³ L'entalpia de fusió està estrictament relacionada amb la fracció cristal·lina. Com més cristal·lina sigui una mostra de PTFE, més calor es requerirà per fondre el material.

3.1.3. Condicions de l'assaig

Les condicions en les que es van dur a terme els assajos van ser: 10 mg de mostra per anàlisi, amb una rampa de temperatura de 10°C/min de 170°C-370°C en una atmosfera inert de nitrogen.

Es van realitzar en total 9 anàlisis de mostres de compostos de PTFE de 3 proveïdors diferents. Anomenats **PROVEÏDOR 1**, **PROVEÏDOR 2**, **PROVEÏDOR 3**. De cada proveïdor es va realitzar l'assaig DSC de 3 mostres: 2 assajos de pols de PTFE en format free flow i 1 en format de PTFE ja sinteritzat.

	PROVEÏDOR 1	PROVEÏDOR 2	PROVEÏDOR 3	
Pols	2	2	2	
PTFE processat	1	1	1	
TOTAL	3	3	3	9

Taula 2. Resum anàlisi de mostres

3.1.4. Eines utilitzades

L'anàlisi de la variància (ANOVA) compara diferents mitjanes obtingudes a partir de dades experimentals sotmeses a variació aleatòria i a un (o varis) factors

controlats. Aquesta eina estadística ajudarà a saber si els resultats són comparables o diferents, però no quin és diferent.

Si els resultats proporcionats pels diferents nivells del factor no difereixen entre ells, les mitjanes aritmètiques respectives de cada nivell no seran molt diferents unes de les altres i la variància d'aquestes mitjanes respecte de la mitjana global serà comparable a la variància deguda a l'error associat a les repeticions dins de cada mitjana.

La hipòtesi nul·la (H_0) estableix que totes les mitjanes són iguals, mentre que la hipòtesi alterna (H_1) estableix que al menys una es diferent.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

Per saber quina hipòtesis s'accepta, es calcula el **valor p**. El valor p és una probabilitat que mesura la evidència en contra de la hipòtesi nul·la. Les probabilitats més baixes proporcionen una evidència més forta en contra de la hipòtesi nul·la.

Per determinar si qualsevol de les diferències entre les mitjanes és estadísticament significativa, es compara el valor p amb el nivell de significança per avaluar la hipòtesi nul·la. En aquest cas, s'utilitza un nivell de significança de 0,05 ($\alpha=0.05$). Un nivell de significança de 0,05 indica un risc del 5% de concloure que existeix una diferència quan no hi ha una diferència real.

- Si el valor $p \leq \alpha$: les diferències entre les mesures són estadísticament significatives. Es rebutja la hipòtesi nul·la y es conclou que no totes les mitjanes són iguals.
- Si el valor $p > \alpha$: les diferències entre les mitjanes no són estadísticament significatives.¹⁶

4. RESULTATS

4.1. Resultats pols de PTFE

Una vegada ja realitzat l'assaig de DSC de les mostres en format pols, s'analitzen els resultats obtinguts i recollits en la **Taula 3**.

La **Taula 3** només mostra resultats en valors relatius, a causa de la confidencialitat de la empresa.

On:

- Δ (°C) és la diferencia de les temperatures de fusió al primer escalfament i al segon.
- Δ (J/g) és la diferencia de les calors de fusió al primer escalfament i al segon.

La fracció cristal·lina es calcula mitjançant la formula calculada segona la formula¹⁷:

$$\chi_c = \Delta H_m / \Delta H_{m0} \quad \text{eq (1)}$$

On ΔH_{m0} és l'entalpia de fusió del PTFE amb una estructura cristal·lina del 100%. I ΔH_m és l'entalpia obtinguda a l'assaig. El valor de ΔH_{m0} no es pot determinar experimentalment per la dificultat de trobar una mostra de PTFE 100% cristal·lina. Es va assumir que el valor és de 82 J/g d'acord amb la bibliografia.¹³

- χ_c (1) i χ_c (2) són les fraccions cristal·lines al primer escalfament i al segon escalfament, respectivament.
- El pes molecular mitjà en nombre, $\bar{M}_n$, va ser calculat mitjançant la equació de **Weigel**¹⁷:

$$\bar{M}_n = 3.5 \cdot 10^{11} \cdot \Delta H_c^{-5.16} \quad \text{eq (2)}$$

Caracterització de compostos de PTFE mitjançant differential scanning calorimetry

Pols					
	Δ (°C)	Δ (J/g)	χ_c (1)	χ_c (2)	$\bar{M}_n$ (g/mol)
1	11,72	30,08	0,77	0,41	5,78E+06
	12,18	30,92	0,76	0,38	3,07E+05
2	16,07	33,1	0,78	0,38	5,25E+05
	17,73	39,12	0,80	0,33	8,11E+05
3	13,93	31,34	0,76	0,37	5,26E+05
	13,92	33,86	0,79	0,37	5,20E+05

Taula 3. Resultats assajos en format pols del PROVEÏDOR 1, PROVEÏDOR 2 I PROVEÏDOR 3

Per tenir una millor comprensió dels resultats es realitza un anàlisi estadístic ANOVA generat per l'eina Minitab de les temperatures de fusió i cristal·lització, així com de les seves entalpies, i de les fraccions cristal·lines i del pes molecular mitjà.

4.1.1. Anàlisi ANOVA dels punts de fusió del primer escalfament

Mètode

Hipòtesis nul·la	Les mitjanes són iguals
Hipòtesis alterna	Les mitjanes no són iguals
Nivell de significança	$\alpha = 0.05$
Es van assumir variacions igual per la anàlisi.	

Anàlisi de la variància

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	2	23,688	11,8438	15,71	0,026
Error	3	2,262	0,7539		
Total	5	25,949			

Resum del model

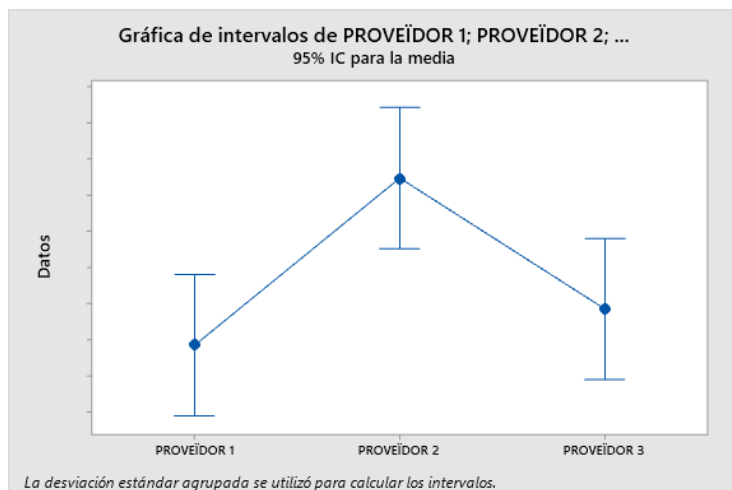
S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
0,868265	91,28%	85,47%	65,14%

Mitjanes

Factor	N	Mitjana	Desv.Est	IC del 95%
PROVEÏDOR 1	2		0,184	
PROVEÏDOR 2	2		1,49	
PROVEÏDOR 3	2		0,042	

Desv.Est. agrupada = 0,868265

Tal i com s'observa el valor p és de **0,026**, i per tant és menor que el nivell de significança. Les mitjanes de les temperatures de fusió del primer escalfament dels diferents proveïdors són significativament diferents entre elles.



Imatge 11. Gràfic proporcionat per MINITAB de la desviació estàndard dels valors de la temperatura de fusió del primer escalfament

4.1.2. Anàlisi ANOVA de la temperatura de cristallització

Mètode

Hipòtesis nul·la	Les mitjanes són iguals
Hipòtesis alterna	Les mitjanes no són iguals
Nivell de significança	$\alpha = 0.05$
Es van assumir variacions igual per la anàlisi.	

Anàlisi de la variància

Font	GL	SC Ajust.	Mc Ajust	Valor F	Valor p
Factor	2	0,4524	0,2262	1,29	0,395
Error	3	0,5267	0,1756		
Total	5	0,9791			

Resum del model

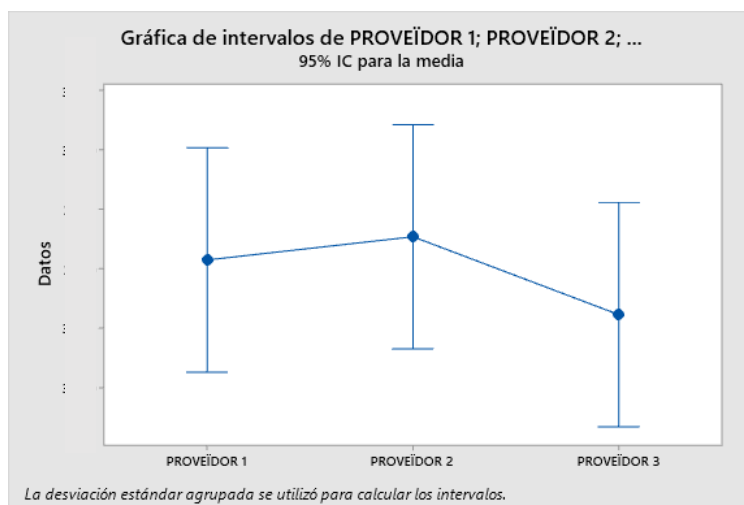
S	R-quad.	R-quad. (Ajustat)	R-quad. (Pred)
0,418987	46,21%	10,35%	0,00%

Caracterització de compostos de PTFE mitjançant differential scanning calorimetry

Mitjanes

Factor	N	Mitjana	Desv.Est	IC del 95%
PROVEÏDOR 1	2		0,665	
PROVEÏDOR 2	2		0,290	
PROVEÏDOR 3	2		0,028	
Desv.Est. agrupada = 0,418987				

Tal i com s'observa el valor p és de **0,395**, i per tant és major que el nivell de significança. Les mitjanes de les temperatures de cristallització dels diferents proveïdors són iguals entre elles.



Imatge 12. Gràfic proporcionat per MINITAB de la desviació estàndard dels valors de les temperatures de cristallització

4.1.3. Anàlisi ANOVA de la temperatura de fusió del segon escalfament

Mètode

Hipòtesis nul·la	Les mitjanes són iguals
Hipòtesis alterna	Les mitjanes no són iguals
Nivell de significança	$\alpha = 0.05$

Es van assumir variacions igual per la anàlisi.

Anàlisi de la variància

Font	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	2	0,9858	0,49292	12,07	0,037
Error	3	0,1225	0,04083		
Total	5	1,1083			

Caracterització de compostos de PTFE mitjançant differential scanning calorimetry

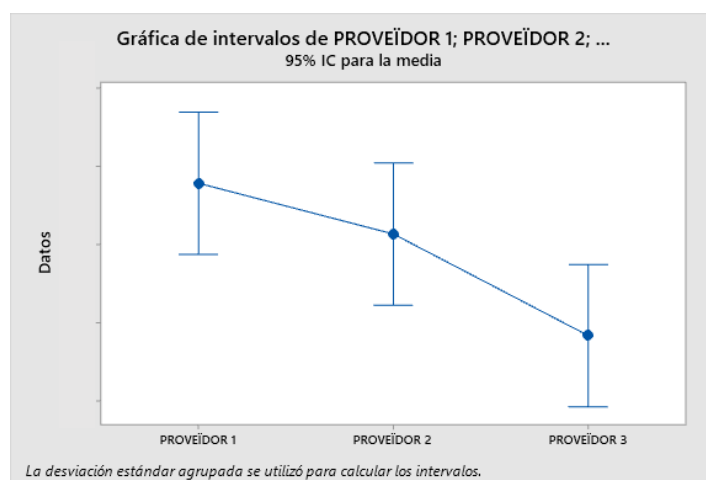
Resum del model

S	R-quad.	R-quad. (Ajustat)	R-quad. (Pred)
0,202073	88,95%	81,58%	55,79%

Mitjanes

Factor	N	Media	Desv.Est.	IC de 95%
PROVEÏDOR 1	2		0,141	
PROVEÏDOR 2	2		0,318	
PROVEÏDOR 3	2		0,035	

Desv.Est. agrupada = 0,202073



Imatge 13. Gràfic proporcionat per MINITAB de la desviació estàndard dels valors de les temperatures de fusió del segon escalfament

Tal i com s'observa el valor p és de **0,037**, i per tant és menor que el nivell de significança. Les mitjanes de les temperatures de fusió del segon escalfament dels diferents proveïdors són significativament diferents entre elles.

4.1.4. Anàlisi ANOVA de l'entalpia de fusió del primer escalfament

Mètode

Hipòtesis nul·la	Les mitjanes són iguals
Hipòtesis alterna	Les mitjanes no són iguals
Nivell de significança	$\alpha = 0.05$
Es van assumir variacions igual per la anàlisi.	

Caracterització de compostos de PTFE mitjançant differential scanning calorimetry

Anàlisis de la variància

Font	GL	SC Ajust.	Mc Ajust	Valor F	Valor p
<i>Factor</i>	2	5,529	2,765	1,63	0,333
<i>Error</i>	3	5,103	1,701		
<i>Total</i>	5	10,633			

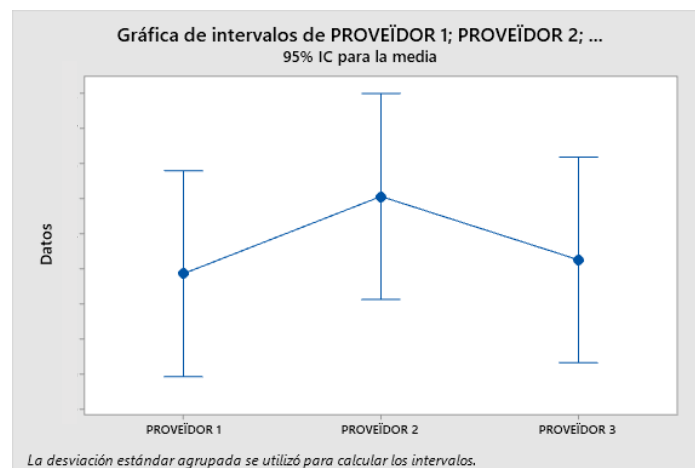
Resum del model

S	R-quad.	R-quad. (Ajustat)	R-quad. (Pred)
1,30426	52,00%	20,01%	0,00%

Mitjanes

Factor	N	Mitjana	Desv.Est	IC del 95%
1	2		0,658	
2	2		1,202	
3	2		1,80	

Desv.Est. agrupada = 1,30426



Imatge 14. Gràfic proporcionat per MINITAB de la desviació estàndard dels valors de les entalpies de fusió del primer escalfament

Tal i com s'observa el valor p és de **0,333**, i per tant és major que el nivell de significança. Les mitjanes de les entalpies de cristallització dels diferents proveïdors són iguals entre elles.

4.1.5 Anàlisi ANOVA de l'entalpia de cristallització

Mètode

Hipòtesis nul·la	Les mitjanes són iguals
Hipòtesis alterna	Les mitjanes no són iguals
Nivell de significança	$\alpha = 0.05$
Es van assumir variacions igual per la anàlisi.	

Anàlisi de la variància

Font	GL	SC Ajust.	Mc Ajust	Valor F	Valor p
Factor	2	21,049	10,524	8,22	0,061
Error	3	3,841	1,280		
Total	5	24,890			

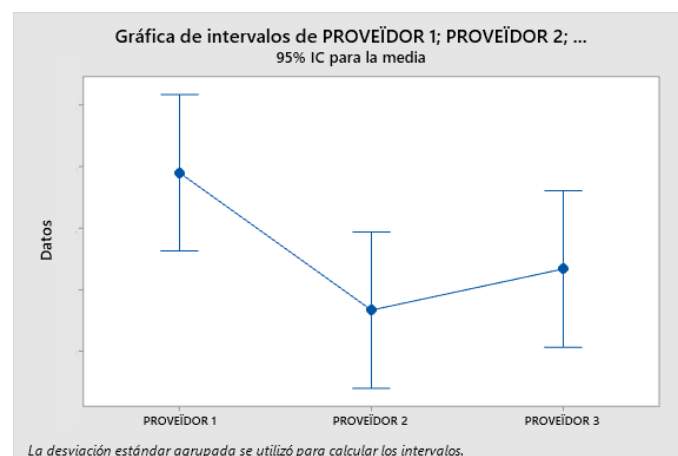
Resum del model

S	R-quad.	R-quad. (Ajustat)	R-quad. (Pred)
1,13149	84,57%	74,28%	38,27%

Mitjanes

Factor	N	Mitjana	Desv.Est	IC del 95%
1	2		0,594	
2	2		1,87	
3	2		0,0566	

Desv.Est. agrupada = 1,13149



Imatge 16. Gràfic proporcionat per MINITAB de la desviació estandard dels valors de les entalpies de cristallització

Tal i com s'observa el valor p és de **0,061**, i per tant és major que el nivell de significança. Les mitjanes de les entalpies de cristallització dels diferents proveïdors són iguals entre elles.

4.1.5. Anàlisi ANOVA de l'entalpia de fusió del segon escalfament

Mètode

Hipòtesis nul·la	Les mitjanes són iguals
Hipòtesis alterna	Les mitjanes no són iguals
Nivell de significança	$\alpha = 0.05$

Es van assumir variacions igual per la anàlisi.

Anàlisi de la variància

Font	GL	SC Ajust.	Mc Ajust	Valor F	Valor p
Factor	2	11,59	5,797	1,60	0,337
Error	3	10,90	3,633		
Total	5	22,49			

Resum del model

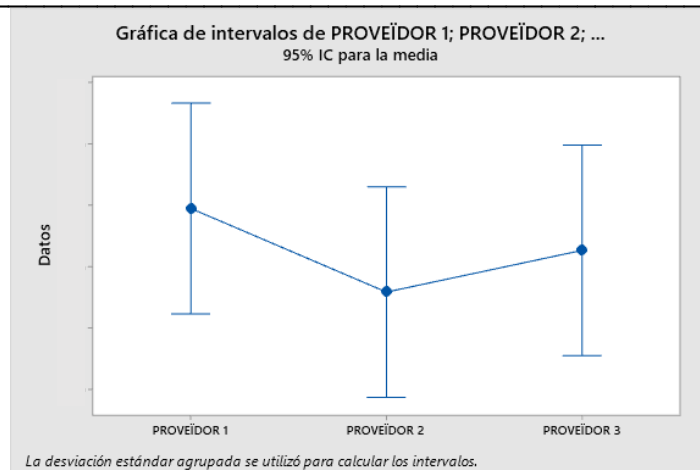
S	R-quad.	R-quad. (Ajustat)	R-quad. (Pred)
1,90594	51,55%	19,25%	0,00%

Mitjanes

Factor	N	Mitjana	Desv.Est	IC del 95%
1	2		1,252	
2	2		3,05	
3	2		0,0141	

Desv.Est. agrupada = 1,90594

Caracterització de compostos de PTFE mitjançant differential scanning calorimetry



Imatge 17. Gràfic proporcionat per MINITAB de la desviació estàndard dels valors de les entalpies de fusió del segon escalfament

Tal i com s'observa el valor p és de **0,337**, i per tant és major que el nivell de significança. Les mitjanes de les entalpies de fusió del segon escalfament dels diferents proveïdors són iguals entre elles.

4.1.6. Anàlisi ANOVA de la fracció cristal·lina x_c (1)

Mètode

Hipòtesis nul·la	Les mitjanes són iguals
Hipòtesis alterna	Les mitjanes no són iguals
Nivell de significança	$\alpha = 0.05$

Es van assumir variacions igual per la anàlisi.

Anàlisi de la variància

Font	GL	SC Ajust.	Mc Ajust	Valor F	Valor p
Factor	2	0,000822	0,000411	1,63	0,333
Error	3	0,000759	0,000253		
Total	5	0,001581			

Resum del model

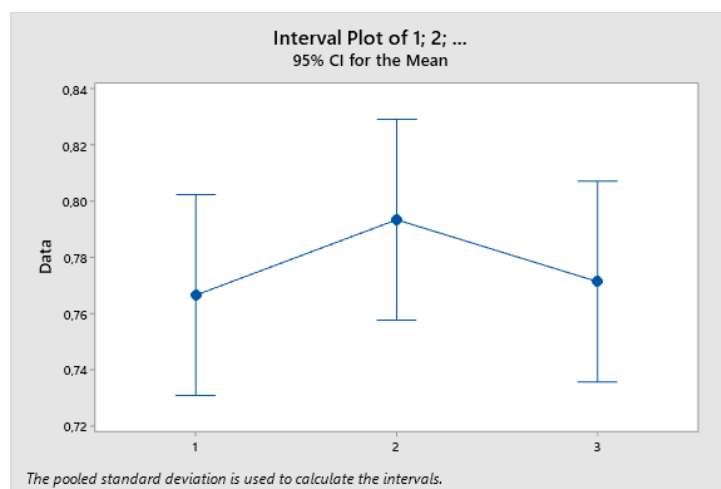
S	R-quad.	R-quad. (Ajustat)	R-quad. (Pred)
0,0159056	52%	20,01%	0%

Caracterització de compostos de PTFE mitjançant differential scanning calorimetry

Medias

Factor	N	Media	Desv.Est	IC del 95%
1	2	0,76652	0,00802	(0,73073; 0,80232)
2	2	0,7934	0,0147	(0,7576; 0,8292)
3	2	0,7713	0,0219	(0,7355; 0,8071)

A l'ANOVA de χ_c (1) s'obté un valor p de 0,333. Com que el valor de $p > 0,05$ s'accepta la hipòtesis nul·la, és a dir, s'accepta que les mitjanes entre els tres proveïdors són iguals.



Imatge 18. Gràfic proporcionat per MINITAB de la desviació estandard dels valors de χ_c (1)

4.1.7. Anàlisi ANOVA de la fracció cristal·lina χ_c (2)

Mètode

Hipòtesis nul·la	Les mitjanes són iguals
Hipòtesis alterna	Les mitjanes no són iguals
Nivell de significança	$\alpha = 0.05$
Es van assumir variacions igual per la anàlisi.	

Anàlisi de la variància

Font	GL	SC Ajust.	Mc Ajust	Valor F	Valor p
Factor	2	0,001724	0,000862	1,60	0,337
Error	3	0,001624	0,000540		
Total	5	0,003345			

Caracterització de compostos de PTFE mitjançant differential scanning calorimetry

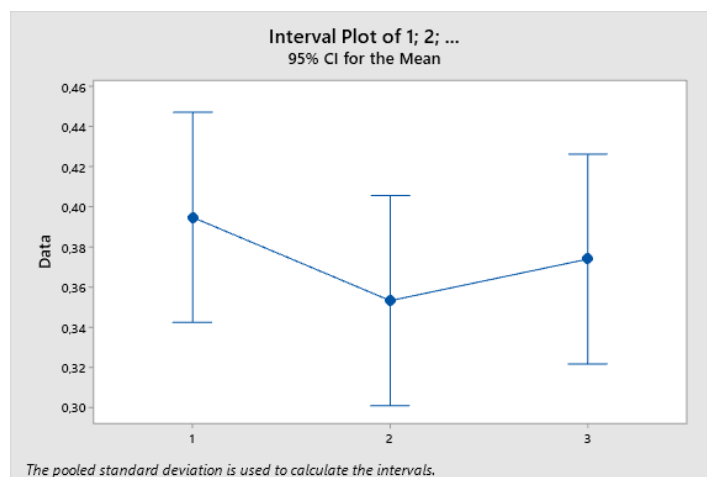
Resum del model

S	R-quad.	R-quad. (Ajustat)	R-quad. (Pred)
0,02232432	51,55%	19,25%	0%

Medias

Factor	N	Media	Desv.Est	IC del 95%
1	2	0,3946	0,0153	(0,3423; 0,4469)
2	2	0,3530	0,0373	(0,3007; 0,4054)
3	2	0,373780	0,000172	(0,321476; 0,426085)

A l'ANOVA de χ_c (1) s'obté un valor p de 0,337. Com que el valor de $p > 0,05$ s'accepta la hipòtesis nul·la, és a dir, s'accepta que les mitjanes entre els tres proveïdors són iguals.



Imatge 19. Gràfic proporcionat per MINITAB de la desviació estandard dels valors de χ_c (2)

4.1.8. Anàlisi ANOVA del pes molecular mitjà en nombre $\bar{M}_n$

Mètode

Hipòtesis nul·la	Les mitjanes són iguals
Hipòtesis alterna	Les mitjanes no són iguals
Nivell de significança	$\alpha = 0.05$

Es van assumir variacions igual per la anàlisi.

Anàlisi de la variància

Font	GL	SC Ajust.	Mc Ajust	Valor F	Valor p
Factor	2	8,01130E+12	4,00565E+12	0,80	0,527
Error	3	1,50178E+13	5,00593E+12		
Total	5	2,30291E+13			

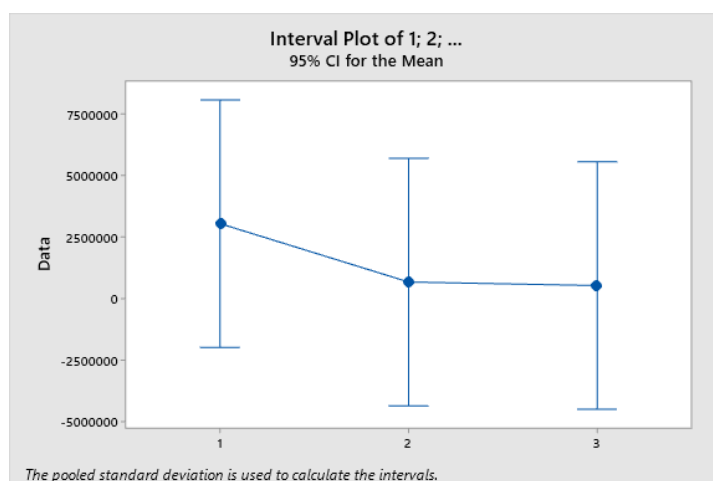
Resum del model

S	R-quad.	R-quad. (Ajustat)	R-quad. (Pred)
2237393	34,79%	0,00%	0%

Medias

Factor	N	Media	Desv.Est	IC del 95%
1	2	3043500	3869995	(-1991371; 8078371)
2	2	668000	202233	(-4366871; 5702871)
3	2	523000	4243	(-4511871; 5557871)

A l'ANOVA de $\bar{M}_n$ s'obté un valor p de 0,527. Com que el valor de $p > 0,05$ s'accepta la hipòtesis nul·la, és a dir, s'accepta que les mitjanes entre els tres proveïdors són iguals.



Imatge 20. Gràfic proporcionat per MINITAB de la desviació estàndard dels valors de $\bar{M}_n$

4.2. Resultats PTFE processat

Una vegada ja realitzat l'assaig de DSC de les mostres de PTFE ja sinteritzats, s'analitzen els resultats obtinguts i recollits en la **Taula 4**.

La **Taula 4** només mostra resultats en valors relatius, a causa de la confidencialitat de la empresa.

Caracterització de compostos de PTFE mitjançant differential scanning calorimetry

PTFE processat					
	Δ (°C)	Δ (J/g)	χ_c (1)	χ_c (2)	$\bar{M}_n$
1	2,73	1,07	0,45	0,44	5,15E+06
2	3,17	2,17	0,43	0,40	8,28E+06
3	2,73	3,91	0,44	0,39	9,65E+06

Taula 4. Resultats assajos del PTFE processat del PROVEÏDOR 1, PROVEÏDOR 2 I PROVEÏDOR 3

On:

- Δ (°C) és la diferencia de les temperatures de fusió al primer escalfament i al segon.
- Δ (J/g) és la diferencia de les calors de fusió al primer escalfament i al segon.
- χ_c (1) i χ_c (2) són les fraccions cristal·lines al primer escalfament i al segon escalfament, respectivament.
- $\bar{M}_n$ és el pes molecular mitjà en nombre

4.3. Comparació dels resultats del PTFE processat i del pols

Es realitza una comparació entre els resultats dels assajos de DSC de les mostres en pols i de PTFE processat.

La Taula 5 i la Taula 6 només mostra resultats en valors relatius, a causa de la confidencialitat de la empresa.

Pols					
	Δ (°C)	Δ (J/g)	χ_c (1)	χ_c (2)	$\bar{M}_n$
1	11,95	30,5	0,77	0,39	3,04E+06
2	16,90	36,11	0,79	0,35	6,68E+05
3	13,92	32,6	0,77	0,37	5,23E+05

Taula 5. Mitjana dels resultats en format pols del PROVEÏDOR 1, PROVEÏDOR 2 I PROVEÏDOR 3

PTFE processat					
	Δ (°C)	Δ (J/g)	χ_c (1)	χ_c (2)	$\bar{M}_n$
1	2,73	1,07	0,45	0,44	5,15E+06
2	3,17	2,17	0,43	0,40	8,28E+06
3	2,73	3,91	0,44	0,39	9,65E+06

Taula 6. Resultats del PTFE processat del PROVEÏDOR 1, PROVEÏDOR 2 I PROVEÏDOR 3

A la **taula 5 i 6** es mostra els valors de fraccions cristal·lines dels dos cicles d'escalfaments, per les mostres en pols, com per les mostres de PTFE processat. S'observa que les fraccions cristal·lines del PTFE processat són relativament menors que les fraccions cristal·lines en pols. Aquest fet es degut a que el PTFE té un alt grau de restriccions en la conformació de la cadena durant el refredament del PTFE fos, cosa que dificulta la cristal·lització.¹

4.4. Anàlisi sinteritzat

	Pols	PTFE processat
	χ_c (2)	χ_c (1)
1	0,39	0,45
2	0,35	0,43
3	0,37	0,44

Taula 7. Comparació de les fraccions cristal·lines del primer escalfament de les mostres de PTFE processat i del segon escalfament de les mostres en pols

A la **Taula 7** es mostra els valors de les fraccions cristal·lines del segon escalfament de les mostres en pols, i els valors de les fraccions cristal·lines de les mostres processades del primer escalfament dels 3 proveïdors. Es fa aquesta comparació per tal de fer un estudi del procés de sinteritzat que es realitza a la empresa.

S'observa que les fraccions cristal·lines en les mostres en pols són menors que les fraccions cristal·lines en les mostres de PTFE processat. Aquest fet es degut al temps de sinteritzat. La fracció cristal·lina ve donada per la rampa de refredament durant l'etapa de sinterització.¹⁸

En les mostres de PTFE processat a la empresa es va utilitzar una rampa de refredament de 1 C°/min tal i com es mostra a la **Taula 2**, mentre que a les mostres en pols la rampa de refredament al DSC és de 10 °C/min.

5. CONCLUSIONS

En aquest estudi, amb nou assajos, s'han determinat temperatures i les entalpies de fusió i de cristallització de un compost de PTFE.

Als assajos DSC que es van realitzar a les mostres en pols de PTFE dels tres proveïdors diferents, es van obtenir valors de temperatura i entalpia, tant de fusió i de cristallització que per confidencialitat de l'empresa no es poden mostrar. Es van obtenir valors de fracció cristal·lina al primer escalfament (x_c (1)) de 0'77, 0'79 i 0'77 del proveïdor 1, proveïdor 2 i proveïdor 3, respectivament. I valors de fracció cristal·lina del segon escalfament (x_c (2)) de 0'39, 0'35 i 0'37. Respecte als valors de pes mitjà en nombre ($\bar{M}_n$) es van obtenir valors de 3,04E+06, 6,68E+05, 5,23E+05 g/mol.

Als assajos DSC que es van realitzar a les mostres del PTFE ja processat dels tres proveïdors diferents, es van obtenir valors fracció cristal·lina al primer escalfament (x_c (1)) de 0'45, 0'43 i 0'44 del proveïdor 1, proveïdor 2 i proveïdor 3, respectivament. valors de fracció cristal·lina del segon escalfament (x_c (2)) de 0'44, 0'40 i 0'39. Respecte als valors de pes mitjà en nombre ($\bar{M}_n$) es van obtenir valors de 5,15E+06, 8,28E+06 i 9,65E+06 g/mol.

Als anàlisis estadístics realitzats amb ANOVA dels valors obtinguts de les mostres de PTFE en pols, es va observar que hi havia diferències significatives en els punts de fusió, al primer i al segon escalfament. En canvi, als valors de temperatures de cristallització, entalpies (tant de fusió com de cristallització), fraccions cristal·lines i pes molecular mitjà en nombre, no hi havia diferències, els resultats són comparables entre ells.

De les mostres de PTFE ja processat no es troben diferències entre els tres proveïdors.

Tal i com s'observa, els valors de fracció cristal·lina de les mostres en pols de PTFE són majors respecte a les fraccions cristal·lines de les mostres ja processades. Aquest fet és degut a que el PTFE té restriccions en la cadena quan es troba en estat fos i es dificulta la cristallització. Aquest fet també es pot

observar quan es compara la fracció cristal·lina en el primer escalfament i la fracció cristal·lina amb els segon escalfament.

A les mostres de PTFE en format pols no s'observa una gran variabilitat entre les mostres de cada proveïdor. Exceptuant el proveïdor 2, s'observa que hi ha una diferència entre la fracció cristal·lina de 5%. No hi ha evidències clares de quina potser la causa d'aquesta diferència, i per tant s'obrirà una consulta externa amb el proveïdor per aclarir la causa.

Respecte a l'anàlisi que es realitza del sinteritzat, s'observa que els valors de les fraccions cristal·lines són relativament menors a les mostres de pols de PTFE que a les mostres de PTFE ja processat. La causa d'aquest fet és la rampa de refredament. D'aquesta manera el sinteritzat en un forn industrial i el sinteritzat en DSC no són comparables.

6. CONCLUSIONS

In this study, with nine test, temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of a PTFE compound have been determinate.

DSC test of granular PTFE are performed from the three different suppliers, fusion and crystallization temperatures, and enthalpies cannot be shown by the company's confidentiality. The crystallinity degree at the first heating (χ_c (1)) is 0.77, 0.79, and 0.77 of supplier 1, supplier 2, and supplier 3, respectively. And crystallinity degree at the second heating (χ_c (2)) is 0.39, 0.35, and 0.37. The results of molecular weight are 3.04E+06, 6.68E+06, and 5.23E+06 g/mol.

DSC test of sintered PTFE are performed from the three different suppliers, fusion and crystallization temperatures, and enthalpies cannot be shown by the company's confidentiality. The crystallinity degree at the first heating (χ_c (1)) is 0.45, 0.43, and 0.44 of supplier 1, supplier 2, and supplier 3, respectively. And crystallinity degree at the second heating (χ_c (2)) is 0.44, 0.40, and 0.39. The results of molecular weight are 5.15E+06, 8.28E+06, and 9.65E+06 g/mol.

In the statistical analyses performed with ANOVA of the values obtained from the powered PTFE samples, it can be observed that there are significant differences in the melting point, in the first and the second heating. In contrast, in the values of crystallization degree and molecular weight, there are not differences, the results are comparable to each other's.

Of the sintered PTFE, no differences are found between the three suppliers.

As observed, the crystallinity degree of granular PTFE are higher than the crystallinity degree of the sintered PTFE. This is because PTFE has constraints on the molecular chain when is melted, and it makes difficult the crystallization. This can also be observed when comparing the crystallinity degree in the first heating, and the crystallinity degree with the second heating.

In the samples of granular PTFE a big variability between the samples for each supplier are not observed, except for supplier 2, there is a difference between the crystallinity degree of 5%. There is not a clear evidence of which can be the cause

of this difference, and for this reason the provider will be consulted to know what the cause is.

Respect to the analysis of sintering, the values of crystallinity degree are observed to be relatively minor in the granular PTFE than in sintered PTFE. This is caused due to the cooling rate.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Sciuti, V. F.; Melo, C. C.; Canto, L. B.; Canto, R. B. Influence of Surface Crystalline Structures on DSC Analysis of PTFE. *Mater. Res.* **2017**, *20* (5), 1350–1359. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0326>.
- (2) Ebnesajjad, S. Preparation of Tetrafluoroethylene and Other Monomers. *Fluoroplastics* **2015**, *1*, 48–50. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-3199-2.00006-9>.
- (3) Ebnesajjad, S. *Polymerization and Finishing of Tetrafluoroethylene*; 2015; Vol. 1. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-3199-2.00008-2>.
- (4) Line, G. S. TFM 1600 PTFE SEATS. *61* (0), 1–2.
- (5) Fluortech PTFE Free Flow <http://www.fluortech.com.cn/p74.html>.
- (6) Ebnesajjad, S. *Fabrication and Processing of Granular Polytetrafluoroethylene*; 2015; Vol. 1. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-3199-2.00010-0>.
- (7) Conte, M.; Pinedo, B.; Igartua, A. Role of Crystallinity on Wear Behavior of PTFE Composites. *Wear* **2013**, *307* (1–2), 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.08.019>.
- (8) Factor, B.; Calorimetry, S.; Materials, E.; Produced, R.; Dispersion, F. Standard Specification for Polytetrafluoroethylene (PTFE) Granular Molding and Ram. **2004**, *07* (March), 1–14. <https://doi.org/10.1520/D4894-15.2>.
- (9) Ebnesajjad, S. *Filled Fluoropolymer Compounds*; 2015; Vol. 1. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-3199-2.00016-1>.
- (10) Freire, E. Differential Scanning Calorimetry. *Methods in molecular biology (Clifton, N.J.)*. 1995, pp 191–218. <https://doi.org/10.1385/0-89603-301-5:191>.
- (11) Web, S. Iso 11357-1:2009. **2011**.
- (12) Menczel, J. D.; Judovits, L.; Prime, R. B.; Bair, H. E.; Reading, M.; Swier, S. Differential Scanning Calorimetry (DSC). *Therm. Anal. Polym. Fundam. Appl.* **2008**, 7–239. <https://doi.org/10.1002/9780470423837.ch2>.
- (13) Wypych, G. PTFE Polytetrafluoroethylene. *Handb. Polym.* **2016**, 586–590. <https://doi.org/10.1016/b978-1-895198-92-8.50182-8>.
- (14) Clark, E. S. The Molecular Conformations of Polytetrafluoroethylene: Forms II and IV. *Polymer (Guildf)*. **1999**, *40* (16), 4659–4665. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00109-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00109-3).

-
- (15) Standard, I.; Preview, T. S. INTERNATIONAL STANDARD ITeh STANDARD ITeh STANDARD PREVIEW. **2010**, 2010, 3–6.
- (16) Soporte de Minitab® 18 <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/anova/how-to/one-way-anova/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/analysis-of-variance/>.
- (17) Puts, G. J.; Crouse, P.; Ameduri, B. M. Polytetrafluoroethylene: Synthesis and Characterization of the Original Extreme Polymer. *Chem. Rev.* **2019**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00458>.
- (18) Polytetrafluoroethylene, I. I. Fluorine-Containing Polymers . **1961**, 5.

ANNEXOS

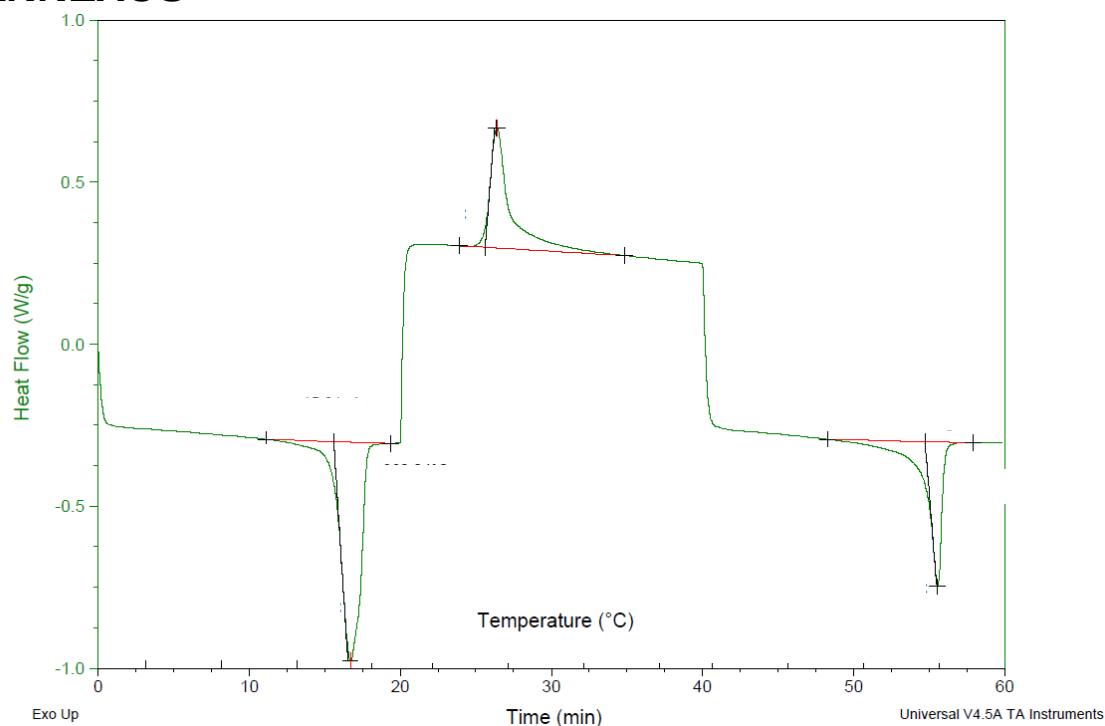


Figura 3. Resultats anàlisi DSC Proveïdor 1 mostra n°1 en format Pols

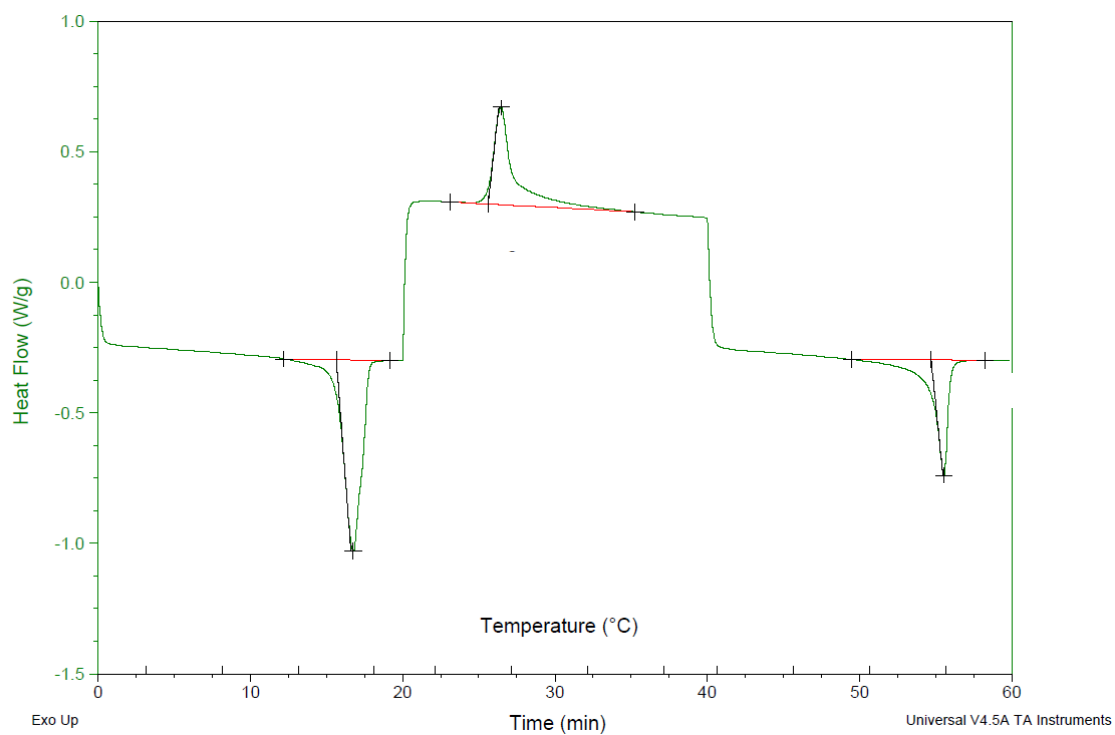


Figura 4. Resultats anàlisi DSC Proveïdor 1 mostra n°2 en format Pols

Caracterització de compostos de PTFE mitjançant differential scanning calorimetry

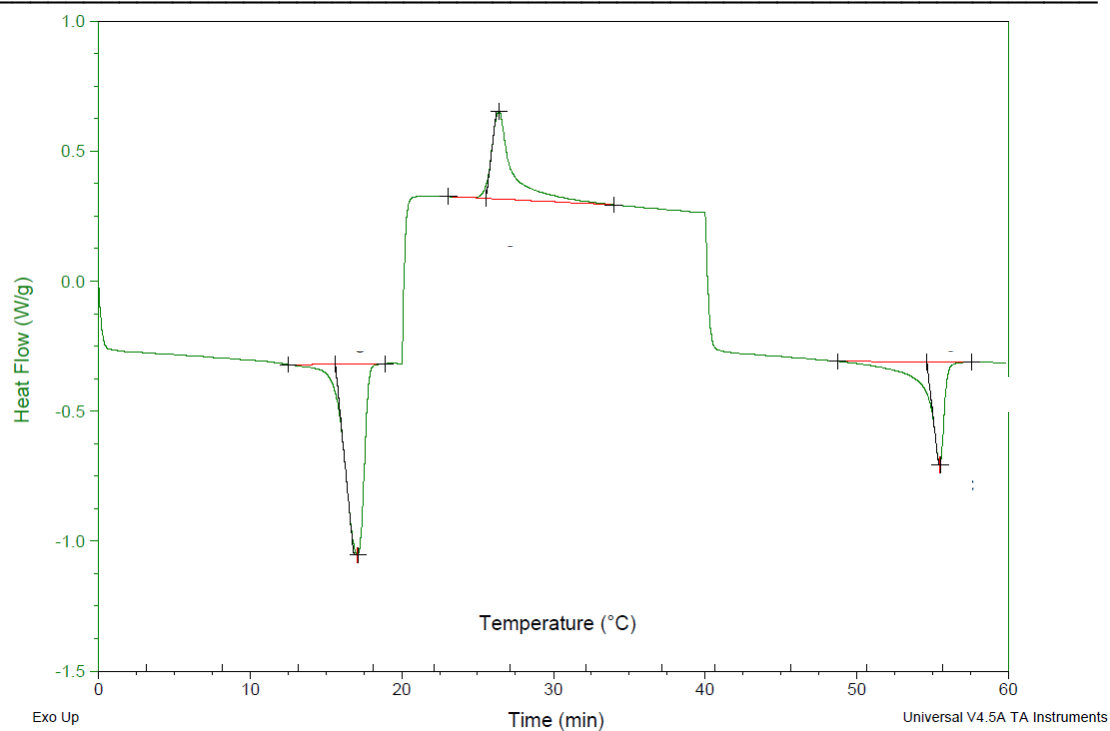


Figura 5. Resultats anàlisis DSC Proveïdor 2 Mostra nº 1 en format Pols

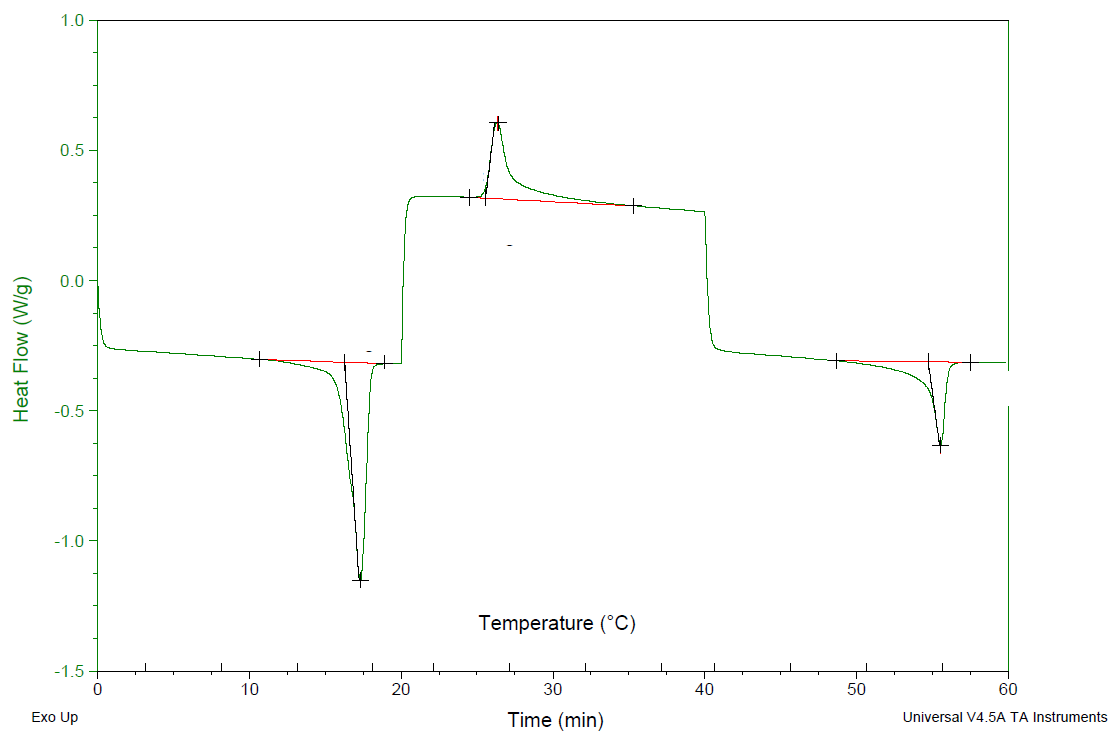


Figura 6. Resultats anàlisis DSC Proveïdor 2 mostra nº 2 en format Pols

Caracterització de compostos de PTFE mitjançant differential scanning calorimetry

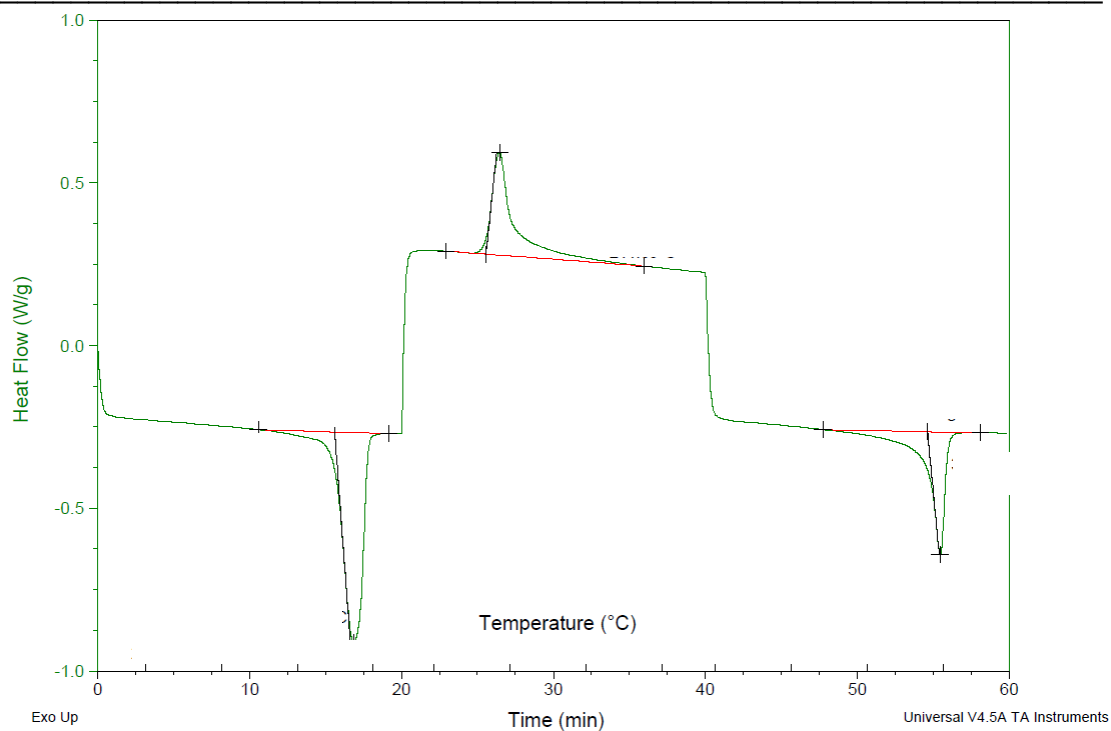


Figura 7. Resultats anàlisis DSC Proveïdor 3 mostra nº 1 en format Pols

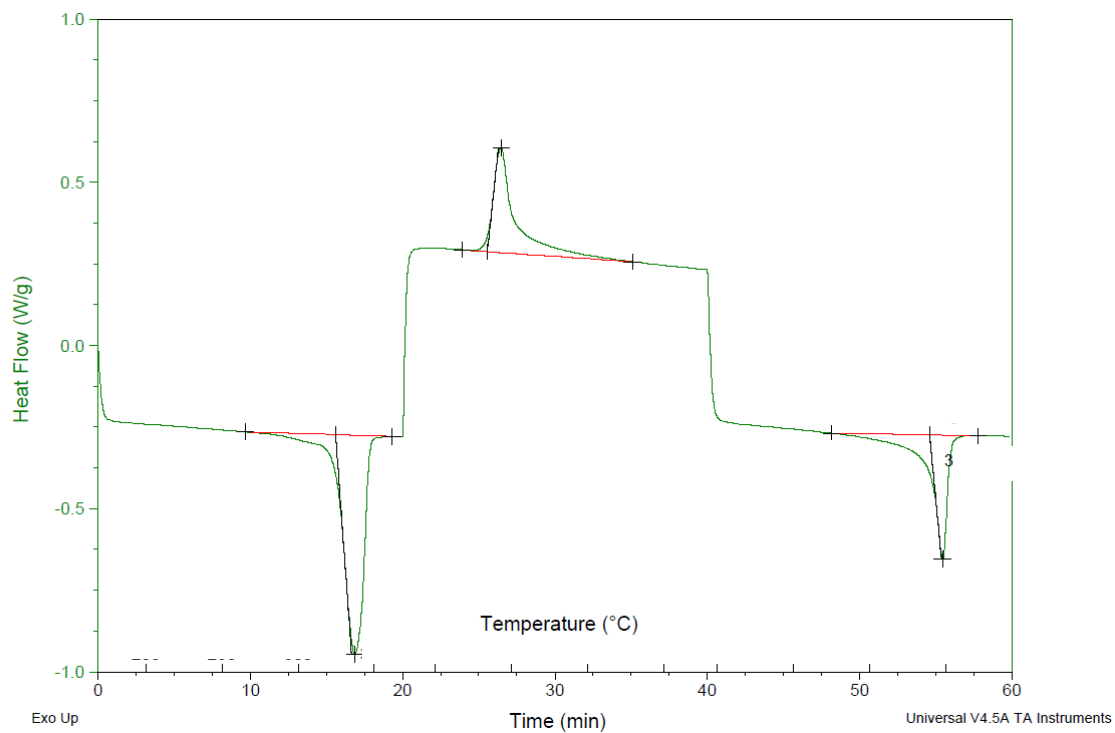


Figura 8. Resultats anàlisis DSC Proveïdor 3 mostra nº 2 en format Pols

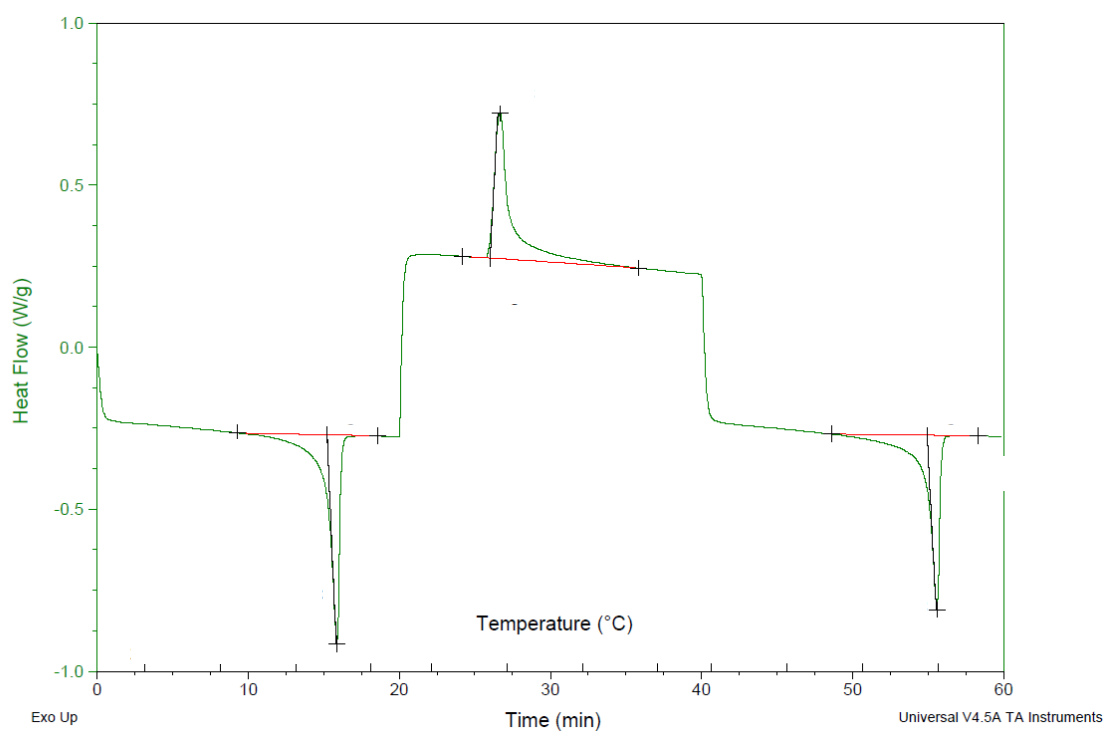


Figura 9. Resultats anàlisis DSC Proveïdor 2 en format Disc

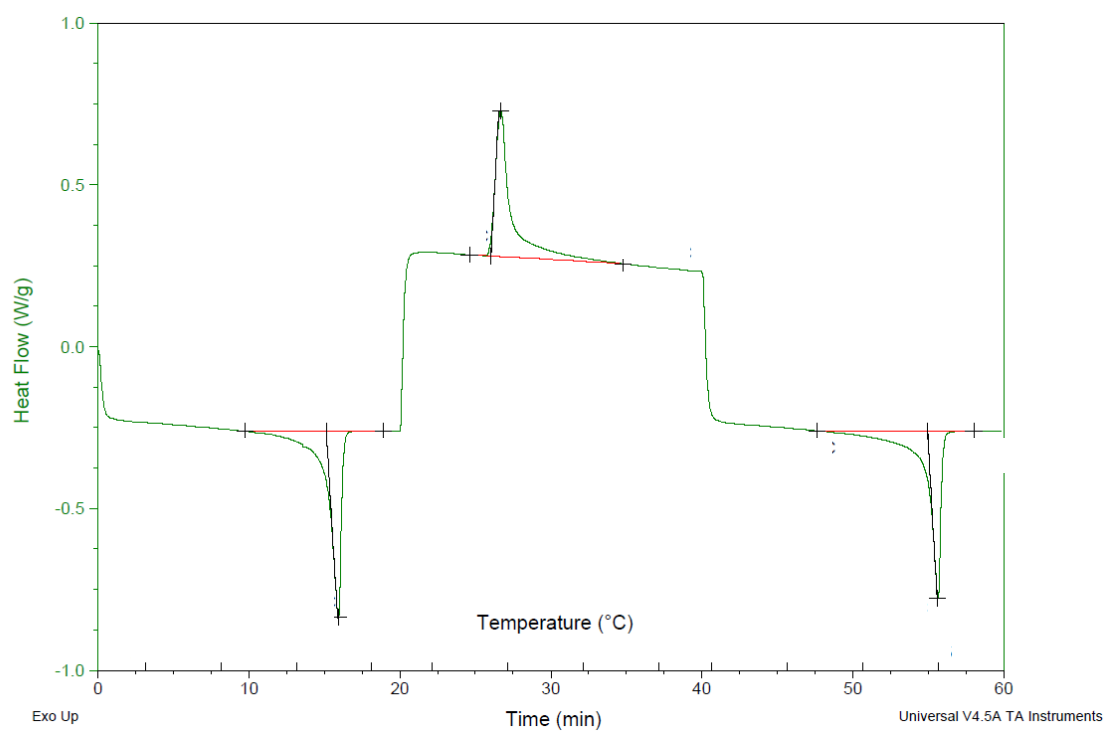


Figura 10. Resultats anàlisis DSC Proveïdor 1 en format Disc

Caracterització de compostos de PTFE mitjançant differential scanning calorimetry

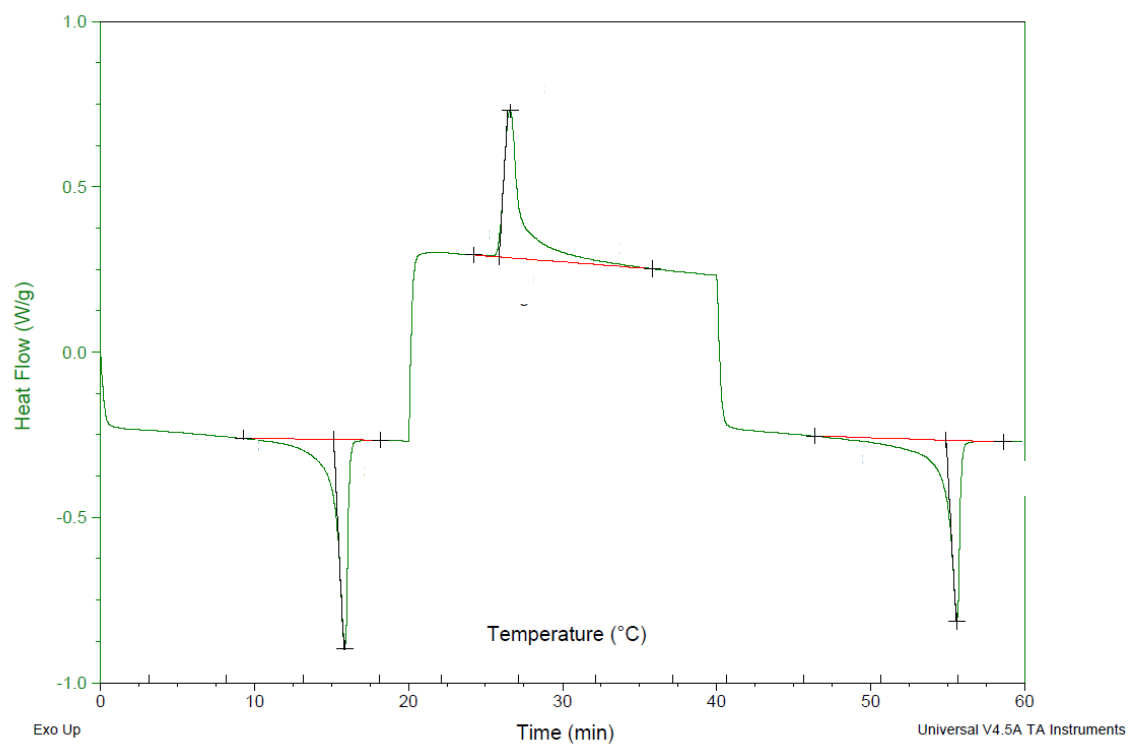


Figura 11. Resultats anàlisi DSC Proveïdor 3 en format Disc